

## ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Sn-P

© 2014 Т. П. Сушкова<sup>1</sup>, Е. Ю. Кононова<sup>1</sup>, Ю. А. Савинова<sup>2</sup>, Е. С. Дорохина<sup>1</sup>, Г. В. Семенова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,  
394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> ООО «Институт Гипроникель», Гражданский просп., 11,  
195220 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 23.04.2014 г.

**Аннотация.** Промежуточные фазы в системе Sn — P были изучены методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии. Фосфид олова состава  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  получен двухтемпературным отжигом в течение 170 часов фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  в парах красного фосфора при 773 К и давлении 3.5 атм. Монофосфид олова наряду с  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  присутствует в охлажденных со скоростью 5 К/мин сплавах валового состава  $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ . Уменьшение скорости охлаждения до 0.8 К/мин привело к получению образца, в котором по данным РФА фаза SnP доминирует. Монофосфид олова, хотя и является метастабильной фазой, обладает большой кинетической устойчивостью при низких температурах, однако выше 773 К по данным РЭМ и РСМА практически отсутствует в образцах.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, фосфиды олова.

### ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к изучению фосфидов металлов связан с их перспективными каталитическими, электрическими и магнитными свойствами. В последние годы, несмотря на специфические условия синтеза, широко исследуются и применяются фосфиды олова [1—5]. В связи с этим актуально экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе олово — фосфор.

В первой работе [6], посвященной изучению Т-х-диаграммы Sn — P, были обнаружены три промежуточные фазы:  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ,  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  и  $\text{SnP}_3$ , однако вопрос о количестве стабильных фаз в системе до сих пор остается открытым, а диаграмма состояния Sn — P практически не исследована в области составов более 47 мол.% фосфора.

В системе Sn — P обнаружены и фазы высокого давления с тетрагональной и кубической структурой [7, 8]. Впервые о существовании монофосфида олова при обычных давлениях было сообщено в работе [9]. Авторы охарактеризовали данную фазу как гексагональную с параметрами элементарной ячейки:  $a = 0.878$  и  $c = 0.598$  нм.

Автор [10] предпринял попытку получить SnP при обычном давлении в интервале температур от 573 до 773 К, но на рентгенограммах продукта были обнаружены только некоторые слабые линии, близ-

кие к самым интенсивным линиям SnP, как единственный признак существования такой фазы. Согласно [6] при металлографическом исследовании системы Sn — P между  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  при 50 мол.% зафиксирована эвтектическая смесь.

В работе [11] SnP был синтезирован из смеси Sn и P с составом 52 мол.% P при 883 К со скоростью охлаждения 0.8 К/мин. Продукт реакции был темно-серого цвета, с металлическим блеском, прекрасно скалывался в одном направлении, поверхность скола напоминала слюду. Металлографическое исследование темно-серого реакционного продукта показало существование единственной фазы. Рентгенографическое исследование методом порошка позволило авторам установить гексагональную структуру с параметрами ячейки:  $a = 0.43922$  и  $c = 0.6060$  нм. Вдвое больший параметр  $a$ , полученный в работе [9], автор [11] связывает с возможным присутствием в образцах примеси фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . Противоречивость работ [6, 9, 11] он объясняет метастабильностью фазы SnP, обусловленной высокой энергией нуклеации монофосфида по сравнению с другими смежными фазами в системе.

Попытки получить аналогичным образом монофосфид олова из эквимольной смеси Sn и P не были удачными, образовывалась смесь  $\text{Sn}_4\text{P}_3$

и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  [11]. Также не удалось получить SnP реакцией между P и Sn в твердом состоянии в области температур 673—773 К [10].

Трудность получения другой фазы  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  неоднократно упоминалась в литературе [3, 12], при этом рентгенографические данные об этой фазе были получены в [2] на образцах, приготовленных путем длительного отжига при 735 К таблеток спрессованных порошков металлического олова и красного фосфора и затем охлажденных со скоростью 0.1 К/мин. При этом сами авторы упоминали о наличии в продукте следов второго фосфида  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ .

Цель настоящей работы заключалась в исследовании условий получения промежуточных фаз SnP и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  в системе олово — фосфор.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение фосфидов олова проводили как прямым синтезом из компонентов (использовалось олово марки ОВЧ-000 и красный фосфор ОСЧ-9-5) в вакуумированных до остаточного давления  $5 \times 10^{-4}$  гПа кварцевых ампулах, так и двухтемпературным методом, выдерживая предварительно полученные сплавы при определенном давлении пара фосфора. Конкретные режимы и результаты синтезов описаны ниже. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе Tescan 5130MM с системой микроанализа «INCA» (оснащен EDS-детектором с площадью кристалла 80 мм<sup>2</sup>). При определении количественного состава фаз чувствительность была не ниже 0.1 масс. %.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ARLX'TRA, где в качестве источника рентгеновского излучения используется Cu рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт ( $\lambda$  (Cu  $K\alpha_1$ ) = 0.1541 нм,  $\lambda$  (Cu  $K\alpha_2$ ) = 0.1544 нм), шаг съемки 0.04°, время выдержки 3.0 секунды. Для расшифровки полученных дифрактограмм применяли таблицы карточки JCPDS.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на наличие на диаграмме состояния Sn — P нескольких стабильно существующих фаз, легко получается лишь фосфид  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . При синтезе сплава эквимольярного состава, который соответствует гетерофазной смеси фосфидов на фазовой диаграмме, можно ожидать, что сплав будет содержать практически равное по массе количество  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ . Однако при резком охлаждении расплава такого состава (закалка в холодную воду) был получен образец, по данным РФА представляющий собой фосфид  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  с небольшой примесью  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ : на рентгенограмме наблюдались всего три линии  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  малой интенсивности (рис. 1 а).

Рентгенофазовый анализ ряда сплавов, охлажденных со скоростью ~5 К/мин, составы которых отвечают гетерофазной области (в том числе  $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ ), показал увеличение количества и интенсивности рефлексов фазы  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ , однако при этом на рентгенограмме появляются рефлексы третьей фазы — монофосфида олова (рис. 1 б), что свидетельствует о неравновесном состоянии образцов.

Нами была предпринята попытка получить  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  прямым синтезом из стехиометрических количеств металлического олова и красного фосфора, однако как следует из данных рентгенофазо-

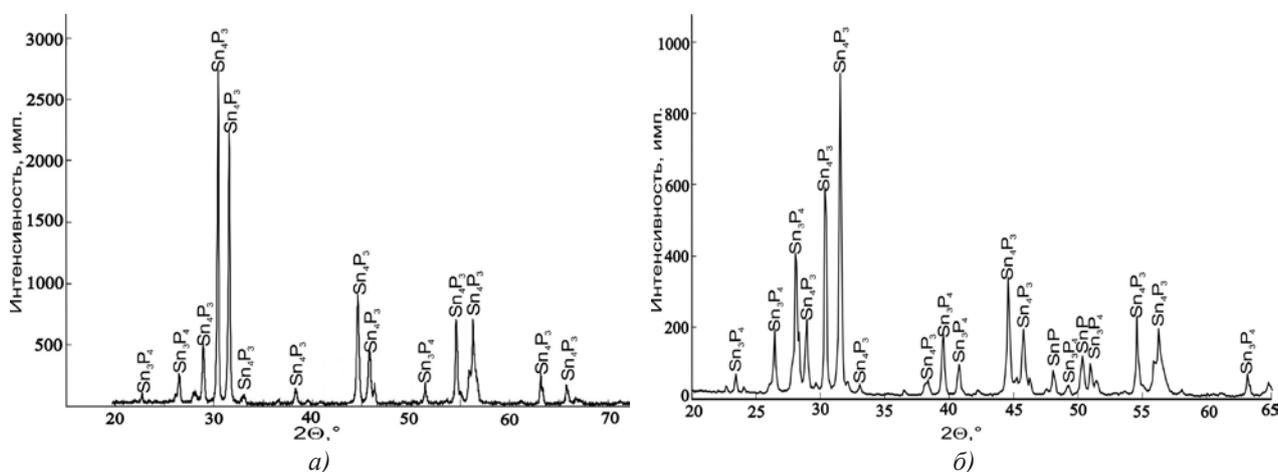
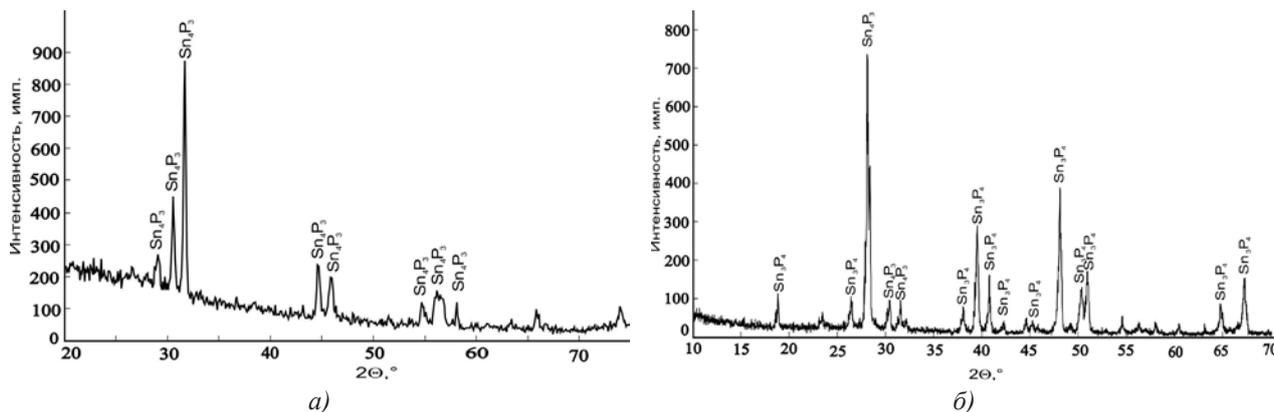


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов состава  $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ : а — закалка, б — охлаждение со скоростью 5 К/мин



**Рис. 2.** Рентгенограммы сплавов с валовым составом  $\text{Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$ , полученных прямым синтезом при различных режимах: *a* — со скоростью охлаждения 5 К/мин; *б* — со скоростью охлаждения 1 К/мин

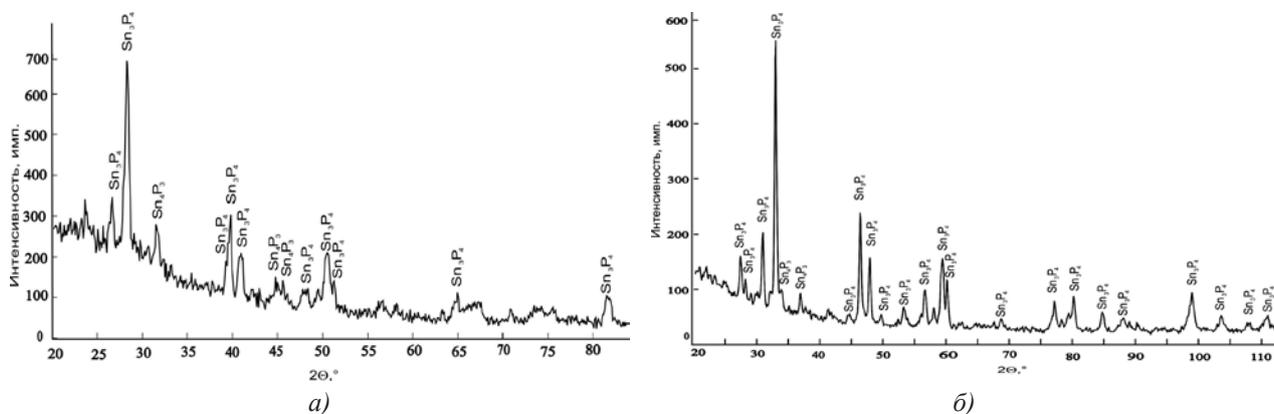
вого анализа (рис. 2*a*), продукт представлял практически фазу  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . Среди причин, приводящих к такому результату, можно выделить две: необходимость учета значительного давления пара фосфора, а также кинетический фактор.

Изменение режима прямого синтеза, а именно увеличение времени выдержки при температуре 863 К до 8 часов и снижение скорости охлаждения до 1 К/мин, позволило получить образцы, в которых  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  преобладает, но примесь второй, более легко формирующейся фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  все же остается (рис. 2*б*).

Поскольку данные о равновесном давлении пара фосфора в системе Sn — P крайне отрывочны и противоречивы [13, 14], был проведен следующий эксперимент. Предварительно синтезированные образцы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  подвергали длительному двухтемпературному отжигу в парах фосфора. Фосфид находился при температуре 773 К в горячей зоне печи, фосфор — в холодной зоне; температура холодной зоны задавалась равной 633, 723,

763 К, чему соответствуют давления пара красного фосфора 0.2; 2.3; 6 атм. После 200 часов отжига проводился рентгенофазовый анализ образцов. Он показал, что при давлении пара фосфора 6 атм образец становится двухфазным, на рентгенограммах появляются пики, соответствующие фазе  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ .

Соответственно этому, фосфид олова состава  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  пробовали получить путем выдержки фазы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  в течение 50 часов при 773 К в парах красного фосфора при давлении последнего 6 атм. Продукт представлял гетерофазную смесь фосфидов (рис. 3*a*), при этом в реакционной зоне ампулы присутствовало значительное количество непрореагировавшего красного фосфора. Уменьшение давления насыщенного пара фосфора до 3.5 атм и существенное увеличение времени выдержки до 170 часов позволило получить образец, рентгенограмма которого полностью соответствовала фосфиду олова состава  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ , а примесь второй фазы была минимальна (рис. 3*б*).



**Рис. 3.** Рентгенограммы сплавов с валовым составом  $\text{Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$ , полученных двухтемпературным отжигом: *a* — в течение 50 часов при 773 К и давлении фосфора 6 атм.; *б* — в течение 170 часов при 773 К и давлении фосфора 3.5 атм

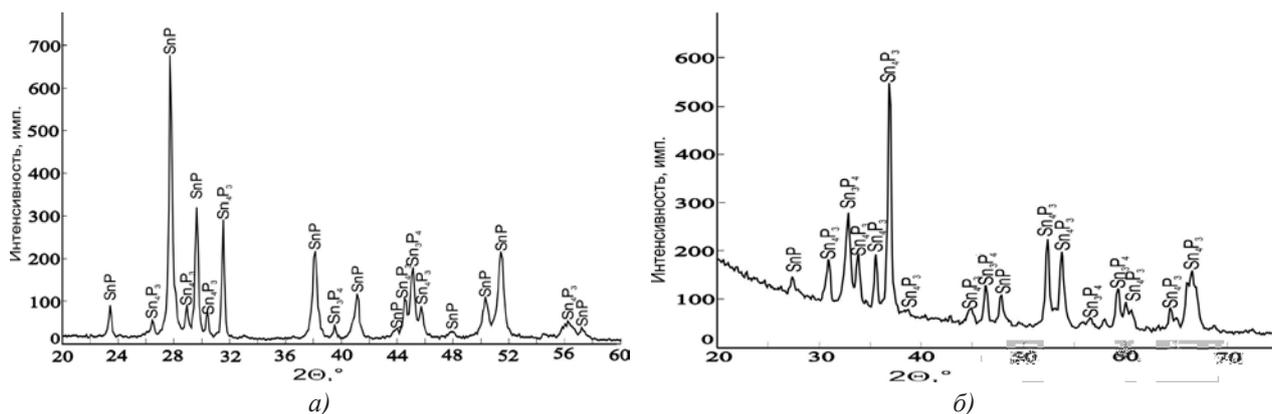


Рис. 4. Рентгенограмма сплава состава  $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ , полученного в условиях медленного охлаждения со скоростью 0.8 К/мин: *а* — до отжига; *б* — после 170 часов отжига при температуре 643 К

Особый интерес представляло исследование условий образования и существования монофосфида олова. Ранее уже упоминалось, что эта фаза наряду с  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  присутствует в охлажденных со скоростью 5 К/мин сплавах  $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ . Уменьшение скорости охлаждения до 0.8 К/мин привело к получению образца, в котором по данным РФА фаза SnP доминирует (рис. 4*а*), при этом вид образца отличается от типичного гетерофазного, как это было у быстро охлажденного сплава. Полученный при медленном охлаждении образец имел слоистую структуру и состоял из «чешуек» с зеркальной поверхностью.

Чтобы выяснить, насколько устойчива фаза SnP при низких температурах, был проведен отжиг при температуре 643 К. После 170 ч отжига число рефлексов SnP на рентгенограмме значительно уменьшается (рис. 4*б*), т. е. фаза все-таки распадается, хотя и очень медленно.

Возникает предположение, что SnP может существовать как стабильная фаза в некотором температурном интервале: ниже эвтектической температуры, соответствующей процессу  $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$ , и выше комнатной. Для проверки этой версии образец разделили на несколько кусочков и отжидали их в течение 50 ч при температурах

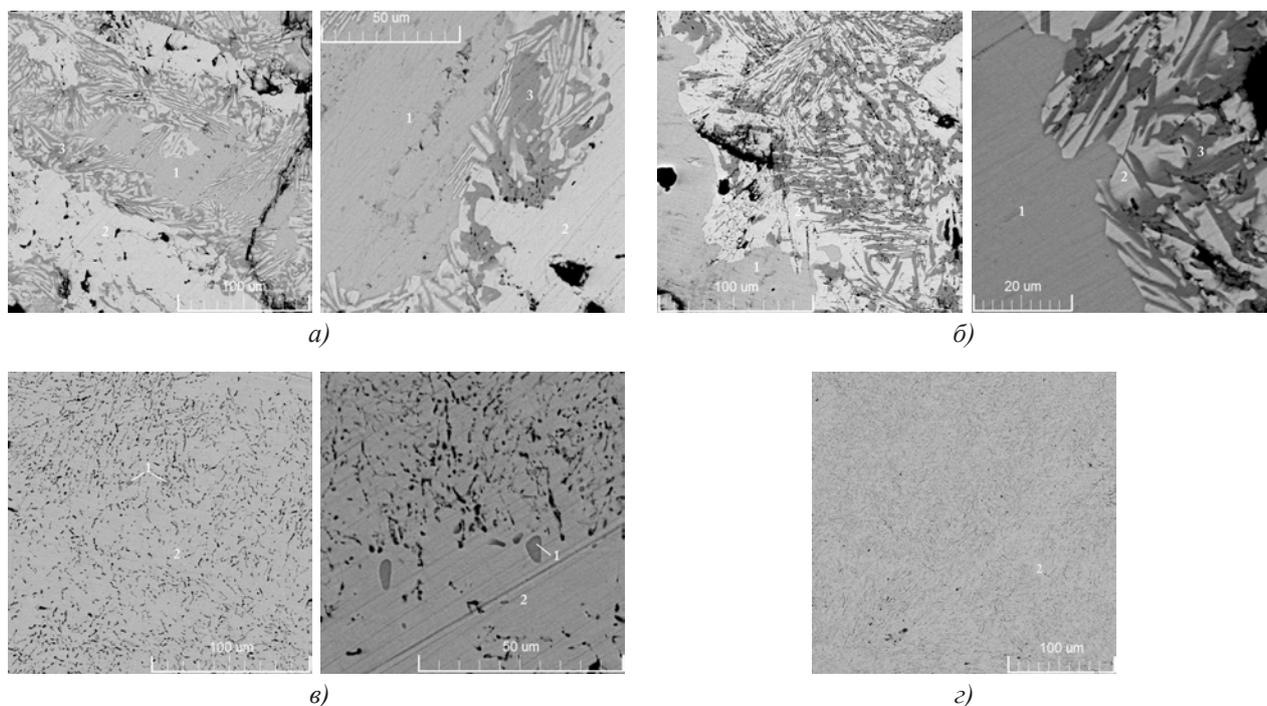


Рис. 5. Результаты РЭМ сплавов  $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ , отожженных при температуре 623 (*а*), 673 (*б*), 723 (*в*) и 773 К (*г*). Цифрами обозначены фазы: 1 — SnP, 2 —  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , 3 —  $\text{Sn}_3\text{P}_4$

623, 673, 723 и 773 К, а затем закаливали в холодную воду. На рис. 5 приведены результаты микроскопического исследования (РЭМ) этих образцов при различном увеличении.

При температуре 623 и 673 К монофосфид олова присутствует в значительном количестве (рис. 5а, б). При повышении температуры фаза SnP становится менее распространённой, распределена резко неравномерно (ориентировочно, объемная доля фазы не превышает 0.1 % об. образца), однако при более сильном увеличении (50 нм) области данной фазы были обнаружены (рис. 5в). В объеме основной фазы распределены субмикронные включения; учитывая размер включений, провести их количественный анализ не представляется возможным (рис. 5в, з). То есть температура чуть выше 773 К является верхним температурным пределом существования монофосфида олова.

Таким образом, можно сказать, что монофосфид олова обладает большой кинетической устойчивостью ниже 773 К, поэтому требуется гораздо более продолжительное время отжига для того, чтобы однозначно судить о стабильности этой фазы.

Фосфид состава  $\text{Sn}_3\text{P}_4$  не может быть получен без примеси других фаз прямым синтезом из компонентов. Практически однофазные образцы получают в результате длительного двухтемператур-

ного отжига  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  в парах фосфора при давлении ~ 3.5 атм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim M., et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. № 19. С. 1497—1514.
2. Zaikina J. V., et al. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 7. P. 2476—2483.
3. Kovnir K. A., et al. // J. of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. № 7. P. 3756—3762.
4. Kato Z., et al. // ECS Transactions. 2006. V. 1. № 4. P. 525—532.
5. Kim Y., et al. // Adv. Mater. 2007. № 19. P. 92—96.
6. Vivian A. C. // J. Inst. Met. 1920. V. 23. P. 325—336.
7. Osugi I., Namikawa R., Tanaka Y. // Rev. Phys. Chem. Japan. 1967. V. 37. № 2. 81 p.
8. Donohue P. C. // Inorganic Chemistry. 1970. V. 9. № 2. P. 335—337.
9. Katz G., Kohn Y. A., Broder Y. D. // Acta Crystallogr. 1957. № 10. 607 p.
10. Olofsson O. // Acta Chem. Scand. 1970. № 24. 1153 p.
11. Gullman J. // Journal of Solid State Chemistry. 1990. V. 87. P. 202—207.
12. Häggström L. // J. of Solid State Chemistry. 1975. № 13. P. 204—207.
13. Arita M., Kamo K. // Trans. Jpn. Inst. Met. 1985. V. 26. № 4. P. 242—250.
14. Ritcher A., Schmeterer C., Ipsier H. // Monatsh Chem. 2012. V. 143. P. 1593—1602.

*Сушкова Татьяна Павловна* — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Кононова Елена Юрьевна* — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Савинова Юлия Александровна* — м. н. с. пирометаллургической лаборатории (ЛПМ) ООО «Институт Гипроникель»; e-mail: yasav@nikel.spb.su

*Дорохина Елена Сергеевна* — магистр кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Семенова Галина Владимировна* — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Sushkova Tatyana P.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Kononova Elena U.* — post-graduate student; Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Savinova Yulia A.* — Junior Researcher of the Pyrometallurgical Laboratory (LPM) «Gipronikel Institute»; e-mail: yasav@nikel.spb.su

*Dorokhina Elena S.* — master of Science; Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

*Semenova Galina V.* — Dr Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru