

УДК 546. 832. 72. 181.1

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Ta–Fe–P ПРИ 1 070 K

Я. Ломницька\*, В. Бабіжецький, М. Дзевенко, А. Кушнір

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: yaroslava.lomnytska@lnu.edu.ua

Методами рентгенівського аналізу досліджено взаємодію компонентів у системі Ta–Fe–P в області до 67 ат. % P, побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 1 070 K. В системі утворюються невеликі тверді розчини заміщення на основі бінарних фосфідів:  $\sim\alpha$ -Ta<sub>3,0–2,6</sub>Fe<sub>0–0,4</sub>P (СТ Ti<sub>3</sub>P, ПГ *P4<sub>2/n</sub>*,  $a=10,150(3)$ – $9,854(4)$ ,  $c=5,012(2)$ – $4,948(2)$  Å),  $\sim$  Ta<sub>0–0,4</sub>Fe<sub>3,0–2,6</sub>P (СТ Ni<sub>3</sub>P, ПГ *I-4*,  $a=8,958(2)$ – $9,117(4)$ ,  $c=4,382(1)$ – $4,468(3)$  Å), Ta<sub>0–0,3</sub>Fe<sub>2,0–1,7</sub>P (СТ Fe<sub>2</sub>P, ПГ *P-62m*,  $a=5,851(1)$ – $6,086(3)$ ,  $c=3,383(1)$ – $3,447(1)$  Å), Ta<sub>1,00–0,81</sub>Fe<sub>0–0,19</sub>P (СТ NbAs, ПГ *I4<sub>1md</sub>*,  $a=3,3184(1)$ – $3,3177(2)$ ,  $c=11,363(3)$ – $11,344(1)$  Å). Підтверджено існування раніше відомих фосфідів: Ta<sub>4</sub>FeP (СТ Nb<sub>4</sub>CoSi, ПГ *P4/mcc*,  $a=6,1070(4)$ ,  $c=4,9829(7)$  Å); TaFeP, у якого визначено область гомогенності за складів Ta<sub>1,1–0,8</sub>Fe<sub>0,9–1,2</sub>P (СТ TiNiSi, ПГ *Pnma*,  $a=6,118(3)$ – $6,087(5)$ ,  $b=3,576(3)$ – $3,583(2)$ ,  $c=6,976(3)$ – $6,949(1)$  Å). Виявлено існування нових тернарних фосфідів TaFe<sub>2</sub>P та Ta<sub>0,89(3)</sub>Fe<sub>0,11(3)</sub>P<sub>2</sub>, структуру яких досліджено методом порошку: СТ TaNi<sub>2</sub>P, ПГ *Pnma*,  $a=8,3650(7)$ ,  $b=3,5203(3)$ ,  $c=6,7065(6)$  Å,  $R_1=0,081$ ,  $R_p=0,225$  для TaFe<sub>2</sub>P; СТ OsGe<sub>2</sub>, ПГ *C2/m*,  $a=8,8581(4)$ ,  $b=3,2655(2)$ ,  $c=7,4868(4)$  Å,  $\beta=119,318(2)^\circ$ ,  $R_1=0,072$ ,  $R_p=0,173$  для Ta<sub>0,89(3)</sub>Fe<sub>0,11(3)</sub>P<sub>2</sub>.

*Ключові слова:* тернарні фосфіди, фазові рівноваги, тверді розчини, рентгенівські методи дослідження.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.036>

### 1. Вступ

Системи двох перехідних металів з фосфором досліджено у значному обсязі, побудовано діаграми фазових рівноваг, переважно при 1 070 K, розшифровано кристалічні структури тернарних сполук. Останні наші дослідження присвячені вивченню взаємодії у системах *3d*-металів з фосфором та *5d*-металом танталом. Наприклад, у групі систем Ta–Ti–P [1], Ta–V–P [2], Ta–Cr–P [3], Ta–Mn–P [4], Ta–Co–P [4] і Ta–Ni–P [4] за високого вмісту фосфору і температури 1 070 K утворюються тернарні сполуки Ta<sub>1–x</sub>M'<sub>x</sub>P<sub>2</sub> зі структурою типу OsGe<sub>2</sub>, які містять не більше 5 ат. % перехідного металу M' і є стабілізованим домішкою другого металу за температури 1 070 K дифосфідом TaP<sub>2</sub> (TaP<sub>2</sub> ми одержали при 870 K [2–4], а до температури 1 070 K він повністю розкладається на TaP і пару фосфору). Дослідження взаємодії танталу і фосфору з металами тріади феруму систематично не проводили, є інформація про існування окремих сполук та їхні кристалічні структури. Зокрема, ми раніше виявили та визначили кристалічні структури вищих фосфідів Ta<sub>0,83</sub>Fe<sub>0,17</sub>P<sub>2</sub>, Ta<sub>0,82</sub>Co<sub>0,18</sub>P<sub>2</sub> (за трифазними зразками), Ta<sub>0,92(1)</sub>Ni<sub>0,08(1)</sub>P<sub>2</sub> [4]. У цій групі систем відомі також фосфіди зі структурою типу Nb<sub>4</sub>CoSi, а саме Ta<sub>4</sub>FeP, Ta<sub>4</sub>CoP та Ta<sub>4</sub>NiP [5], причому останній є граничним складом твердого розчину заміщення

на основі  $Ta_2Ni$  ( $Al_2Cu$ -type). Ще одним поширеним структурним типом є  $TiNiSi$ , зокрема відомі такі тернарні фосфіди:  $TaFeP$ ,  $TaCoP$ ,  $TaNiP$  [6]. Дослідження фазових рівноваг у системі  $Ta-Ni-P$  при 1 070 К завершено, а систем  $Ta-(Fe, Co)-P$  ще не проведено.

Метою цього дослідження є визначення фазових рівноваг при 1 070 К у системі  $Ta-Fe-P$  та визначення кристалічної структури виявлених тернарних фаз.

## 2. Матеріали та методика експерименту

З метою дослідження взаємодії у потрійній системі  $Ta-Fe-P$  синтезовано 30 зразків масою до 1 г. Синтез зразків проводили різними методами залежно від вмісту фосфору: понад 33 мол. % – спікання у вакуумованих кварцових ампулах (підняття температури на  $100^\circ$  за добу і витримування за температури 1 070 К протягом 10–15 діб); до 33 мол. % – спікання з наступним переплавлянням в електродуговій печі з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Усі зразки, незалежно від методу синтезу, гомогенізували відпалом при 1 070 К протягом 800 год у вакуумованих кварцових ампулах і гартували разом з ампулою у холодній воді для стабілізації стану за температури дослідження. Для синтезу використовували високочисті порошки металів та червоного фосфору з вмістом основного компонента не меншим за 99,99 мас. %. Для досліджень використовували зразки, маса яких відрізнялася від маси наважки не більше як на 2 мас. %.

Дослідження проводили методами рентгенівської дифракції порошку (дифрактометри: ДРОН-2М,  $FeK_\alpha$  випромінювання з кроком сканування  $2\theta$  0,05°; ДРОН-3М,  $CuK_\alpha$  випромінювання з кроком сканування  $2\theta$  0,05° і часом експозиції в кожній точці 10 – 20 с. Для розрахунків використовували комплекси програм WinCSD [7] і Full Prof [8]. Структури сполук розшифрували методом Рітвельда [9].

## 3. Результати дослідження

### Фазові рівноваги в системі $Ta-Fe-P$

У подвійних системах, що оточують досліджувану потрійну, підтверджено сполуки, які існують при 1 070 К: у системі  $Ta-Fe$ , діаграму стану якої побудовано і наведено у довіднику [10], сполуки  $TaFe_2$  (СТ  $MgZn_2$ ) [11], яка гомогенна за складів  $Ta_{0,8-1,1}Fe_{2,2-1,9}$ ;  $TaFe$  (СТ  $W_6Fe_7$ ), гомогенна за складів  $Ta_{6,5-7,0}Fe_{6,5-6,0}$  [12]. У системі  $Fe-P$ , для якої частково побудовано діаграму стану [10], підтверджено, за винятком двох моноклінних модифікацій  $FeP_4$  [13, 14], усі сполуки, а саме:  $Fe_3P$  (СТ  $Ni_3P$ ) [15];  $Fe_2P$  (власний СТ) [16], а не одержаний під тиском, що має структуру типу  $Co_2P$  [17];  $FeP$  (СТ  $MnP$ ) [18];  $FeP_2$  (СТ  $FeAs_2$ ) [19]. Діаграму стану системи  $Ta-P$  не побудовано [10]. У цій системі при 1 070 К підтверджено існування сполук  $Ta_3P$  (СТ  $Ti_3P$ ) [20],  $Ta_2P$  (СТ  $Ti_2P$ ) [21],  $Ta_5P_3$  (СТ  $Nb_5As_3$ ) [22],  $TaP$  (СТ  $NbAs$ ) [23]. Як зазначено у попередніх наших дослідженнях, зокрема в [4], дифосфід  $TaP_2$  (СТ  $OsGe_2$ ) [24] існує у спечених при 870 К зразках, а при 1 070 К повністю розкладається на  $TaP$  і фосфор.

Для дослідження взаємодії у потрійній системі  $Ta-Fe-P$  синтезували чимало зразків описаними вище методами. За результатами фазового аналізу побудовано діаграму фазових рівноваг при 1 070 К, показану на рис. 1. Кристалографічні характеристики фаз цієї системи наведено в табл. 1.

Підтверджено раніше відомі потрійні сполуки та перевірено їх на наявність областей гомогенності. У сполуці  $Ta_4FeP$  не виявили помітної області гомогенності (табл. 2, 3, рис. 2 *a*). Сполука  $TaFeP$  зі структурою типу  $TiNiSi$  має дещо відмінні періоди ґратки у зразках з більшим та меншим вмістом  $Ta$  і  $Fe$ , що може свідчити про

невелику область гомогенності. Для однофазних зразків складів  $Ta_{30}Fe_{36}P_{34}$  і  $Ta_{26}Fe_{40}P_{34}$  уточнено коефіцієнти заповнення позиції атомами металів (табл. 2, 3, рис. 2 b, 2 c). Не маючи однофазних зразків з вищим вмістом Ta, ніж зразки еквіатомного складу, для визначення межі області гомогенності сполуки використано графічну залежність зміни періодів ґратки сполуки у одно- і двофазних зразках (рис. 3). Отже, з'ясовано, що область гомогенності фосфіду  $TaFeP$  невелика і є в межах складів  $Ta_{1,1-0,8}Fe_{0,9-1,2}P$ .

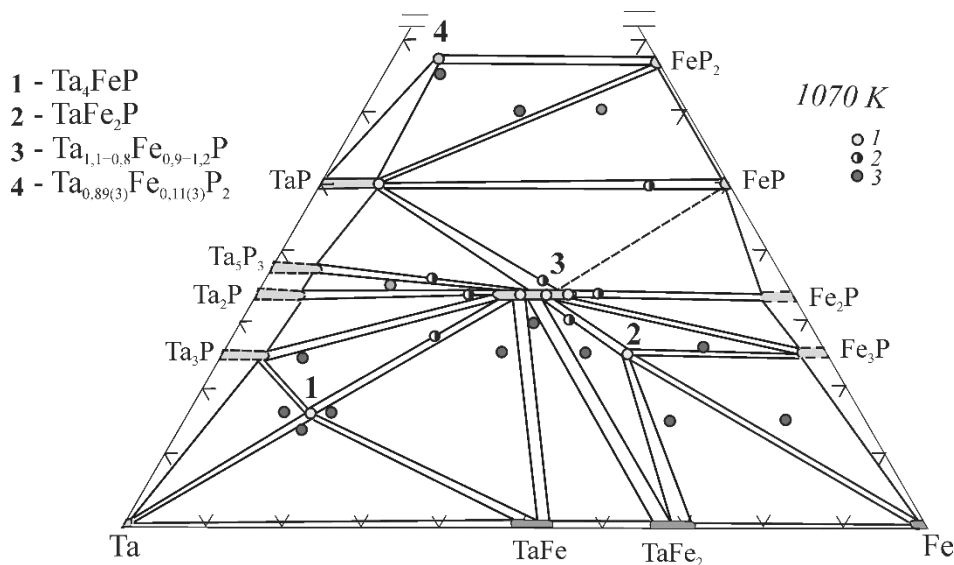


Рис.1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ta–Fe–P при 1 070 К (0–67 ат. % P);

1, 2, 3 – одно-, дво-, трифазні зразки

Fig. 1. Ta–Fe–P isothermal section at 1070 K (0–67 at. % P);

1, 2, 3 – one phase, two phase, three phase specimens

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики фосфідів системи Ta–Fe–P ( $T = 1\ 070\ K$ )

Table 1

Crystallographic characteristics of phosphides in the Ta–Fe–P system ( $T = 1070\ K$ )

Фаза	СТ	ПГ	Періоди ґратки, Å		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
TaFeP	Nb <sub>4</sub> CoSi	<i>P4/mcc</i>	6,1070(5)		4,9829(7)
TaFe <sub>2</sub> P	TaNi <sub>2</sub> P	<i>Pnma</i>	8,3650(7)	3,5203(3)	6,7065(6)
Ta <sub>1,1-0,8</sub> Fe <sub>0,9-1,2</sub> P	TiNiSi	<i>Pnma</i>	6,118(3)– 6,087(5)	3,576(3)– 3,583(2)	6,976(3)– 6,949(1)
Ta <sub>0,89(3)</sub> Fe <sub>0,11(3)</sub> P <sub>2</sub>	OsGe <sub>2</sub>	<i>C2/m</i>	8,8581(4)	3,2655(2)	7,4868(4)
~Ta <sub>2,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> P*	Ti <sub>3</sub> P	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	9,854(4)	$\beta = 119,318(2)^\circ$	
~Fe <sub>2,6</sub> Ta <sub>0,4</sub> P*	Fe <sub>3</sub> P	<i>I-4</i>	9,117(4)		4,468(3)
~Fe <sub>1,7</sub> Ta <sub>0,3</sub> P*	Fe <sub>2</sub> P	<i>P-62m</i>	6,086(3)		3,447(1)
Ta <sub>0,81(3)</sub> Fe <sub>0,19(3)</sub> P*	NbAs	<i>I4<sub>1</sub>md</i>	3,3177(2)		11,344(1)

\* Граничний склад твердого розчину заміщення.

Таблиця 2

Умови уточнення та кристалографічні характеристики сполук Ta<sub>4</sub>FeP і TaFeP та граничного складу твердого розчину на основі TaP

Table 2

Experimental details and crystallographic data for Ta<sub>4</sub>FeP, TaFeP compounds and phase, which is limited composition of substitution solid solution based on TaP

Склад фази	Ta <sub>4</sub> FeP	Ta <sub>0,92(2)</sub> Fe <sub>1,08(2)</sub> P	Ta <sub>0,81(3)</sub> Fe <sub>0,19(3)</sub> P
Тип структури	Nb <sub>4</sub> CoSi	TiNiSi	NbAs
Простор. група, Z	<i>P4/mcc</i> , 2	<i>Pnma</i> , 4	<i>I4<sub>1</sub>md</i> , 4
Періоди ґратки, Å	<i>a</i> =6,1070(5) <i>c</i> =4,9829(7)	<i>a</i> =6,0997(8)(4) <i>b</i> =3,5809(4)(3) <i>c</i> =6,9612(8)	<i>a</i> =3,3177(2), <i>c</i> =11,344(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	185,91(4)	152,05(6)	124,86(2)
Розрах. густина, г/см <sup>3</sup>	14,485(4)	11,222(4)	9,990(2)
Дифрактометр	ДРОН-3М CuK <sub>α</sub> , λ=1,54185 Å		
Спосіб уточнення	повнопрофільний		
Коеф. поглин., 1/см	2 495,42	2 115,72	1588,25
Текстура в напрямку	[0 1 1] 1,8(2)	[0 0 1] 1,06(6)	[0 0 1] 1,7(1)
2θ <sub>max</sub> і (sinθ/λ) <sub>max</sub>	100,00 0,497	90,50 0,461	98,19 0,490
<i>R</i> <sub>t</sub> , <i>R</i> <sub>p</sub>	0,053 0,182	0,067 0,244	0,081 0,224

Таблиця 3

Координати та ізотропні теплові параметри *B*<sub>ізо</sub> (Å)<sup>2</sup> атомів у структурах сполук Ta<sub>4</sub>FeP, TaFeP та граничного складу твердого розчину на основі TaP

Table 3

Atomic and thermal parameters (Å<sup>2</sup>) for Ta<sub>4</sub>FeP, TaFeP compounds and phase, which is limited composition of substitution solid solution based on TaP

Атом	ПСТ	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> <sub>ізо</sub>
Ta <sub>4</sub> FeP					
Ta	8 <i>m</i>	0,1533(8)	0,6668(8)	0	0,70(8)
Fe	2 <i>a</i>	0	0	1/4	2,2(7)
P	2 <i>c</i>	1/2	1/2	1/4	0,9(8)
TaFeP складу Ta <sub>0,92(2)</sub> Fe <sub>1,08(2)</sub> P					
0,92(2)Ta + 0,08(2)Fe	4 <i>c</i>	0,0281(10)	1/4	0,1747(1)	2,4(2)
Fe	4 <i>c</i>	0,147(3)	1/4	0,569(3)	3,0(5)
P	4 <i>c</i>	0,760(5)	1/4	0,625(5)	2,7(7)
Ta <sub>0,81(3)</sub> Fe <sub>0,19(3)</sub> P					
0,81(3)Ta + 0,19(3)Fe	4 <i>a</i>	0	0	0,125(9)	1,45(6)
P	4 <i>a</i>	0	0	0,612(2)	1,3(3)

Крім того, знайдено розчинність на основі бінарних фосфідів. На основі фосфіду TaP утворюється твердий розчин заміщення, граничний склад якого визначено за уточненими коефіцієнтами заповнення позиції атомами металу (табл. 2, 3, рис. 2 *c*) і з'ясовано, що межа його досягає складу Ta<sub>0,81(3)</sub>Fe<sub>0,19(3)</sub>P. Бінарні фосфіди Ta<sub>3</sub>P, Fe<sub>3</sub>P Fe<sub>2</sub>P також розчиняють третій компонент, однак відсутність однофазних зразків не дала можливості точно визначити межі розчинності. Можна припустити, за аналогією з TaP, що ця розчинність теж є в межах 8–10 ат. % іншого металу.

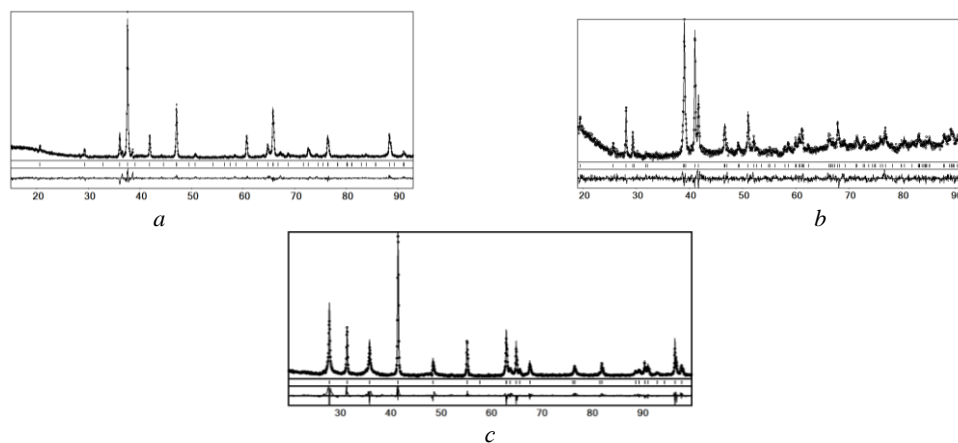


Рис. 2. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограми фосфідів:  $Ta_4FeP$  (a);  $TaFeP$  складів  $Ta_{0,92(2)}Fe_{1,08(2)}P$  (b);  $Ta_{0,81(3)}Fe_{0,19(3)}P$  (c) ( $CuK\alpha$  випромінювання)  
Fig. 2. Observed, calculated and difference X-ray diffraction patterns of the phosphides  $Ta_4FeP$  (a);  $Ta_{0,92(2)}Fe_{1,08(2)}P$  (b);  $Ta_{0,81(3)}Fe_{0,19(3)}P$  (c) ( $CuK\alpha$  radiation)

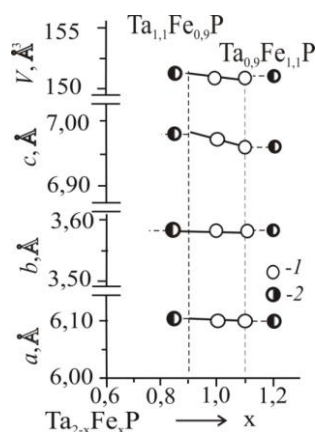


Рис. 3. Зміна періодів ґратки в межах області гомогенності сполуки  $Ta_{1,1-0,8}Fe_{0,9-1,2}P$   
Fig. 3. Variation of the unit cell parameters for the homogeneity range of the  $Ta_{1,1-0,8}Fe_{0,9-1,2}P$  compound

#### Нові сполуки в системі Ta–Fe–P

Раніше [4] ми виявили існування вищого фосфіду  $Ta_{0,83(5)}Fe_{0,17(5)}P_2$  зі структурою типу  $OsGe_2$ . Зразок містив домішки ще двох фаз, що не дало можливості точно визначити склад цієї сполуки. Під час синтезу зразка, що містив 5 ат. % Fe, отримано однофазний зразок, який було використано для визначення складу фосфіду (табл. 4, 5, рис. 4 a). Отже, уточнений склад сполуки є  $Ta_{0,89(3)}Fe_{0,11(3)}P_2$ , а не  $Ta_{0,83(5)}Fe_{0,17(5)}P_2$ , як зазначено в [4].

У трифазному зразку, який також містив  $TaFeP$  і  $Fe_3P$ , знайдено сполуку  $TaFe_2P$ , ізоструктурну до  $TaNi_2P$  (власний структурний тип, просторова група  $Cnma$ ). Пізніше вдалось синтезувати зразок, за яким уточнено кристалічну структуру нової сполуки  $TaFe_2P$  (табл. 4, 5, рис. 4 b). Детальний опис структури нового структурного типу  $Ta_2NiP$  наведено у [25, 26].

Атоми фосфору у структурі сполуки  $\text{TaFe}_2$  мають тригонально-призматичну координацію з атомів металів (КЧ 9), подібно, як і в переважній більшості фосфідів з умістом фосфору до 33 мол. %. На рис. 5 наведено також укладку тригональних призм атомів фосфору. Варто зазначити, що особливістю дослідженої структури є те, що в ній немає контакту між атомами фосфору, а тригональні призми навколо них не зв'язані одна з одною.

Таблиця 4

Умови уточнення та кристалографічні характеристики сполук  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  і  $\text{TaFe}_2\text{P}$

Table 4

Experimental details and crystallographic data for  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  and  $\text{TaFe}_2\text{P}$  compounds

Склад фази	$\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$	$\text{TaFe}_2\text{P}$
Тип структури	OsGe <sub>2</sub>	TaNi <sub>2</sub> P
Простор. група, Z	$C2/m$ , 3	$Pnma$ , 4
Періоди ґратки, Å	$a=8,8581(4)$ , $b=3,2655(2)$ , $c=7,4868(4)$ , $\beta=119,318(2)^\circ$	$a=8,3650(7)$ , $b=3,5203(3)$ , $c=6,7065(6)$
$V$ (Å) <sup>3</sup>	188,83(4)	197,49(5)
Розрах. густина (г/см <sup>3</sup> )	8,078(2)	10,707(3)
Дифрактометр	ДРОН-3М $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54185$ Å	
Спосіб уточнення	повнопрофільний	
Коеф. поглин., 1/см	1 170,23	2 210,34
Текстура в напрямку	[0 1 0] 1,11(3)	[0 1 0] 1,54(5)
$2\theta_{\text{max}}$ і $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}$	88,50 0,453	92,95 0,470
$R_i$ , $R_p$	0,072 0,173	0,081 0,225

Таблиця 5

Координати та ізотропні теплові параметри  $B_{\text{ізо}}$  (Å)<sup>2</sup> атомів у структурах сполук  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  і  $\text{TaFe}_2\text{P}$

Table 5

Atomic and thermal parameters (Å)<sup>2</sup> for  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  and  $\text{TaFe}_2\text{P}$  compounds

АТОМ	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ізо}}$
$\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$					
0,89(3)Ta + 0,11(3)Fe	4c	0,1611(5)	0	0,1984(5)	1,24(8)
P1	4c	0,406(2)	0	0,102(2)	1,5(3)
P2	4c	0,860(2)	0	0,484(2)	1,3(4)
$\text{TaFe}_2\text{P}$					
Ta	4c	0,0886(5)	1/4	0,3418(6)	3,2(1)
Fe1	4c	0,1314(14)	1/4	0,767(2)	3,7(4)
Fe2	4c	0,398(2)	1/4	0,5107(14)	2,6(3)
P	4c	0,778(3)	1/4	0,406(4)	3,6(7)

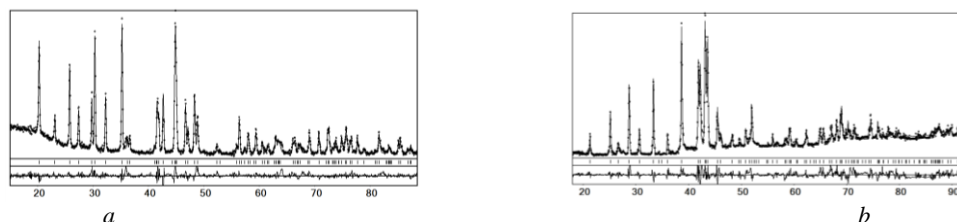


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницєва дифрактограми сполук  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  (a) і  $\text{TaFe}_2\text{P}$  (b) ( $\text{CuK}\alpha$  випромінювання)

Fig. 4. Observed, calculated and difference X-ray diffraction patterns of the compounds  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  (a) and  $\text{TaFe}_2\text{P}$  (b) ( $\text{CuK}\alpha$  radiation)

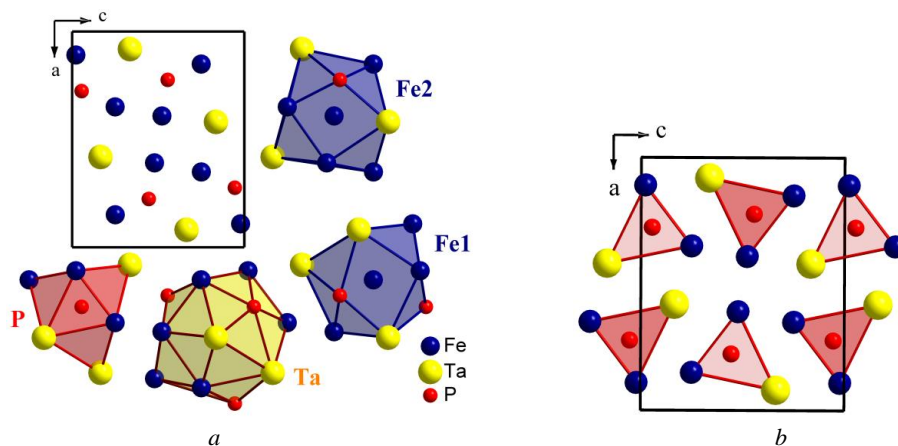


Рис. 5. Проекція структури сполуки  $\text{TaFe}_2\text{P}$  на площину  $ab$  та координаційні поліедри атомів (а); упаковка тригональних призм з атомів металів (b)  
Fig. 5. Projection of the  $\text{TaFe}_2\text{P}$  compound on the  $ab$  plane and the coordination polyhedra of atoms (a); the arrangement of the metal atoms trigonal prisms (b)

Досліджена система  $\text{Ta-Fe-P}$  за характером взаємодії компонентів є досить подібною до інших споріднених систем  $\text{Ta-M'-P}$ . В усіх цих системах домішкою перехідного металу  $M'$  (Fe) стабілізується дифосфід  $\text{TaP}_2$  (СТ  $\text{OsGe}_2$ ) за температури 1 070 К, хоча сам він за цієї температури не існує, про що йшлося у [4].

Якщо порівняти взаємодію компонентів у системі  $\text{Ta-Fe-P}$  зі системами  $(\text{V, Nb, Ta})-(\text{Fe, Co, Ni})-\text{P}$ , то системи з ванадієм суттєво відрізняються тим, що у них немає або є невелика кількість сполук ( $\text{VNiP}$  типу  $\text{TiNiSi}$ ,  $\text{V}_2\text{NiP}$  типу  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{V}_3\text{NiP}_2$  типу  $\text{Fe}_2\text{P}$  [28]). Однак в усіх цих системах є фази зі структурами типів  $\text{Co}_2\text{Si}$  або  $\text{Fe}_2\text{P}$ , зокрема протяжні тверді розчини заміщення  $(\text{V,Co})_2\text{P}$ ,  $(\text{V,Fe})_2\text{P}$ ,  $(\text{Fe,V})_2\text{P}$  [29, 30]. У системах  $(\text{Ta, Nb})-\text{M}'-\text{P}$  кількість тернарних сполук зростає в ряду  $M' = \text{Fe, Co, Ni}$  [31–34]. Спільним для усіх цих систем є утворення сполук  $\text{MM}'\text{P}$  зі структурою типу  $\text{TiNiSi}$  та  $\text{M}_4\text{M}'\text{P}$  зі структурою типу  $\text{Nb}_4\text{CoSi}$ . У системах як ніобію, так і танталу з металами тріади феруму утворюються фази зі структурою типу  $\text{Nb}_4\text{CoSi}$  з тетрагонально-антипризматичною координацією атомів фосфору. В усіх цих системах існують фосфіди  $\text{MM}'\text{P}$  з двошаровою структурою типу  $\text{TiNiSi}$  і тригонально-призматичною координацією атомів фосфору. Тригонально-призматичну координацію атомів фосфору має також фосфід  $\text{TaFe}_2\text{P}$  зі структурою типу  $\text{TaNi}_2\text{P}$ .

Система  $\text{Ta-Fe-P}$  найбільше подібна на систему  $\text{Nb-Fe-P}$ . Головною відмінністю цих двох систем є більша кількість тернарних сполук у системі з танталом. Крім ізоструктурних сполук, які існують в обох системах, в системі  $\text{Ta-Fe-P}$  також утворюються фосфіди  $\text{TaFe}_2\text{P}$  (СТ  $\text{TaNi}_2\text{P}$ ) і  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  (СТ  $\text{OsGe}_2$ ). Що стосується особливостей кристалічних структур тернарних фосфідів, то фосфіди з умістом фосфору 25–50 ат. % мають тригонально-призматичну координацію атомів фосфору, в той час як вищий фосфід  $\text{Ta}_{0,89(3)}\text{Fe}_{0,11(3)}\text{P}_2$  має тригонально-призматичну координацію, однак не атомів фосфору, а атомів металу. Наявність вищих фосфідів у системах з танталом є принциповою відмінністю систем з танталом від систем з ніобієм, хоча  $\text{NbP}_2$ , який за температури 1 070 К розкладається, також має структуру  $\text{OsGe}_2$ .

#### 4. Висновки

На основі проведеного дослідження взаємодії компонентів у системі Ta–Fe–P до вмісту фосфору 67 мол. % при 1 070 К визначено наявність у ній чотирьох тернарних сполук (Ta<sub>4</sub>FeP – структура типу Nb<sub>4</sub>CoSi; Ta<sub>2</sub>FeP – структура типу Ta<sub>2</sub>NiP; TaFeP – структура типу TiNiSi; Ta<sub>0,89(3)</sub>Fe<sub>0,11(3)</sub>P<sub>2</sub> – структура типу OsGe<sub>2</sub>), три з яких – в області до 33 ат. % фосфору. Серед тернарних сполук лише TaFeP має невелику область гомогенності, що обумовлено досить великою різницею атомних радіусів металів ( $r_{\text{Ta}}=1,490$ ,  $r_{\text{Fe}}=1,241$  Å [27]). Межі твердих розчинів заміщення атомів металів на основі бінарних фосфідів Ta<sub>3</sub>P, Fe<sub>3</sub>P, Fe<sub>2</sub>P, TaP не перевищують 10 ат. % другого металу.

1. *Lomnytska Ya., Dzevenko M., Babizhetskyy V., Toma O., Smolyak O., Gordon E. E., Whangbo M.-H., Köhler J. K.* Interaction of tantalum, titanium and phosphorus at 1070 K: Phase diagram and structural chemistry // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 732. P. 777–783. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.247>
2. *Lomnytska Ya., Dzevenko M., Kushnir A.* The interaction of tantalum and vanadium with high content of phosphorus // *Proceedings of the Shenchenko scientific society. Chem.Scienc.* 2019. Vol. 56. P. 56–63.
3. *Lomnytska Ya., Babizhetskyy V., Oliynyk A., Toma O., Dzevenko M., Mar A.* Interaction of tantalum, chromium, and phosphorus at 1070K: Phase diagram and structural chemistry // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 235. P. 50–57. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.010>
4. *Lomnytska Ya., Dzevenko M., Babizhetskyy V., Schöneich M., Köhler J.* Phase equilibria in the Ta–Mn–P system and crystal structure of ternary phosphides, representative of OsGe<sub>2</sub>-type structure // *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 277. P. 77–82. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.045>
5. *Lomnytska Ya. F., Kuz'ma Yu. B.* New phosphides with the Nb<sub>4</sub>CoSi structure // *Neorg. Mater.* 1980. Vol. 16, No. 6. P. 1022–1025 (in Russian).
6. *Rundqvist S., Nawapong P. C.* The Crystal structure of ZrFeP and related compounds // *Acta Chem. Scand.* 1966. Vol. 20. P. 2250–2254.
7. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
8. *Rodriguez–Carvajal J.* Recent developments of the program FULLPROF // *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter.* 2001. Vol. 26. P. 12–19.
9. *Masciocchi N.* The Contribution of Powder Diffraction Methods to Structural Crystallography: Rietveld and Ab-initio Techniques, *Rigaku J.* 1997. Vol. 14, No. 2. P. 9–16.
10. *Okamoto H.* Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary alloys // *Amer. Soc. Metals.* 2000. 827 p.
11. *Jones R. H., Zackay V. F., Parker E. R.* Laves Phase Precipitation in Fe–Ta // *Alloys Metall. Trans.* 1972. Vol. 3. P. 2835–2842.
12. *Krypyakevych P. I., Gladyshevskii E. I., Skolozdra R. V.* W<sub>6</sub>Fe<sub>7</sub>-type compounds in the Nb–Fe, Ta–Fe, and Ta–Co systems // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1968. Vol. 12. P. 525–527.



13. *Jeitschko W., Braun D. J.* Synthesis and Crystal Structure of the Iron Polyphosphide  $\text{FeP}_4$  // *Acta Crystallogr. B.* 1978. Vol. 34. P. 3196–3201.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S056774087801047X>
14. *Evain M., Brec R., Fiechter S., Tributsch H.* Crystal Structure of a New  $\text{FeP}_4$  Modification // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 71. P. 40–46.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90140-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90140-X)
15. *Spriggs P. H.* An Investigation of the Variation of Lattice Parameters with Composition along the Tie-line  $\text{Ni}_3\text{P}$ – $\text{Fe}_3\text{P}$  // *Philos. Mag.* 1969. Vol. 21. P. 897–901.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/14786437008238477>
16. *Carlsson B., Gölin M., Rundqvist S.* Determination of the Homogeneity Range and Refinement of the Crystal Structure of  $\text{Fe}_2\text{P}$  // *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 8. P. 57–67. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90021-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90021-2)
17. *Sénateur J. P., Rouault A., Fruchart R., Capponi J. J., Perroux M.* Etude par spectrométrie Mössbauer des transformations cristallographiques sous hautes pressions de  $\text{MnFeAs}$  et  $\text{Fe}_2\text{P}$  // *Mater. Res. Bull.* 1976. Vol. 11. P. 631–635. DOI: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90137-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90137-9)
18. *Guérin R., Sergent M.* Synthèse et étude radiocristallographique des systèmes  $\text{MP}$ – $\text{MoP}$  et  $\text{MP}$ – $\text{WP}$  ( $\text{M}$ = élément 3d) // *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C.* 1975. Vol. 281. P. 777–780.
19. *Holseth H., Kjekshus A.* Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure I. Compositions of the Binary Pnictides // *Acta Chem. Scand.* 1968. Vol. 22. P. 3273–3283. DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.22-3284>
20. *Andersson Y., Pramatus S., Rundqvist S.* Crystal structure refinement of  $\alpha$ - $\text{Ta}_3\text{P}$  // *Acta Chem. Scand.* 1978. Vol. A32. P. 811–813.  
DOI: <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.32a-0811>
21. *Weirich T. E., Hovmoeller S., Kalpen H., Ramlau R., Simon A.* Electron diffraction versus X-ray diffraction – a comparative study of the  $\text{Ta}_2\text{P}$  structure // *Kristallogr.* 1998. Vol. 43, No. 6. P. 1015–1026.
22. *Thomas J. O., Ersson N. O., Andersson Y.* An X-ray film powder profile refinement of the crystal structure of  $\text{Ta}_5\text{P}_3$  // *J. Appl. Cryst.* 1980. Vol. 13. P. 605–607.  
DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889880012848>
23. *Willerström J. O.* Stacking disorder in  $\text{NbP}$ ,  $\text{TaP}$ ,  $\text{NbAs}$  and  $\text{TaAs}$  // *J. Less-Common Met.* 1984. Vol. 99. P. 273–283. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90225-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90225-X)
24. *Rundqvist S.* New Metal-rich Phosphides of Niobium, Tantalum and Tungsten // *Nature (London).* 1966. Vol. 211. P. 847–848.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/250709a0>
25. *Lomnytska Ya., Dzevenko M., Biganskiy O.* Interaction of components in the  $\text{Ta}$ – $\text{Ni}$ – $\text{P}$  system // *Coll. Abstr. of X International Scientific Conference “Relaxation, nonlinear, acousto-optical processes and materials”.* Lutsk, Ukraine, June 25–29 2020. P. 74–75.
26. *Babizhetskyy V., Smetana V., Dzevenko M., Lomnytska Ya.* New ternary compounds in the  $\text{Ta}$ – $\text{Ni}$ – $\text{P}$  system // *Coll. Abstr. of XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids Lviv, Ukraine, June 17–19, 2020.* P. 40.
27. *Emsley J.* *The Elements*; 2nd edition, Oxford: Clarendon Press, 1991. 202 p.
28. *Kuzma Y. B., Lomnytska Y. F., Sapovskii V. V.* Reaction in the  $\text{V}$ – $\text{Ni}$ – $\text{P}$  system // *Inorg. Mater.* 1981. Vol. 17. P. 430–433.
29. *Pal'f'y Y. F., Kuzma Y. B., Nadoba A. A.* Interaction of phosphorus with vanadium and cobalt // *Ukr. Chem. J.* 1979. Vol. 45, No. 11. P. 1064–1066.

30. *Lomnytska Y. F., Melnykova I.* Interaction of the components in the system V–Fe–P // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2008. Vol. 49. P. 115–120.
31. *Lomnytska Ya. F., Kuzma Yu. B.* New phosphides of IVa and Va group metals with TiNiSi-type // *J. Alloys. Comp.* 1998. Vol. 268. P. 133–137.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00134-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00134-0)
32. *Vogel R., Bleichroth W.* Das Dreistoffsystem Eisen-Phosphor-Niob // *Arch. Eisenhüttenwesen.* 1962. Bd. 33, No. 3. S. 195–210.
33. *Kuzma Y. B., Palfy Y. F.* On the interaction of phosphorus with cobalt and niobium // *Ukr. Chem. J.* 1978. Vol. 43, No. 1. P. 27–31.
34. *Lomnytska Y. F., Kuzma Y. B.* Investigation of the system Nb–Ni–P // *Inorganic. Mat.* 1983. Vol. 19, No. 8. P.1328–1332.

## INTERACTION OF COMPONENTS IN THE SYSTEM Ta–Fe–P AT 1070 K

Ya. Lomnytska\*, V. Babizhetskyy, M. Dzevenko, A. Kushnir

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: yaroslava.lomnytska@lnu.edu.ua*

The interaction of the components in the ternary Ta–Fe–P system was investigated by means of X-ray powder diffraction. The isothermal section of the Ta–Fe–P phase diagram was constructed at 1070 K in the region up to 67 at. % of P for the first time.

The samples preparation: synthesis in an arc-furnace for samples with P content less than 35 at. %; samples with P content more than 35 at. % were just sintered at 1070 K; annealing at 1070 K during 800 hours. Phase equilibria were investigated employing X-ray powder and diffraction.

The substitutions of Ta by Fe were observed for Ta<sub>3</sub>P, TaP phases, and Fe for Ta in the case of Fe<sub>3</sub>P, Fe<sub>2</sub>P binary compounds. The composition of these solid solutions can be described as:  $\sim\alpha$ -Ta<sub>3.0-2.6</sub>Fe<sub>0-0.4</sub>P (Ti<sub>3</sub>P-type, space group *P4<sub>2</sub>/n*,  $a=10.150(3)$ – $9.854(4)$ ,  $c=5.012(2)$ – $4.948(2)$  Å),  $\sim$ Ta<sub>0-0.4</sub>Fe<sub>3.0-2.6</sub>P (Ni<sub>3</sub>P-type, *I-4*,  $a=8.958(2)$ – $9.117(4)$ ,  $c=4.382(1)$ – $4.468(3)$  Å), Fe<sub>2.0-1.7</sub>Ta<sub>0-0.3</sub>P (Fe<sub>2</sub>P-type, space group *P-62m*,  $a=5.851(1)$ – $6.086(3)$ ,  $c=3.383(1)$ – $3.447(1)$  Å), Ta<sub>1.00-0.81</sub>Fe<sub>0-0.19</sub>P (NbAs-type, space group *I4<sub>1</sub>md*,  $a=3.3184(1)$ – $3.3177(2)$ ,  $c=11.363(3)$ – $11.344(1)$  Å). The existence of earlier known ternary phosphides Ta<sub>4</sub>FeP (Nb<sub>4</sub>CoSi-type, space group *P4/mcc*,  $a=6.1070(4)$ ,  $c=4.9829(7)$  Å) and Ta<sub>1.1-0.8</sub>Fe<sub>0.9-1.2</sub>P (TiNiSi-type, space group *Pnma*,  $a=6.118(3)$ – $6.087(5)$ ,  $b=3.576(3)$ – $3.583(2)$ ,  $c=6.976(3)$ – $6.949(1)$  Å) was confirmed. The new ternary compounds TaFe<sub>2</sub>P and Ta<sub>0.89(3)</sub>Fe<sub>0.11(3)</sub>P<sub>2</sub> were found during the investigation of the Ta–Fe–P system. The crystal structure of these compounds were determined by means of X-ray powder method: TaNi<sub>2</sub>P-type, space group *Pnma*,  $a=8.3650(7)$ ,  $b=3.5203(3)$ ,  $c=6.7065(6)$  Å,  $R_t=0.081$ ,  $R_p=0.245$  for TaFe<sub>2</sub>P; OsGe<sub>2</sub>-type, space group *C2/m*,  $a=8.8581(4)$ ,  $b=3.2655(2)$ ,  $c=7.4868(4)$  Å,  $\beta=119.318(2)^\circ$ ,  $R_t=0.072$ ,  $R_p=0.173$  for Ta<sub>0.89(3)</sub>Fe<sub>0.11(3)</sub>P<sub>2</sub>.

The common features of investigated Ta–Fe–P and related Ta–M'–P systems are formation of Ta<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>P<sub>2</sub> with OsGe<sub>2</sub>-type, which can be interrupted as quasi-binary compound TaP<sub>2</sub>, the formation of which is stabilized by third component.

*Keywords:* ternary phosphide, crystal structure, phase equilibria, solid state solution, X-ray diffraction.

Стаття надійшла до редколегії 22.10.2020  
Прийнята до друку 18.05.2021