

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Проскурина Елена Юрьевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Sn–P,
Sn–As–P, Sn–As–Ge**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Семенова Г.В.

Воронеж – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень условных обозначений, символов и принятых в работе сокращений.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Фазовые равновесия в системах, образованных элементами IVA и VA групп (Обзор литературы).....	10
§ 1. Фазовые диаграммы двойных систем.....	10
1.1 Система Sn–P.....	10
1.2 Система Sn–As.....	18
1.3 Система P–As.....	20
1.4 Система Ge–As.....	21
1.5 Система Sn–Ge.....	25
§ 2 Синтез, структура и свойства промежуточных фаз в системах Sn–P и Sn–As.....	27
2.1 Кристаллическая структура промежуточных фаз.....	27
2.2 Получение и свойства промежуточных фаз.....	32
§3. Твердые растворы в тройных системах на основе $A^{IV}B^V$	34
Глава 2. Методика эксперимента	41
2.1 Методика получения образцов.....	41
2.2 Дифференциально-термический анализ.....	43
2.3 Рентгенофазовый анализ, локальный рентгеноспектральный микроанализ и растровая электронная микроскопия.....	44
2.4 Оптико-тензиметрический метод.....	47
Глава 3. Фазовые равновесия в бинарной системе Sn–P.....	52
3.1 T-x диаграмма системы Sn–P.....	52
3.2 P-T-x диаграмма системы Sn–P.....	63
3.3 Монофосфид олова.....	75
Глава 4. Фазовые равновесия в тройных системах Sn–As–P и Sn–As–Ge.....	81

§ 4.1 Фазовые равновесия в системе Sn–As–P.....	82
4.1.1 Политермический разрез $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x$	82
4.1.2 Политермические сечения SnAs– $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, Sn_4As_3 – $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, SnAs– Sn _{0,5} P _{0,5}	87
§ 4.2 Фазовые равновесия в системе Sn–As–Ge.....	103
4.2.1 Политермические сечения SnAs–GeAs, SnAs–GeAs ₂	103
4.2.2 Политермические сечения Sn_4As_3 –GeAs, SnAs–Ge.....	118
4.2.3 Т-х-у диаграмма системы Sn–As–Ge.....	133
Заключение	136
Выводы	140
Список литературы	142
Приложение	155

Перечень условных обозначений, символов и принятых в работе сокращений

T – температура;

a – параметр решетки;

d_{hkl} – межплоскостное расстояние;

Θ – брегговский угол падения и отражения луча;

n – порядок спектра;

λ – длина волны падающего излучения;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ЛРСМА – локальный рентгеноспектральный микроанализ;

k_λ – коэффициент оптического поглощения;

P_p – давление пара фосфора над сплавами системы Sn–P;

P_p^0 – давление пара над чистым красным фосфором;

a_i – активность компонентов;

G_i^M – парциальная молярная свободная энергия смешения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Соединения класса $A^{IV}B^V$ вследствие низкосимметричного строения обладают анизотропными электрофизическими характеристиками, а их слоистая кристаллическая структура позволяет интеркалировать ионы и молекулы в межслоевое пространство, что определяет практический интерес к этим материалам. В последние годы появилось большое количество публикаций, посвященных фосфидам олова, используемым в качестве отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов, а также для создания термоэлектрических материалов (J. V. Zaikina, 2008; M. Kim, 2009; A. Ueda, 2013; J. Qian, 2014). Основой для выбора процесса, приводящего к получению необходимого материала, и прогнозирования условий, обеспечивающих достижение заданного состава, служат фазовые диаграммы. Однако если диаграммы состояний систем Si (Ge) – P (As) хорошо изучены, то данные о фазовых равновесиях в системе Sn–P базируются фактически на нескольких работах, в большей степени касающихся области составов, богатых оловом. Крайне немногочисленны и противоречивы данные о давлении пара летучего компонента в этой системе (M. Arita, 1985; R. Ganesan, 2009; C. Schmetterer, 2012), а P-T-х диаграмма не изучена. Это предопределяет интерес к изучению диаграммы фазовых состояний бинарной системы Sn–P.

В тройных диаграммах с анионным замещением на основе соединений $A^{IV}B^V$, в частности Ge–As–P, Si–As–P, существуют широкие области твердофазной растворимости. Появляется возможность, варьируя состав твердого раствора, в определенных пределах изменять свойства сплавов. С научной точки зрения подойти к получению многокомпонентных сплавов на основе фосфидов олова можно, зная фазовую диаграмму системы Sn–As–P, сведения о которой практически отсутствуют в литературе.

Для систем с катионным замещением (Si–Ge–As,P) формирование твердых растворов затруднено, а работы по изучению фазовых равновесий в

этом направлении практически не велись. Однако с открытием графена повысился интерес к полупроводниковым соединениям с неравноценными связями ввиду возможности получения их в виде двумерных образцов. Такие материалы, в частности на основе фосфида германия, получали из растворов-расплавов с висмутом, оловом, свинцом. Поскольку разработка методов получения многокомпонентных сплавов базируется на знании фазовых диаграмм, исследование Т-х-у диаграмм тройных систем с участием олова, в частности Sn–As–Ge, становится актуальной задачей.

Исследования по теме диссертации поддержаны грантом Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2011-2012 годы (№ госрегистрации 01201155231) и на 2013 год (№ госрегистрации 01201263935).

Цель работы: установление характера фазовых равновесий в системе Sn–P и тройных системах Sn–As–P, Sn–As–Ge.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи:**

1. Построение Т-х диаграммы системы Sn–P в концентрационной области до 70 мол. % фосфора на основе данных методов дифференциально-термического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального микроанализа.
2. Исследование температурной зависимости давления насыщенного пара и построение на этой основе P–Т-х фазовой диаграммы системы Sn–P.
3. Установление возможности формирования твердых растворов в тройной системе Sn–As–P, построение Т-х диаграммы политермического сечения Sn_4P_3 – Sn_4As_3 .
4. На основании изучения политермических сечений Sn_4As_3 – $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$; SnAs– $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$; SnAs– $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ представление схемы фазовых равновесий в системе Sn–As–P в концентрационном интервале до 60 мол. % фосфора при температурах выше 750 К.
5. Построение Т-х-у проекции фазовой диаграммы системы Sn–As–Ge на ос-

нове исследования методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа семи политермических сечений.

Научная новизна:

В бинарной системе Sn–P установлено существование при 824 ± 2 К эвтектического равновесия $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$. Показано, что промежуточная фаза Sn_3P_4 образуется только при длительном отжиге образцов при температуре менее 623 К. Комбинацией методов дифференциально-термического анализа и оптико-тензиметрического в концентрационном интервале до 70 мол. % фосфора построена P–T–x диаграмма системы Sn–P. Найдены координаты точек четырехфазного равновесия: для синтектического равновесия $Sn_4P_3 \leftrightarrow V + L_1 + L_2$ давление пара составляет 0,6 атм при 836 ± 4 К; для эвтектического равновесия $L \leftrightarrow V + Sn_4P_3 + SnP_3$ – 2,8 атм при 820 ± 4 К.

Впервые доказано существование непрерывного ряда твердых растворов $(Sn_4P_3)_x(Sn_4As_3)_{1-x}$ в тройной системе Sn–As–P, а также установлено наличие широких областей твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова и фазы SnP_3 . Построены T–x диаграммы политермических сечений Sn_4P_3 – Sn_4As_3 , Sn_4As_3 – $Sn_{0,43}P_{0,57}$, $SnAs$ – $Sn_{0,43}P_{0,57}$, $SnAs$ – $Sn_{0,5}P_{0,5}$ и показано, что в четырехфазном равновесии при 818 К принимают участие твердые растворы на основе моноарсенида олова, фосфида SnP_3 , а также фаза переменного состава $(Sn_4P_3)_x(Sn_4As_3)_{1-x}$.

На основании анализа политермических сечений $Sn_{0,39}As_{0,61}$ – $Ge_{0,28}As_{0,72}$, $SnAs$ – $Ge_{0,4}As_{0,6}$, $SnAs$ – $GeAs$, $SnAs$ – $GeAs_2$, $SnAs$ – Ge , Sn_4As_3 – $GeAs$, Sn – $GeAs$ и построении их T–x диаграмм представлена фазовая диаграмма тройной системы Sn–As–Ge.

Практическая значимость. Фазовая диаграмма аккумулирует информацию, позволяющую с научной точки зрения подойти к синтезу фосфидов олова, используемых для создания многокомпонентных катионных клатратов, а также в качестве отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов, а возможность непрерывного изменения свойств при изменении состава, характерная для неограниченных твердых растворов,

позволяет варьировать характеристики в более широких пределах. Знание характера фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–Ge позволяет выбрать условия синтеза из раствора-расплава или легирования оловом полупроводниковых фаз – арсенидов германия, как в виде объемных образцов, так и их двумерных аналогов.

Положения, выносимые на защиту:

1. В бинарной системе Sn–P осуществляется эвтектическое равновесие с участием высшего фосфида $L \leftrightarrow V + Sn_4P_3 + SnP_3$ при 820 ± 4 К и 2,8 атм, а фаза Sn_3P_4 формируется лишь при длительном отжиге при температуре менее 623 К; синтетическое равновесие $(Sn_4P_3 + V + L_1 + L_2)$ реализуется при 836 ± 4 К и 0,6 атм.
2. В тройной системе Sn–As–P существует непрерывный ряд твердых растворов $(Sn_4P_3)_x(Sn_4As_3)_{1-x}$, а также широкие области твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова и фосфида SnP_3 . Четырехфазное равновесие с участием расплава и этих трех твердых фаз имеет место при 818 К.
3. Фазовые равновесия в тройной системе Sn–As–Ge характеризуются наличием четырех неинвариантных перитектических процессов, осуществляемых при 843 К ($L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$); 838 К ($L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$); 834 К ($L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$) и 821 К ($L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$), а также неинвариантного равновесия с участием олова, германия и Sn_4As_3 при температуре, близкой к точке плавления чистого олова.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 24 печатные работы, из них 11 статей, входящих в Перечень ВАК. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (Самара, 2013; Воронеж, 2016)); Международная конференция по термическому анализу и калориметрии (RTAC) (Санкт-Петербург, 2013); Всероссийская конференции «Менделеев – 2012» (Санкт-Петербург, 2012); Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и

на межфазных границах» (Воронеж, 2012, 2015).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, изложена на 156 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц, 65 рисунков и библиографический список, содержащий 138 наименований литературных источников.

Глава 1. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТАМИ IVA И VA ГРУПП (Обзор литературы)

§ 1. Фазовые диаграммы двойных систем

1.1. Система Sn–P

Первые экспериментальные данные о фазовой диаграмме системы Sn–P были получены в работе Vivian [1]. С помощью термического и химического анализа, а также микроскопического исследования была построена диаграмма состояния системы в концентрационном интервале 0–65 мол. % фосфора (рис. 1.1). Автор сделал вывод об образовании при температуре ~ 823 К по синтетической схеме соединения Sn_4P_3 , были определены границы интервала несмешиваемости в расплаве в области составов 22,5–47 мол. % P. Соединение Sn_3P_4 плавится конгруэнтно при 833 К. Еще одна промежуточная фаза SnP_3 по мнению автора [1] также разлагается по синтетической схеме, однако экспериментальных данных в этой концентрационной области диаграммы не приводится. Необходимо отметить, что температуры определены в [1] термическим анализом с использованием кривых охлаждения, при этом за точки ликвидуса принимались температуры наибольшего переохлаждения. Однако сплавы системы склонны к значительному переохлаждению, и поэтому истинные температуры ликвидуса должны лежать на 10–20 К выше указанных на диаграмме.

Версия фазовой диаграммы, представленная в монографиях [2] и [3], основывается, прежде всего, на работе [1]. В справочнике [3] авторы посчитали ошибочным значение растворимости Sn в Sn_4P_3 в твердом состоянии и не стали указывать на диаграмме сомнительный интервал области гомогенности фазы Sn_4P_3 .

По экспериментальным данным Vivian [1] процесс $L \leftrightarrow (\text{Sn}) + \text{Sn}_4\text{P}_3$ осуществляется при температуре, близкой к точке плавления чистого олова 231°C (504 К), но тип этой реакции не был указан. В [4-5] на основании исследования системы Sn–P методами дифференциально-термического, рентгенофазового анализа и электронно-зондового микроанализа (ЕРМА) было подтверждено

существование инвариантного превращения при температуре 504 К для образцов с содержанием фосфора менее 23 мол. %. Для того чтобы выяснить характер протекающего процесса (эвтектический или перитектический) был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) образца $P_{0,02}Sn_{0,98}$ с использованием чистого олова в качестве эталона. По последовательности расположения эндо- и экзотермических эффектов было установлено, что при температуре 504 К протекает эвтектический процесс $L \leftrightarrow (Sn) + Sn_4P_3$.

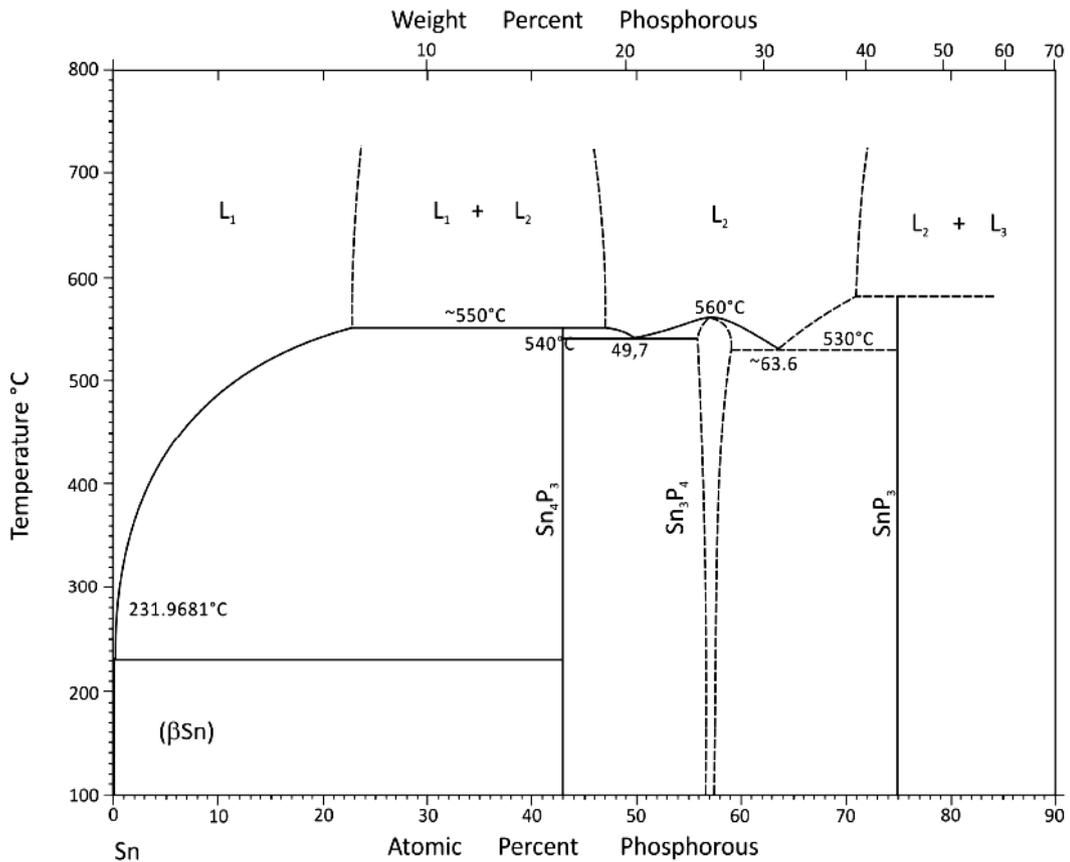


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма системы Sn–P по данным [1]

Исследование диаграммы состояний системы Sn–P в области составов до 35 мол. % P с помощью термического анализа и тензиметрических исследований методами точек росы и статическим манометрическим [6] подтвердило наличие синтектики $L_1 + L_2 \leftrightarrow Sn_4P_3$, но температура превращения была установлена равной 832 К, что на 9 К выше, чем в работе [1]. Изученный концентрационный интервал не позволил авторам определить координаты области расслоения в жидкости, однако положение левой границы этой области уста-

новлено равным 32,2 мол. % фосфора (рис.1.2), что значительно уже интервала несмешиваемости ($L_1 + L_2$), представленного на рис. 1.1.

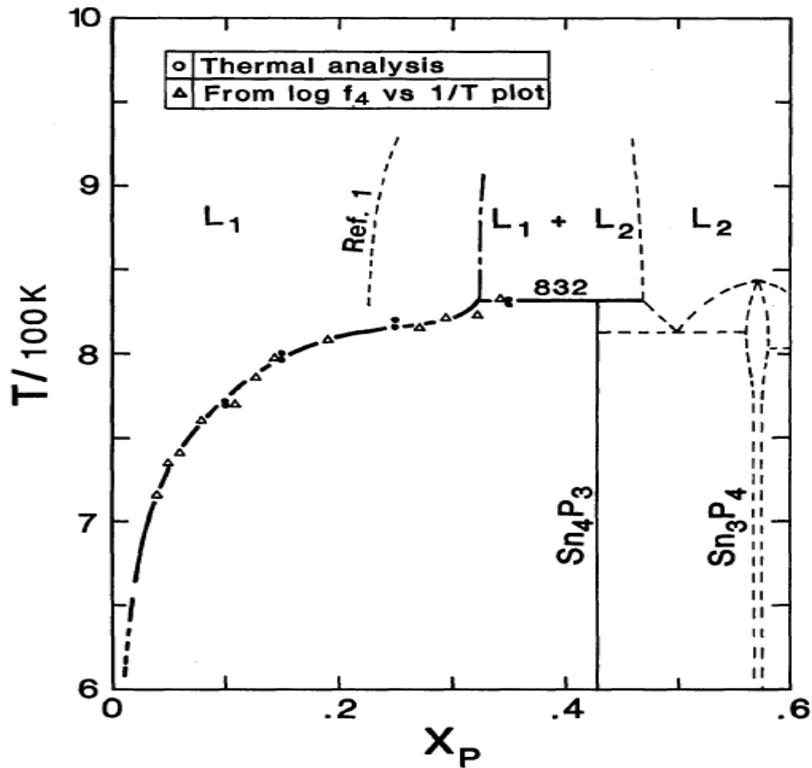


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма системы Sn–P по данным работы [6]

На основании результатов, полученных в работе [6], фазовая диаграмма системы Sn–P представлена в монографиях [7,8], хотя составы на фазовой диаграмме, представленной в [8], не соответствуют составам, приведенным в оригинальной работе [6].

Во всех перечисленных выше работах рассматривается образование соединений Sn_4P_3 и SnP_3 по синтектической схеме, тогда как в [9] утверждается, что расслоение в жидкой фазе недостаточно надежно установлено, и можно допустить конгруэнтный тип плавления всех промежуточных фаз и наличие в системе эвтектических процессов: $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$ (49,7 мол. % P, 813 К) и $L \leftrightarrow \text{Sn}_3\text{P}_4 + \text{SnP}_3$ (63,6 мол. % P, 803 К). На основе известных термодинамических параметров авторы [9] приводят рассчитанную в предположении конгруэнтного плавления соединений диаграмму состояния (рис. 1.3) и отмечают хорошее согласование координат участка ликвидуса с имеющимися экспериментальными данными [6]. Пунктирная линия на этом рисунке показывает метастабильную область расслоения в жидкой фазе.

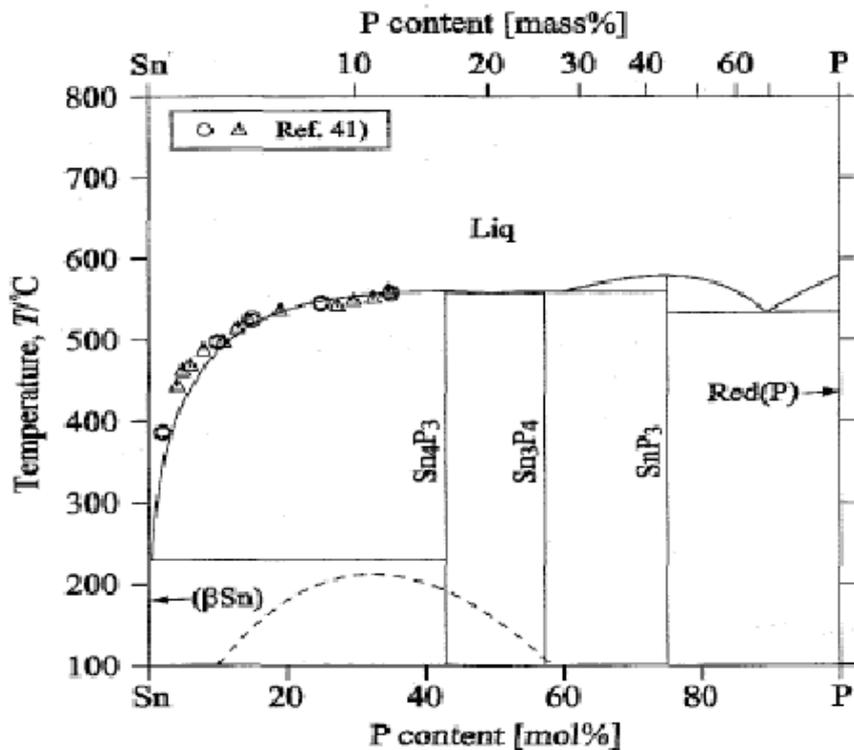


Рис. 1.3. Фазовая диаграмма системы Sn–P, рассчитанная в предположении отсутствия расслоения в жидкой фазе [9]

В [10] на основании исследования системы методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа в концентрационном интервале 30–70 мол. % P было установлено, что соединению Sn_4P_3 соответствует дистектический максимум, а отмечавшееся в [1] расслоение в этой области не наблюдается. Соединение Sn_3P_4 разлагается по перитектической схеме (температура перитектической горизонтали составляет 821 К), что также противоречит приведенному в [1] конгруэнтному типу плавления этого соединения (рис.1.4).

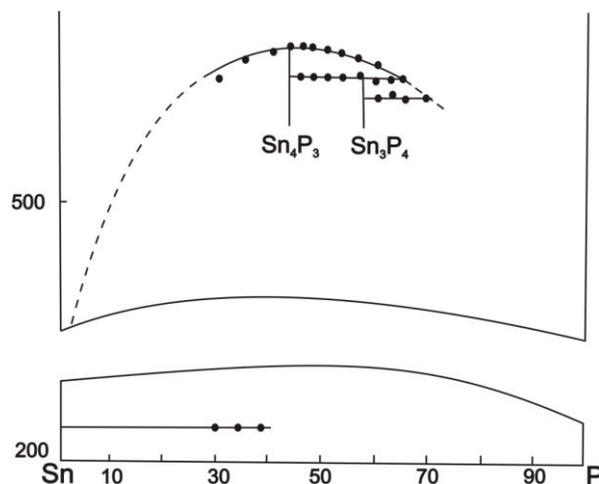


Рис. 1.4. Фазовая диаграмма системы Sn–P по данным работы [10]

Не так давно экспериментальные исследования системы были представлены в работах [12, 13]. Автор исследовал систему Sn–P при содержании фосфора от 0 до 70 мол. %. в температурном интервале до 1000 К с помощью изопиестического метода и метода Кнудсена. На основе экспериментальных результатов была построена линия ликвидус в области с высоким содержанием Sn. Эти данные хорошо согласуются с ранее полученными результатами [6] при низких температурах, но заметно отклоняются с ростом температуры.

При исследовании фазовых равновесий в системе Sn–P большое значение имеет знание величины равновесного давления пара и построение полной P–T-х фазовой диаграммы. Уже Vivian [1] сообщал о трудности получения образцов с содержанием P более 8,5 мас. %. В [11] было сделано предположение, что фосфид состава Sn_3P_4 образуется с неизменным участием газовой фазы по реакции $Sn_4P_3 + G \leftrightarrow Sn_3P_4$, и представлен теоретический вид T-х сечения диаграммы при давлении 0,69 атм.

В [6] давление насыщенного пара было исследовано для сплавов, содержащих от 4 до 35 мол. % P, в температурном интервале от 703 до 973 К методом точек росы. Метод точек росы основан на визуальном наблюдении появления конденсата летучего компонента, что несколько снижает точность полученных результатов. По температуре конденсации, измеренной с помощью термопары, вычисляли летучесть (давление) пара фосфора (рис.1.5), температурная зависимость которой представляется уравнением:

$$\lg P \text{ (атм)} = 16,192 + 1,7079 \cdot 10^{-4} T - 3374,9 / T - 3,6993 \lg T \quad (1.1)$$

На основе полученных данных была рассчитана термодинамическая активность фосфора, указывающая на положительное отклонение от закона Рауля.

Авторы [10] для определения давления пара использовали весовой статический метод. Обработка экспериментальных данных позволила авторам по-

лучить уравнения температурной зависимости давления диссоциации фосфидов Sn_4P_3 и Sn_3P_4 .

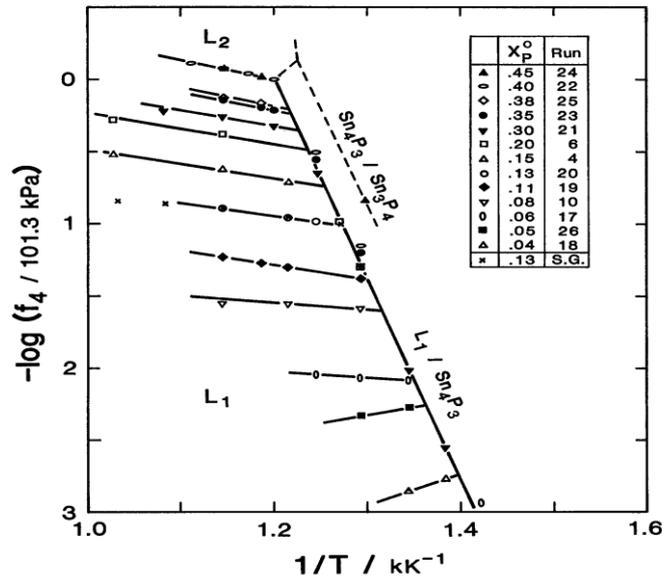


Рис. 1.5. Температурная зависимость давления насыщенного пара фосфора над сплавами системы Sn-P по данным [6]

$$\lg P = 10,6631 - 8985,3/T \quad (\text{для области } \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{L} + \text{V}) \quad (1.2)$$

$$\lg P = 6,657 - 5002/T \quad (\text{для области } \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4 + \text{V}) \quad (1.3)$$

Однако следует отметить, что интерпретация полученных данных неверна: двухфазное равновесие в бинарной системе авторы считают моновариантным. Полученные данные следует отнести к трехфазному равновесию в системе.

В работе [11] информацию о давлении пара в системе Sn-P получали, определяя фазовый состав образцов, полученных при установлении равновесия олова с фосфором при заданных значениях температуры и давления пара фосфора. Эксперимент выполнен с использованием кварцевых ампул длиной 300 – 400 мм, которые были помещены в горизонтальную двухзонную печь, пар фосфора получали из резервуара, содержащего белый фосфор при определённой постоянной температуре T_1 , которая и задавала давление в системе. Фазовый состав сформированных при различных температурах T_2 сплавов указывал на границы сосуществования конденсированных фаз и пара. Таким образом, были

построены Т-х сечения фазовой диаграммы при различных давлениях (рис.1.6, а-г).

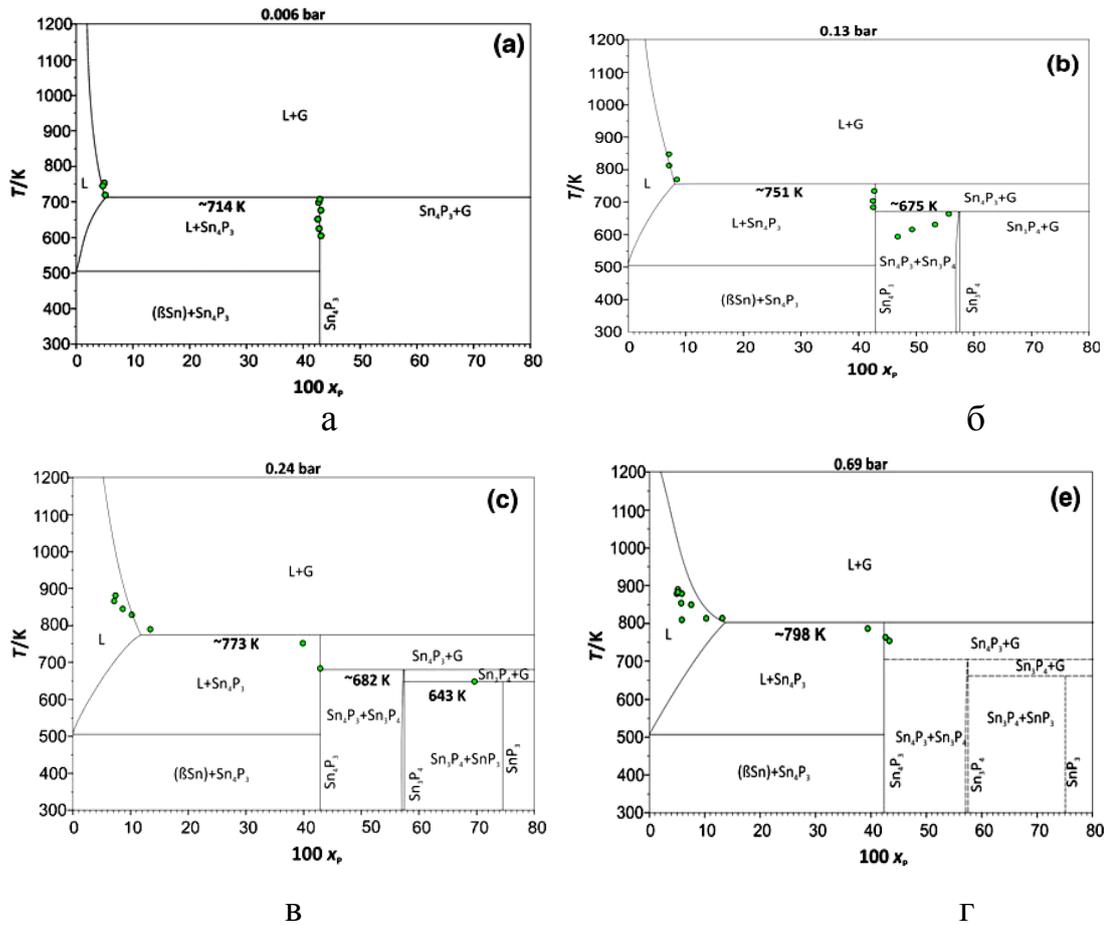


Рис. 1.6. Изобарические сечения диаграммы Sn–P при давлении пара фосфора: а – 0,006 атм; б – 0,128 атм; в – 0,237 атм; г – 0,68 атм [11]

Для равновесия $L + G + Sn_4P_3$ давление изменяется от 0,006 атм при 714 К до 0,68 атм при 798 К, а экстраполяция всех данных, включая представленные в [12], позволила авторам предположить, что давление 0,987 атм достигается при 813 К, что достаточно близко к температуре 823 К синтетической реакции $L_1 + L_2 \leftrightarrow Sn_4P_3$, представленной в [2, 3]. Образцы, отвечающие совместному присутствию двух фаз $Sn_3P_4 + SnP_3$, было очень сложно получить, авторы предполагают, что образцы из этого концентрационного интервала с более высоким содержанием фосфора потеряли значительное количество фосфора во время закалки. Следует сделать общее замечание, что результаты эксперимента в большой степени зависят от эффективности закалки.

В системе Sn–P также обнаружена и фаза высокого давления SnP, которая может иметь как тетрагональную, так и кубическую структуру [16, 17]. Впервые о существовании монофосфида олова при обычных давлениях было сообщено в работе [18]. Авторы охарактеризовали данную фазу как гексагональную с параметрами элементарной ячейки $a = 0,878$ и $c = 0,598$ нм.

В [19] были попытки получить SnP при термической обработке смеси олова и красного фосфора при температуре между 573 и 773 К, но на рентгенограммах продукта были обнаружены только некоторые слабые линии, близкие к самым интенсивным линиям SnP, как единственный признак существования такой фазы. Автор работы [1] при металлографическом исследовании системы Sn–P между Sn_4P_3 и Sn_3P_4 при 50 мол. % фиксировал эвтектическую смесь.

В [20] SnP был синтезирован из смеси Sn и P с составом 52 мол. % P при 883 К в вакуумированной кварцевой ампуле с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры (скорость 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 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 [18], автор [20] связывает с возможным присутствием в образцах примеси фазы Sn_4P_3 . Противоречивость работ [1, 18, 20] 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 Sn_4P_3 и Sn_3P_4 [20]. Также не удалось получить SnP реакцией между P и Sn в твердом состоянии в области температур 673–773 К [19].

Таким образом, вопрос о стабильности и возможности присутствия на фазовой диаграмме Sn–P монофосфида олова остается открытым.

1.2. Система Sn–As

Первые сообщения о характере равновесий в системе Sn–As указали на наличие двух фаз: SnAs, плавящегося конгруэнтно при 861 К, и Sn₃As₂, образующегося по перитектической реакции (851К) [21]. Авторы проводили исследования методом термического анализа в открытых сосудах в атмосфере водорода. Вывод о существовании двух промежуточных фаз был получен и в более поздних работах [22, 23]. Однако в отличие от данных [21], авторы [23], подтверждая существование двух фаз SnAs (878 К) и Sn₃As₂ (869 К), доказывают конгруэнтный характер плавления Sn₃As₂. С другой стороны, уже в работе [24] было высказано предположение, что соединения Sn₃As₂ не существует, а данный состав отвечает предельному твердому раствору на основе фазы Sn₄As₃. Более поздние сообщения [25–29] подтвердили точку зрения авторов [24].

Достаточно подробно исследована диаграмма состояния системы Sn–As в области до 50 мол. % As в работе [25]. Методами термического, микроструктурного и рентгенофазового анализа были обнаружены две промежуточные фазы состава SnAs и Sn₄As₃ с температурами плавления 868 К и 861 К, соответственно.

Использование совокупности методов исследования (ДТА, рентгенофазового анализа, измерения микротвердости и определения плотности) позволило авторам работы [29] исследовать взаимодействие олова с мышьяком в области составов 10–58 мол. % As. По кривым нагревания отожженных (35–58 мол. % As) и неотожженных сплавов (10–35 мол. % As) была построена Т-х диаграмма состояния. Однако полученные данные не согласовались с данными [25,30,31]. Из вышесказанного следует значительное расхождение полученных результатов.

В [32] автор, анализируя имеющиеся в литературе данные по Т-х диаграмме системы Sn–As, указывает на хорошее согласование результатов [21] и [25]. Данные этих работ свидетельствуют об инконгруэнтном характере плавления промежуточной фазы, соответствующей составу Sn₄As₃. Также, считая данные ДТА [25] более точными, чем результаты [29], автор [32] приводит с

его точки зрения наиболее верный вид фазовой диаграммы системы Sn–As (рис.1.7).

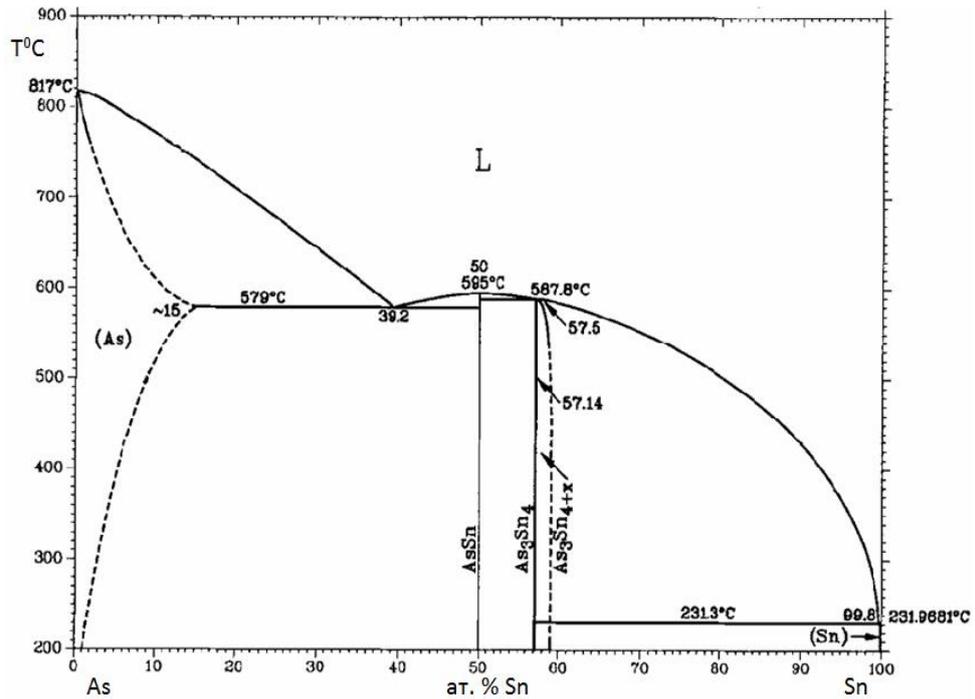


Рис.1.7. Фазовая диаграмма системы Sn–As по данным [32]

P-T-x диаграмма системы Sn–As впервые была построена в [33] весовым статическим методом. Температурная зависимость давления диссоциации моноарсенида олова в твердом состоянии и в расплаве по данным [33] может быть описана уравнениями:

$$\lg P_{(ам.)}^s = 5,45 \pm 0,03 - \frac{5700 \pm 600}{T} \quad (1.4)$$

$$\lg P_{(ам.)}^l = 0,58 \pm 0,04 - \frac{1400 \pm 200}{T} \quad (1.5)$$

В указанной работе было зафиксировано наличие области гомогенности на основе соединения Sn₄As₃ шириной ~ 3 мол.% (в интервале концентраций 40–42,9 мол. %), направленной в сторону избытка олова, а для фазы SnAs область гомогенности определена не была.

1.3. Система P–As

Построение фазовой диаграммы системы фосфор–мышьяк на основании данных термического, рентгенографического анализа и измерения плотности впервые было предпринято в работе [34]. Было установлено, что фосфор и мышьяк неограниченно смешиваются в жидком состоянии. Линия солидуса была построена по кривым нагревания, а линия ликвидуса – с помощью визуального наблюдения. По данным рентгенографического исследования сплавов системы P–As авторами был сделан вывод о наличии в системе трех фаз: твердых растворов на основе фосфора и мышьяка (α - и β -фаз) и промежуточной γ -фазы P_xAs_{1-x} с широкой областью гомогенности.

Авторы [35] исследовали систему фосфор–мышьяк методами ДТА, рентгенофазового и металлографического анализа, а также построением изотерм микротвердости и электропроводности. Было установлено, что α - и γ -фазы разлагаются по перитектической схеме при температурах 891 и 947 К, соответственно, а промежуточная γ -фаза имеет область гомогенности, простирающуюся от 50 до 60 мол.% As.

В работе [36] на основе результатов статического манометрического исследования и дифференциально-термического анализа была построена P–T–x фазовая диаграмма системы P–As (рис.1.8).

Прямое измерение величины давления насыщенного пара вдоль линии трехфазного равновесия крайне сложно из-за очень высоких его значений. В [35] эта проблема была решена следующим образом. В систему вводился третий компонент – свинец, играющий роль индифферентного растворителя и существенно снижающий температуры фазовых переходов. Измерение давления пара в точках ликвидуса для разрезов с разным содержанием свинца и последующая экстраполяция этих значений к нулевому его содержанию для сплава с тем или иным соотношением мышьяка и фосфора позволило определить координаты линии трехфазного равновесия в системе P–As.

Согласно данным [36], в системе осуществляются два перитектических превращения: $\gamma + L \leftrightarrow \alpha$ при 917 К, $4.3 \cdot 10^4$ ГПа и $\beta + L \leftrightarrow \gamma$ при 971 К, $4.1 \cdot 10^4$

гПа. Области существования промежуточной γ -фазы ($P_x As_{1-x}$) в отличие от данных [37] отвечает концентрационный интервал 60–70 мол.% As.

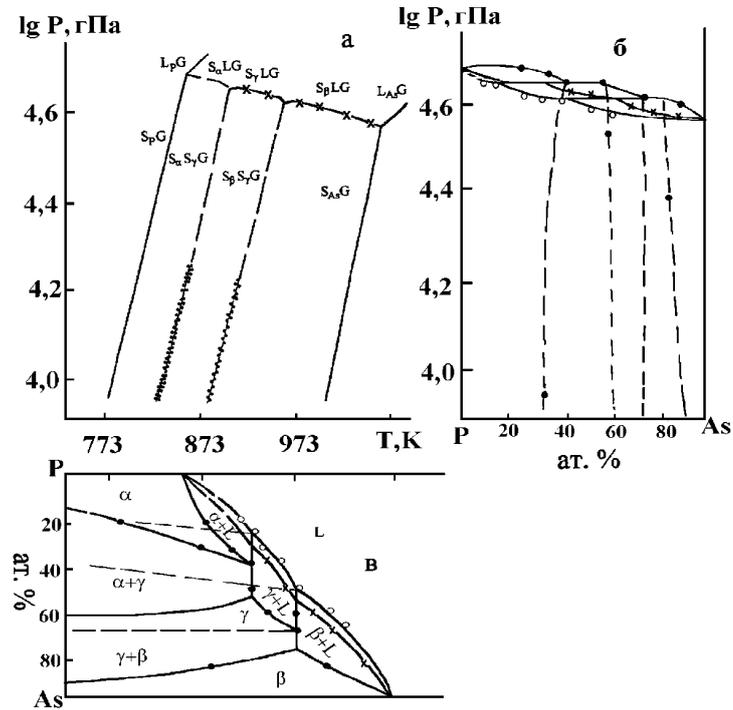


Рис.1.8. P-T-x диаграмма системы P–As по данным [36]

Максимальная протяженность твердого раствора фосфора в мышьяке составляет приблизительно 23 мол. % при 973 К, а граница α -фазы (твердого раствора на основе фосфора) при этой же температуре установлена равной 40 мол. % As. Измерение ряда физико-химических характеристик: микротвердости, электропроводности, плотности, термо-э.д.с. – для составов, лежащих внутри области гомогенности γ -фазы, показало отсутствие инвариантной точки на изотермах свойств, что позволило авторам [36] считать промежуточную фазу в системе P–As бертоллидной.

1.4. Система Ge–As

Экспериментальное исследование фазовой диаграммы системы Ge–As, реализованное в [37] методами термического и рентгеноструктурного анализа, установило существование двух конгруэнтно плавящихся соединений – моно-

(GeAs) и диарсенида (GeAs_2) германия с температурами плавления 1010 и 1005 К соответственно. По этим данным промежуточные фазы обладали широкими областями гомогенности (~ 20 мол. %), а твердофазная растворимость мышьяка в германии достигала 3 мол. %.

Автор [40] проанализировал литературные данные о растворимости мышьяка в германии и показал, что величина коэффициента распределения мышьяка изменяется в пределах от $0,02 \div 0,04$ до $0,4 \div 0,5$ мол.% [39,40]. Изучение монокристаллических образцов $\text{Ge}_{1-x}\text{As}_x$, полученных вытягиванием из расплава, позволило авторам [41] утверждать, что растворимость мышьяка не превышает 0,12 мол.%. Вместе с тем по более надежным данным работы [7], в которой исследования были проведены на монокристаллических образцах $\text{Ge}_{1-x}\text{As}_x$, наибольшее содержание летучего компонента в твердом растворе не может превышать 0.12 ат. %.

Построение в концентрационном интервале 43–80 мол. % As P-T-х диаграммы системы Ge–As, осуществленное в [42] прямым манометрическим методом, подтвердило наличие двух фаз с достаточно протяженными областями существования. Согласно уточненной P-T-х диаграмме исследуемой системы, построенной по результатам двух независимых методов (весового статического и прямого манометрического метода) [43, 44] моноарсенид плавится при температуре 1035 ± 1 К и давлении $0,5 \cdot 10^3 \pm 10$ гПа, а диарсенид имеет параметры 1029 ± 1 К и $3,0 \cdot 10^3$ гПа (рис. 1.9). По данным [43] максимальная растворимость германия в мышьяке значительна и составляет $21,1 \pm 0,2$ мол. %. Это коррелирует с результатами более поздних исследований [45, 46], в которых протяженность твердых растворов на основе мышьяка в системе Ge–As определяли по прекращению термической диссоциации этих сплавов, находящихся в равновесии с эвтектическими составами ($\text{GeAs}_2 + \text{As}$). Значительная растворимость германия в мышьяке объясняется схожими размерами атомных радиусов элементов, а также заметным вкладом металлической составляющей химической связи в кристаллическом мышьяке, что способствует более легкому заме-

щению атомов мышьяка германием по сравнению с подобным процессом формирования твердого раствора мышьяка в германии [36].

Авторами работ [47, 48] установлена протяженность областей гомогенности арсенидов германия, а также предложены модели дефектообразования в этих фазах. Для этого был использован комплекс методов: нуль-манометрический, весовой статический, построение изотерм электрических свойств образцов, отожженных при контролируемом давлении пара летучего компонента. Установлено, что наибольшая ширина области гомогенности реализуется для GeAs – она достигает $4,5 \cdot 10^{-3}$ мол.д. при 1035 К. При этом моноарсенид германия является односторонней фазой, целиком смещенную в богатую германием (по сравнению со стехиометрическим составом) область (рис. 1.10). Область гомогенности диарсенида германия гораздо более узкая ($4 \cdot 10^{-5}$ мол. д.), а фаза является двусторонней [36].

На основании результатов исследования отклонения от стехиометрии в арсенидах элементов IV группы в [47-49] предложен механизм дефектообразования в этих фазах.

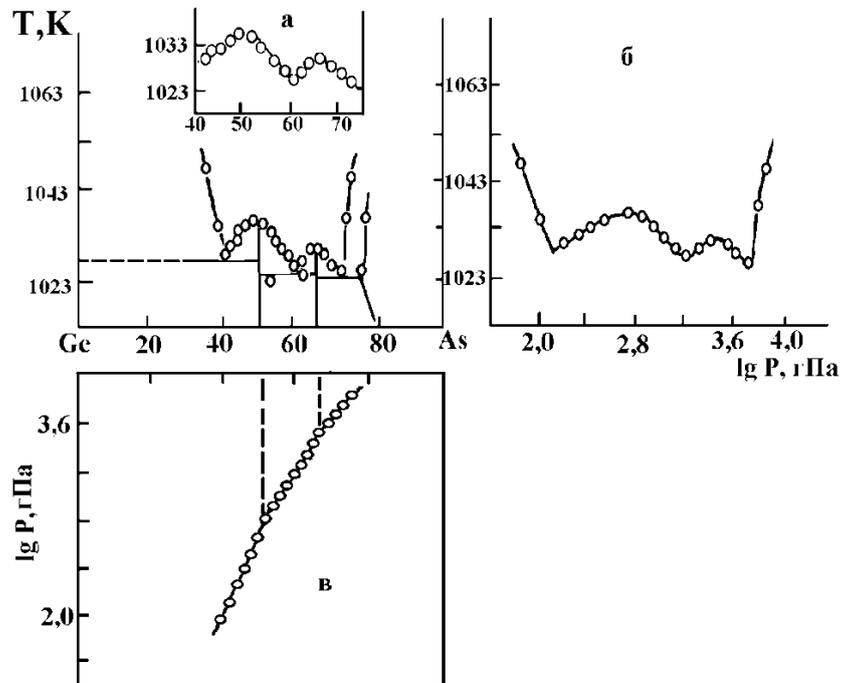


Рис. 1.9. P-T-x диаграмма системы Ge-As [43]: а – T-x; б – P-T; в – P-x проекции

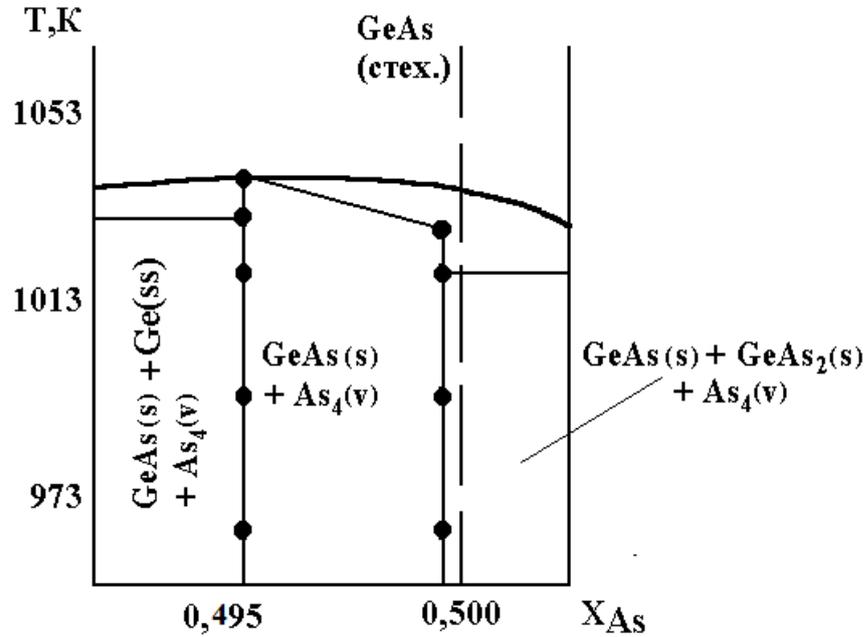


Рис. 1.10. Т-х проекция фазовой диаграммы системы Ge–As в области гомогенности GeAs

Учитывая близость ковалентных радиусов и электроотрицательностей компонентов, был сделан вывод о легкости формирования антиструктурных дефектов и выполнен расчет отклонения от стехиометрии с учетом этого вида дефектов. Так, при описании процессов дефектообразования в арсениде германия было учтено десять типов собственных точечных дефектов: вакансии нейтральные и однократно ионизованные в обеих подрешетках, антиструктурные дефекты Ge_{As} и As_{Ge} , а также электронные дефекты. Термодинамический расчет методом квазихимических реакций показал, что концентрация дырок определяется концентрацией дефектов замещения Ge_{As} . Рост давления приводит к уменьшению их концентрации, но во всем интервале давлений арсенид германия остается полупроводником р-типа ($p \sim 10^{26} \text{ м}^{-3}$). Дефекты As_{Ge} присутствуют в меньших количествах, хотя их концентрация растет с повышением давления пара летучего компонента. Другие дефекты присутствуют в значительно меньшем количестве и не оказывают существенного влияния на свойства материала.

«Результаты тензиметрического исследования, полученные прямым манометрическим методом [43], позволили оценить термодинамическую активность компонентов и установить, что в системе наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля, причем по мере понижения температуры отклонение растет. При этом поведение расплавов системы хорошо описывается в рамках теории регулярных растворов, а параметр взаимодействия в жидкой фазе $\alpha = -10,5 \pm 0,6$ кДж/моль» [36].

Уравнения температурной зависимости давления диссоциации арсенида германия в твердом и жидком состоянии по данным этого исследования могут быть представлены соответственно видом:

$$\lg P_S (\text{гПа}) = - (7035 \pm 220) / T + (9,4 \pm 0,2) \quad (1.6)$$

$$\lg P_L (\text{гПа}) = - (2377 \pm 177) / T + (5,0 \pm 0,2) \quad (1.7)$$

1.5. Система Sn–Ge

Диаграмма состояния системы Sn–Ge в интервале составов 0 – 40 мол. % Ge была изучена методами термического и микроскопического анализа в работе [50]. Сплавы для исследования готовили сплавлением германия и олова под флюсом. Спектральным анализом было определено, что растворимость германия в твердом олове лежит в пределах 0,01 – 0,1 мол. %, а растворимость олова в твердом германии практически отсутствует. Для всех исследованных сплавов температура солидуса была определена равной 503 К. Температура ликвидуса сплава состава $\text{Sn}_{0,85}\text{Ge}_{0,15}$ оказалась равной 843 К. Эти данные позволили авторам сделать вывод о том, что германий и олово образуют систему эвтектического типа с точкой эвтектики, близкой по составу и температуре к чистому олову. Это было подтверждено в [51], исследования были проведены во всем интервале составов методами термического и рентгенофазового анализа, причем образцы готовили сплавлением компонентов в вакууме. Установлено, что

при эвтектической температуре твердофазная растворимость олова в германии составляет менее 1 мол. %, германия в олове – не более 0,6 мол. %.

В [52] весовым статическим методом были получены координаты точек ликвидуса в диапазоне составов $0,986 \geq x_{\text{Sn}} \geq 0,541$ в интервале температур от 598 до 1003 К, которые хорошо согласуются с результатами [53].

В [54] результаты, полученные ранее другими исследователями, были обобщены и представлен наиболее верный, с точки зрения авторов, вид диаграммы состояния системы Sn–Ge (рис.1.11).

Эвтектическая точка реализуется при температуре и составе, очень близкими к чистому Sn. Область твердого раствора олова в германии (Ge) имеет ретроградный характер, причем максимальная растворимость составляет ~ 1,1 мол. % Sn при 673 К, а растворимость при эвтектической температуре – менее 1 мол. % Sn. Тетрагональное β -Sn переходит в кубическое (тип алмаза) α -Sn при 13,05 °С. Данные об участии α -Sn в фазовых равновесиях не рассматриваются.

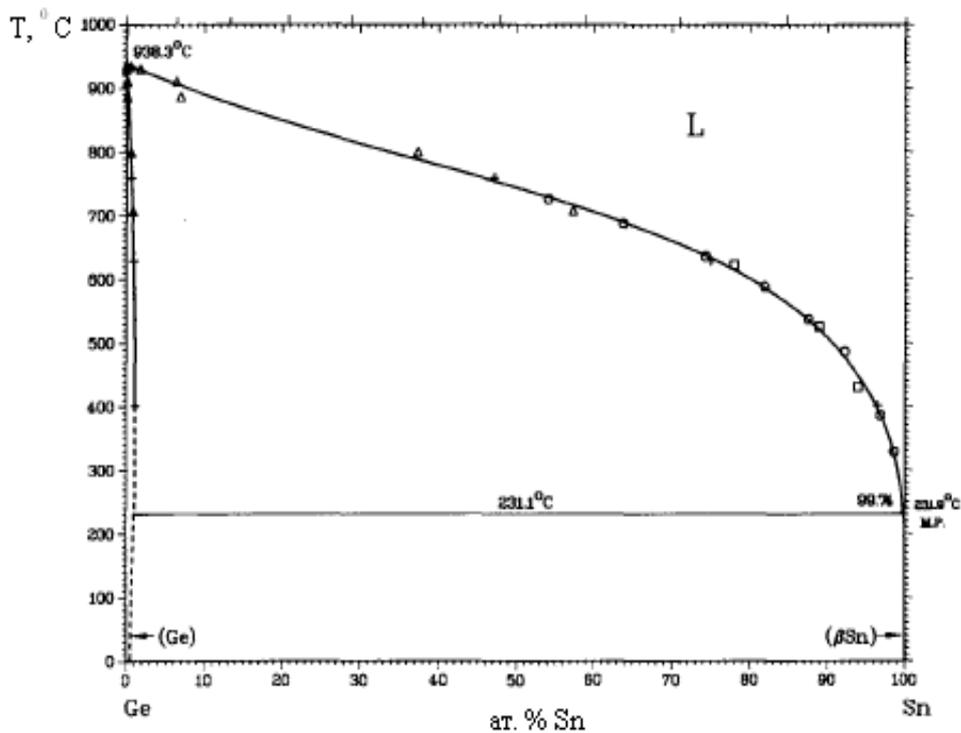


Рис. 1.11. Фазовая диаграмма системы Sn–Ge [54]

§ 2. Синтез, структура и свойства промежуточных фаз в системах Sn–P и Sn–As

2.1 Кристаллическая структура промежуточных фаз

Кристаллическая структура промежуточных фаз в системе Sn–P исследована достаточно подробно в ряде работ [15–17, 19, 20, 55, 58, 59]. Для всех бинарных соединений (Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , SnP , SnP_3) обнаружена близкая кристаллическая структура с пространственной группой $R\bar{3}m$, напоминающая структуру элементов подгруппы мышьяка [7].

Строение Sn_4P_3 определено независимо друг от друга в работах [19] и [55]. Фосфид олова Sn_4P_3 имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру (рис.1.12), параметры решетки представлены в таблице 1. Атомы фосфора и олова группируются в семислойные блоки, ориентированные вдоль оси c . Все атомы фосфора связаны с атомами олова, образуя октаэдр. Для атомов олова в структуре Sn_4P_3 определено два неэквивалентных положения: Sn(1) октаэдрически окружен атомами фосфора, а атом Sn(2) имеет координацию [3+3]: три атома олова и три атома фосфора в окружении. Как отмечает автор [56], вопрос о степени окисления атомов олова и фосфора в соединении остается открытым. Тем не менее, структура такова, что можно предположить возможность интеркаляции катионов в пространство между двумя слабо связанными слоями атомов олова. Именно поэтому данное соединение представляет интерес для практического использования, в частности, в литиевых аккумуляторах.

На основании исследований эффекта Мёссбауэра авторы [55] и [57] предположили, что в фосфиде Sn_4P_3 связь является ковалентной, которую можно рассматривать как резонансную между sp^3 и p^3 состояниями, однако значителен и вклад ионной и металлической составляющих связи. Средняя концентрация валентных электронов больше 4 ($\sim 4,4$), что говорит в пользу ионно–ковалентной, а не чисто металлической связи.

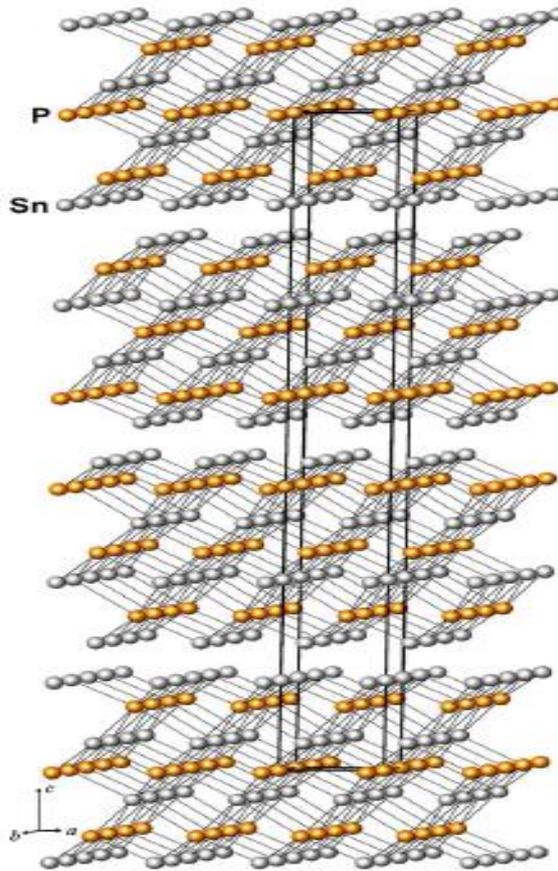


Рис. 1.12. Кристаллическая структура Sn_4P_3 [19]

Исследованию кристаллической структуры фосфида олова Sn_3P_4 уделено достаточно внимания, поскольку в отличие от остальных фаз системы олово – фосфор Sn_3P_4 является узкозонным полупроводником. Авторы работы [20] предположили псевдокубическую структуру как наиболее устойчивую для Sn_3P_4 . Однако в [58] на основании результатов рентгеновского анализа была предложена ромбоэдрическая кристаллическая решетка.

Детальное исследование структуры Sn_3P_4 методами рентгеноструктурного анализа монокристаллов, γ -резонансной спектроскопии и электронной микроскопии с высоким разрешением представлено в работе [58]. Аналогично Sn_4P_3 структура Sn_3P_4 состоит из чередующихся слоев атомов фосфора и олова, которые объединены в пятислойные блоки (рис.1.13). В кристаллической структуре существуют два вида атомов олова. Атомы Sn(1) имеют октаэдрическую координацию атомами фосфора и не образуют связей олово – олово.

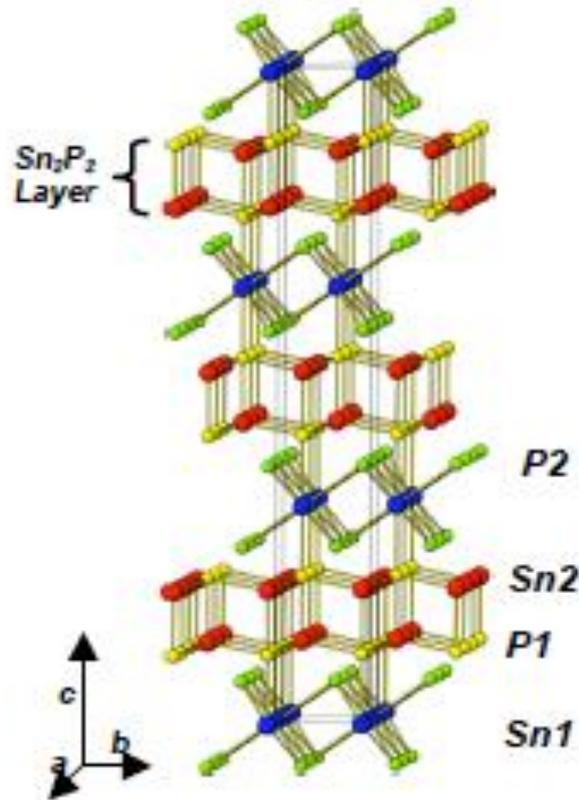


Рис. 1.13. Кристаллическая структура Sn_3P_4 [58]

Атомы Sn(2) имеют координацию [3+3], состоящую из трех атомов фосфора с одной стороны и трех атомов Sn(2) из смежного (соседнего) блока. В пределах каждого блока размещается один слой Sn(1) и два слоя Sn(2), следовательно, соотношение Sn(1) к Sn(2) 1:2. Слои атомов фосфора разделяют слои олова. Атомы P(1) и P(2), P(3) и P(4) объединяются в пары и имеют различное типовое окружение, состоящее из атомов олова. Атомы фосфора в структуре разупорядочены, но очень специфическим образом. Пары атомов P(1) и P(2), расположенные на расстоянии 2,15 Å, ориентированы вдоль оси *c*, связывая слои олова так, что P(1) окружен тремя Sn(2) на расстоянии 2,68 Å, а P(2) связан с тремя Sn(1) – 2,65 Å. Кристаллическая структура Sn_4P_3 отличается от Sn_3P_4 тем, что Sn(1) и Sn(2) находятся в эквивалентном соотношении, а атомы фосфора октаэдрически координированы только атомами олова и не образуют связей друг с другом.

С учетом структуры для фазы Sn_3P_4 в [58] определен формальный заряд атомов. Атомы типа Sn(1), связанные с шестью атомами фосфора, могут быть описаны как Sn^{4+} ; в то же время, Sn(2), замыкающие блок и имеющие лишь три

связи с атомами фосфора, рассматриваются как Sn^{2+} . Атомы фосфора в парах P_2 с одной связью позиционируются как P^{4-} . Учитывая соотношение между атомами олова разного типа, формула Sn_3P_4 может быть представлена как $\text{Sn}^{4+}(\text{Sn}^{2+})_2(\text{P}_2^{4-})_2$. Тогда все связывающие и несвязывающие состояния оказываются занятыми, а все разрыхляющие – свободны. Именно так авторы [58] объясняют появление полупроводниковых свойств у этого фосфида олова (образцы Sn_4P_3 обнаруживают металлическую проводимость).

Структура Sn_3P_4 имеет много общего со структурой Sn_4P_3 , однако еще большее сходство она обнаруживает со структурой монофосфида олова (рис. 1.14, а). В [20] кристаллическое строение SnP было описано тригональной элементарной ячейкой с пространственной группой $P\bar{3}m1$. Решетка SnP построена из слоев олова и фосфора, образующих трехслойные блоки. Все атомы фосфора формируют пары P_2 , подобно тем, что существуют в структуре Sn_4P_3 , а все атомы олова имеют координацию [3+3], подобно $\text{Sn}(2)$ в структурах Sn_3P_4 и Sn_4P_3 .

Еще один фосфид олова SnP_3 также имеет слоистую кристаллическую структуру, пространственная группа $R\bar{3}m$ [59]. Каждый атом олова окружен шестью атомами фосфора. Длина связи между Sn и тремя атомами фосфора, принадлежащими одному и тому же слою, составляет 0,2662 нм, а расстояние между атомом олова и тремя атомами фосфора соседнего слоя – 0,2925 нм. Вследствие различной длины связи октаэдрическая кристаллическая структура искажается (рис. 1.14, б).

В первой работе по изучению кристаллической структуры промежуточных фаз в системе $\text{Sn}-\text{As}$ [24] сообщалось, что Sn_4As_3 имеет ромбоэдрическую решетку и параметры $a = 12,23 \text{ \AA}$, $\alpha = 19^\circ 22'$, в гексагональных осях: $a = 4,09 \text{ \AA}$ и $c = 36,06 \text{ \AA}$, $Z=7$.

В [60] методом рентгеновской дифракции кристаллическая структура Sn_4As_3 была уточнена. Sn_4As_3 кристаллизуется в тригональной нецентросимметричной пространственной группе $R3m$. Полученные результаты указали на гексагональную элементарную ячейку с параметрами $a = 4,089(1) \text{ \AA}$ и $c = 36,059(6) \text{ \AA}$. Кристаллическая структура Sn_4As_3 тесно связана со структурой

Sn_4P_3 , в то же время, имеется важное отличие, которое заключается в отсутствии центра инверсии. Так же как и для фосфида Sn_4P_3 , кристаллическая структура Sn_4As_3 состоит из чередующихся атомных слоев As и Sn, которые объединяются в семислойные блоки, распространенные вдоль оси c (рис.1.15). Существует два типа координации атомов олова: Sn(1) и Sn(2) октаэдрически координируются атомами мышьяка ($2,84 - 3,03 \text{ \AA}$) и не образуют связи Sn – Sn. Атомы Sn(3) и Sn(4), ограничивая блок, имеют координацию [3+3], состоящую из трех атомов мышьяка и трех атомов олова другого типа, соответственно. Атомы мышьяка в данной структуре окружены шестью атомами олова. Такого рода расположение не является типичным для мышьяка, для которого характерна тетраэдрическая координация металлами в большинстве арсенидов.

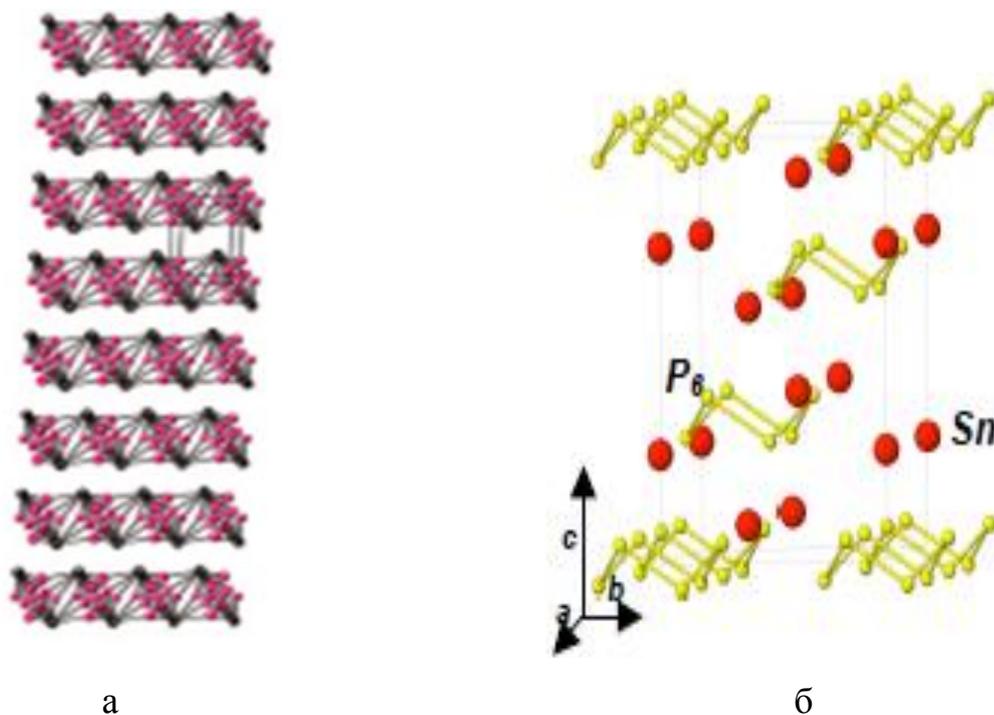


Рис. 1.14. Кристаллическая структура SnP (а) и SnP_3 (б) [20, 59]

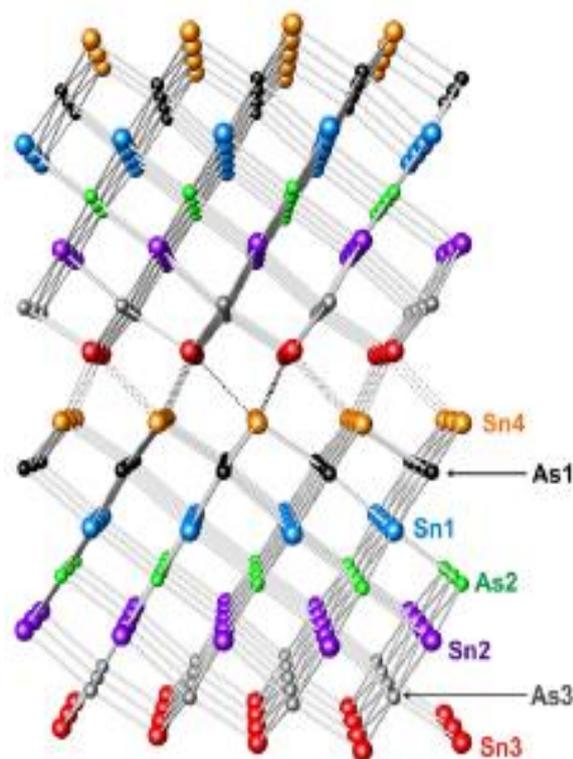


Рис. 1.15. Кристаллическая структура Sn_4As_3 [60]

Моноарсенид олова – SnAs кристаллизуется в структуре типа NaCl с параметром кубической решетки $a = 5,716 \text{ \AA}$ [29].

2.2 Получение и свойства промежуточных фаз

Сложность получения промежуточных фаз в системе Sn-P связана не только с присутствием чрезвычайно реакционноспособного и летучего фосфора, но и особенностями кристаллического строения этих соединений. Как следует из данных, приведенных в разделе 2.1, все фосфиды обладают близкой структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$, координация атомов очень похожа, поэтому переход от одной фазы к другой при изменении условий синтеза может происходить достаточно легко.

Образцы Sn_4P_3 в работе [15] были получены прямым сплавлением компонентов в вакууме при нагревании до 873K , при этом использовали небольшой избыток олова, который затем удаляли растворением в ртути при комнатной температуре. Таким же способом готовили образцы и авторы [20,56], однако при этом образцы не были однофазны. Для приготовления пригодных для рентгеноструктурных исследований гомогенных образцов Sn_4P_3 авторы [56] проводили синтез в два этапа: вначале производили нагревание эквивалентных коли-

честв олова и красного фосфора в вакуумированных кварцевых ампулах при 673К в течение недели, затем полученный неоднородный продукт растирали в порошок, прессовали таблетку, которую далее отжигали также в течение недели при различных температурах и закаливали.

Авторы [61] предложили сольвотермический способ получения Sn_4P_3 с использованием этилендиамина в качестве растворителя. Необходимые количества фосфора и олова с небольшой добавкой хлорида аммония были смешаны с этилендиамином во фторопластовом резервуаре, который помещали в бомбу из нержавеющей стали. Реакционная смесь выдерживалась в течение некоторого промежутка времени (от 20 до 120 часов) при температуре 473–513 К. Затем полученный продукт был отфильтрован, промыт дистиллированной водой и этанолом, и высушен в сушильном шкафу. Для удаления металлического олова и его оксида полученные образцы промывали при энергичном перемешивании водным раствором 0.01М HCl в течение 3 часов.

В работе [62] был предложен механохимический способ получения Sn_4P_3 . Для инициирования механохимической реакции нужно подвести к порошку достаточное количество механической энергии. Для этого необходимые количества порошка олова и фосфора были помещены в стальную емкость, внутри которой находились стальные шарики. Затем емкость помещалась в вибрационную мельницу. При обработке порошков в вибрационной мельнице, на фоне измельчения, происходят структурные изменения в веществе. Образуется множество дефектов, вследствие чего растет реакционная способность веществ. Рентгенофазовый анализ полученных образцов подтвердил фазовый состав продукта – Sn_4P_3 .

Получение прямым синтезом фосфидов с большим содержанием фосфора - Sn_3P_4 и SnP_3 оказалось практически очень сложной задачей. В работах многих авторов указывается, что, несмотря на значительный избыток фосфора и длительный отжиг [61,15], полученный продукт часто содержал примесь Sn_4P_3 . При проведении низкотемпературного синтеза в растворителе [61] даже при большом избытке фосфора всегда получался наиболее богатый оловом

фосфид Sn_4P_3 , который далее не переходил в другие фазы, как считают авторы, по кинетическим причинам.

В работе [15] для получения Sn_3P_4 стехиометрические количества олова и фосфора были спрессованы в таблетку, которая отжигалась в течение недели при температуре 733 К, затем следовала закалка в воду комнатной температуры. РФА полученных образцов зафиксировал присутствие в Sn_3P_4 небольшой примеси SnP_3 .

Сложности, возникающие при получении однофазного Sn_3P_4 , автор [12] объясняет потерей фосфора из-за высокого значения собственного давления пара над сплавами. Автор предлагает двухтемпературный вариант получения Sn_3P_4 при фиксированном давлении пара фосфора. Результаты исследований показали, что образец Sn_3P_4 может быть получен при давлении 0,276 атм и устойчив в температурном интервале 643–693 К. Выше указанных температур Sn_3P_4 теряет фосфор, и происходит переход в фазу Sn_4P_3 .

Монокристаллы Sn_3P_4 , пригодные для рентгеноструктурных исследований, были синтезированы в работе [58] из смеси олова, фосфора и хлорида олова в молярном соотношении $\text{Sn} : \text{P} : \text{Cl} = 4 : 3 : 1$, после чего были отожжены при 725 К в течение 5 дней. Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах примесей: фазы Sn_4P_3 , хлорида олова и белого фосфора.

В [59] показано, что небольшой избыток фосфора относительно эквимольного состава (52 мол. %) и очень медленное охлаждение приводят к формированию монофосфида олова SnP , являющегося, скорее всего, метастабильной фазой.

§3. Твердые растворы в тройных системах на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$

Сведения о характере фазовых равновесий в тройных системах Sn-As-P (Ge) в литературе практически отсутствуют, что связано, в основном, со сложностью экспериментального исследования ввиду наличия двух летучих компонентов – фосфора и мышьяка. Информация о природе промежуточных фаз бинарных систем, ограничивающих трехкомпонентную фазовую диаграмму, служит основой для анализа фазовых равновесий. Однако имеющиеся в ли-

тературе данные о фазовых диаграммах Sn–As и Sn–P достаточно противоречивы и в ряде случаев требуют уточнения. Тем не менее, в литературе подробно изучены тройные системы типа $A^{IV}-C^V-B^V$ и $A^{IV}-C^{IV}-B^V$ с анионным (Si–As–P, Ge–As–P) и катионным (Ge–Si–As) замещением, что позволяет проанализировать характер фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе соединений класса $A^{IV}B^V$.

Бинарные соединения $A^{IV}B^V$ характеризуются ковалентным типом взаимодействия, поскольку оба компонента расположены справа от границы Цинтля, т.е. обладают достаточным количеством валентных электронов для образования ковалентных связей. Сопоставляя металлохимические параметры (табл. 1.1), следует отметить, что электроотрицательность атомов различается незначительно, а их валентные электронные конфигурации однотипны, кроме кремния и фосфора, которые не содержат заполненных предвнешних d-орбиталей, обладающих экранирующим действием. Небольшие различия в ковалентных радиусах способствует наиболее полному перекрыванию валентных электронных облаков взаимодействующих атомов, что является причиной возникновения более прочных связей.

Особенность кристаллохимического строения бинарных соединений $A^{IV}B^V$ состоит в том, что в их структуре присутствуют анион-анионные или катион-катионные связи. Следовательно, кроме ковалентной связи здесь также реализуется и межмолекулярное взаимодействие, которое обуславливает возможность интеркаляции в межслоевое пространство катионов или анионов.

Таблица 1.1

Металлохимические факторы Si, Ge, Sn, P и As

Элемент	ОЭО	Валентная конфигурация	$\Gamma_{\text{ков}}$, нМ
Si	1.8	$3s^23p^2$	0.117
Ge	1.7	$(3d^{10})4s^24p^2$	0.122
Sn	1.8	$(4d^{10})5s^25p^2$	0.141
P	2.1	$3s^23p^3$	0.110
As	2.0	$(3d^{10})4s^24p^3$	0.121

Сравнивая кристаллохимическое строение бинарных фаз, стоит отметить, что моноарсениды кремния и германия изоморфны и характеризуются моноклинной структурой с пространственной группой $C2/m$. Каждый элемент в такой структуре обладает координацией, свойственной ему в простых веществах. Однако для моноарсенида олова такая координация не характерна, фаза кристаллизуется в структуре типа $NaCl$.

Монофосфид кремния не является изоморфным по отношению к $SiAs$. Их структуры различны, SiP имеет орторомбическую кристаллическую решетку с пространственной группой $Pnna$. Тем не менее, структура монофосфида кремния построена из слоев искаженных октаэдров фосфора таким образом, что кремний характеризуется тетраэдрическим окружением, а атом фосфора имеет три пирамидальные связи. Монофосфид германия имеет однотипную координацию атомов, как и моноарсенид германия. Кристаллическое строение SnP было описано тригональной элементарной ячейкой с пространственной группой $P\bar{3}m1$. Следует отметить, что в литературе есть сведения о существовании фазы высокого давления SnP с кубической структурой.

Для фаз состава $A^{IV}B^V_2$ ($SiAs_2$, SiP_2 , $GeAs_2$) характерна орторомбическая структура, пространственная группа $Pbam$. Особенностью этой структуры является наличие атомов элемента пятой группы различного типа: атомы двух видов не имеют ближайших соседей B^V , а у атомов другого вида имеется по два соседа – атома мышьяка (или фосфора), которые образуют зигзагообразные цепи. Прочность связи между слоями в диарсенидах кремния и германия значительно меньше, чем соответствующие связи в металлическом мышьяке.

В системе олово - фосфор, помимо монофосфида олова, обнаружены три стабильные фазы. Для всех бинарных соединений (Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , SnP_3) обнаружена близкая кристаллическая структура с пространственной группой $R\bar{3}m$, напоминающая структуру элементов подгруппы мышьяка.

Параметры решетки соединений класса $A^{IV}-B^V$ ($B^V=As, P$) по данным различных авторов представлены в табл.1.2.

Близкие значения электроотрицательности, подобные электронные конфигурации атомов, однотипное кристаллохимическое строение, сходство характера связи определяют возможность формирования непрерывного ряда твердых растворов между соединениями.

Таблица 1.2

Параметры кристаллической структуры соединений $A^{IV}B^V$

Соединение	Простр. группа	a , нм	b , нм	c , нм	Лит. источник
SiAs	C 2/m	2,122	0,3667	0,953	[63]
GeAs	C 2/m	1,559	0,3792	0,949	[64]
GeP	C 2/m	1,514	0,3638	0,919	[64]
SiP	Pnna	2,047	1,359	0,351	[65]
SiP ₂	Pbam	1,399	1,009	0,3433	[64, 63]
SiAs ₂	Pbam	1,453	1,038	0,3636	[63, 66]
GeAs ₂	Pbam	1,477	1,015	0,3728	[63, 66, 67]
SnAs	$Fm\bar{3}m$	0,5716	–	–	[29]
Sn ₄ As ₃	R3m	0,4089	–	3,6059	[60]
Sn ₄ P ₃	$R\bar{3}m$	0,39677	–	3,53300	[61]
Sn ₃ P ₄	$R\bar{3}m$	0,44311	–	2,83927	[12]
SnP ₃	$R\bar{3}m$	0,7378	–	1,0512	[59]
SnP	$P\bar{3}m1$	0,43922	–	0,6040	[20]

Идентичность структур GeAs и GeP позволяет предположить легкость образования непрерывного ряда твердых растворов по типу анионного замещения, что было установлено в работе [68]. Однако в связи с инконгруэнтным характером плавления соединения GeP политермический разрез GeAs–GeP не

может являться квазибинарным, на фазовой диаграмме разреза должна присутствовать область первичной кристаллизации германия.

Авторами работы [69] при изучении политермического разреза SiAs-SiP системы Si-As-P было установлено существование непрерывного ряда твердых растворов во всем интервале температур. Однако необходимо учесть, что данные соединения имеют различные типы кристаллических решеток: структуры фосфида кремния (ромбическая) и арсенида кремния (моноклинная) различаются взаимной ориентацией соседних слоев. Учитывая, что монофосфид кремния не является изоморфным по отношению к SiAs, можно ожидать появления гетерофазной области, соответствующей совместному присутствию обеих фаз. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в системе SiAs-SiP существует смесь твердых растворов на основе фосфида и на основе арсенида кремния. На политермическом разрезе SiAs-SiP присутствует поле первичной кристаллизации кремния, а линия ликвидуса состоит из трех участков, отвечающих кристаллизации фосфида кремния, арсенида кремния и кремния [36].

В работе [36] методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа был изучен ряд политермических разрезов тройной системы Si-Ge-As. Политермические сечения SiAs-GeAs и SiAs-GeAs₂ представляют собой диаграммы эвтектического типа. Сплавы, составы которых принадлежат разрезу GeAs₂-SiAs₂, являются смесью двух твердых фаз – диарсенидов германия и кремния. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу, тем не менее, на дифрактограммах отмечались линии, характерные как для одной, так и для другой фаз, при этом смещения их, указывающего на образование твердых растворов, не наблюдалось.

Анализируя характер фазовых равновесий в системах на основе соединений $A^{IV}B^V$, следует отметить относительную легкость формирования твердых растворов по типу анионного замещения. С этой точки зрения возникает интерес к изучению трехкомпонентной системы Sn-As-P. Учитывая однотипный характер связи и кристаллохимическое строение Sn₄P₃ и Sn₄As₃, благоприятный

«размерный» фактор, можно предположить возможность формирования непрерывного ряда твердых растворов между этими соединениями.

Определенный интерес представляет исследование трехкомпонентных систем на основе $A^{IV}B^V$ с катионным замещением, в частности системы Sn-As-Ge. Знание фазовой диаграммы служит научной основой для решения проблем направленного синтеза многокомпонентных материалов.

Заключение

Из приведенного обзора литературных источников по бинарным системам видно, что фазовая диаграмма Sn-P изучена фрагментарно. Следует отметить, что справочные сведения о фазовых равновесиях в системе Sn-P базируются фактически в основном на одной работе [1]. В своей работе автор применял визуально-политермический метод исследования, который в полной мере не позволяет оценить сложную физико-химическую природу фаз, кроме этого ликвидус построен по данным кривых охлаждения, а линии в области высокого содержания фосфора нанесены пунктиром.

Крайне мало данных о величине равновесного давления пара фосфора в системе Sn-P. В то же время, построение P-T-х диаграммы имеет большое значение для получения образцов с заданным составом и свойствами.

В литературе установлено существование в системе Sn-P трех стабильных промежуточных фаз: Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , SnP_3 , обладающих близкой кристаллической структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$, напоминающей структуру элементов подгруппы мышьяка. Этот факт наряду с высокой реакционной способностью и летучестью фосфора обуславливает сложность получения фосфидов олова: из-за схожей координации атомов возможен переход от одной фазы к другой уже при небольшом изменении условий синтеза. Неоднократно упоминалось о трудности формирования фазы Sn_3P_4 из расплава, несмотря на варьирование условий синтеза, полученный образец часто содержал примесь Sn_4P_3 . Получить соединение Sn_3P_4 удалось лишь при длительном низкотемпературном отжиге стехиометрических количеств олова и фосфора.

Экспериментальные сведения о T-x-y диаграммах трехкомпонентных систем Sn-As-P и Sn-As-Ge отсутствуют.

Таким образом, несмотря на большой интерес к практическим свойствам фосфидов и арсенидов олова [70-83], а также к трехкомпонентным системам с их участием, вопросы о фазовых равновесиях в этих системах освещены в литературе недостаточно, а имеющиеся сведения отрывочны и противоречивы. Это обусловило конкретные задачи настоящего исследования, позволило сформулировать его цели.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Методика получения образцов

В настоящей работе получение образцов проводили однотемпературным методом, который заключается в сплавлении рассчитанных количеств исходных компонентов с последующей кристаллизацией соединений из расплава. В качестве исходных компонентов использовали поликристаллический зонно-очищенный германий ГОСТ 16154–80, олово марки ОВЧ–000, фосфор ОСЧ–9–5 и мышьяк ОСЧ–9–5, дополнительно очищенный сублимацией в вакууме. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г. Синтез проводили в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Температуру контролировали хромель–алюмелевой термопарой, в качестве измерительного прибора использовали контактный термометр ТК–5.11.

Нагрев муфельной печи при синтезе образцов системы Sn–As осуществляли следующим образом: поднимали температуру со скоростью 120 – 150 К/ч до 520 К (температура плавления Sn 505К), после чего делали изотермическую выдержку в течение 30 мин для взаимодействия жидкого олова с мышьяком. Далее печь нагревали до температуры ~ 1110 К, что на 20 К превышает температуру плавления мышьяка. Чтобы обеспечить полное сплавление компонентов делали изотермическую выдержку (3 часа), затем печь медленно охлаждали. Аналогичным способом проводили синтез образцов системы Sn–P, производя нагрев до температуры ~ 883 К, что превышает температуру ликвидуса синтезируемых сплавов. Скорость охлаждения печи и температуру отжига образцов варьировали в зависимости от целей эксперимента (скорость охлаждения печи - от 3 до 0.1 К/мин).

Состав сплавов системы Sn–P уточняли, используя данные химического анализа образцов, представленные в работе [1].

Для получения фазы Sn_3P_4 использовали двухтемпературный вариант синтеза. Схема установки приведена на рис. 2.1. Печь была снабжена электрон-

ной системой регулировки, обеспечивающей постоянство температуры в пределах $\pm 1\text{K}$.

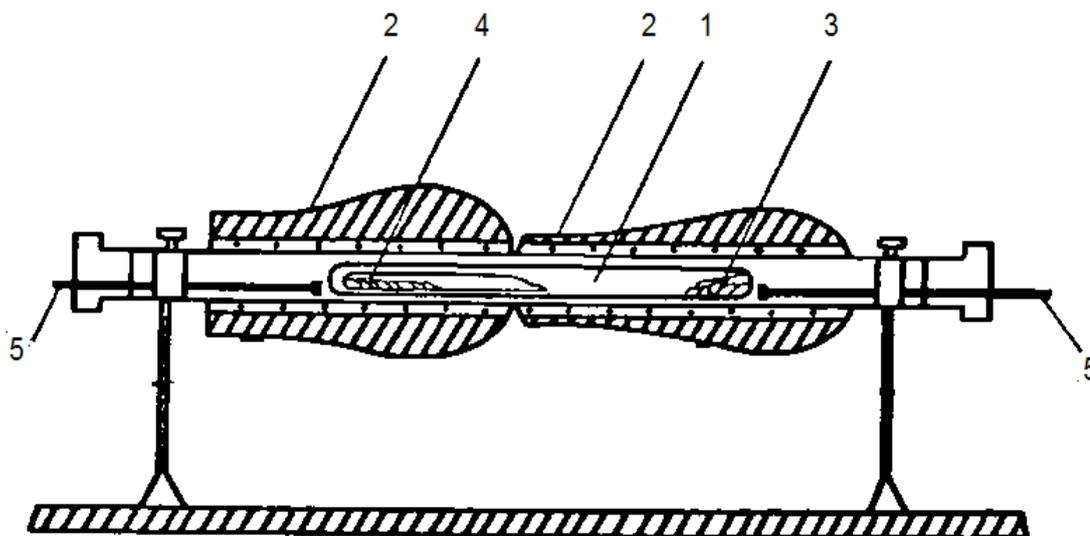


Рис. 2.1. Установка для синтеза сплавов двухтемпературным методом: 1 – кварцевая ампула; 2 – печь; 3 – летучий компонент; 4 – лодочка с шихтой; 5 – термопары

В одном конце реакционной ампулы располагали кварцевую лодочку с шихтой $\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x$, а в другом – источник летучего компонента – фосфор. Необходимое давление в системе устанавливали, задавая температуру “холодной” зоны с летучим компонентом по известной зависимости $P = f(T)$ для красного фосфора в соответствии с данными [84]. В указанном режиме шихту выдерживали в высокотемпературной части печи в течение 150 – 170 ч, после чего следовало охлаждение образца.

Из предварительно приготовленных бинарных сплавов получали трехкомпонентные сплавы, составы которых соответствуют изучаемым политермическим сечениям. Сплавление осуществляли при температурах, превышающих температуры плавления исходных двухкомпонентных образцов. Трехкомпонентные сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 ч при температуре 770-800 К.

Полученные образцы были исследованы методами дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), растровой элек-

тронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и оптико-тензиметрическим методом.

2.2. Дифференциально-термический анализ

Для регистрации температуры фазовых переходов в образцах был использован один из методов фазового анализа многокомпонентных систем - дифференциальный термический анализ (ДТА) [85-91]. Метод дифференциального термического анализа, позволяющий определять температуры фазовых переходов, базируется на сопоставлении термических свойств исследуемого образца и индифферентного вещества, не испытывающего в исследуемом диапазоне температур никаких термических превращений (эталон). Регистрируемой величиной в этом случае служит разность температур между образцом и эталоном, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью.

Исследование полученных образцов проводили на сконструированной нами установке ДТА с программируемым нагревом печи, используя ПИД - регуляторы ОВЕН ТРМ – 151 и ТРМ – 202. Сигнал, полученный с хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA».

На характер дифференциальной записи оказывает влияние как свойства исследуемого вещества (состав, структура, теплоемкость и т.д.), так и условия съемки дифференциальных кривых (скорость нагревания, положение спая термопары в образце и эталоне и др.).

Одним из самых важных факторов, влияющих на характер термограммы, является скорость нагревания. В настоящей работе исследования проводили при скорости нагревания 1, 2, 5, 10 и 15 К/мин. Было зафиксировано, что варьирование скорости записи дифференциальных кривых не влияет на температуру начала плавления, а температура его окончания возрастала с ростом скорости нагрева. Помимо этого, уменьшение скорости нагревания позволило разделить термические эффекты, осуществляющиеся в близком температурном интервале. Поэтому для определения температур фазовых переходов использова-

ли термограммы, полученные при скорости нагрева 5 К/мин. Поскольку сплавы системы склонны к сильному переохлаждению температуры фазовых переходов определяли только по кривым нагревания.

Для проведения термографических исследований использовали сосуды Степанова, изготовленные из особо чистого кварца. Исследуемое вещество измельчали и загружали в сосуды с максимальным заполнением объема, после чего их вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Эталонном служил безводный оксид алюминия (III) марки ЧДА. Градуировка хромель–алюмелевых термопар, используемых в качестве датчика температуры, была проведена по реперным точкам химически чистых веществ, температуры фазовых переходов которых известны. В качестве последних использовали: олово (505 К), антимонид индия (798 К), сурьму (903,5 К), хлорид натрия (1074 К). Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ± 2 К.

2.3. Рентгенофазовый анализ, локальный рентгеноспектральный микроанализ и растровая электронная микроскопия

Дифференциальный термический анализ в совокупности с рентгенофазовым анализом (РФА) является главным инструментом исследования многокомпонентных систем для построения фазовых диаграмм [92-94].

Метод рентгенофазового анализа (РФА) применяется в самых разнообразных направлениях научного исследования. Он основан на том, что каждая фаза характеризуется индивидуальным набором межплоскостных расстояний (d_{hkl}) и интенсивностей отражения рентгеновского излучения (I_{hkl}), что позволяет идентифицировать фазу [95-98].

В данной работе образцы были исследованы методом порошка. Сущность метода заключается в использовании монохроматического излучения и набора большого числа хаотически ориентированных микрокристаллов, среди которых всегда найдутся ориентации, удовлетворяющие условиям дифракции. Фазовый анализ осуществляли на приборе ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу – Brentano. В качестве источника использовали Cu K_α излучение.

Съемку проводили в дискретном режиме с шагом $0,04^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 3,0 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Для расшифровки полученных дифрактограмм использовали базу данных ICDD PDF2.

Элементный состав образцов был исследован методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА).

Обсуждаемые методы основаны на облучении поверхности твердого образца высокоэнергетичным тонко сфокусированным пучком электронов [99–103]. В результате взаимодействия первичного электронного пучка с исследуемым материалом в объеме последнего генерируется излучение различной природы: характеристическое рентгеновское излучение (x-ray), вторичные электроны (SE), отраженные электроны (BSE) и др. [100–103]. Детектирование и последующая обработка перечисленных видов излучения позволяет получать важнейшую информацию о составе и строении образца.

Вторичные электроны (SE) генерируются при взаимодействии первичных электронов пучка со слабосвязанными электронами с внешних электронных слоев атомов исследуемого материала. Детектирование сигнала SE используется главным образом для исследования характера поверхности (топографии) материала.

Отраженные электроны (BSE) образуются в результате взаимодействия первичных электронов с ядрами атомов материала. Детектирование сигнала BSE дает возможность диагностировать составляющие пробы по среднему атомному номеру с чувствительностью 0,1 среднего атомного номера, что позволяет провести надежную качественную оценку фазового состава исследуемого образца. Пространственное разрешение в сигнале BSE составляет около 0,2–0,3 мкм.

Характеристическое рентгеновское излучение обусловлено взаимодействием электронов пучка с внутренними электронными оболочками атомов образца. Детектирование характеристического рентгеновского излучения позво-

ляет качественно и количественно исследовать химический состав определенной области образца.

Минимальные размеры области, из которой выходит характеристическое рентгеновское излучение, определяют *локальность* исследования. В зависимости от конкретных настроек оборудования и состава исследуемого материала локальность варьируется, но в подавляющем большинстве случаев она составляет порядка 2–5 мкм [100–103].

Детектирование характеристического рентгеновского спектра возможно с применением спектрометров двух типов: с дисперсией по длине волны (WDS) либо с дисперсией по энергии (EDS).

От выбранного типа детектора, а также от настроек оборудования зависит важнейшая характеристика возможностей анализа – *чувствительность*. В большинстве случаев, при работе с детектором EDS чувствительность составляет около 0,1 мас. %, при работе с детектором WDS чувствительность на порядок лучше.

Помимо чувствительности, возможности метода определяются такой важной метрологической характеристикой как точность. В большинстве случаев, точность анализа составляет порядка ± 2 отн. % Другие метрологические характеристики метода подробно рассмотрены в [100–103].

Настоящие исследования выполнены на растровом электронном микроскопе Tescan 5130MM, оснащенный энергодисперсионным детектором (производство Oxford Instruments) с системой микроанализа «INCA Energy» и YAG – кристаллом в качестве детектора отраженных электронов.

Для изготовления полированных аншлифов исследуемые образцы материала смешивались с пластмассой холодного твердения (Протокрил–М) и пропитывались растворителем. Углеродная пленка для создания электропроводности наносилась на поверхность образца на установке «Emitech К 400».

2.4. Оптико–тензиметрический метод

В данной работе был использован вариант оптико–тензиметрического метода, предложенный авторами [75] и заключающийся в *in situ* сканировании электронных спектров поглощения пара при различных температурах с целью получения количественной информации о паровой фазе. Для реализации этой идеи была использована установка, которая включала в себя монохроматор МДР-41, состыкованный с вертикальной цилиндрической печью резистивного нагрева (рис. 2.2). Печь снабжалась вставным коррозионно-устойчивым стальным блоком, в котором было прорезано гнездо для введения кюветы и “окна” для прохождения света. (Стенки печи также имели “окна” размером 10×5 мм и прикрывались пластинками из оптического кварцевого стекла КУ-1). Металлический блок предназначался для механической фиксации кюветы и для минимизации температурного градиента. Во время эксперимента в стальной блок, находящийся в печи, помещалась запаянная вакуумированная прозрачная кювета с исследуемым веществом. При нагревании в такой системе устанавливалось равновесие с участием пара. Кювета (производства фирмы Helma, Германия) представляла собой параллелепипед со стенками из кварцевого стекла типа КУ-1 и имела внутренние размеры 10 × 10 × 30 мм. Измерение температуры и управление температурным режимом печи производилось при помощи терморегулятора ТРМ-100, соединенного с ХА - термopарами и с блоком управления симисторами БУСТ. Сканирование абсорбционных спектров осуществлялось при температурах от 573 до 843 К в диапазоне длин волн 200-400 нм с шагом от 0,01 нм и предельным разрешаемым спектральным интервалом 0,02 нм.

Авторы использованного нами метода в работе [104] исследовали паровую фазу в системе Ga–I. Полученные ими данные по температурным зависимостям констант равновесия коррелировали с результатами их более ранних работ, где был использован нуль-манометрический метод. Относительные погрешности в определении коэффициентов А, в уравнениях вида $\ln K_p = -A/T + B$ (а значит, и погрешности в определении величин энтальпий парофазных реакций) не превышали 8—10 % от измеряемой величины.

Особенностью установки для спектрофотометрических исследований пара является тот факт, что температура в ходе эксперимента измерялась в двух различных точках, поэтому в зависимости от положения кюветы наблюдался температурный градиент 3-4 К. В связи с этим оценка температуры приводит к погрешности ± 4 К.

Каких-либо данных о наличии в паровой фазе над сплавами системы фосфор – олово молекулярных групп, содержащих олово, нет, таким образом, процесс сублимации является инконгруэнтным, а паровая фаза состоит практически из чистого фосфора. В экспериментальных условиях настоящей работы давление не должно было достигать более 1,5 атмосфер (что связано с прочностью и особой формой кюветы из оптического кварца), это соответствует температурному интервалу до 700 К (при исследовании пара над красным фосфором). Для исследования пара над фосфидами олова измерения ограничивали температурой 833 К.

Температурная зависимость константы равновесия для процесса $P_4 \leftrightarrow 2 P_2$ согласно [6] описывается уравнением $\lg K(T) = -8,069 + 1,627 \times 10^{-4} T + 11990/T$, откуда нетрудно оценить долю димеров P_2 . Расчет показывает, что она крайне мала, а парциальное давление P_{P_2} составляет при общем давлении 1 атм величину порядка $5 \cdot 10^{-5}$ атм. Таким образом, можно считать, что паровая фаза в наших условиях состоит практически из формы P_4 .

В диапазоне длин волн 200-400 нм светопоглощение фосфора характеризуется пиком поглощения, который расположен в УФ-области спектра ($\lambda_{\max} \approx 230$ нм) [105]. Для установления зависимости между абсорбционными характеристиками и концентрацией фосфора в области его характеристического поглощения, нами был выполнен предварительный градуировочный эксперимент. Были сняты спектры поглощения насыщенного пара над красным фосфором (рис. 2.3). При каждой температуре добивались установления равновесия, о чем судили по неизменности спектра. Время, необходимое для достиже-

ния такого состояния при каждой температуре составляло в среднем 25 – 30 часов.

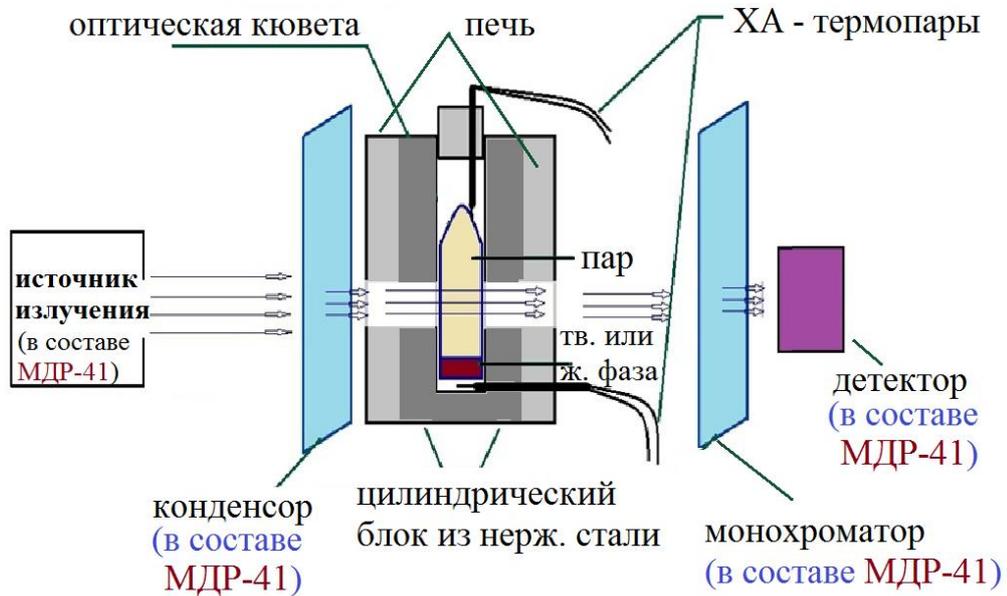


Рис. 2.2. Установка для высокотемпературных спектрофотометрических исследований пара

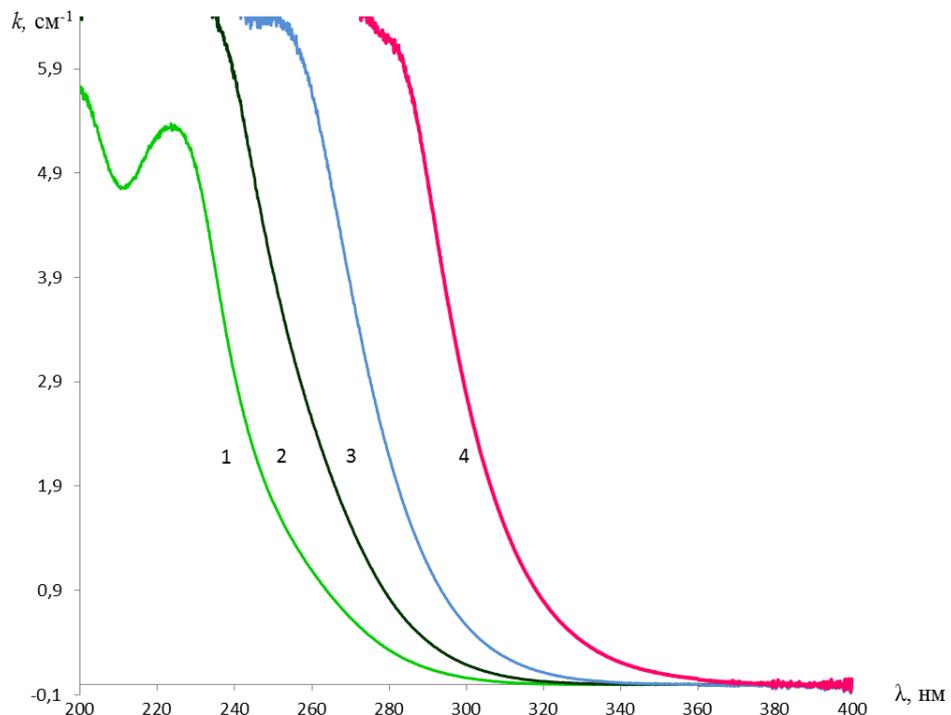


Рис. 2.3. Спектры поглощения паров фосфора при температурах, К: 1 – 627; 2 – 645; 3 – 663; 4 – 758

По закону Бера коэффициент оптического поглощения k_λ пропорционален концентрации вещества (C) в паре:

$$C \sim z k_\lambda \quad (2.1)$$

С другой стороны, концентрацию можно оценить из уравнения состояния идеального газа, зная температурную зависимость давления насыщенного пара красного фосфора [84]

$$\lg P \text{ (атм)} = 7,9400 - 5490/T \quad (2.2)$$

Тогда

$$C = P / RT = 10^{7,9400 - 5490/T} / RT \quad (2.3)$$

и можно оценить концентрацию фосфора в паровой фазе C для каждой температуры, и далее рассчитать величину давления пара.

Помимо коэффициента оптического поглощения в качестве светопоглощающей характеристики можно использовать и площадь под полосой поглощения. Поскольку закон Бугера - Ламберта - Бера применим для поглощения света с любой длиной волны (соответствующей данной полосе поглощения), зависимость между площадью пика S (взятой в координатах $k-\lambda$, где k – коэффициент поглощения) и концентрацией поглощающего вещества C должна иметь линейный характер.

Для оценки давления насыщенного пара фосфора на основе полученных зависимостей использовали как величину площади под кривой $k = f(\lambda)$ в области 290–310 нм, так и непосредственное значение коэффициента пропускания при 290 и 224 нм. На рис. 2.4 представлены результаты расчета давления насыщенного пара фосфора над сплавом $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$, которые демонстрируют неплохое соответствие данных.

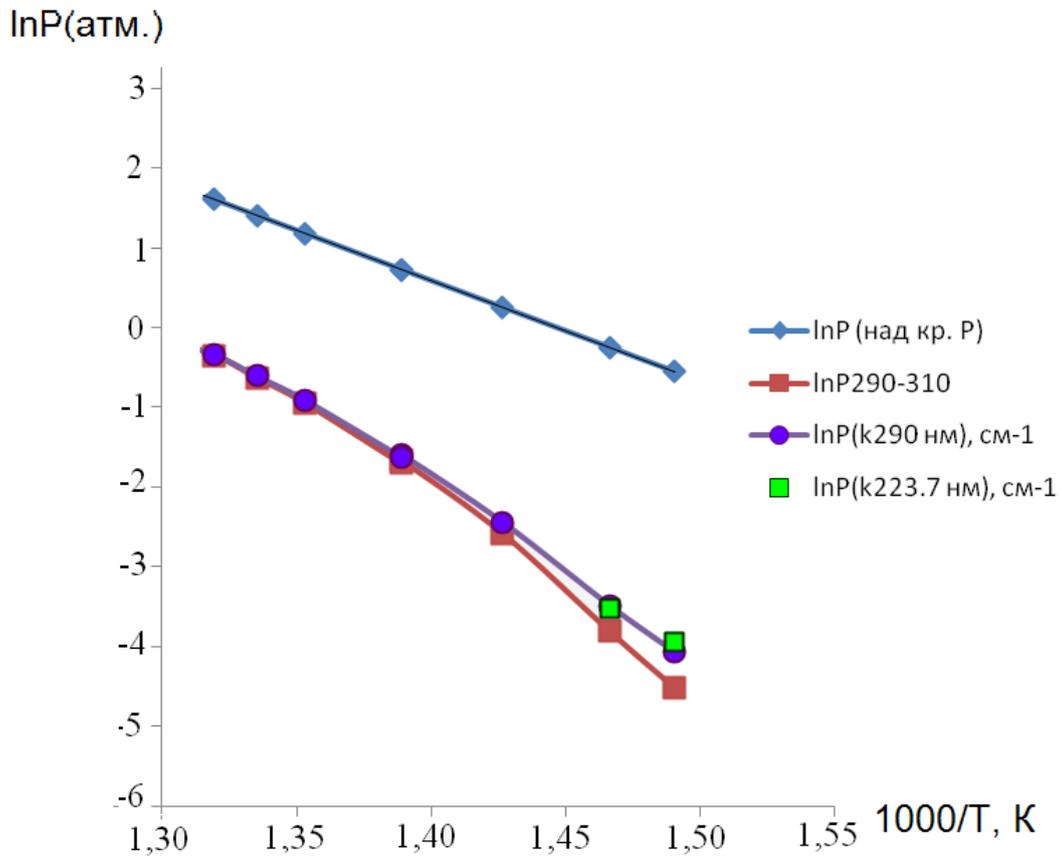


Рис. 2.4. Температурная зависимость давления насыщенного пара фосфора для сплава $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$

В дальнейшем для построения зависимости между площадью пика S и концентрацией поглощающего вещества мы использовали площадь в интервале длин волн 290-310 нм, получив зависимость $C = 3,0003 \times 10^{-4} S_{290-310}$. Эта зависимость использовалась для определения содержания фосфора в паре над сплавами системы Sn-P.

Глава 3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ Sn–P

3.1. T-x диаграмма системы Sn–P

Как следует из обзора литературных источников, фазовая диаграмма системы Sn–P в области составов более 43 мол. % фосфора практически была исследована лишь в одной работе [1] с использованием визуально-политермического метода, а в справочных изданиях линии нанесены пунктиром и требуют проверки.

В настоящей работе были приготовлены образцы в концентрационном интервале до 70 мол. % фосфора, которые затем исследовали методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, а также оптико-тензиметрическим методом [106-108]. Выбранный интервал составов позволяет, в частности, установить координаты эвтектики между двумя соединениями Sn_4P_3 и Sn_3P_4 (на имеющихся в литературе вариантах диаграммы эвтектическая горизонталь обозначена пунктирной линией, а экспериментальные точки на ней отсутствуют).

Согласно экспериментальным данным работы [1], можно ожидать, что сплавы, содержащие 43–57 мол. % фосфора, представляют собой эвтектическую смесь Sn_4P_3 и Sn_3P_4 . По данным рентгенофазового анализа образцов, полученных в ходе настоящей работы, была зафиксирована гетерофазная смесь $\text{Sn}_4\text{P}_3+\text{Sn}_3\text{P}_4+\text{SnP}_3$, при этом рефлекс фазы Sn_3P_4 на некоторых дифрактограммах вообще отсутствовали. Следует отметить, что появлялись рефлекс малой интенсивности и четвертой фазы – монофосфида олова, что свидетельствовало о неравновесном состоянии образцов (рис.3.1). Сплавы в интервале концентраций 57–69 мол. % P являлись смесью двух фаз - $\text{Sn}_4\text{P}_3+\text{SnP}_3$, что также противоречит фазовой диаграмме [1].

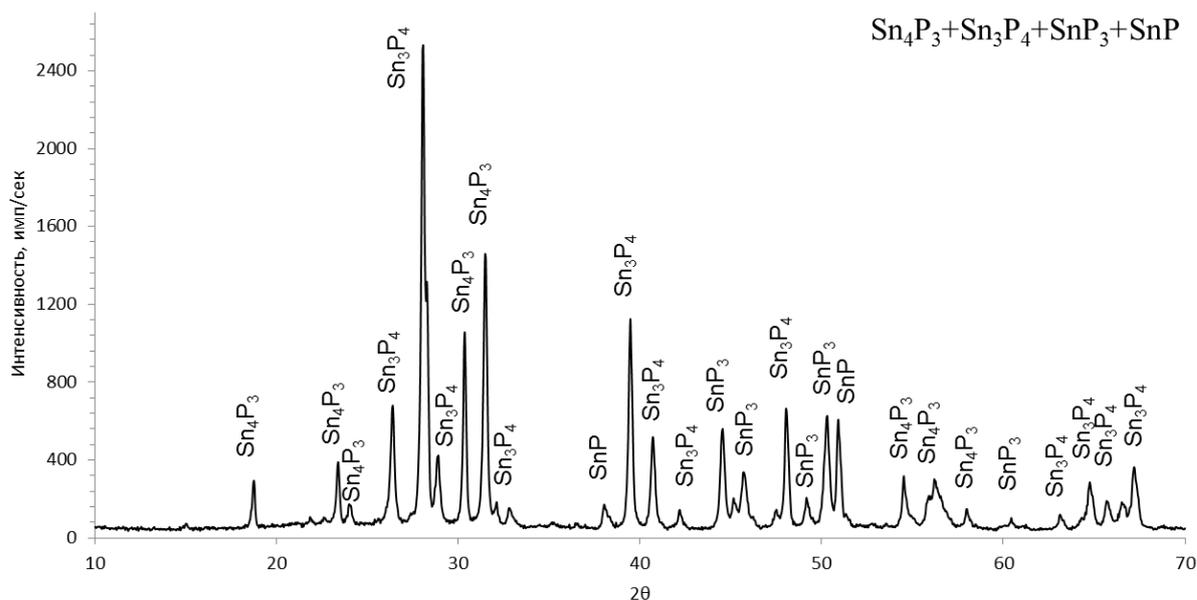
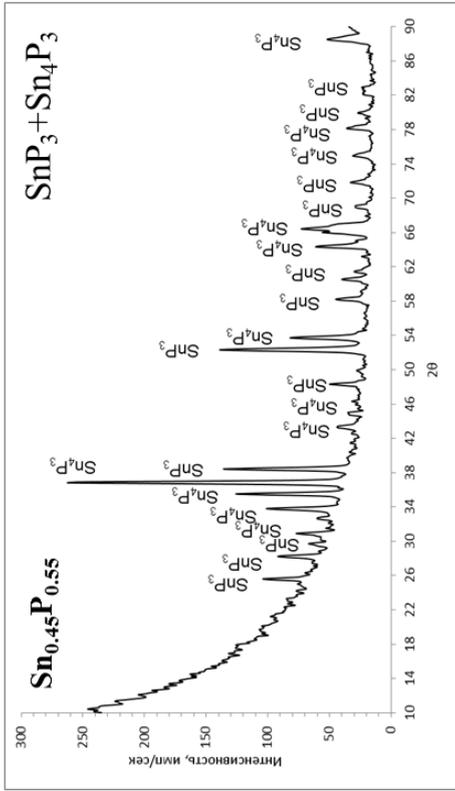


Рис. 3.1. Дифрактограмма сплава с валовым составом $\text{Sn}_{0.45}\text{P}_{0.55}$ до отжига

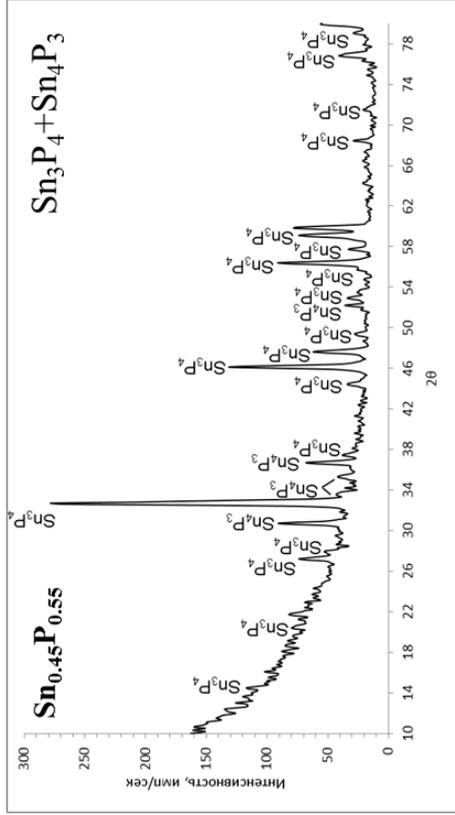
Для приведения в равновесное состояние образцы отжигали в течение 100-150 часов при температуре близкой к солидусу - 753 К. Поле отжига по данным рентгенофазового анализа для всех сплавов исследуемого концентрационного интервала была зафиксирована смесь двух фаз с участием высшего фосфида олова: $\text{SnP}_3 + \text{Sn}_4\text{P}_3$ (рис. 3.2, *a, б*).

Присутствие высшего фосфида в сплавах подтвердили и методы ЛРСМА и РЭМ. На рис. 3.3. представлены результаты РЭМ образца валового состава $\text{Sn}_{0.53}\text{P}_{0.47}$, полученного медленным охлаждением расплава. Наблюдается однородное поле фазы Sn_4P_3 с локальными включениями высшего фосфида SnP_3 , областей, соответствующих фазе Sn_3P_4 , обнаружено не было.

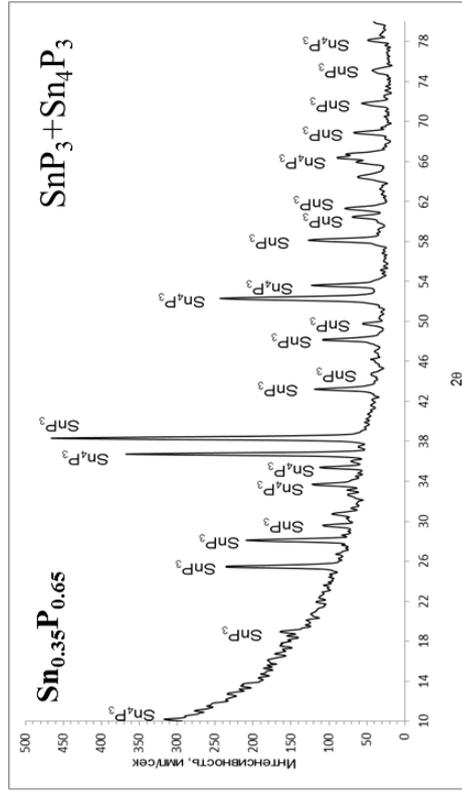
отжиг при 753 К



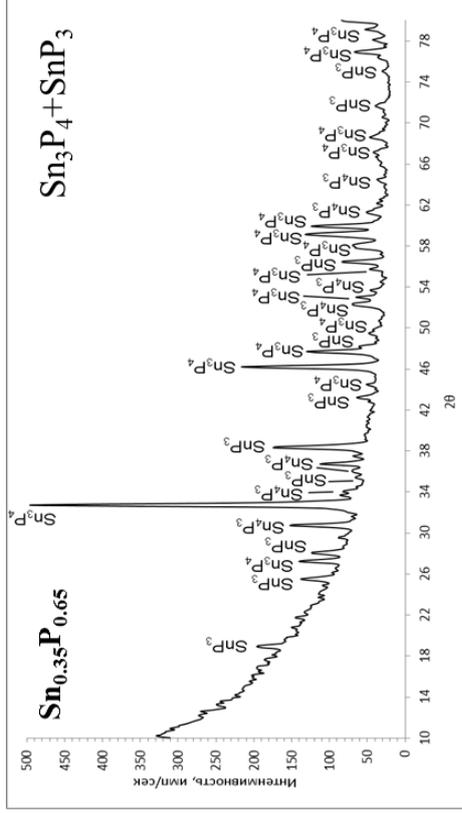
отжиг при 623 К



а



в



б

г

Рис. 3.2. Дифрактограммы сплавов с валовым составом $\text{Sn}_{0.45}\text{P}_{0.55}$ (а, в) и $\text{Sn}_{0.35}\text{P}_{0.65}$ (б, г): а, б – отжиг при температуре 753 К; в, г – отжиг при температуре 623 К.

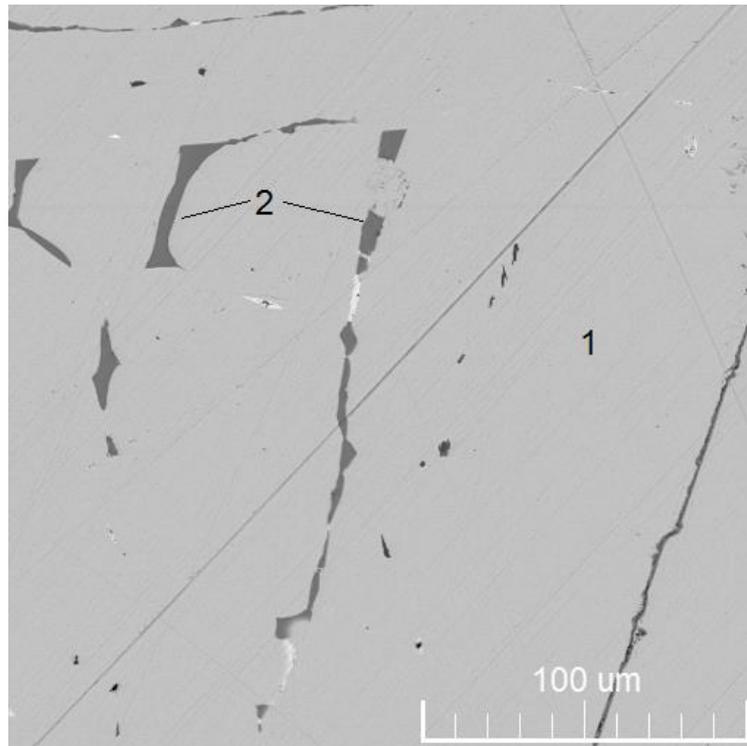
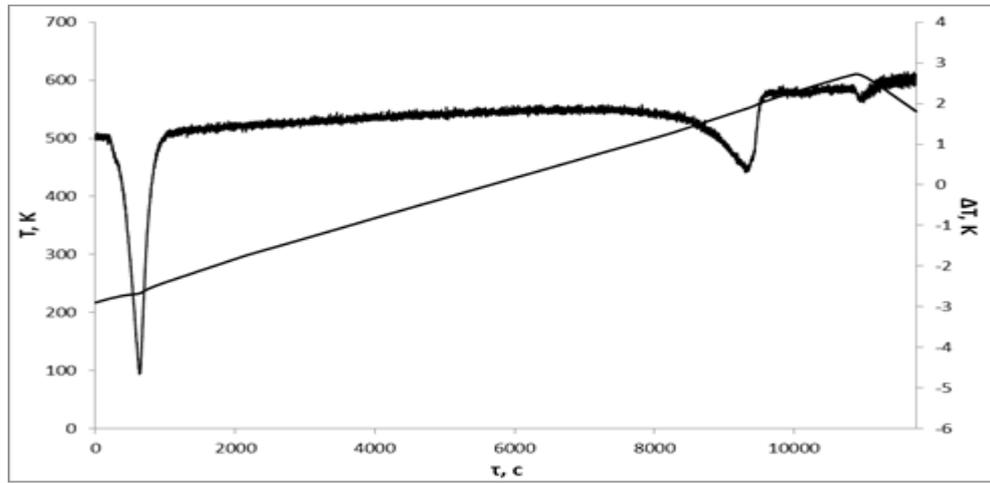


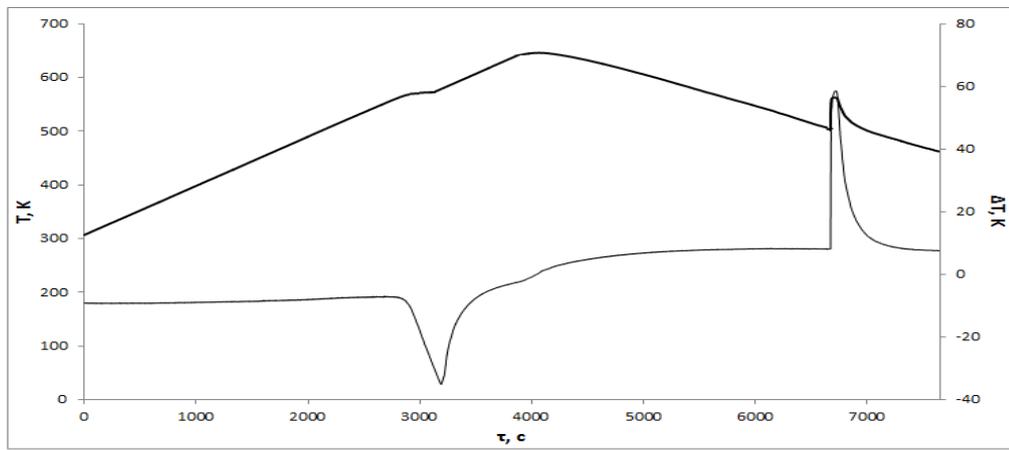
Рис. 3.3. Результаты РЭМ сплава $\text{Sn}_{0,53}\text{P}_{0,47}$, охлажденного со скоростью 5 К/мин. Цифрами обозначены фазы: 1 – Sn_4P_3 , 2 – SnP_3

Сплавы системы Sn - P исследовали методом дифференциального термического анализа [106]. Термограммы всех сплавов, за исключением сплава, состав которого отвечает соединению Sn_4P_3 , характеризовались наличием двух эндотермических эффектов (на рис.3.4, *a-d* в качестве примера представлены термограммы некоторых образцов). Для сплавов с содержанием фосфора 25-43 мол. % первый эффект отвечал температуре 505 К, подтверждая тот факт, что эвтектика $\text{Sn}_4\text{P}_3+\text{Sn}$ вырождена, а эвтектическая точка практически совпадает с температурой плавления чистого олова.

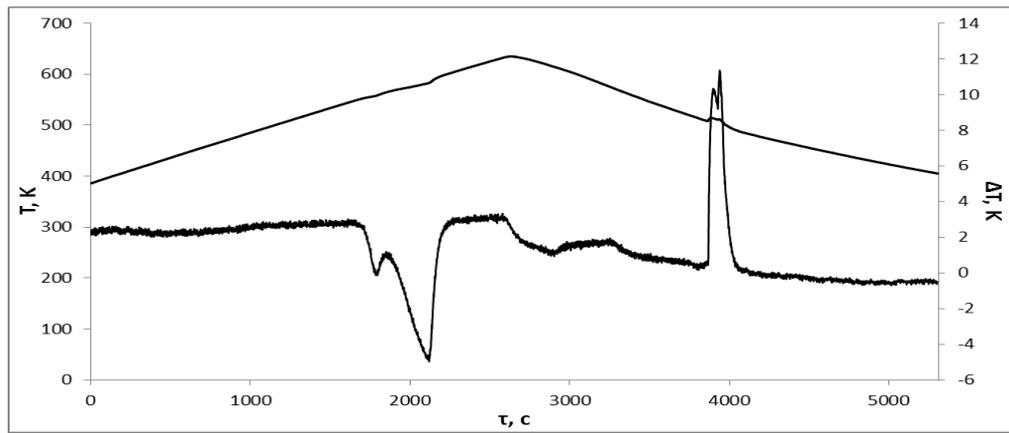
Для всех сплавов с содержанием фосфора от 43 до 69 мол. % была зафиксирована одинаковая температура первого эндоэффекта 824 К, хотя согласно литературным данным в области 43-75 мол. % фосфора должны реализоваться два эвтектических превращения $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$ и $L \leftrightarrow \text{Sn}_3\text{P}_4 + \text{SnP}_3$. Данный факт позволяет сделать вывод, что во всем изученном концентрационном интервале реализуется одно трехфазное равновесие с участием помимо расплава фосфидов состава Sn_4P_3 и SnP_3 .



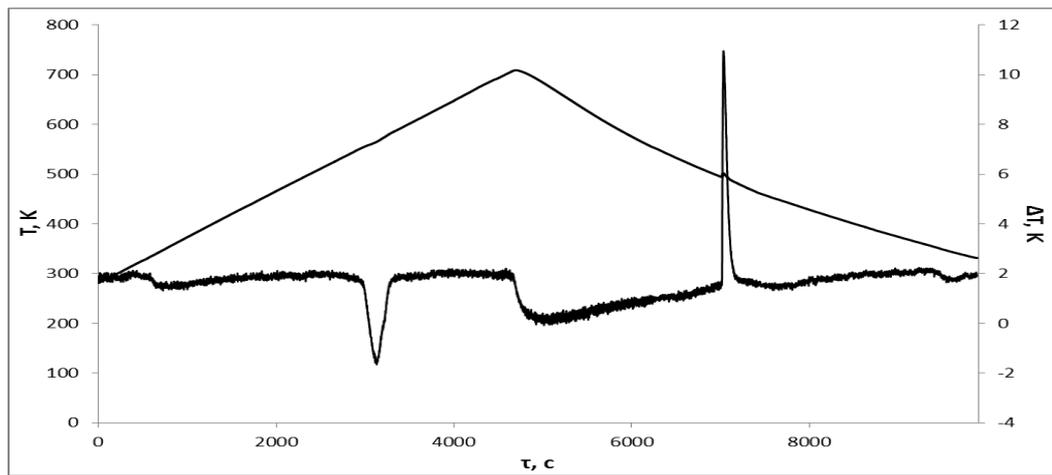
a



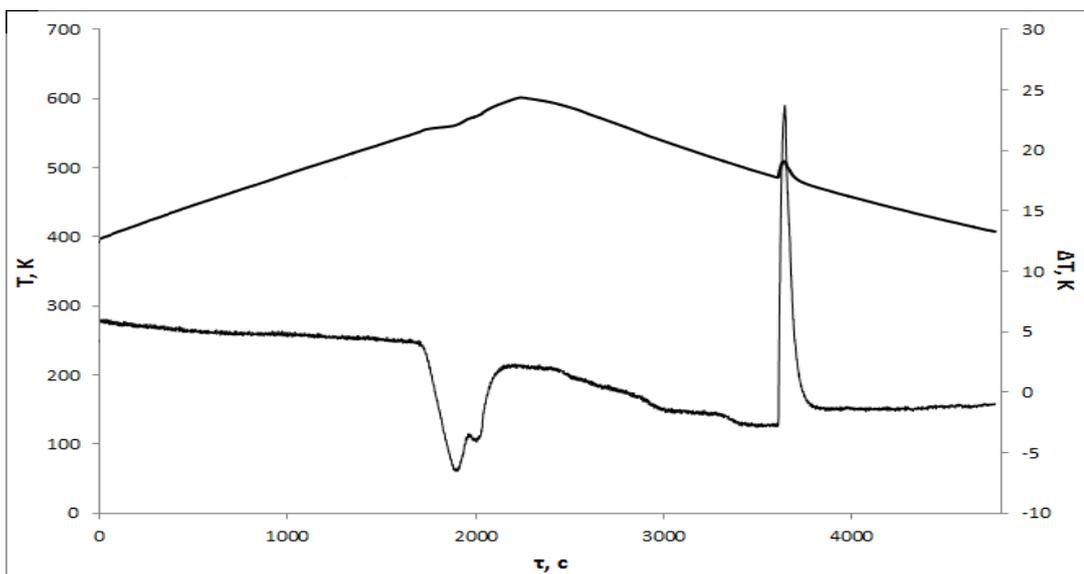
б



B



Г

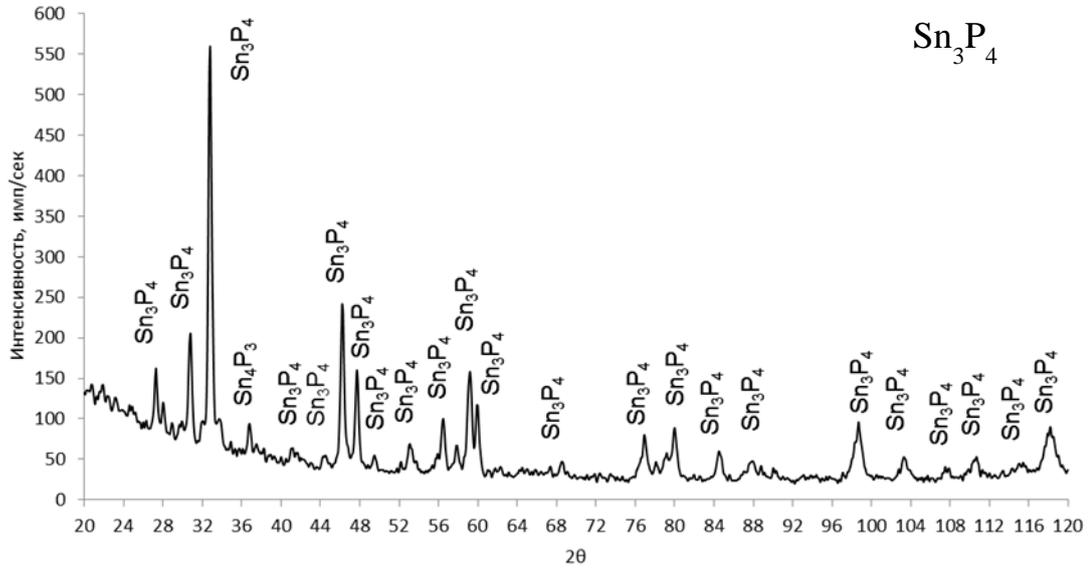


Д

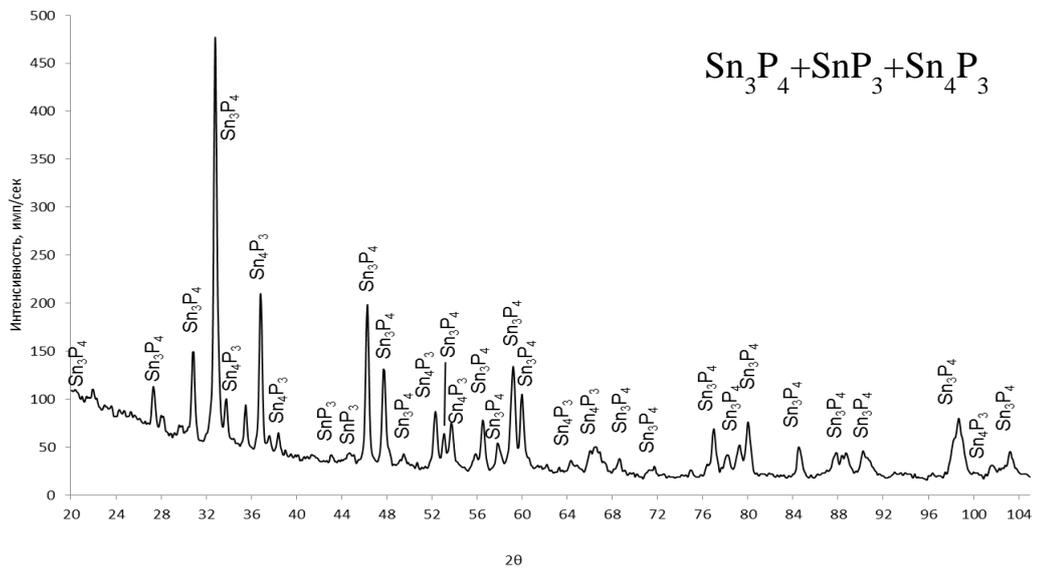
Рис. 3.4. Термограммы сплавов системы Sn-P: а – 25; б – 43; в – 47; г– 57; д – 69 мол. % P

Как было отмечено в главе 1, получить прямым синтезом из компонентов фосфид олова Sn_3P_4 не удастся [15]. Была предпринята попытка получить фазу Sn_3P_4 двухтемпературным методом с контролируемым давлением пара фосфора. В один конец кварцевой ампулы помещали кварцевую лодочку с заранее приготовленным сплавом состава $\text{Sn}_{0,45}\text{P}_{0,55}$, а в другой конец ампулы - красный фосфор, служащий источником пара. Вакуумированную и запаивную реакцию ампулу располагали в печи таким образом, чтобы лодочка с шихтой находилась в высокотемпературной части печи. Синтез соединения Sn_3P_4 при давлении насыщенного пара фосфора 3,5 атм и времени выдержки 170 ча-

сов с последующим медленным охлаждением позволил получить образец, дифрактограмма которого полностью соответствовала фосфиду олова состава Sn_3P_4 , а примесь второй фазы была минимальна (рис. 3.5, а) [108].



а



б

б

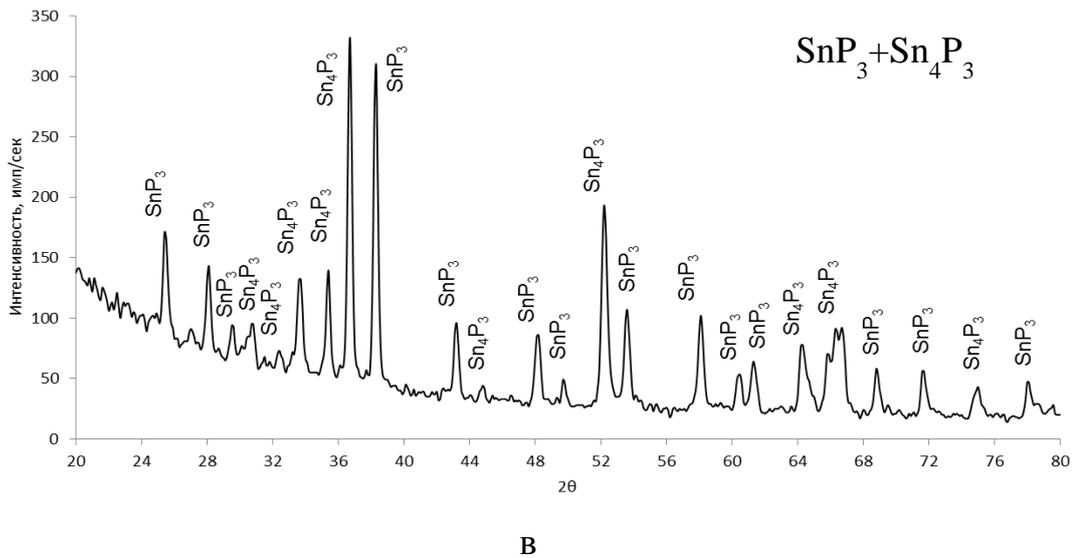


Рис. 3.5. Дифрактограммы сплава с валовым составом $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$: а – получение двухтемпературным синтезом в течение 170 часов и давлении фосфора 3,5 атм; б – после термографирования; в – после отжига при температуре 753 К

Термограмма Sn_3P_4 , полученного двухтемпературным синтезом, также характеризовалась наличием эффекта при 824 К (рис. 3.4, д). Рентгенофазовый анализ сплава сразу после термографирования показал значительное уменьшение интенсивности рефлексов фазы Sn_3P_4 и увеличение количества рефлексов фазы Sn_4P_3 , при этом на полученной дифрактограмме также фиксировались линии малой интенсивности, характеризующие высший фосфид SnP_3 (рис.3.5, б). Более длительный отжиг образца при температуре 753 К показал, что фосфид Sn_3P_4 разлагается при этой температуре на Sn_4P_3 и SnP_3 (рис. 3.5, в).

Таким образом, полученные данные не подтвердили наличие эвтектического равновесия $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$ в системе Sn–P.

Стоит отметить, что на кривых охлаждения некоторых сплавов фиксировались низкотемпературные эффекты, которые можно связать с протеканием твердофазного процесса (рис.3.6). Однако, тепловой эффект этого процесса, видимо, мал, что не позволяет надежно его фиксировать [106].

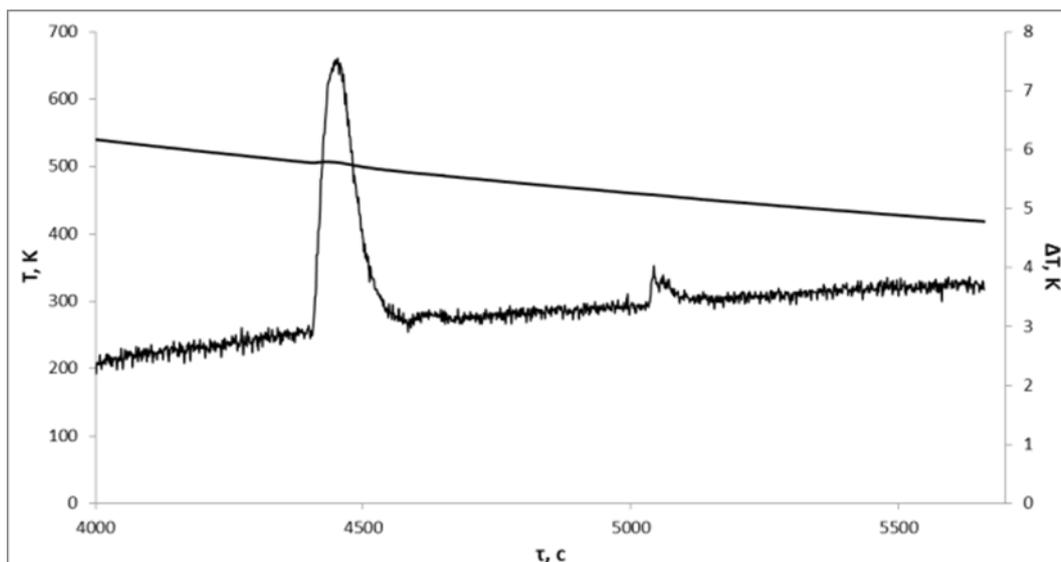


Рис. 3.6. Термограмма сплава с валовым составом $\text{Sn}_{0.48}\text{P}_{0.52}$ (кривая охлаждения)

Образцы, представляющие собой гетерофазную смесь Sn_4P_3 и SnP_3 были отожжены при более низкой температуре 623 К. Дифрактограммы сплавов продемонстрировали увеличение числа рефлексов фазы Sn_3P_4 , причем линия 100%-ой интенсивности также принадлежала этой фазе. На рисунке 3.2, в, г приведены дифрактограммы отожженных образцов с содержанием фосфора 55 и 65 мол. %, которые представляют собой гетерофазные смеси $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$ и $\text{Sn}_3\text{P}_4 + \text{SnP}_3$, соответственно. Это позволяет предположить, что фаза Sn_3P_4 образуется по перитектоидной реакции $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3 \leftrightarrow \text{Sn}_3\text{P}_4$ [106].

Согласно данным [1] в системе Sn–P предполагается наличие двух областей расслоения в жидкой фазе. Расслоение в области составов, богатых фосфором, не исследовалось экспериментально из-за высоких давлений, а относительно второй области не только имеются расхождения по температуре и концентрационному интервалу синтектической горизонтали, но и вообще ставится под сомнение сам факт образования Sn_4P_3 по синтектической схеме (глава 1).

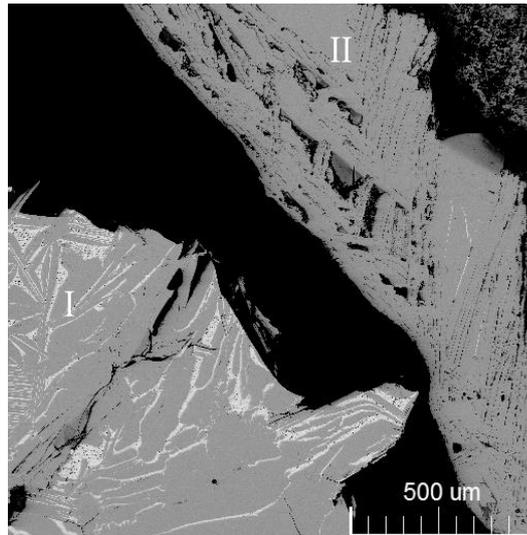
Результаты термографического исследования показали (рис.3.4, а-д), что для всех сплавов с содержанием фосфора 32-52 мол. %, высокотемпературный эндотермический эффект реализуется при практически одной и той же температуре – 840 К, он наблюдается также и на термограмме фосфида олова состава Sn_4P_3 (рис. 3.4, б). При большем содержании фосфора температуры ликвидуса

изменяются. Данный факт подтверждает, что синтектическая горизонталь, отвечающая процессу $Sn_4P_3 \leftrightarrow L_1 + L_2$, простирается вплоть до 50-52 мол. % фосфора. Полученный результат несколько отличается от данных работы [1], согласно которым температура синтектической горизонтали составляет 823К. Однако в [1] за точки ликвидуса принимались температуры наибольшего переохлаждения, что неверно, и поэтому истинные температуры ликвидуса должны лежать на 10-20 К выше указанных на диаграмме, что неплохо согласуется с полученными нами результатами.

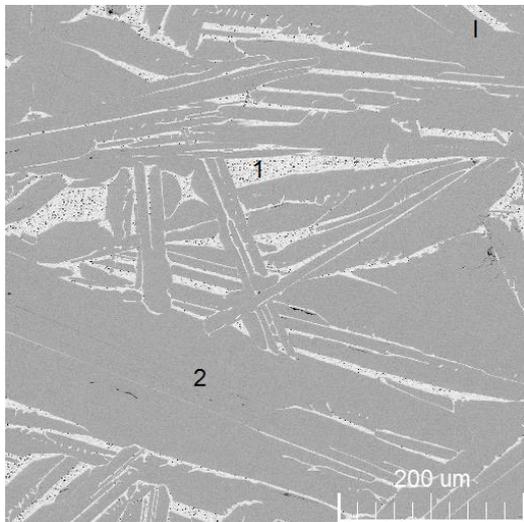
При изучении расслоения в сульфидно-металлических системах [109] был использован метод ЛРСМА, что позволило авторам определить фазовый состав образцов, полученных при резком охлаждении расплава. Этот подход был использован и в настоящей работе. При медленном охлаждении расплавов, составы которых отвечают концентрационному интервалу 32-43 мол. % P, при 840 К осуществляется синтектический процесс $L_1 + L_2 \leftrightarrow Sn_4P_3$, и после кристаллизации образцы представляют гетерофазную смесь фосфида олова состава Sn_4P_3 и практически чистого олова. При очень быстром охлаждении расплава можно зафиксировать высокотемпературное состояние, и если наблюдается расслоение жидкости, то при кристаллизации должны образоваться следующие фазы: Sn_4P_3 и олово (из жидкости состава L_1), а также Sn_4P_3 и SnP_3 (из расплава L_2). Таким образом, в этом случае мы должны фиксировать три твердые фазы. Те же три твердые фазы должны наблюдаться и при закалке образцов, содержащих от 43 до 52 мол. % P, в то время как при медленном охлаждении должна образоваться эвтектическая смесь Sn_4P_3 и SnP_3 , что и следовало из рентгенографических исследований. При охлаждении образцов с большим содержанием фосфора независимо от скорости охлаждения должны фиксироваться лишь фосфиды фосфора Sn_4P_3 и SnP_3 .

Учитывая высокое давление пара, развиваемое фосфором, и смещение состава образцов в процессе закалки, возможно лишь качественно оценить протяженность синтектической горизонтали. Образцы из исследуемого концентрационного интервала, закаленные от температуры 933 К состоят из неодно-

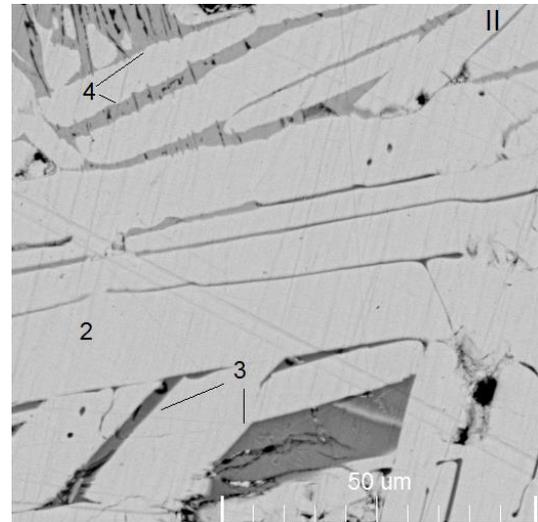
родных по составу и строению частиц (рис.3.7): в частицах первого типа в матрице Sn_4P_3 имеются значительные включения металлической фазы, что можно связать с кристаллизацией расплава, богатого оловом; частицы второго типа (продукт кристаллизации расплава, богатого фосфором), представлены фазами Sn_4P_3 и SnP_3 . В некоторых образцах было зафиксировано присутствие фазы Sn_3P_4 , что возможно из-за резкого охлаждения расплава.



а



б



в

Рис. 3.7. Результаты РЭМ сплава $\text{Sn}_{0.48}\text{P}_{0.52}$, закаленного от температуры 933 К: а – общий вид; б – строение частиц первого типа; в – строение частиц второго типа (цифрами обозначены фазы: 1 – Sn, 2 – Sn_4P_3 , 3 – SnP_3 , 4 – Sn_3P_4)

На основании полученных результатов на рис. 3.8 представлен фрагмент Т-х диаграммы системы Sn–P в исследованном концентрационном интервале [106].

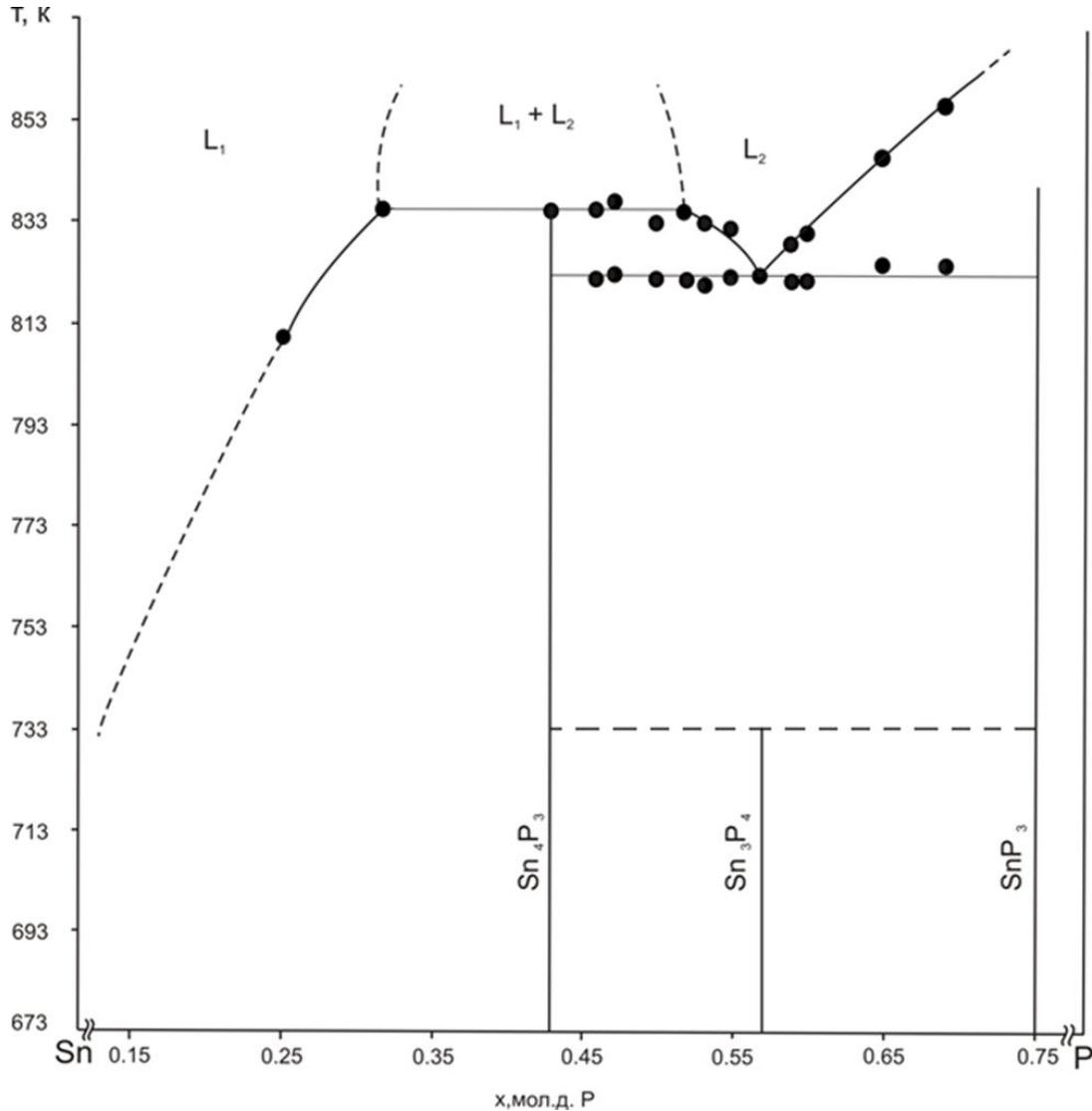


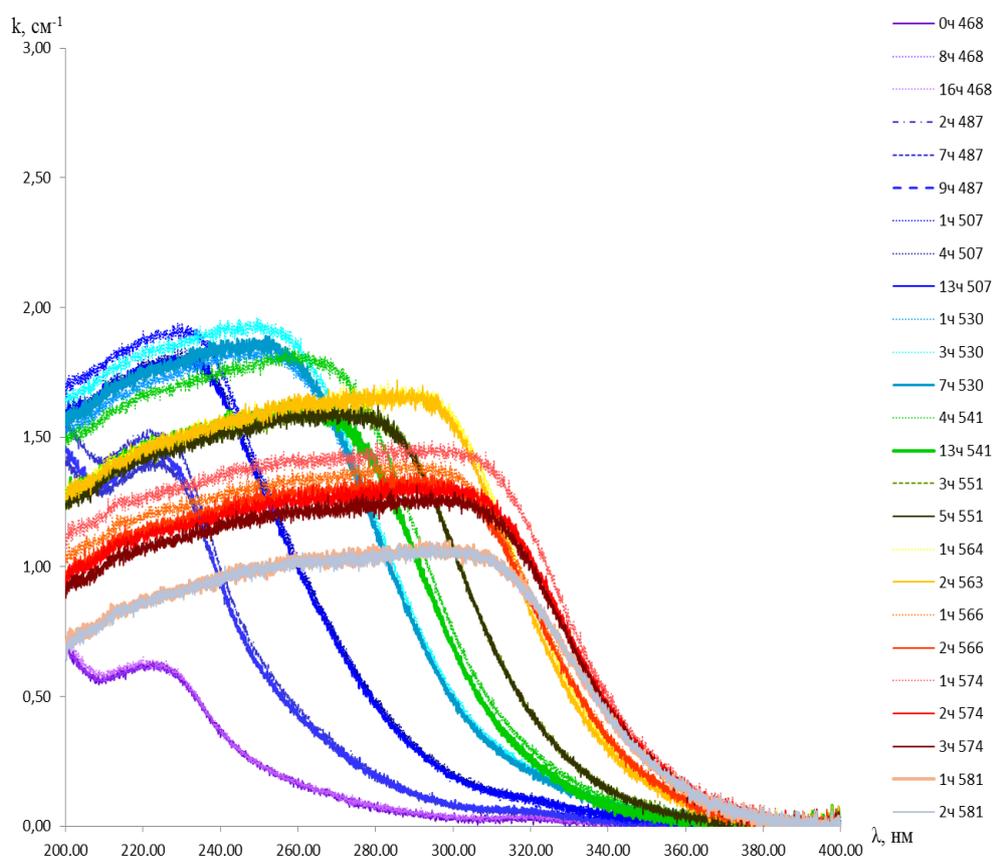
Рис. 3.8. Т-х диаграмма системы Sn–P в концентрационном интервале 0,25 – 0,7 мол. д. P

3.2. P-T-х диаграмма системы Sn–P

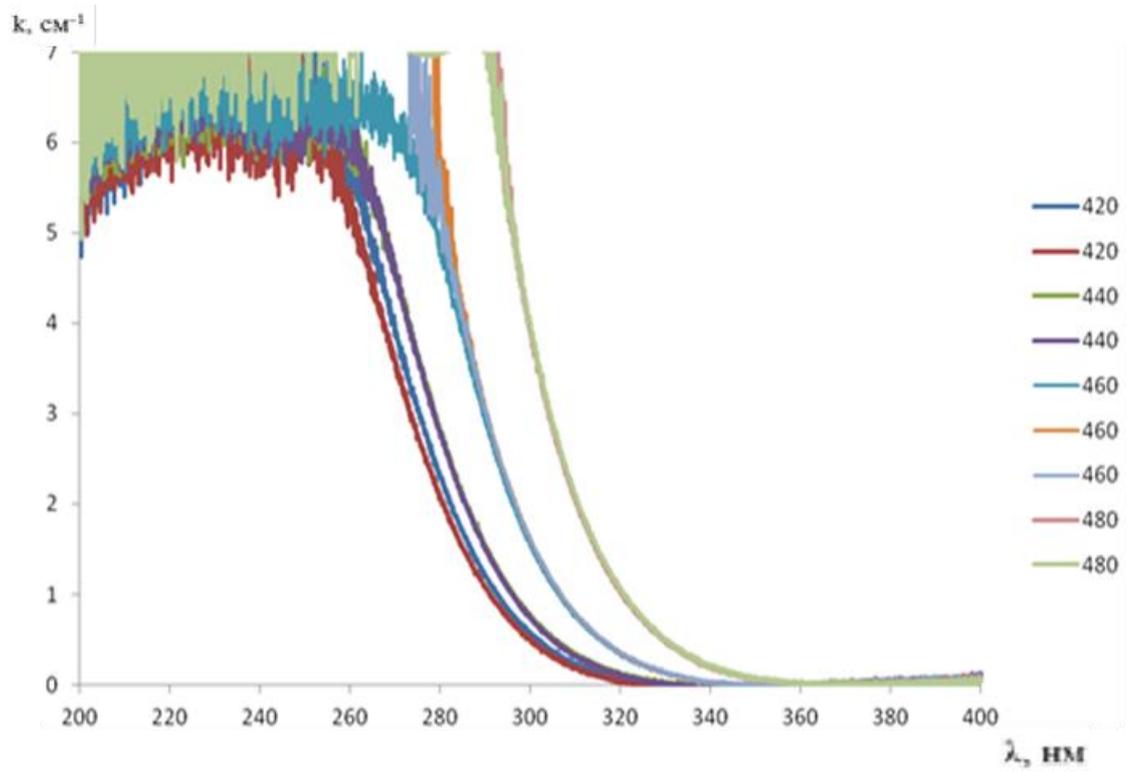
При исследовании фазовых равновесий в системе с летучим компонентом большое значение имеет знание величины равновесного давления пара и построение P-T-х фазовой диаграммы [110].

Для изучения температурной зависимости давления насыщенного пара фосфора в системе Sn–P был использован оптико-тензиметрический метод

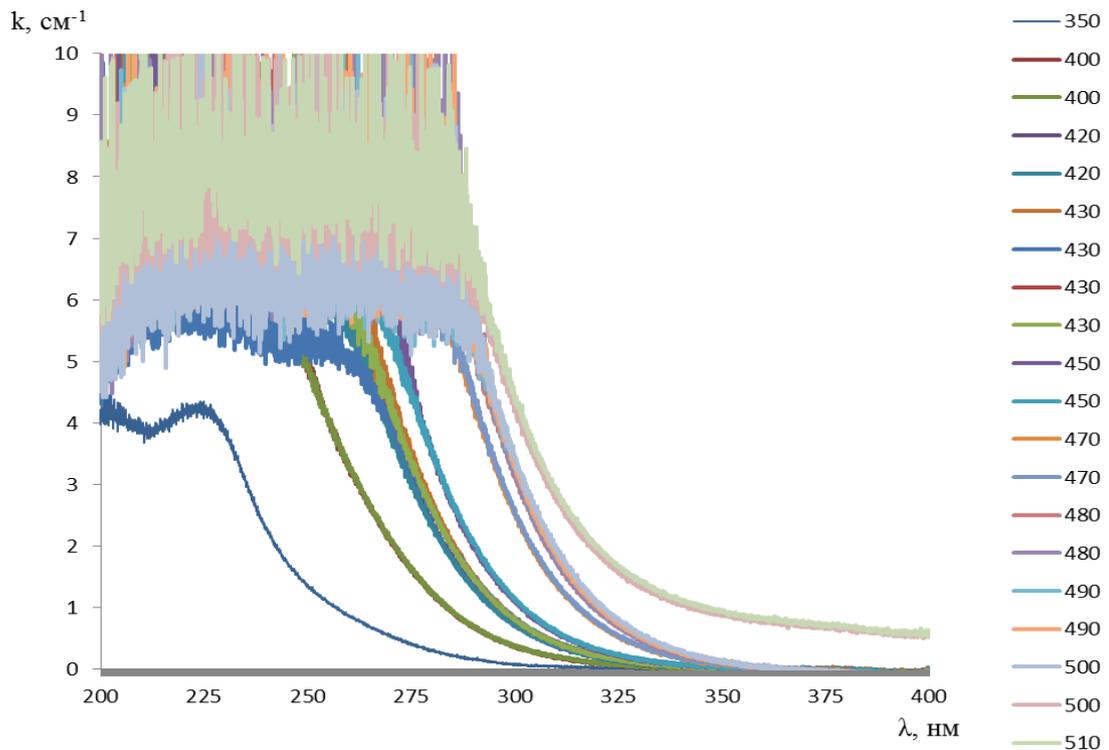
[106]. Исследуемые образцы помещали в оптическую кювету, нагревали до определенной температуры и снимали спектр оптического поглощения, регистрируя полосу при 230 нм, соответствующую форме P_4 [105]. Критерием установления равновесия служила неизменность спектра при фиксированной температуре. При этом время, необходимое для установления равновесия в системе, варьировалось от 40 ч. при 623–673 К до 10–12 ч при более высоких температурах. На рис. 3.9, *а, б* представлены спектры паров фосфора над сплавами с содержанием фосфора 41, 53 и 54 мол. % при различных температурах и временах выдержки.



а



б



в

Рис. 3.9. Спектры поглощения паров фосфора над сплавами: а – $\text{Sn}_{0.59}\text{P}_{0.41}$; б – $\text{Sn}_{0.47}\text{P}_{0.53}$; в – $\text{Sn}_{0.46}\text{P}_{0.54}$ при различных температурах и времени выдержки

По результатам градуировочного эксперимента была определена зависимость между площадью пика S (взятой в координатах $k-\lambda$, где k – коэффициент поглощения) и концентрацией поглощающего вещества C ($C = 3,0003 \times 10^{-4} S_{290}$). В дальнейшем эту зависимость использовали для определения содержания летучего компонента в паре над сплавами системы Sn–P (подробное описание и результаты эксперимента приведено в главе 2 и приложении).

Изучение температурной зависимости давления насыщенного пара для сплавов с меньшим содержанием фосфора, чем у фосфида Sn_4P_3 , позволило оценить давление на «левой» границе области гомогенности фосфида Sn_4P_3 . Линия I соответствует моновариантному равновесию $\text{Sn}_4\text{P}_3 (s) - L_1 - V$ (рис. 3.10), поскольку эвтектическая точка ($L_1 - \text{Sn} (s) - \text{Sn}_4\text{P}_3 (s) - V$) лежит в области очень низких температур. Полученная зависимость в исследованном интервале температур удовлетворительно описывается уравнением

$$\lg P_{\text{P}_4} = 12.72 - 10791 / T \quad (3.1)$$

Это зависимость неплохо согласуется с результатами, полученными в [10] при помощи весового статического метода. Вместе с тем, эти данные расходятся с результатами исследования давления насыщенного пара фосфора над сплавами, составы которых принадлежат такому же концентрационному интервалу, по методу точек росы [6], в котором получена гораздо более резкая температурная зависимость давления насыщенного пара. В то же время, для одного образца состава $\text{Sn}_{0.87}\text{P}_{0.13}$ в [6] измерения были проведены прямым манометрическим методом, и эти данные хорошо коррелируют с данными настоящего исследования (рис. 3.10).

Существование в системе олово – фосфор синтетического неинвариантного равновесия $\text{Sn}_4\text{P}_3(s) - L_1 - L_2 - V$ приводит к появлению на P-T проекции точки K , которая реализуется при температуре $T = 836 \pm 4$ К и давлении $P_{\text{P}_4} = 0,6$ атм. При дальнейшем повышении температуры четырехфазное равновесие сменяется на трехфазное $L_1 - L_2 - V$. При этом вследствие роста температуры состав жидкости L_2 смещается в сторону большего содержания олова, что приво-

дит к понижению давления. Линия Kd описывает моновариантное равновесие $Sn_4P_3(s) - L_1 - L_2$.

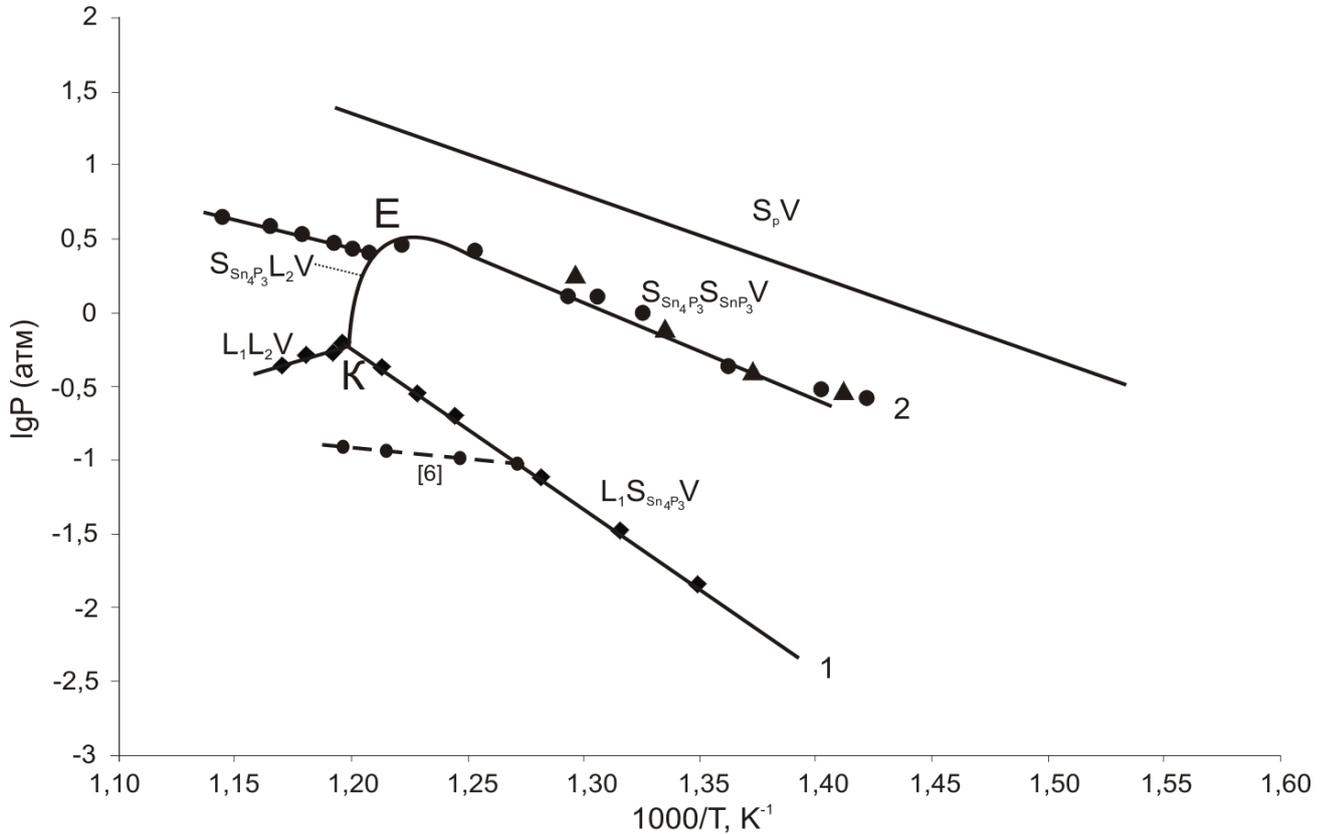


Рис. 3.10. Температурная зависимость давления насыщенного пара фосфора в системе Sn–P для сплавов состава: 1 – $Sn_{0.59}P_{0.41}$ (◆); 2 – $Sn_{0.47}P_{0.53}$ (▲); $Sn_{0.46}P_{0.54}$ (●)

Для оценки давления насыщенного пара фосфора на более богатой фосфором – «правой» границе области гомогенности фосфида Sn_4P_3 , исследовали сплавы с содержанием фосфора 53 и 54 мол. %, что позволило зафиксировать линию трехфазного равновесия $Sn_4P_3(s) - SnP_3(s) - V$ (рис. 3.10, кривая 2) [106]. Соответствующая область Т-х диаграммы (рис. 3.11) отвечает области сосуществования двух твердых фаз Sn_4P_3 и SnP_3 .

Как видно из данных рис.3.10, кривая имеет сложный характер. Прямолинейный участок, соответствующий равновесию (1), может быть описан уравнением

$$\lg P = 11.2740 - 8519.9/T \quad (3.2)$$

Выше температуры 820 К давление изменяется по криволинейной зависимости соответственно линии моновариантного равновесия $Sn_4P_3(s) - L_2 - V$. Резкое

изменение давления при температуре выше 828 К соответствует ликвидусу системы. Нонвариантная точка E , отвечающая эвтектическому процессу в системе олово–фосфор (равновесие $L_2 \leftrightarrow Sn_4P_3(s) + SnP_3(s)$), реализуется по данным тензиметрического исследования при 820 ± 4 К и 2,8 атм.

Линия 3 описывает температурную зависимость давления насыщенного пара над твердым фосфором.

На рис. 3.11 представлен фрагмент P-T-х диаграммы системы Sn–P, полученный комбинацией двух методов – дифференциально-термического анализа и тензиметрического исследования [106].

На основании тензиметрических данных можно оценить термодинамическую активность компонентов. Поскольку в рассматриваемом температурном интервале фосфор присутствует в паровой фазе преимущественно в виде четырехатомных комплексов P_4 , активность этого компонента может быть вычислена как

$$a_P = (P_P / P_P^0)^{1/4} \quad (3.3)$$

где P_P и P_P^0 – давление пара фосфора над сплавом системы и над чистым красным фосфором. При этом предполагается, что пар подчиняется законам идеальных газов, что позволяет в расчетах оперировать величиной давления вместо летучести. В качестве стандартного состояния при расчете было использовано давление насыщенного пара над чистым твердым фосфором [84].

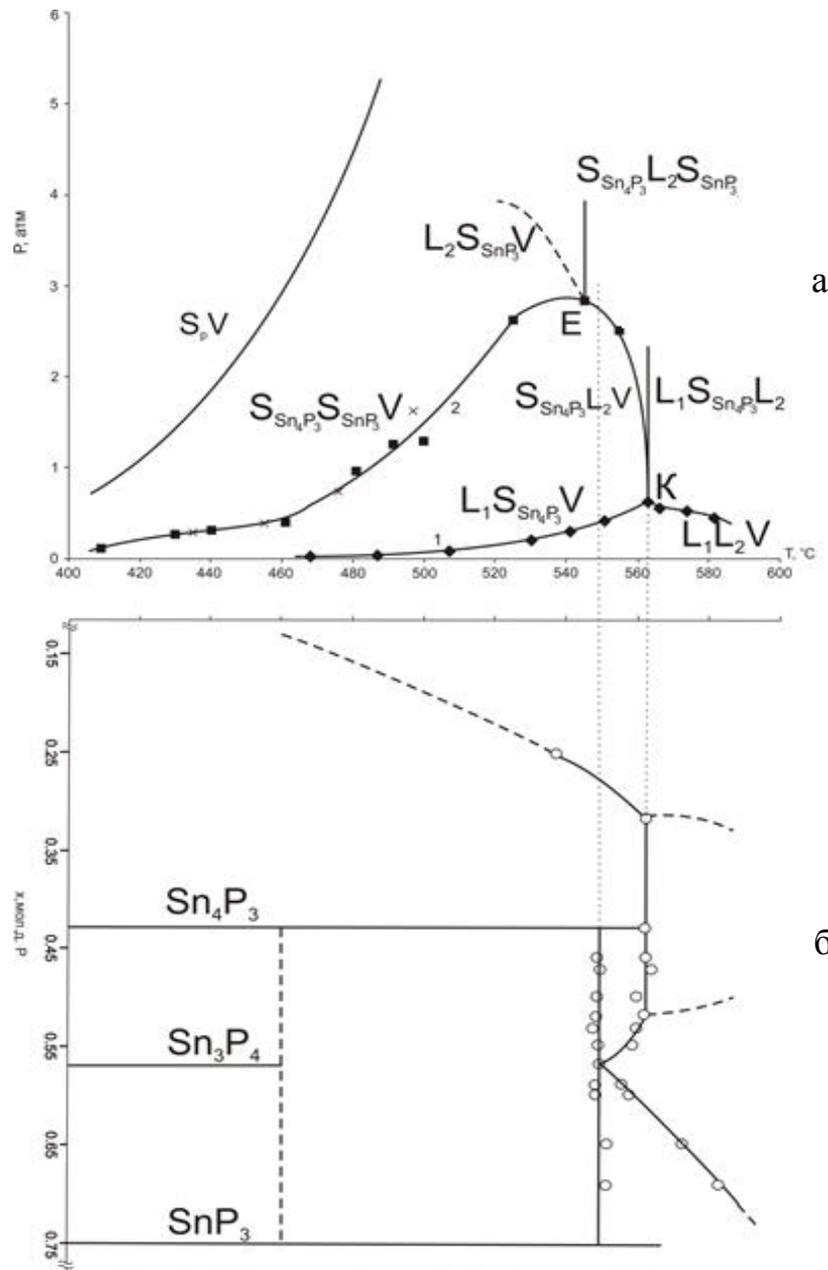


Рис. 3.11. Фрагмент P-T-x диаграммы системы Sn-P: а – P-T; б – T-x проекции

Правомерность использования парциальных термодинамических функций и соотношений, связывающих парциальные и интегральные величины, для систем, характеризующихся наличием промежуточных соединений и гетерофазных областей, доказана в работах [111, 112]. Обобщение понятия химического потенциала компонента на системы, содержащие двухфазные области, следует из равенства химических потенциалов каждого компонента в фазах, находящихся в равновесии между собой. Это равенство, как отмечено в работах [113, 114], означает, что в пределах одной и той же гетерогенной области

химический потенциал компонента остается постоянным независимо от состава и разрывов функции $\mu_i(x)$ на фазовых границах наблюдаться не должно.

Поскольку парциальная термодинамическая функция компонента двухфазной смеси есть изменение соответствующей интегральной функции в процессе равновесного превращения фаз с участием одного моль данного компонента, в [113] было математически доказано, что значения интегральной величины на границах фазовых областей могут быть выражены не только через парциальные функции в областях гомогенности, но и через аналогичные характеристики в двухфазной области. Наличие скачков парциальных функций на границах фазовых областей диаграммы не приводит к осложнению при использовании уравнения Гиббса-Дюгема для нахождения интегральных термодинамических функций, если экспериментально найдены значения парциальной функции одного из компонентов в зависимости от состава.

Коэффициент активности второго компонента – олова находили с помощью уравнения Гиббса - Дюгема в виде

$$\ln \gamma_{Sn} = - \int_{x_1}^{x_2} \frac{x_P}{1-x_P} \frac{\partial \ln \gamma_P}{\partial x_P} dx \quad (3.4)$$

Интегрирование по частям уравнения (3. 4) дает:

$$\ln \gamma_{Sn} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\ln \gamma_P}{(1-x_P)^2} dx - \frac{x_P}{1-x_P} \ln \gamma_P \quad (3.5)$$

Решение уравнения (3. 5) не представляет особой трудности при выявлении вида зависимости $\ln \gamma_P = f [(1-x_P)^2]$ в каждом конкретном случае. Зная коэффициент активности олова, можно рассчитать активность этого компонента.

Результаты расчета (рис. 3.12; табл. 3.1) указывают на небольшое положительное отклонение от идеальности в системе, причем эта тенденция усиливается с ростом температуры. Следует отметить, что для равновесия $L_1 - V$ в концентрационной области 0 – 25 мол. % Р активность летучего компонента была рассчитана в работе [6], основываясь на данных о температурной зависимости давления насыщенного пара над расплавами системы SnP. Эти данные

также приведены на рис. 3.12 для соответствующей концентрационной области и демонстрируют неплохое согласие с результатами наших оценок.

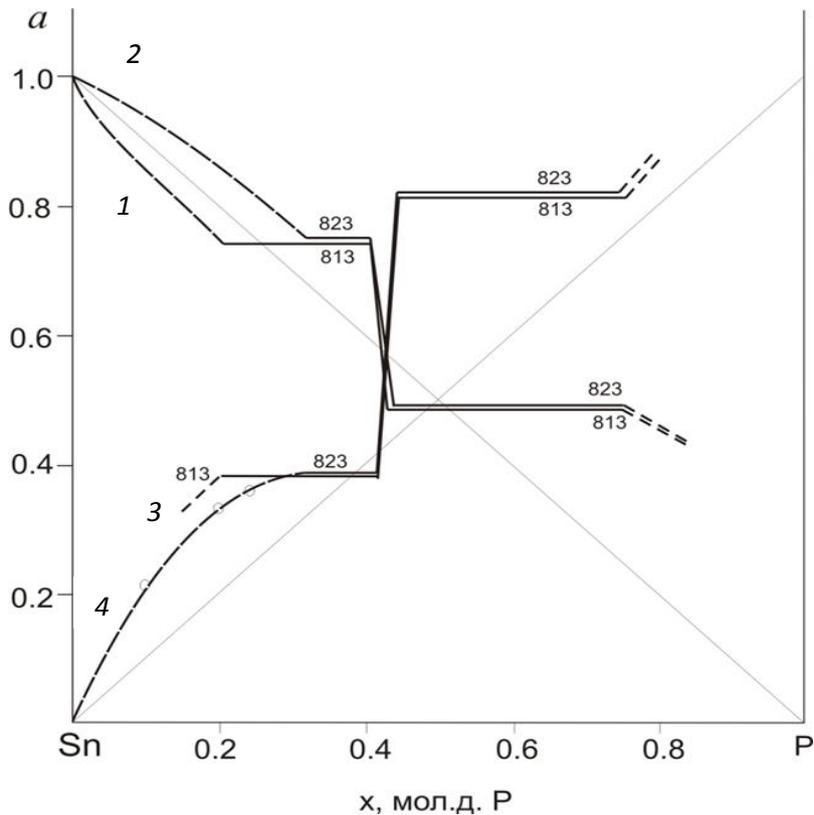


Рис. 3.12. Термодинамическая активность Sn (1, 2) и P (3, 4) в системе Sn–P при 813 и 823 К

Таблица 3. 1

Температурная зависимость активности и коэффициентов активности компонентов системы Sn–P

x_P	α_P	γ_P	α_{Sn}	γ_{Sn}
T=773 К				
0,25	0,302	1,210	0,723	0,964
0,3	0,302	1,008	0,716	1,023
0,35	0,302	0,864	0,722	1,111
0,4	0,302	0,756	0,742	1,237
0,5	0,714	1,428	0,476	0,951
0,55	0,714	1,298	0,444	0,987
0,6	0,714	1,190	0,419	1,047
0,65	0,714	1,098	0,399	1,141
T=793 К				

x_P	α_P	γ_P	α_{Sn}	γ_{Sn}
0,25	0,334	1,336	0,743	0,991
0,3	0,334	1,114	0,730	1,043
0,35	0,334	0,954	0,728	1,120
0,4	0,334	0,835	0,739	1,231
0,5	0,756	1,511	0,511	1,021
0,55	0,756	1,374	0,471	1,047
0,6	0,756	1,259	0,437	1,092
0,65	0,756	1,162	0,408	1,167
T=813 K				
0,25	0,367	1,469	0,764	1,018
0,3	0,367	1,224	0,743	1,062
0,35	0,367	1,049	0,733	1,128
0,4	0,367	0,918	0,735	1,225
0,5	0,798	1,595	0,546	1,092
0,55	0,798	1,450	0,498	1,106
0,6	0,798	1,329	0,455	1,137
0,65	0,798	1,227	0,417	1,191
T=823 K				
0,3	0,384	1,281	0,750	1,071
0,35	0,384	1,098	0,736	1,132
0,4	0,384	0,961	0,734	1,223
0,5	0,819	1,637	0,564	1,128
0,55	0,819	1,489	0,511	1,136
0,6	0,819	1,364	0,464	1,159
0,65	0,819	1,260	0,421	1,203

Были оценены парциальные и интегральные относительные молярные свободные энергии смешения компонентов, а также избыточные термодинамические функции в соответствии с уравнениями:

$$G_i^M = RT \ln a_i \quad (3.6)$$

$$G^M = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i \quad (3.7)$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i \quad (3.8)$$

$$G_i^M = RT \ln \chi_i \quad (3.9)$$

Таблица 3.2

Парциальные и интегральная свободная энергия Гиббса смешения, избыточные характеристики (кДж/моль) в системе Sn–P

x_P	G_P^M	G_P^E	G_{Sn}^M	G_{Sn}^E	G^M	G^E
T=773 K						
0,25	-7,683	1,222	-2,087	-0,239	-3,486	0,127
0,3	-7,683	0,051	-2,144	0,147	-3,806	0,118
0,35	-7,683	-0,939	-2,093	0,674	-4,049	0,110
0,4	-7,683	-1,797	-1,915	1,367	-4,222	0,101
0,5	-2,166	2,287	-4,774	-0,321	-3,470	0,983
0,55	-2,166	1,675	-5,210	-0,081	-3,536	0,885
0,6	-2,166	1,116	-5,594	0,292	-3,537	0,786
0,65	-2,166	0,602	-5,895	0,849	-3,471	0,688
T=793 K						
0,25	-7,225	1,910	-1,954	-0,058	-3,272	0,434
0,3	-7,225	0,709	-2,075	0,275	-3,620	0,405
0,35	-7,225	-0,307	-2,095	0,744	-3,890	0,376
0,4	-7,225	-1,187	-1,996	1,370	-4,088	0,347
0,5	-1,847	2,721	-4,430	0,138	-3,138	1,429
0,55	-1,847	2,093	-4,961	0,301	-3,248	1,286
0,6	-1,847	1,520	-5,459	0,579	-3,292	1,143
0,65	-1,847	0,992	-5,902	1,016	-3,266	1,001
T=813 K						

x_P	G_P^M	G_P^E	G_{Sn}^M	G_{Sn}^E	G^M	G^E
0,25	-6,768	2,598	-1,821	0,123	-3,058	0,742
0,3	-6,768	1,366	-2,006	0,403	-3,435	0,692
0,35	-6,768	0,324	-2,096	0,814	-3,732	0,643
0,4	-6,768	-0,578	-2,077	1,374	-3,954	0,593
0,5	-1,528	3,155	-4,087	0,596	-2,807	1,876
0,55	-1,528	2,511	-4,713	0,682	-2,961	1,688
0,6	-1,528	1,923	-5,324	0,866	-3,046	1,501
0,65	-1,528	1,383	-5,909	1,184	-3,061	1,313
T=823 K						
0,3	-6,539	1,695	-1,972	0,467	-3,342	0,836
0,35	-6,539	0,640	-2,097	0,849	-3,652	0,776
0,4	-6,539	-0,273	-2,118	1,376	-3,887	0,716
0,5	-1,368	3,372	-3,916	0,825	-2,642	2,099
0,55	-1,368	2,720	-4,589	0,872	-2,818	1,889
0,6	-1,368	2,125	-5,258	1,009	-2,924	1,679
0,65	-1,368	1,578	-5,913	1,267	-2,959	1,469

Полученные данные (табл. 3. 2) подтверждают наличие положительного отклонения от свойств идеальных растворов, увеличивающегося по мере роста температуры.

При температурах выше 840 К в системе Sn–P установлено наличие синтетического равновесия ($L_1 + L_2 + V$). Полученные данные о давлении пара фосфора позволяют оценить активность компонента при этих температурах. Расчет активности фосфора проводили, используя в качестве стандартного состояния как давление пара над твердым фосфором (уравнение 2.2), так и давление пара над переохлажденным жидким фосфором, которое в соответствии с [84] можно оценить по уравнению: $\lg P=4,4598-2437,4/T$

Результаты расчета дали близкие значения активности фосфора, и как следует из данных таблицы 3.3, с ростом температуры отклонение от идеальности уменьшается.

Таблица 3.3

Активность и коэффициент активности фосфора
в системе Sn–P при температурах выше 840 К

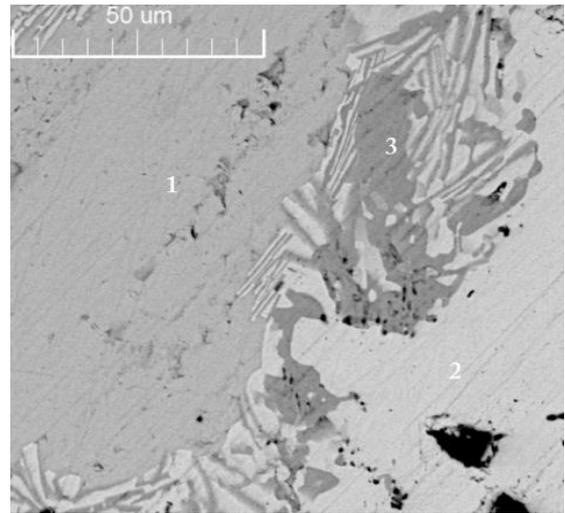
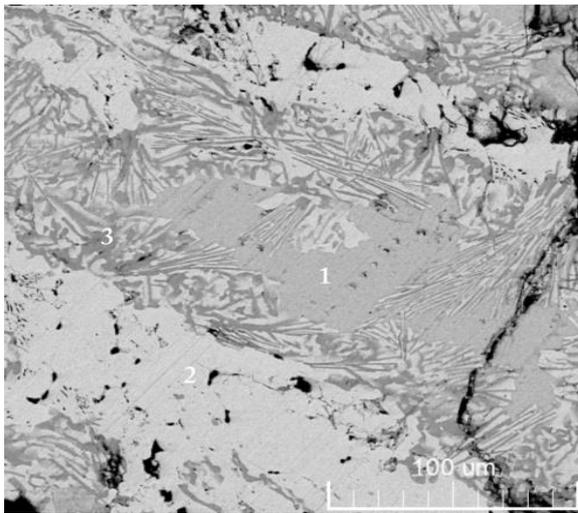
Состав, мол. д. P	T, К	P, атм	P ₀ , атм	α_P	γ_P
0,35	853	0,460	31,908	0,347	0,990
0,35	873	0,366	44,806	0,301	0,859
0,35	893	0,294	61,970	0,263	0,750
0,4	853	0,460	31,907	0,347	0,866
0,4	873	0,366	44,806	0,301	0,752
0,4	893	0,294	61,970	0,263	0,656

3.3. Монофосфид олова

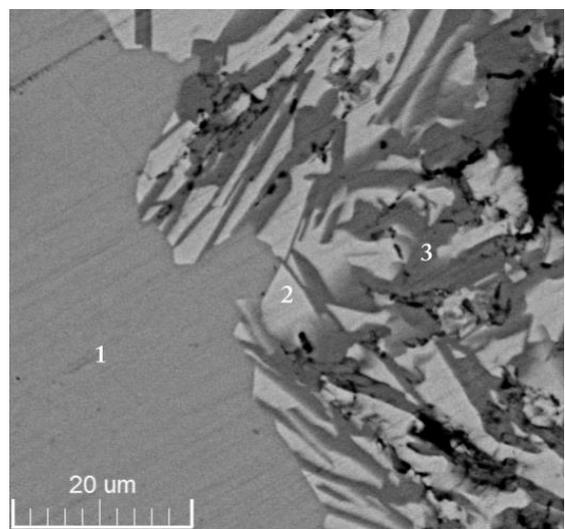
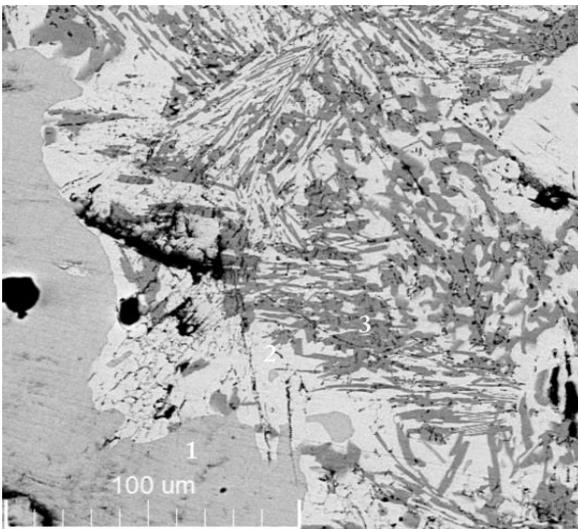
При прямом синтезе сплавов системы Sn–P в концентрационном интервале 43-57 мол.% в условиях достаточно резкого охлаждения расплава (5-10 К/мин) монофосфид олова иногда получался как сопутствующая фаза (рис.3.1). В работе [20], в условиях небольшого избытка фосфора (52 мол. %) и медленного охлаждения, был получен монофосфид олова SnP, который использовали для рентгеноструктурных исследований. Фаза была описана гексагональной структурой с параметрами элементарной ячейки $a = 0,43922$ и $c = 0,6060$ нм.

В настоящей работе образец, в котором фаза SnP доминирует (рис.3.12, а), был получен при скорости охлаждения расплава эквимольного состава 0,8 К/мин, при этом вид образца отличался от такового для гетерофазного, как это было у быстро охлажденных сплавов [115, 116]. Полученный при медленном охлаждении сплав имел слоистую структуру и состоял из «чешуек» с зеркальной поверхностью.

казало, что при температуре 623 и 673 К монофосфид олова присутствует в значительном количестве (рис. 3.13, а, б). При повышении температуры до 723 К фаза SnP становится менее распространенной, распределена резко неравномерно (рис. 3.13, в), а при 773 К объемная доля фазы не превышает ориентировочно 0,1 об. % образца [115, 116].



а



б

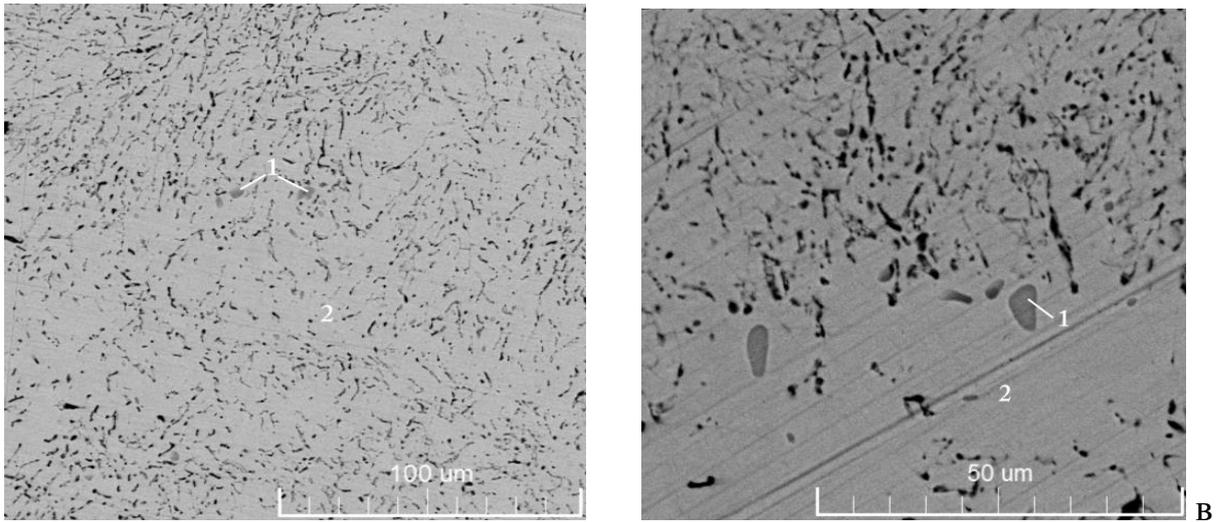


Рис. 3.13. Результаты ЛРСМА сплавов $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$, отожженных в течение 50 ч при температуре 623 (а), 673 (б), 723 (в) К. Цифрами обозначены фазы: 1 – SnP , 2 – Sn_4P_3 , 3 – Sn_3P_4

После длительного отжига (170 ч) образца при температуре 673 К практически все рефлексы SnP на дифрактограмме исчезли (рис. 3.12, б), т.е. фаза распалась на Sn_4P_3 и Sn_3P_4 .

Опико-тензиметрическим методом была исследована температурная зависимость давления насыщенного пара фосфора над сплавом состава $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$, полученным со скоростью охлаждения 0,8 К/мин [108]. Сплав помещали в оптическую кювету, нагревали до определенной температуры и снимали спектр оптического поглощения, регистрируя полосу при 230 нм, соответствующую форме P_4 . Критерием установления равновесия служила неизменность спектра при фиксированной температуре. При этом время, необходимое для установления равновесия в системе, варьировалось от 40 ч. при 623–673 К до 10–12 ч при более высоких температурах (рис. 3.14).

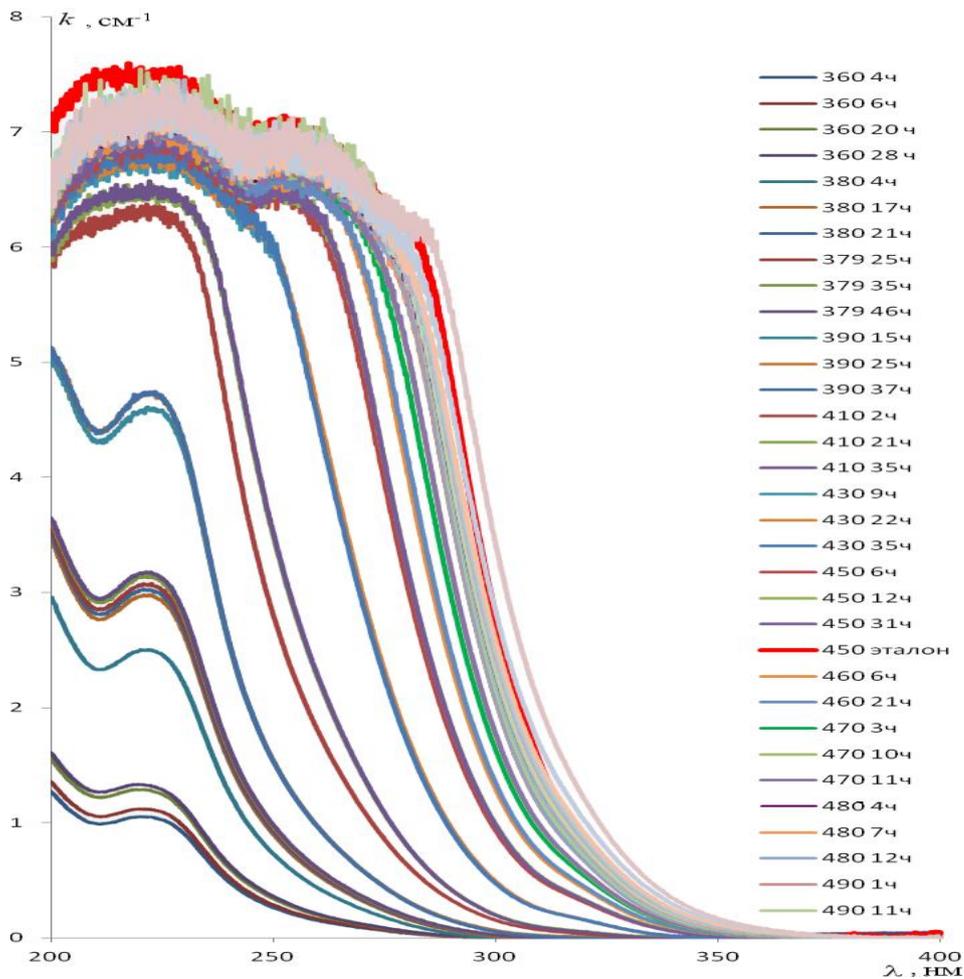


Рис. 3.14. Спектры поглощения паров фосфора над сплавом $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ при различных температурах и времени выдержки

Температурная зависимость давления насыщенного пара для монофосфида олова представлена на рис.3.15 кривой 3. Для образца того же валового состава, но представляющего собой гетерофазную смесь фосфидов Sn_4P_3 и SnP_3 , давление сублимации описывается кривой 2 и характеризуется большими абсолютными значениями давления по сравнению с величиной P для монофосфида олова. С другой стороны, для исследуемого образца характерна более резкая температурная зависимость давления сублимации, она может быть описана уравнением $\lg P = 14.4370 - 10961/T$. При температуре 758 К эта кривая практически достигает линии трехфазного равновесия $\text{Sn}_4\text{P}_3(\text{S}) - \text{SnP}_3(\text{S}) - \text{V}$.

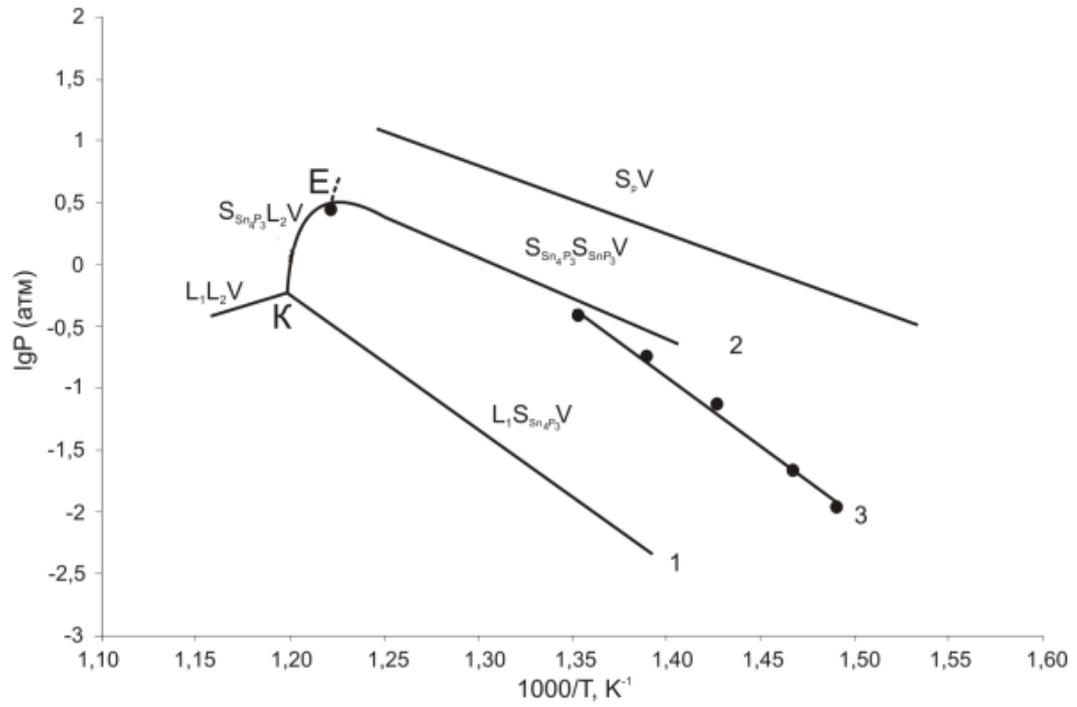


Рис. 3.15. Температурная зависимость давления насыщенного пара фосфора в системе Sn–P для сплавов состава: 1 – $Sn_{0.59}P_{0.41}$; 2 – $Sn_{0.47}P_{0.53}$; 3 – $Sn_{0.50}P_{0.50}$ (●)

ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Sn–As–P и Sn–As–Ge

Исследование фазовых диаграмм трехкомпонентных систем Sn–As–P и Sn–As–Ge связано со значительными экспериментальными трудностями в связи с наличием летучих компонентов. Высокие значения давления пара, развиваемые в системе Sn–As–P, усложняют изучение фазовых равновесий в области составов с большим содержанием фосфора и мышьяка. Кроме того, наличие большого числа промежуточных фаз затрудняет анализ фазовых равновесий. Так, в системе олово – фосфор возможно наличие двух синтетических равновесий: $L_1 + L_2 \leftrightarrow Sn_4P_3$ и $L_2 + L_3 \leftrightarrow SnP_3$. Согласно данным, приведенным в главе 3, еще одна фаза Sn_3P_4 образуется по перитектоидной реакции $Sn_4P_3 + SnP_3 \leftrightarrow Sn_3P_4$. В двойной системе фосфор – мышьяк в интервале концентраций 60-70 ат.% As существует промежуточная инконгруэнтно плавящаяся бертоллидная фаза. В бинарной системе Sn–As установлено наличие двух соединений: SnAs плавится конгруэнтно (данный факт не вызывает сомнения) и Sn_4As_3 , вопрос о характере плавления которого остается дискуссионным [32]: так, данные работ [21, 25] свидетельствуют о перитектическом разложении Sn_4As_3 , а согласно исследованиям [29], эта фаза плавится конгруэнтно.

Фазовые диаграммы бинарных систем, ограничивающих трехкомпонентную систему Sn–As–Ge, достаточно хорошо изучены (глава 1). Помимо жидкой и паровой фазы в системе возможно присутствие семи твердых фаз. Бинарная система Ge–As характеризуется наличием двух конгруэнтно плавящихся соединений: моно- и диарсенида германия. Германий и олово образуют систему эвтектического типа с точкой эвтектики, близкой по составу и температуре к чистому олову.

Образование в системе нескольких двойных и тройных конгруэнтно плавящихся соединений постоянного состава позволяет разделить T-x-y проекции диаграммы плавкости системы на подсистемы методом триангуляции, по Курнакову - методом сингулярной триангуляции. Существование областей гомогенности твердых фаз приводит к невозможности в общем случае триангуляции

T-x-y проекции диаграммы. Таким образом, в случае реализации в системе не-стехиометрических фаз возможно лишь субсолидусное фазовое разграничение [117-119].

§ 4.1. Фазовые равновесия в системе Sn–As–P

4.1.1. Политермический разрез $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x$

Решение вопроса о характере плавления Sn_4As_3 имеет принципиальное значение для изучения и построения диаграмм состояний тройных систем с участием олова и мышьяка. В настоящей работе диаграмма состояний системы Sn–As была изучена методом ДТА в узком концентрационном интервале: 0,50–0,58 мол. д. Sn [120, 121]. Термограммы образцов состава $\text{Sn}_x\text{As}_{1-x}$ ($x = 0,50–0,54$) характеризуются наличием двух близких по температуре эндотермических эффектов. Начало первого эффекта для всех образцов наблюдалось при температуре 858 К (температура линии невариантного равновесия), а второй эффект отвечал температуре ликвидуса.

Сложность интерпретации результатов ДТА образцов с большим содержанием олова ($x = 0,55–0,58$) заключалась в том, что разница температур ликвидуса и линии невариантного равновесия составляла ~ 5 К и менее, вследствие чего пики эндоэффектов на дифференциальной кривой трудно было четко разделить. Поэтому был проведен термический анализ сплава $\text{Sn}_{0,55}\text{As}_{0,45}$ (по данным [29] этот состав соответствует эвтектике) относительно Sn_4As_3 : регистрировалась разница температур между сосудами с этими образцами (похожая методика для разрешения близких эффектов была использована в работе [5]). При эвтектическом характере равновесия сплав $\text{Sn}_{0,55}\text{As}_{0,45}$ кристаллизуется при более низкой температуре, чем арсенид Sn_4As_3 , на кривой охлаждения должен регистрироваться эндотермический эффект. В случае перитектического разложения Sn_4As_3 , напротив, температура начала кристаллизации $\text{Sn}_{0,55}\text{As}_{0,45}$ выше, соответственно, на кривой охлаждения должен наблюдаться экзоэффект. Полученные нами данные (рис. 4.1)

указывают на инконгруэнтный характер плавления Sn_4As_3 (на кривой охлаждения первым регистрируется четкий экзоэффект, свидетельствующий о начале кристаллизации $\text{Sn}_{0,55}\text{As}_{0,45}$, тогда как Sn_4As_3 еще находится в жидком состоянии).

Как отмечалось в главе 1, для фосфида Sn_4P_3 и арсенида олова Sn_4As_3 характерна близкая кристаллическая структура с пространственной группой $R\bar{3}m$. С учетом того, что фосфор и мышьяк являются электронными аналогами, и радиусы их атомов отличаются всего на 9 %, между соединениями возможно формирование твердых растворов по типу анионного замещения [120].

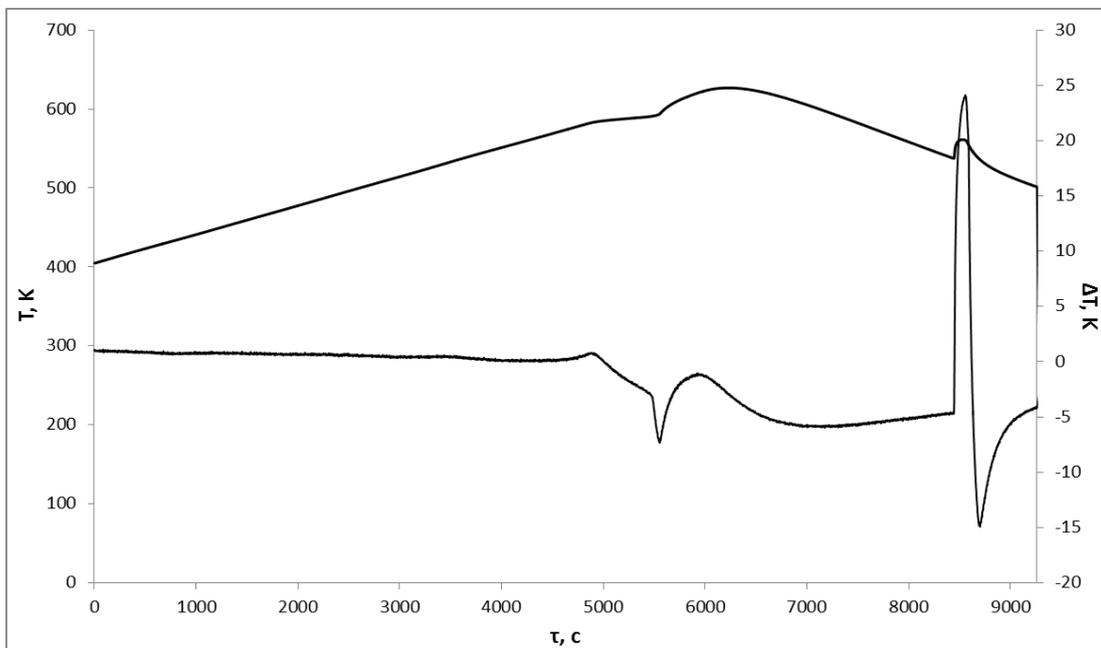


Рис. 4.1. Термограмма сплава $\text{Sn}_{0,55}\text{As}_{0,45}$ (эталон – Sn_4As_3)

На рис. 4.2 представлены в виде штрих-диаграмм результаты рентгенографического исследования сплавов системы $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{--Sn}_4\text{As}_3$, которые позволяют утверждать, что в системе реализуется непрерывный ряд твердых растворов $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x$ (далее – α -твердый раствор) [120-125]. Учитывая, что Sn_4As_3 образуется по перитектической схеме $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$, особое внимание уделялось исследованию присутствия в сплавах фазы SnAs . На основании полученных данных для исследуемых образцов и арсенида олова (рис. 4.2) было установлено, что на дифрактограммах фиксируются только смещенные ре-

флексы, характерные для арсенида или фосфида олова состава Sn_4B_3 (B – As, P), каких-либо других фаз не обнаруживается.

Из представленных данных видно, что с ростом молярной доли фосфида олова наблюдается закономерное смещение наиболее характерных линий в сторону больших углов. Так как в анионной подрешетке меньшие по размеру атомы фосфора замещают атомы мышьяка, это приводит к уменьшению межплоскостных расстояний.

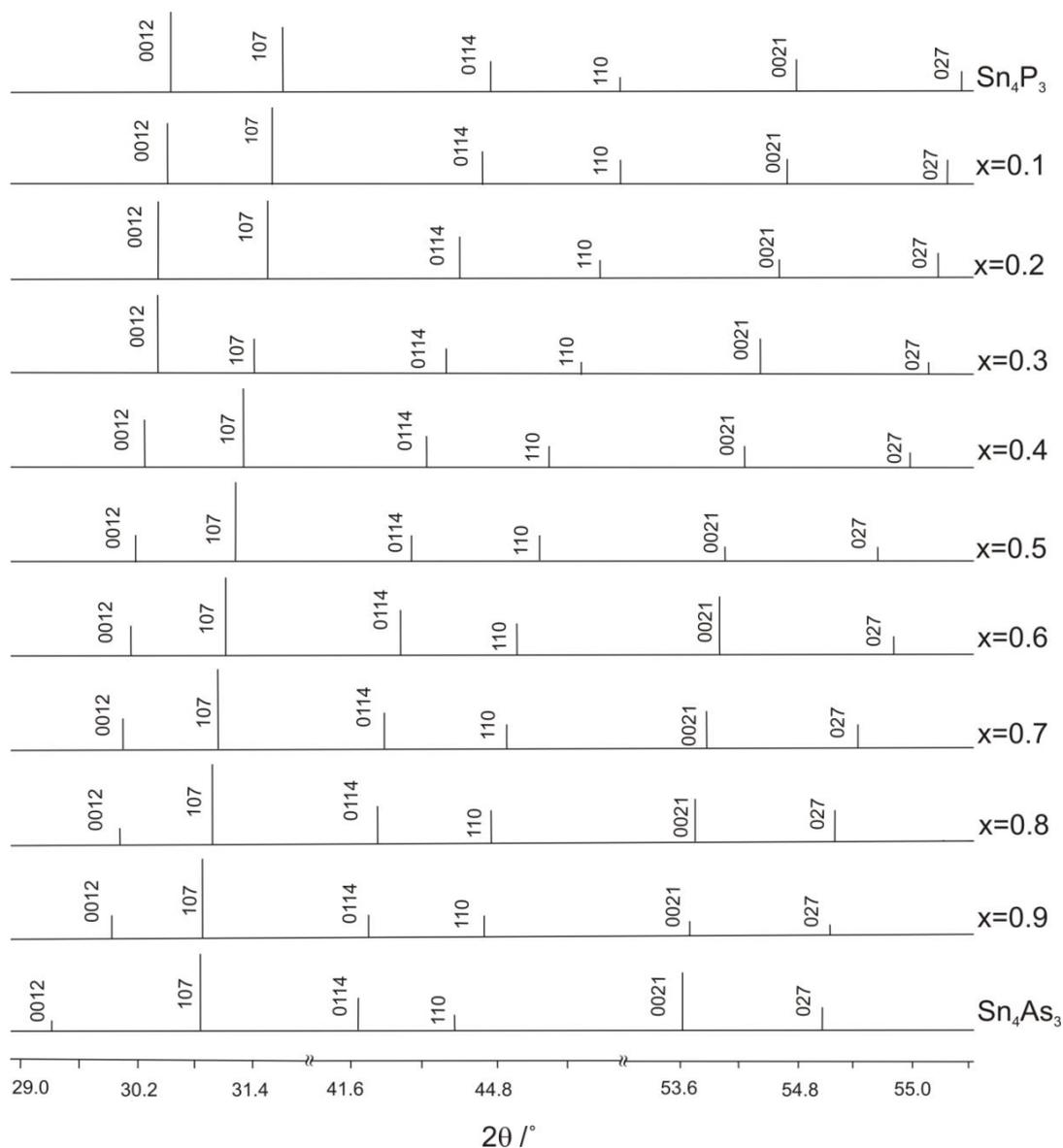


Рис. 4.2. Схема рентгенограмм сплавов политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_4\text{P}_3$

Расчет по полученным данным параметров решетки a и c и объема элементарной ячейки V (рис.4.3, а-в) показал, что для α -твердых растворов с неплохой точностью соблюдается правило Вегарда:

$$a = -0,1303x + 4,0784 \quad (R^2 = 0,9859);$$

$$c = -0,8062x + 36,076 \quad (R^2 = 0,9929),$$

$$V = -43,598x + 519,51 \quad (R^2 = 0,9904),$$

где x – мол. доля Sn_4P_3 .

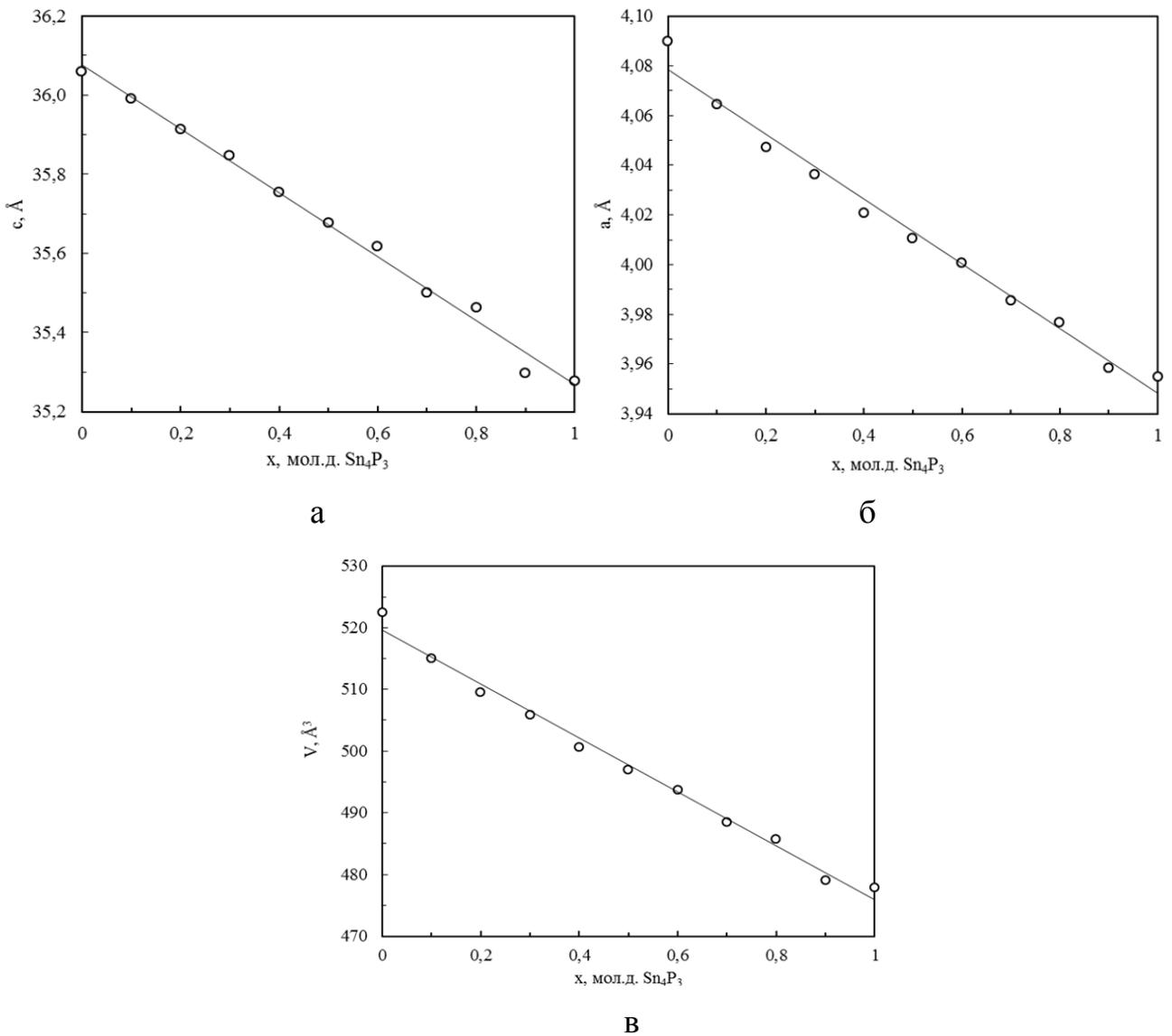


Рис. 4.3. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки a , c и объема элементарной ячейки V сплавов политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_4\text{P}_3$

При исследовании методом ДТА сплавов политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_4\text{P}_3$ установлено, что кривые нагревания характеризуются наличием одного эндоэффекта. Т-х диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_4\text{P}_3$, построенная по результатам термографического исследования, представлена на рис. 4.4 [120-125]. Для сплавов, богатых Sn_4As_3 (более 80 мол. %), на разрезе должна реализоваться область трехфазного равновесия $L + \text{SnAs} + \alpha$, поскольку само соединение Sn_4As_3 образуется по перитектической схеме. Учитывая тот факт, что в системе олово – фосфор фосфид Sn_4P_3 участвует в синтектическом равновесии, характерное для бинарной системы расслоение жидкой фазы может оказать влияние на характер поверхности ликвидуса тройной диаграммы в целом, и, в частности, на вид сечения. Логично предположить, что в тройной системе в области, прилегающей к стороне Sn–P, также может происходить разложение твердой фазы на две жидкости разного состава. В тройной системе этому моновариантному процессу должен отвечать трехфазный объем. При температурах ниже солидуса в системе существует одна фаза переменного состава – твердый раствор $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_x(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{1-x}$ [120-125].

Таким образом, при построении фазовой диаграммы разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_4\text{P}_3$ некоторые линии нанесены с учетом теоретического анализа тройной системы, что связано с трудностями фиксирования методом ДТА эффектов, близких по температуре.

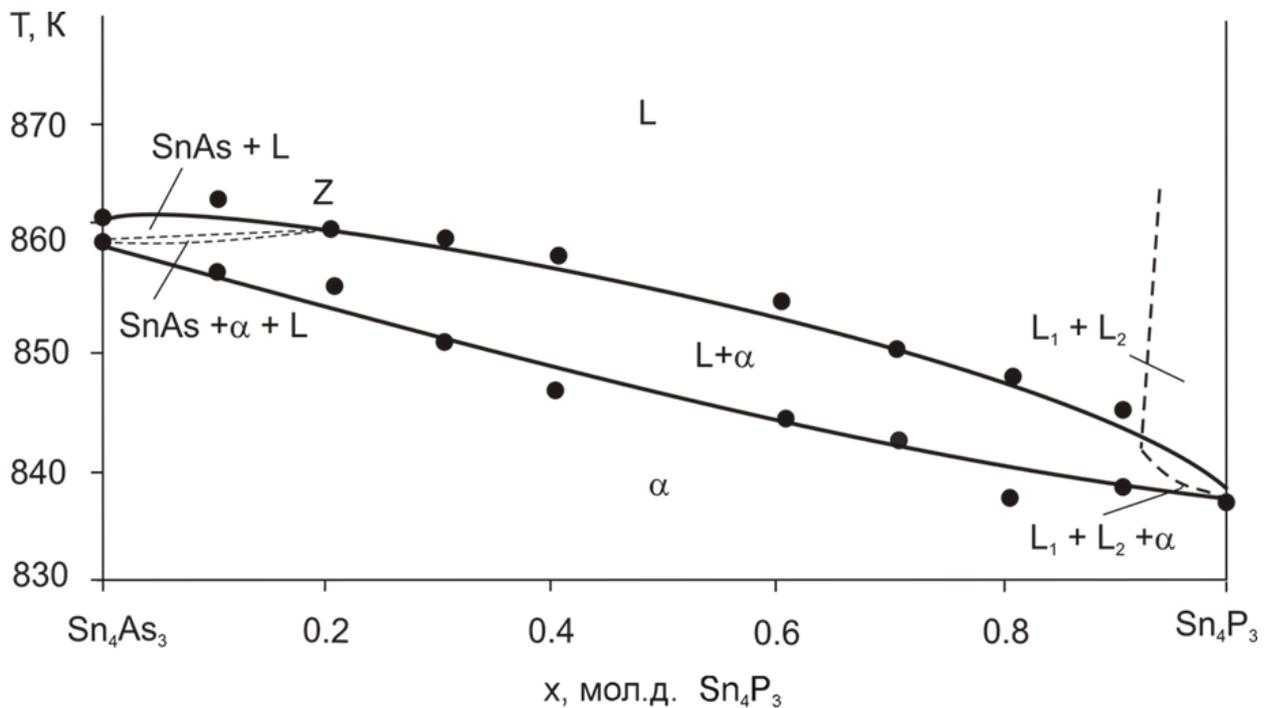


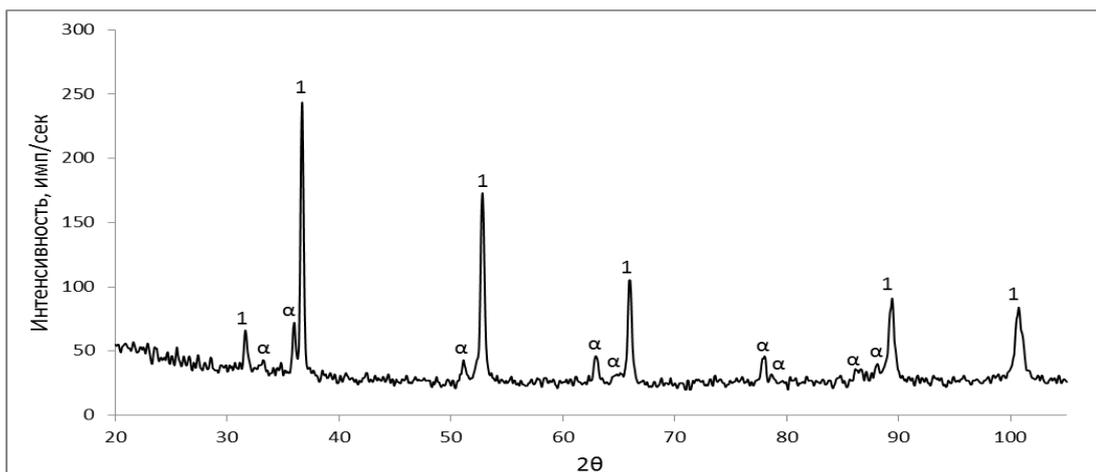
Рис 4.4. Т-х диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_4\text{P}_3$

Поскольку в твердом состоянии на изучаемом разрезе присутствует единственная фаза переменного состава, можно осуществить разделение пространства диаграммы тройной системы ниже поверхности солидуса, т.е. в данном случае речь может идти о субсолидусном фазовом разграничении [117].

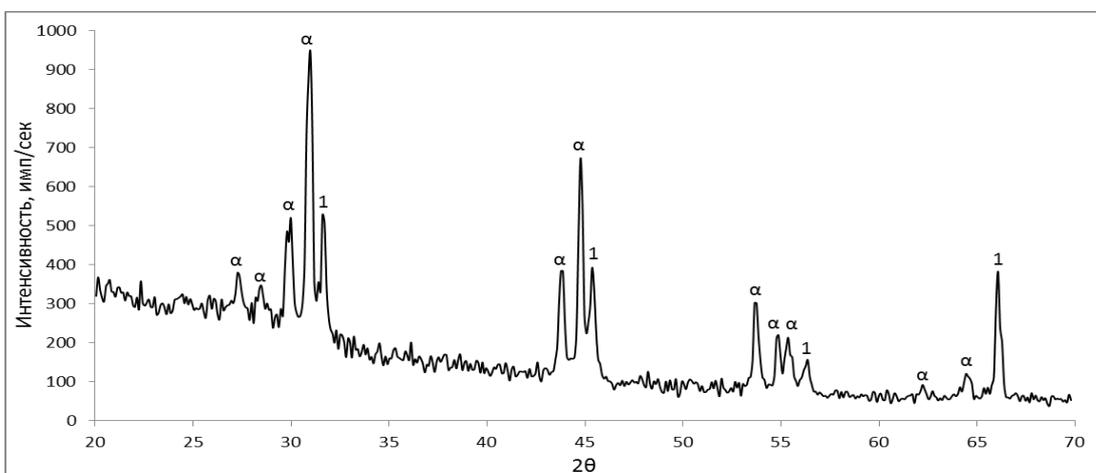
4.1.2. Политермические сечения $\text{SnAs-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{SnAs-Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$

Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа были изучены политермические разрезы $\text{SnAs-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs-Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ [126-129]. Образцы, составы которых принадлежат рассматриваемым политермическим сечениям, отжигали при температуре 773 К. Поскольку как показано в главе 3 в бинарной системе олово-фосфор при высоких температурах существует гетерофазная смесь фосфидов олова $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$, получить информацию о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Sn-As-P возможно только для высокотемпературной области диаграммы состояний. Изучение характера фазовых превращений при более низких температурах представляет собой отдельную тему для исследования и в настоящей работе не рассматривалось.

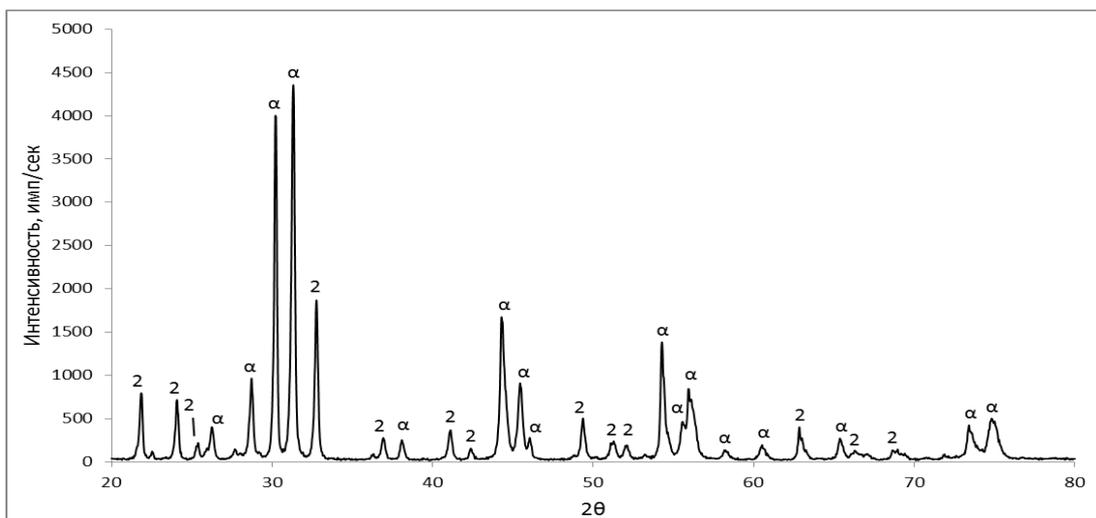
Рентгенофазовый анализ сплавов, составы которых принадлежат политермическим разрезам $\text{SnAs-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs-Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$, позволил зафиксировать рефлексы моноарсенида олова, фосфида олова SnP_3 и α -твердого раствора (рис. 4.5). На всех рентгенограммах (кроме состава $(\text{SnAs})_{0,9}(\text{Sn}_3\text{P}_4)_{0,1}$) присутствуют дифракционные пики, соответствующие твердому раствору $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}$ (α -твердый раствор). В области высокого содержания фосфора наряду с α -твердым раствором фиксируются смещенные рефлексы фазы SnP_3 , что согласуется с бинарной диаграммой олово – фосфор. Напротив, образцы, составы которых обогащены мышьяком, представляют собой смесь α -твердого раствора и моноарсенида олова. Особенностью полученных дифрактограмм является тот факт, что рефлексы фаз SnP_3 и SnAs смещены в сторону меньших и больших углов, соответственно [127-129].



а



б



В

Рис. 4.5. Дифрактограммы сплавов: а – $(\text{SnAs})_{0,8}(\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5})_{0,2}$;
 б – $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,7}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,3}$; в – $(\text{SnAs})_{0,1}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,9}$. Цифрами обозначены
 смещенные рефлексы фаз: 1 – SnAs; 2 – SnP_3

Рефлексы фазы SnP_3 смещены в сторону меньших углов, характер смещения линий указывает на кристаллизацию твердого раствора на основе SnP_3 (обозначим его как γ -твердый раствор): замещение атомов фосфора более крупными атомами мышьяка приводит к увеличению межплоскостных расстояний и закономерному смещению рефлексов на рентгенограммах в сторону больших межплоскостных расстояний. Наиболее ярко смещение рефлексов наблюдается для образцов политермического сечения $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ (табл. 4.1).

Указанная закономерность наблюдается и для сплавов политермических разрезов $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$, но в более узком концентрационном интервале. Данные локального рентгеноспектрального микроанализа сплава $(\text{SnAs})_{0,2}(\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5})_{0,8}$ подтвердили образование γ -твердого раствора (рис.4.6, табл.4.2).

Таблица 4.1

Межплоскостные расстояния (d , Å) γ -твердого раствора, присутствующего
в сплавах разреза SnAs–Sn_{0,43}P_{0,57}

Данные ICDD		Состав сплавов разреза SnAs–Sn _{0,43} P _{0,57} (мол. д. Sn _{0,43} P _{0,57})		
hkl (SnP ₃)	SnP ₃	0,9	0,8	0,7
	d			
012	4,059	4,068	4,074	4,080
110	3,689	3,696	3,702	3,708
003	3,504	3,513	3,517	3,518
202	2,730	2,733	2,738	2,742
104	2,430	2,434	2,437	2,440
122	2,194	2,197	2,200	2,203
300	2,130	2,133	2,136	2,139
024	2,030	-	2,034	2,036
220	1,845	1,846	1,848	1,851
214	1,778	1,783	1,782	1,784
205	1,756	1,756	1,760	1,761

Таблица 4.2

Состав основных составляющих пробы (SnAs)_{0,2}(Sn_{0,5}P_{0,5})_{0,8}

Область	Состав, мол. %			Состав твердого раствора
	P	As	Sn	
Фаза 1	69,4	4,1	26,5	Sn _{0,265} (P _{0,944} As _{0,056}) _{0,735}
Фаза 2	30,2	12,0	57,8	(Sn ₄ As ₃) _{0,28} (Sn ₄ P ₃) _{0,72}

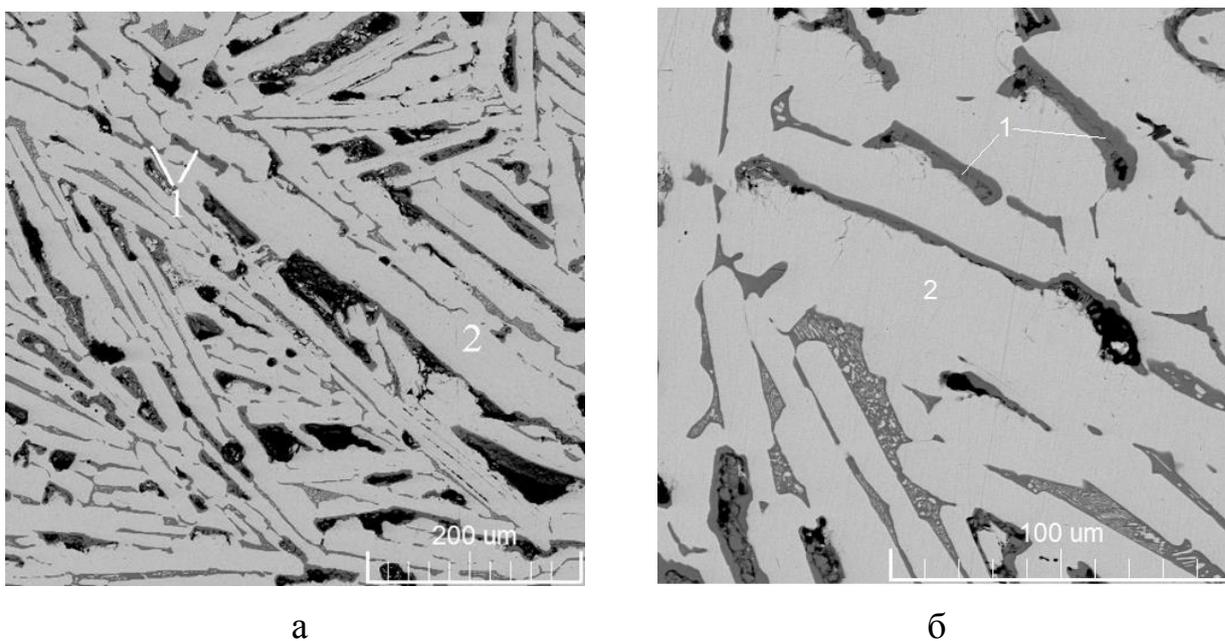


Рис. 4.6. РЭМ-изображение поверхности образца $(\text{SnAs})_{0,2}(\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5})_{0,8}$. Цифрами обозначены: 1 – $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,28}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0,72}$ (α -твердый раствор); 2 – $\text{Sn}_{0,265}(\text{P}_{0,944}\text{As}_{0,056})_{0,735}$ (γ -твердый раствор)

На рентгенограммах сплавов с небольшим содержанием фосфора наблюдаются линии, характерные для SnAs , но все они смещены в сторону больших углов, причем смещение увеличивается по мере повышения содержания фосфора в сплавах. Это свидетельствует о том, что кристаллизуется не моноарсенид олова, а твердый раствор на его основе (далее – β -твердый раствор). Для образца валового состава $(\text{SnAs})_{0,9}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,1}$ были зафиксированы только смещенные рефлексы моноарсенида олова, что указывает на значительную растворимость фосфора в SnAs . Данные табл. 4.3 демонстрируют смещение рефлексов для образцов политермического сечения $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$.

Таблица 4.3

Межплоскостные расстояния (d , Å) β -твердого раствора, присутствующего в сплавах разреза SnAs–Sn_{0,43}P_{0,57}

Данные ICDD		Состав сплавов разреза SnAs–Sn _{0,43} P _{0,57} (мол. д. Sn _{0,43} P _{0,57})				
hkl (SnAs)	SnAs	0,1	0,3	0,4	0,5	0,6
		d				
200	2,8620	2,855	2,841	2,832	2,831	-
220	2,0240	2,018	2,008	2,004	2,002	1,987
222	1,6520	1,647	1,640	1,636	1,634	-
400	1,4310	1,426	1,419	1,417	1,416	1,411

Сплав состава (Sn₄As₃)_{0,9}(Sn_{0,43}P_{0,57})_{0,1} был исследован методом рентгеновской микроскопии. На рис. 4.7 приведены изображения пробы, полученные в растровом электронном микроскопе, оснащенный приставкой для микроанализа, а в табл. 4.6 – результаты количественного элементного анализа. Частицы пробы по составу и строению резко неоднородны, образованы двумя фазами. Согласно данным ЛРСМА, эти фазы представляют собой твердые растворы следующих составов: (Sn₄As₃)_{0,88}(Sn₄P₃)_{0,12} и (SnAs)_{0,87}(SnP)_{0,13}. Таким образом, результаты двух независимых методов исследования – ЛРСМА и РФА – подтверждают образование β -твердого раствора и хорошо согласуются по количественному составу фаз [127].

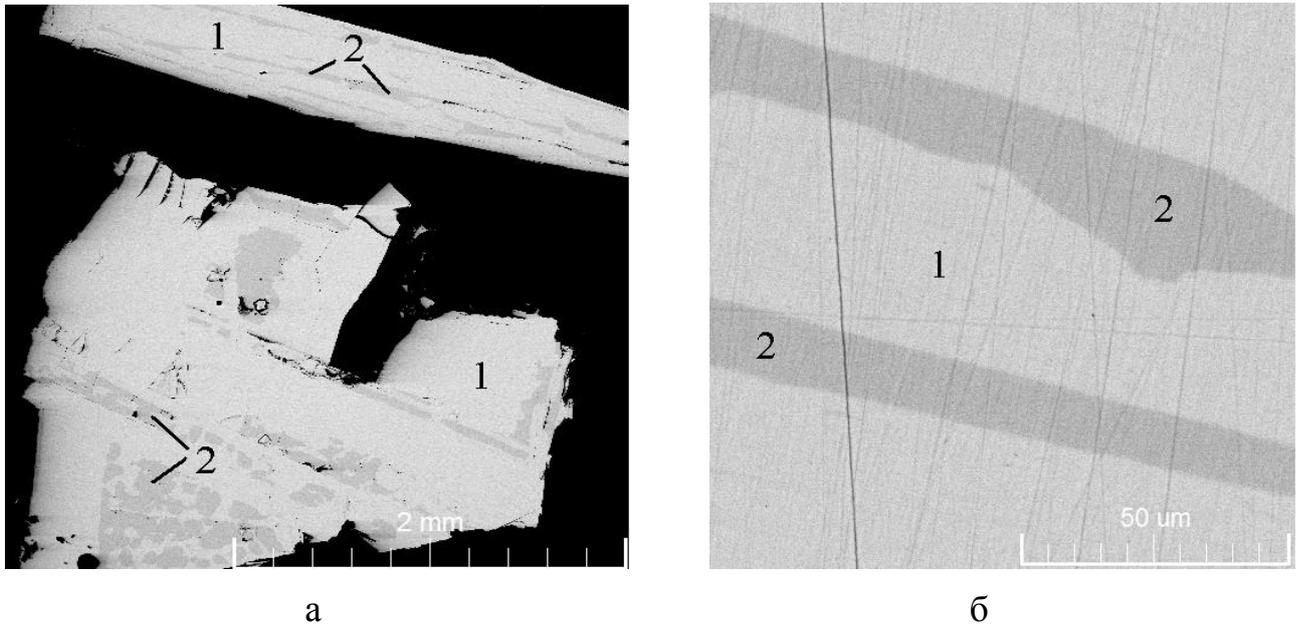


Рис. 4.7. РЭМ-изображение поверхности образца $(\text{Sn}_4\text{As}_{0,43})_{0,9}(\text{Sn}_3\text{P}_{0,57})_{0,1}$. Цифрами обозначены: 1 – $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,88}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0,12}$; 2 – $(\text{SnAs})_{0,87}(\text{SnP})_{0,13}$

Таблица 4.4

Состав основных составляющих пробы $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,9}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,1}$

Область	Состав, мол. %			Состав твердого раствора
	P	As	Sn	
Фаза 1	5,3	38,1	56,7	$(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,88}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0,12}$
Фаза 2	6,6	43,0	50,3	$\text{SnAs}_{0,87}\text{P}_{0,13}$

В табл. 4.5 по данным рентгенофазового анализа приведены результаты расчета параметров решетки α -твердого раствора (расчет состава раствора проведен по параметру a ромбоэдрической кристаллической решетки в гексагональной установке).

Аналогично была предпринята попытка оценить параметры решетки β -твердого раствора, присутствующего в образцах разрезов $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$, используя значения параметра кубической решетки соединений $a_{\text{SnAs}} = 5,724 \text{ \AA}$, $a_{\text{SnP}_{\text{cub}}} = 5,535 \text{ \AA}$, приведенные в картотеке ICDD. Удивительным является тот факт, что рассчитанные параметры кристал-

лической решетки β -твердого раствора подчиняются закону Вегарда, если учесть параметры кубического монофосфида олова, который в литературе приводится как фаза высокого давления (табл.4.6). Создается впечатление о формировании «виртуального» твердого раствора между кубическими SnAs и SnP.

Таблица 4.5

Параметры решетки (a , c , Å) и состав α -твердого раствора, присутствующего в сплавах разрезов $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{SnAs--Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ и $\text{SnAs--Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$

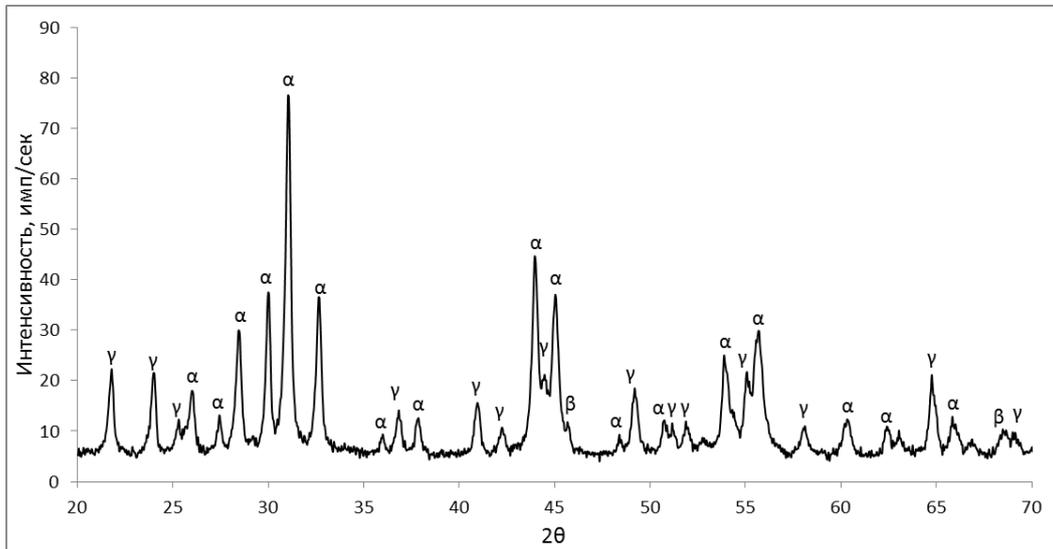
	Состав сплавов разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3 - \text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ (мол. д. $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$)									
	Sn_4As_3	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	Sn_4P_3
Параметр решетки, a	4,090	4,079	4,077	4,065	4,052	4,047	4,038	4,025	4,000	3,968
Параметр решетки, c	36,060	35,962	35,905	35,913	35,827	35,81	35,77	35,700	35,537	35,33
Состав α - твердого раствора, мол.д. Sn_4P_3		0,09	0,11	0,21	0,31	0,35	0,43	0,53	0,74	-
	Состав сплавов разреза $\text{SnAs} - \text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ (мол.д. $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$)									
	Sn_4As_3	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	Sn_4P_3			
Параметр решетки, a	4,090	4,056	4,044	4,026	3,9965	3,9795	3,968			
Параметр решетки, c	36,060	36,018	35,863	35,705	35,521	35,382	35,33			
Состав α – твердого раствора, мол. д. Sn_4P_3		0,28	0,38	0,53	0,77	0,91	-			
	Состав сплавов разреза $\text{SnAs} - \text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ (мол.д. $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$)									
	Sn_4As_3	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	Sn_4P_3	
Параметр решетки, a	4,090	4,056	4,050	4,047	4,039	4,028	4,010	3,991	3,968	
Параметр решетки, c	36,06	35,92	35,86	35,82	35,77	35,69	35,60	35,469	35,33	
Состав α – твердого раствора, мол.д. Sn_4P_3		0,28	0,33	0,35	0,42	0,51	0,66	0,81	-	

Таблица 4.6

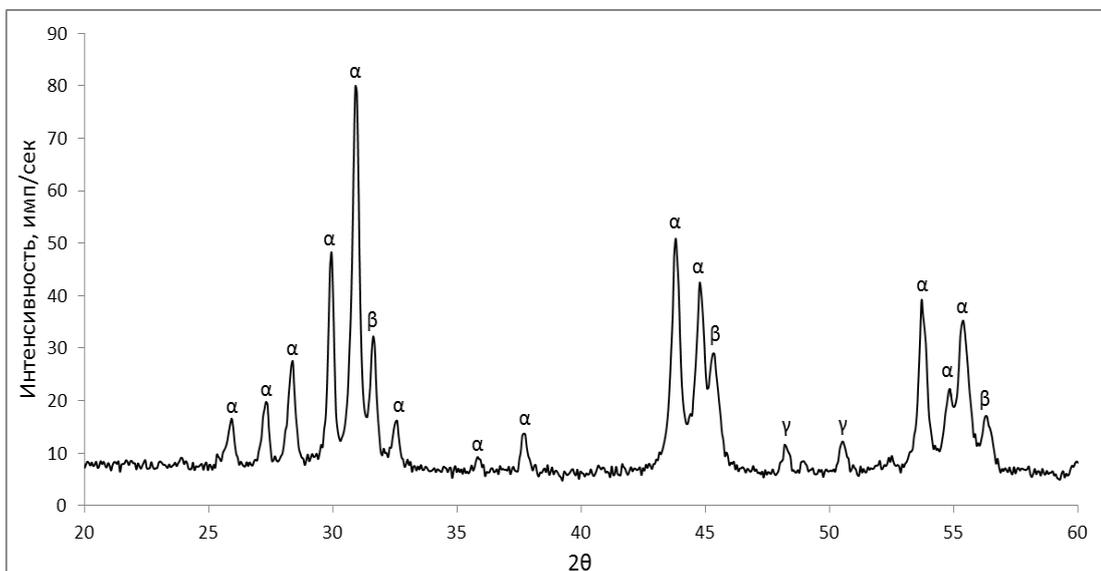
Межплоскостные расстояния (d , Å), параметр решетки (a , Å) β -твердого раствора, присутствующего в сплавах разрезов $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{SnAs-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs-Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$

		Состав сплавов разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ (мол. д. $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$)							
		0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	
hkl	d_{SnAs}								d_{SnP}
200	2,8620	2,8447		2,8433	2,8283	2,8291			2,775
220	2,0240		2,0165	2,0097	1,9978	2,0005	1,9875	1,9838	1,960
222	1,6520	1,6466	1,6429	1,6404	1,6353	1,6331			1,600
400	1,4310	1,4293	1,4265		1,4142				1,385
Параметр решетки, a	5,724	5,704	5,700	5,683	5,657	5,664	5,622	5,611	5,535
		Состав сплавов разреза $\text{SnAs-Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ (мол.д. $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$)							
		0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,95		
hkl	d_{SnAs}								d_{SnP}
220	2,0240	2,0131	2,0238	2,0131	1,9991	1,9887	1,9887		2,775
311	1,726	1,7156	1,7083	1,7010	1,6915	1,6844	1,6844		
222	1,6520	1,6457	1,6369		1,6435	1,6391	1,6391		1,600
400	1,4310	1,4323	1,4162	1,4117					1,385
Параметр решетки, a	5,724	5,707	5,693	5,675	5,660	5,639	5,623		5,535
		Состав сплавов разреза $\text{SnAs-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ (мол.д. $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$)							
		0,1	0,3	0,4	0,5	0,6			
hkl	d_{SnAs}							d_{SnP}	
200	2,8620	2,855	2,841	2,832	2,831	-		2,720	
220	2,0240	2,018	2,008	2,004	2,002	1,987		1,930	
222	1,6520	1,647	1,640	1,636	1,634	-		1,580	
400	1,4310	1,426	1,419	1,417	1,416	1,411		1,370	
Параметр решетки, a	5,724	5,704	5,676	5,668	5,664	5,644		5,535	

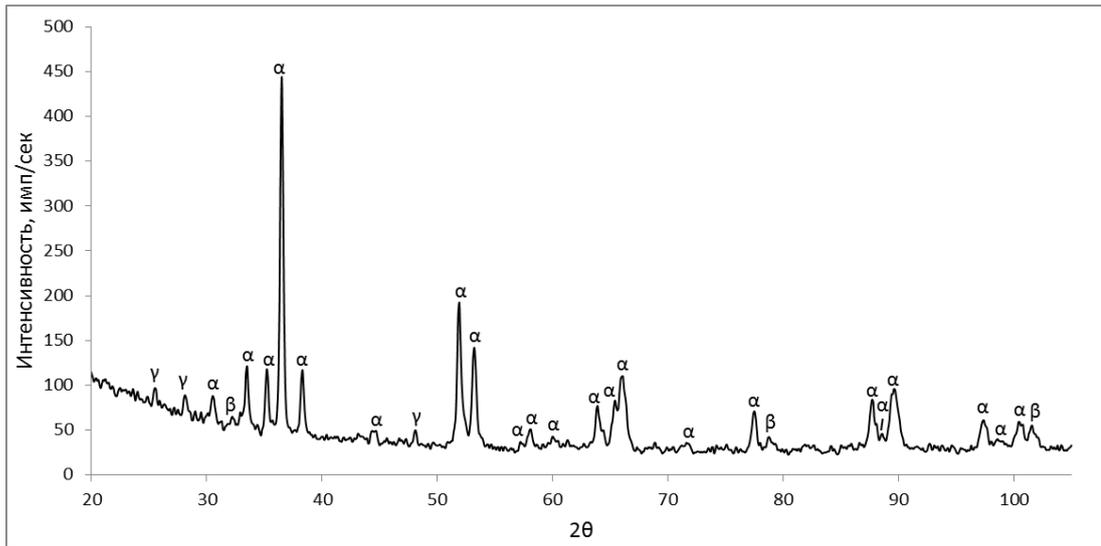
Исследование методом дифференциально-термического анализа позволило зафиксировать для сплавов политермических разрезов $\text{SnAs-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs-Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ одинаковую температуру первого эндотермического эффекта – 818 ± 2 К. Стоит отметить, что концентрационная область, в которой реализуется указанная температура, достаточно узкая. Кроме того для образцов этого же концентрационного интервала методом РФА была зафиксирована смесь трех фаз: α -, β - и γ -твердого раствора (рис. 4.8, а-в). Эти факты указывают на наличие четырехфазного равновесия в трехкомпонентной системе Sn-As-P , причем узкая область сосуществования трех фаз указывает на то, что в равновесии находятся не индивидуальные соединения, а твердые растворы на их основе.



а



б



В

Рис. 4.8. Диффрактограммы сплавов: а – $(\text{SnAs})_{0,3}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,7}$;
 б – $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,4}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,6}$; в – $(\text{SnAs})_{0,2}(\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5})_{0,8}$

Учитывая полученные данные о характере равновесий в тройной системе Sn–As–P, можно представить схему фазовых равновесий в исследованном концентрационном интервале (рис. 4.9).

Учитывая перитектическую схему образования фазы Sn_4As_3 и конгруэнтный характер плавления Sn_4P_3 , а также наличие α - и β - твердого раствора, можно предположить, что в системе Sn–As–P реализуется переход перитектического трехфазного равновесия $L + \beta \leftrightarrow \alpha$ (до пересечения с плоскостью политермического сечения Sn_4As_3 – Sn_4P_3 в т. Z) в эвтектическое $L \leftrightarrow \beta + \alpha$ (после т. Z) вдоль линии Op_1 . Анализируя вид коннодных треугольников (рис. 4.10), можно показать, что вдоль линии p_1Z (где Z - точка пересечения кривой p_1O с плоскостью политермического разреза Sn_4As_3 – Sn_4P_3) осуществляется моновариантный перитектический процесс $L + \beta \leftrightarrow \alpha$, а часть кривой ZO соответствует трехфазному эвтектическому равновесию $L \leftrightarrow \beta + \alpha$, также моновариантному. Нетрудно видеть, что указанные превращения осуществляются в некотором интервале температур, т.е. им отвечает трехфазный объем, внутри которого можно выделить эвтектическую и перитектическую части. Область эвтектической кристаллизации сверху ограничена поверхностями $(L + \alpha)$ и $(L + \beta)$, на которых заканчивается

соответственно первичная кристаллизация этих фаз и начинается эвтектическое превращение $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, а снизу поверхностью $(\beta + \alpha)$, где заканчивается эвтектическая кристаллизация [121, 125, 126].

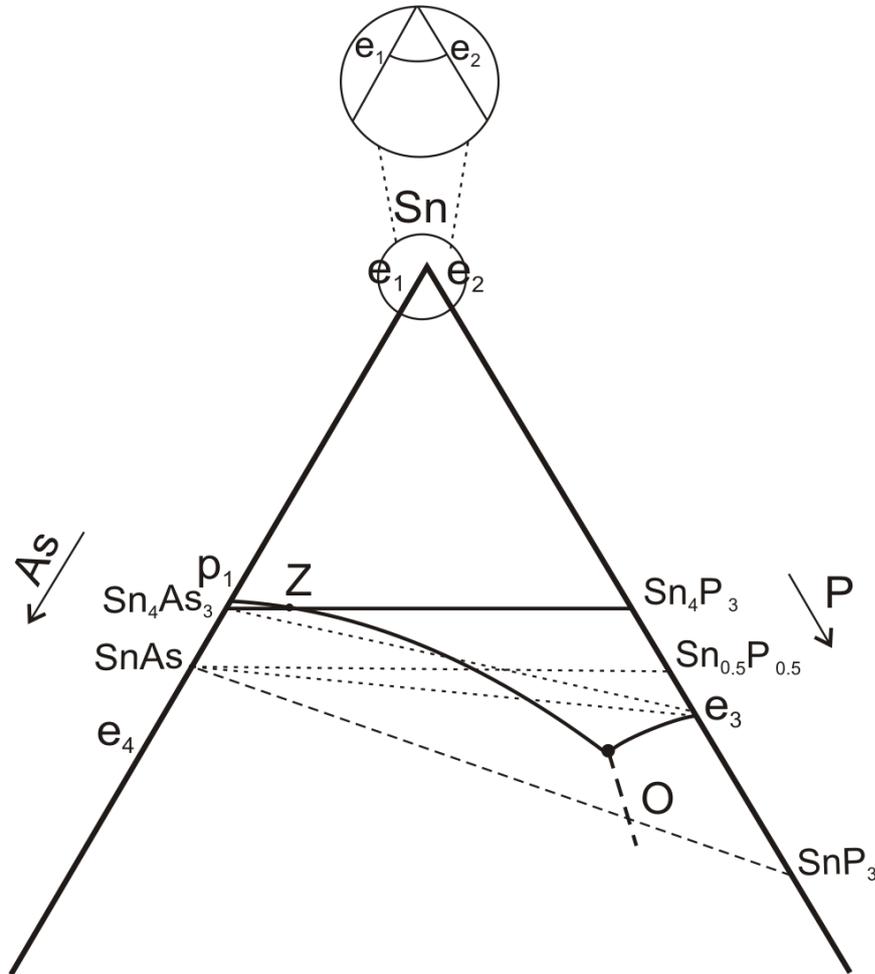


Рис. 4.9. Схема фазовых равновесий в системе Sn–As–P

Перитектическая часть трехфазного объема сверху ограничена поверхностью $(L + \beta)$, а снизу поверхностями $(L + \alpha)$ и $(\beta + \alpha)$. Перитектическое превращение $L + \beta \leftrightarrow \alpha$ возникает из двухфазного равновесия $L + \beta$. На поверхности $(L + \alpha)$ оно переходит в двухфазное равновесие $L \leftrightarrow \alpha$ после превращения всех образовавшихся при первичной кристаллизации кристаллов β -твердого раствора, а на поверхности $(\alpha + \beta)$, после того как израсходовалась вся жидкость, в двухфазное равновесие $\alpha \leftrightarrow \beta$.

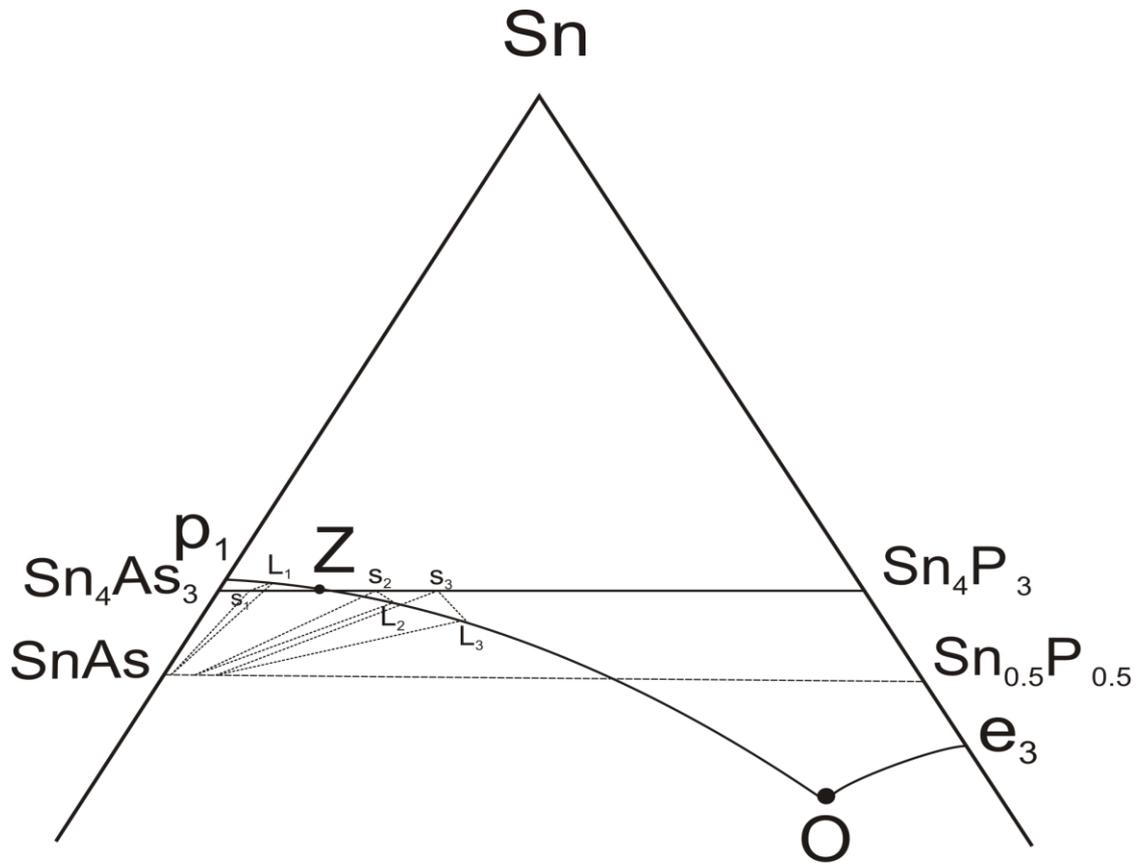


Рис. 4.10. Переход перитектического трехфазного равновесия в эвтектическое в системе Sn–As–P

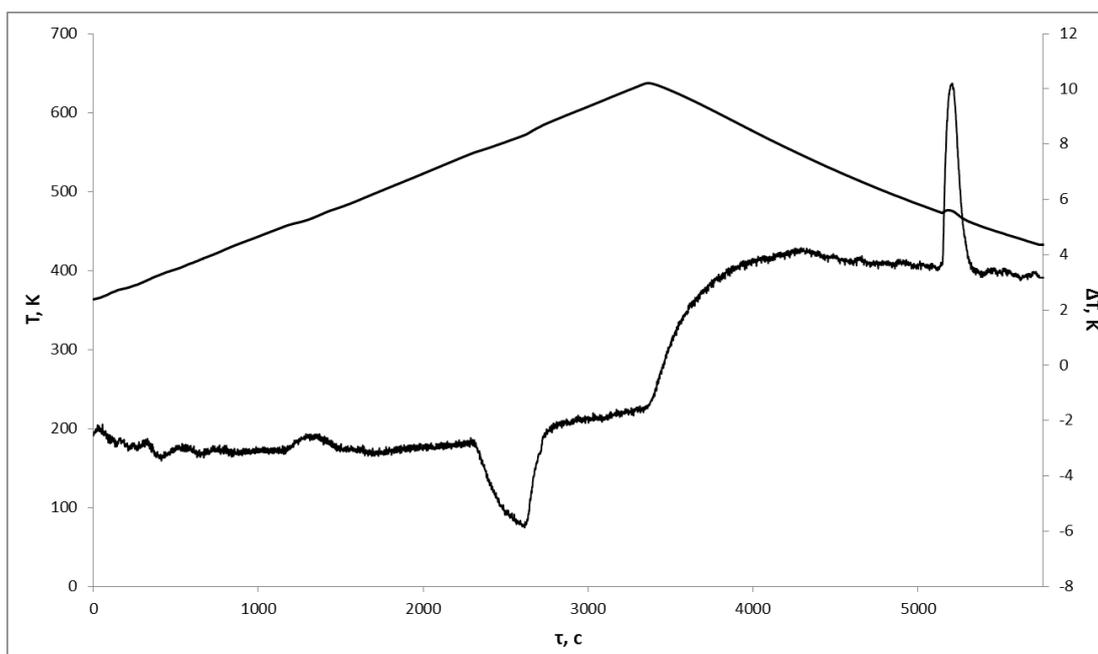
Необходимо отметить, что точка Z принадлежит переходному коннодно-му треугольнику, который является граничным между эвтектической и перитектической частями трехфазного объема. Внутри самого треугольника имеет место превращение, переходное между эвтектическим и перитектическим, которое в тройной системе является моновариантным. Если фигуративная точка системы достигает плоскости переходного треугольника, из жидкости состава t Z выделяется эвтектическая смесь α - и β - твердых растворов, с последующим растворением образовавшегося β -твердого раствора в оставшейся жидкости с выделением α -твердых растворов ($L + \beta \leftrightarrow \alpha$) [121, 125, 126].

Поскольку в бинарных системах олово-мышьяк и олово-фосфор реализуются вырожденные эвтектики, в трехкомпонентной системе Sn–As–P область первичной кристаллизации олова будет отделена от поля первичной

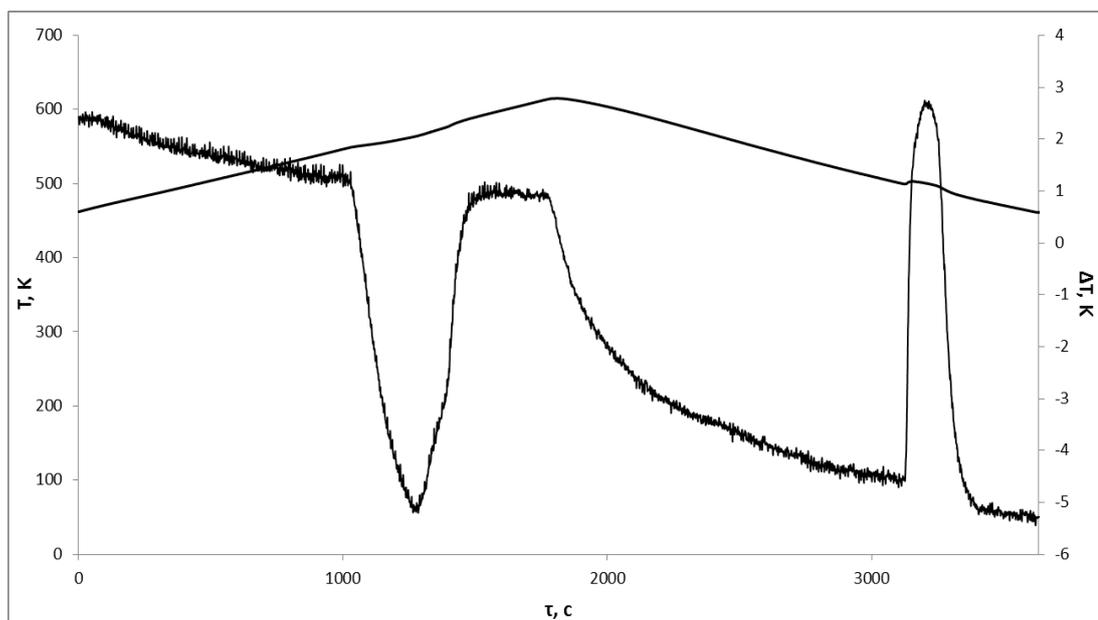
кристаллизации α -твердых растворов. Кривая e_1e_2 отвечает равновесию расплава с α -твердым раствором и оловом (или твердым раствором на его основе, хотя растворимость крайне мала): $L \leftrightarrow Sn + \alpha$. Таким образом, в треугольнике, ограниченном фигуративными точками Sn, Sn_4As_3 и Sn_4P_3 , поверхность ликвидуса практически полностью занимает поле первичной кристаллизации α -твердого раствора.

Вдоль кривой e_3O осуществляется эвтектическая кристаллизация смеси α - и γ -твердых растворов: $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$. В точке O реализуется четырехфазное равновесие, в котором принимают участие α -, β - и γ -твердые растворы. При экспериментальном исследовании сплавов политермических сечений $SnAs-Sn_{0,43}P_{0,57}$, $Sn_4As_3-Sn_{0,43}P_{0,57}$ и $SnAs-Sn_{0,5}P_{0,5}$ было зафиксировано наличие температурной горизонтали при 818 К. Для установления характера процесса, протекающего в т. O необходимо исследовать фазовые равновесия в области более высокого содержания фосфора и мышьяка, что является крайне сложной задачей. Тем не менее, была предпринята попытка получить несколько сплавов, составы которых принадлежат политермическому разрезу SnP_3-SnAs . Дифференциально-термический анализ полученных образцов позволил зафиксировать более высокую температуру 823 К (рис. 4.11, *а, б*), что может указывать на эвтектический характер равновесий в т. O : $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$.

Т-х диаграммы политермических разрезов $SnAs-Sn_{0,43}P_{0,57}$, $Sn_4As_3-Sn_{0,43}P_{0,57}$ и $SnAs-Sn_{0,5}P_{0,5}$, построенные по результатам термографического исследования представлены на рис. 4.12.



а



б

Рис. 4.11. Термограммы сплавов политермического разреза SnAs-SnP₃: а – 0,60; б – 0,70 мол. д. SnP₃

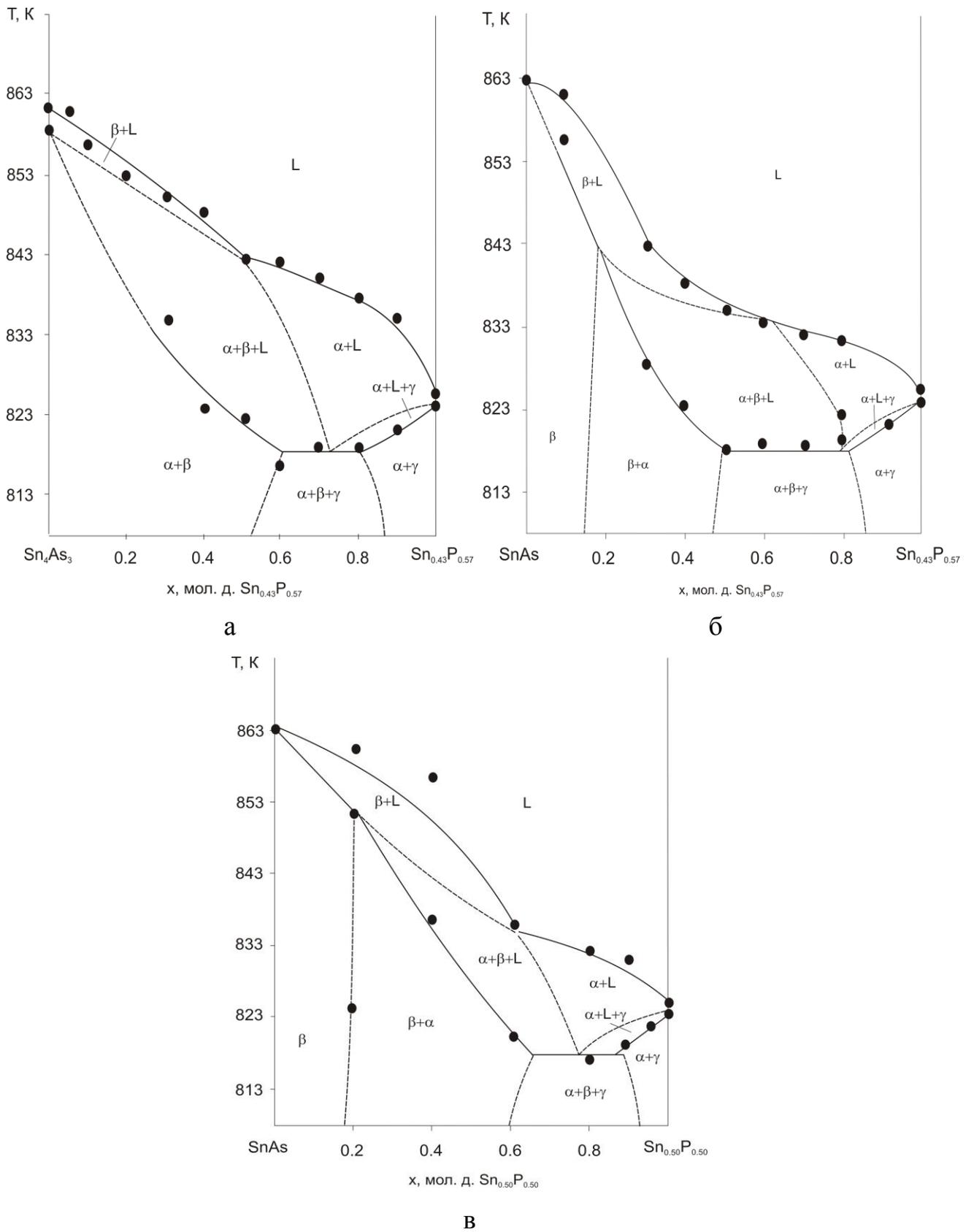


Рис 4.12. Т-х диаграммы политермических разрезов $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ (а), $\text{SnAs--Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ (б) и $\text{SnAs--Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ (в)

§ 4.2. Фазовые равновесия в системе Sn–As–Ge

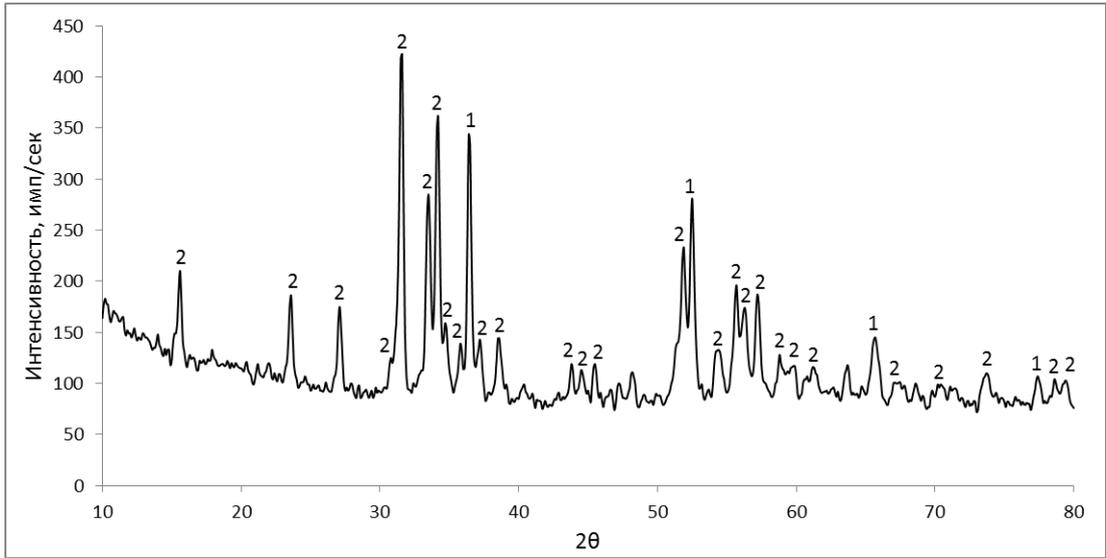
4.2.1. Политермические сечения SnAs–GeAs, SnAs–GeAs₂

Политермические разрезы SnAs–GeAs, SnAs–GeAs₂ проходят через фигуративные точки конгруэнтно плавящихся соединений. С этой точки зрения сечения могут осуществлять субсолидусное разделение диаграммы тройной системы Sn–As–Ge.

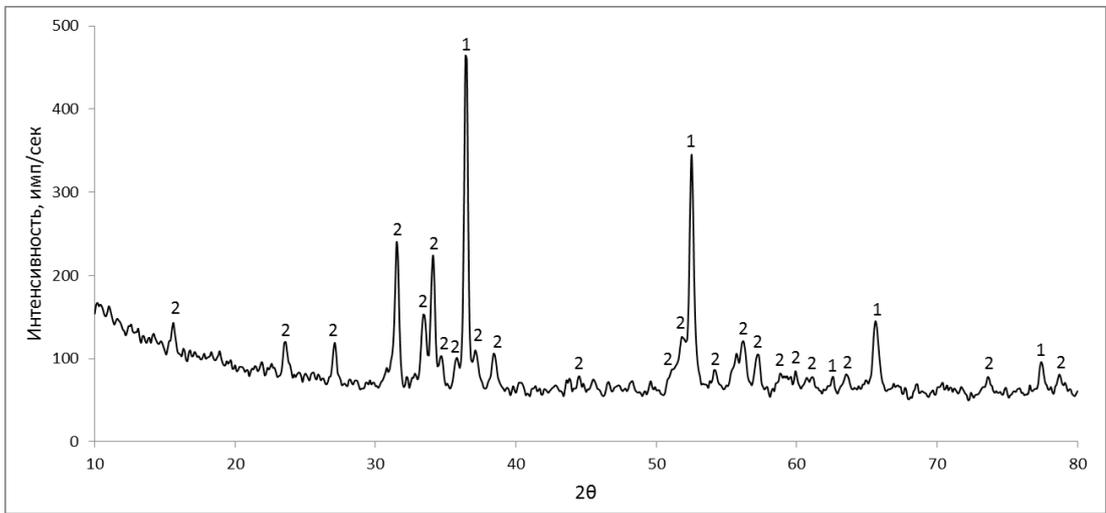
Согласно результатам рентгенофазового анализа, сплавы, состав которых отвечает сечению SnAs–GeAs, представляют собой гетерофазную смесь моноарсенида олова и моноарсенида германия [123, 130, 131]. На рис. 4.13, *a-g* представлены результаты рентгенографического исследования сплавов. С ростом содержания моноарсенида олова увеличивается интенсивность рефлексов, отвечающих этой фазе, в то время как высота пиков, соответствующих моноарсениду германия, убывает. Образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 100 ч при температуре 773 К, тем не менее на дифрактограммах образцов отмечались линии, характерные как для одной, так и для другой фаз, при этом смещения их, указывающего на образование твердых растворов, не наблюдалось.

Исследование методом дифференциально-термического анализа позволило установить, что для всех изученных образцов на термограммах наблюдались два эндотермических эффекта, причем первый реализовался при одной и той же температуре – 838 К.

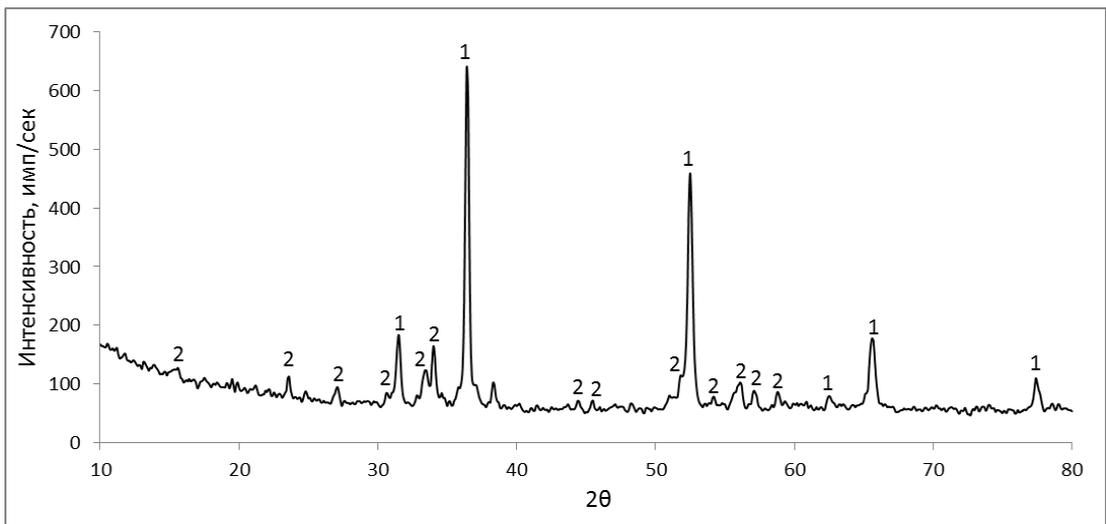
Эффекты хорошо воспроизводились на кривых охлаждения, однако, сплавы исследуемой системы склонны к переохлаждению, поэтому при построении Т-х диаграммы использовали данные, рассчитанные по кривым нагревания (рис.4.14, *a-в*).



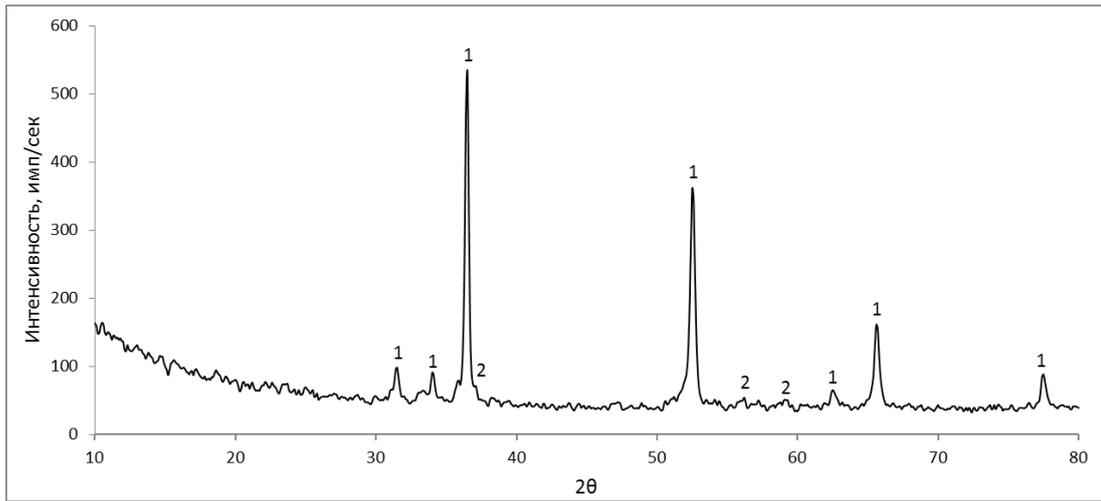
а



б

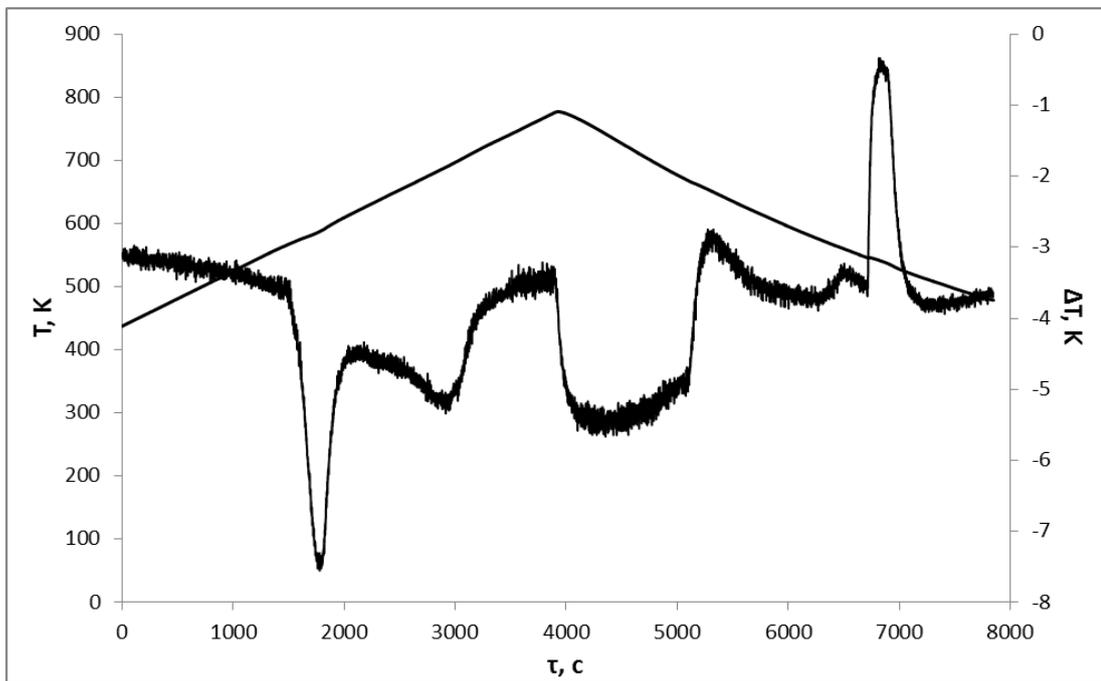


в

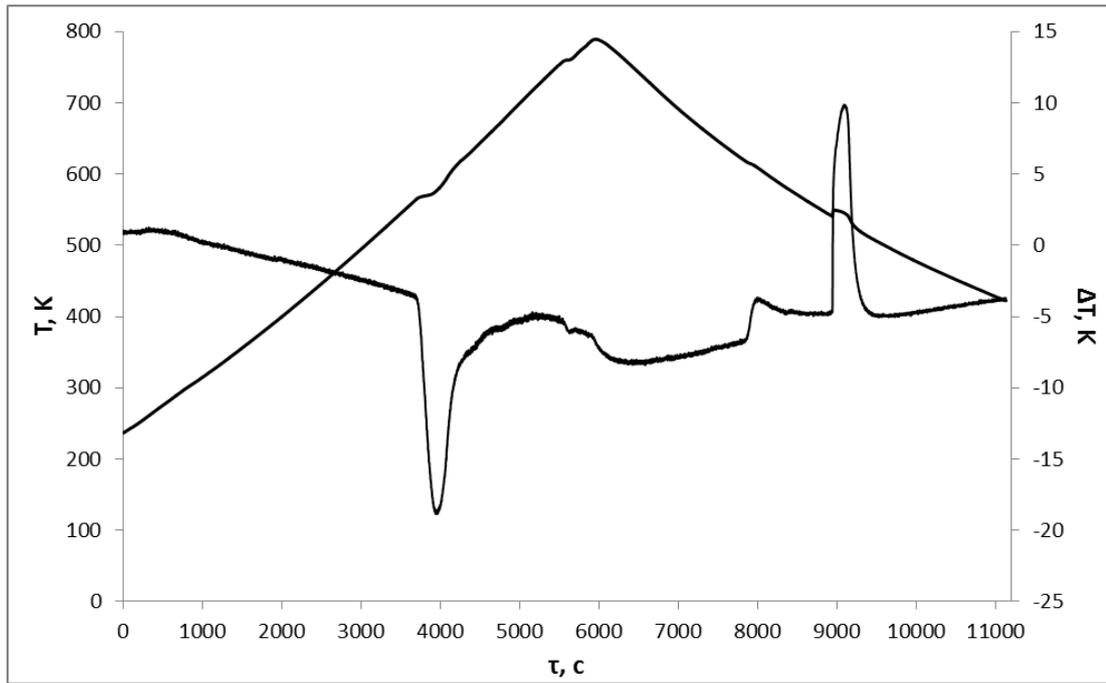


Г

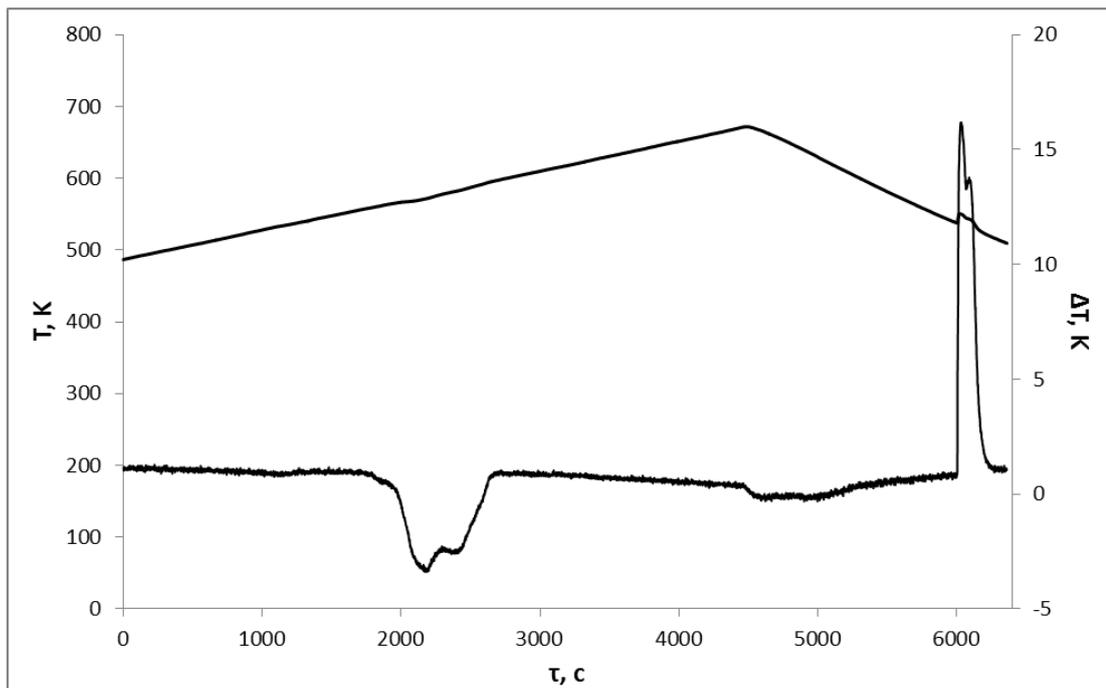
Рис. 4.13. Дифрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–GeAs: а – 0,25; б – 0,50; в – 0,70; г – 0,85 мол. д. SnAs. Цифрами обозначены: 1 – SnAs; 2 – GeAs



а



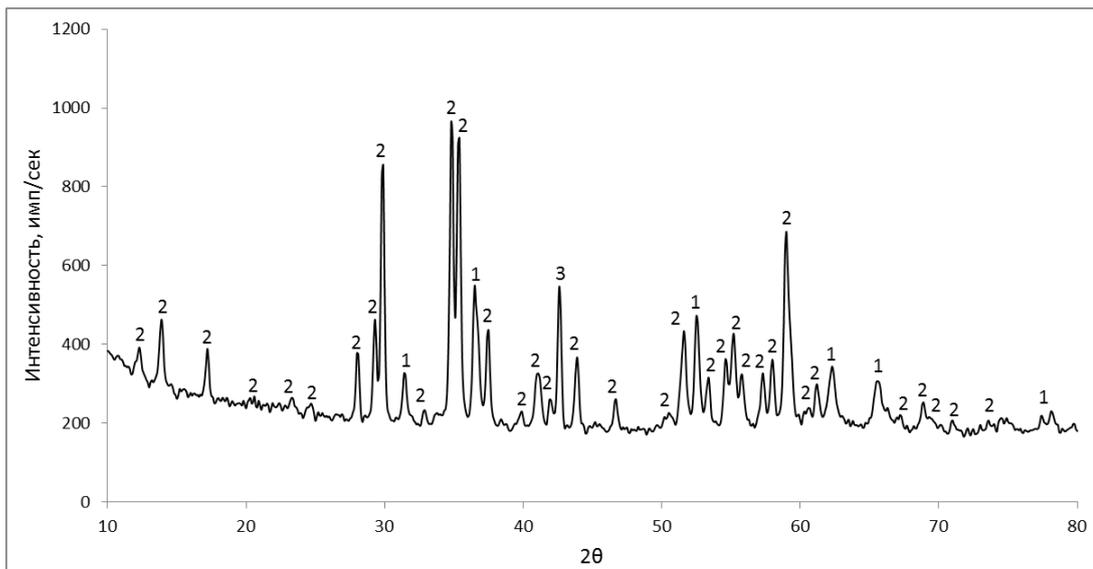
б



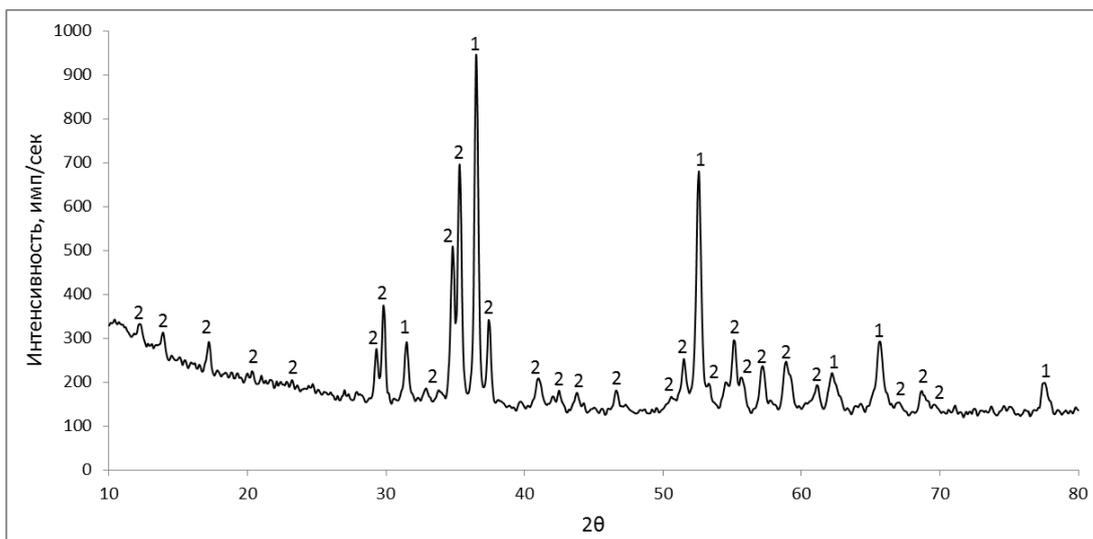
в

Рис. 4.14. Термограммы сплавов политермического разреза SnAs–GeAs: а – 0,40; б – 0,60; в – 0,90 мол.д. SnAs

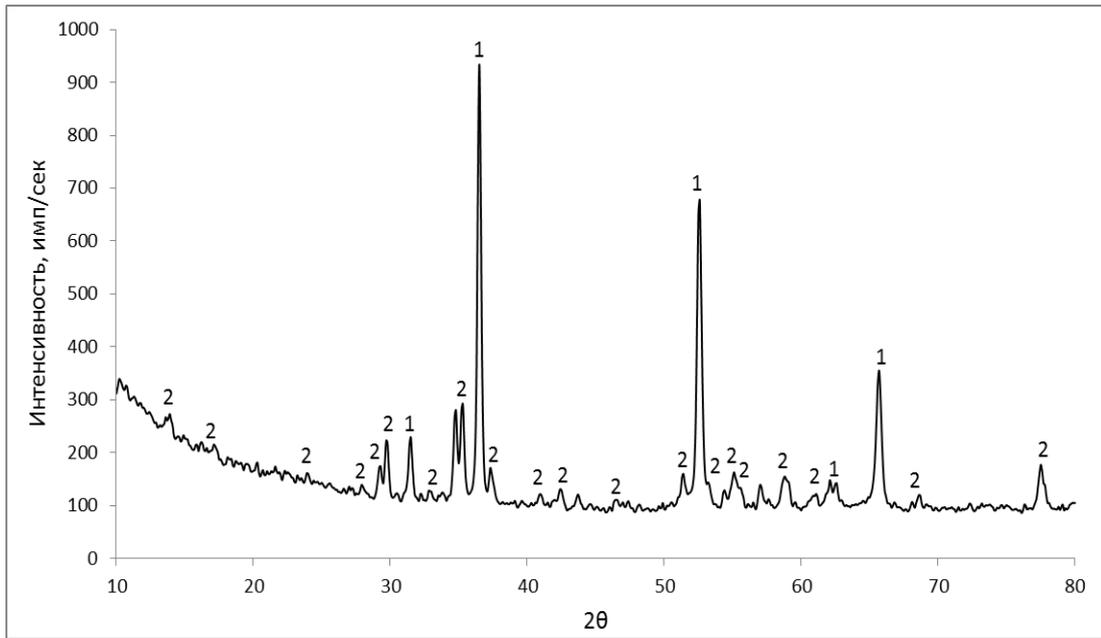
С помощью рентгенографического исследования сплавов, принадлежащих политермическому сечению SnAs–GeAs₂, была зафиксирована гетерофазная смесь двух фаз – моноарсенида олова и диарсенида германия (рис. 4.15, а-з) [132].



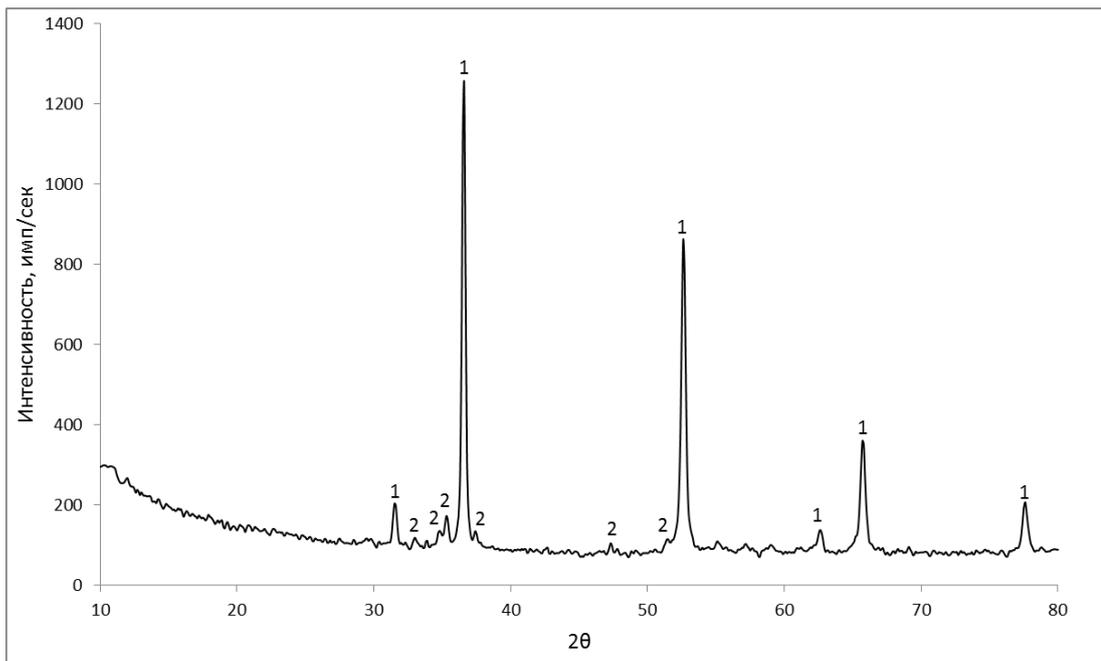
а



б



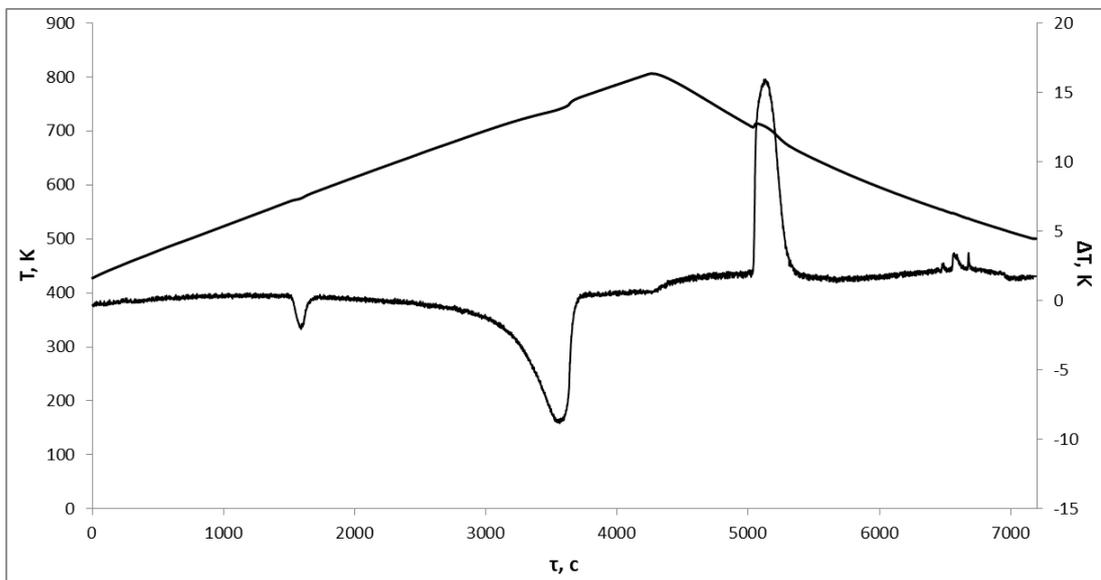
B



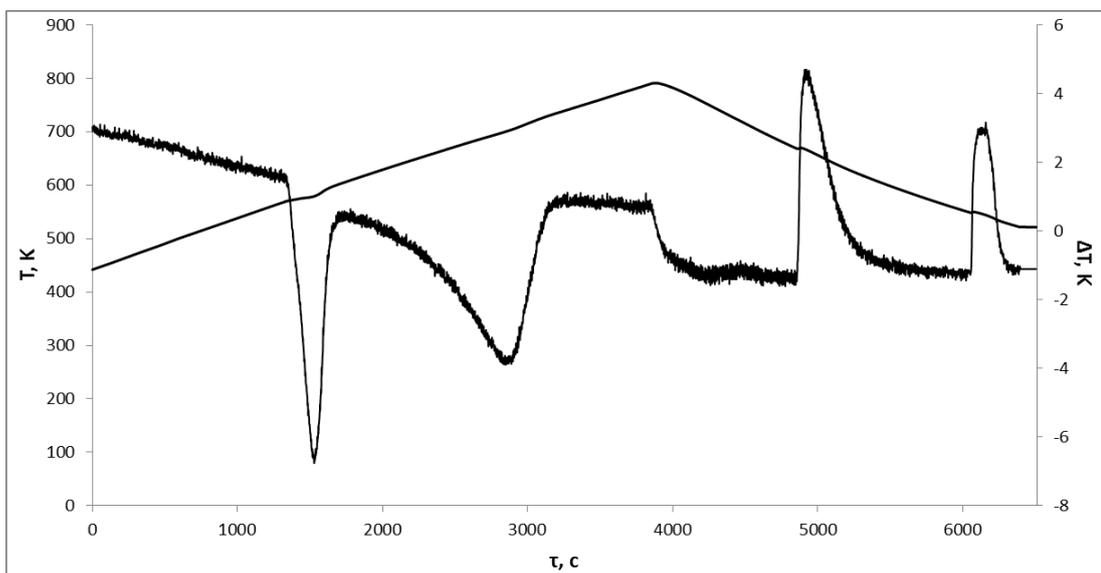
Г

Рис. 4.15. Дифрактограммы сплавов политермического разреза SnAs-GeAs_2 : а – 0,15; б – 0,50; в – 0,70; г – 0,85 мол. д. SnAs. Цифрами обозначены: 1 – SnAs; 2 – GeAs_2

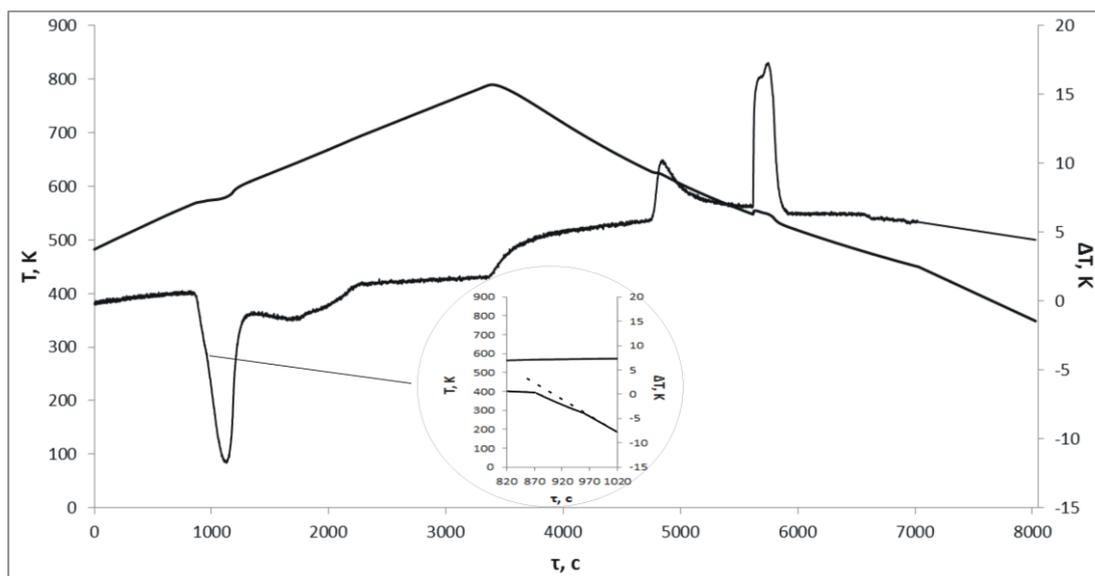
Исследование методом дифференциально-термического анализа позволило зафиксировать для образцов, составы которых находятся в концентрационном интервале до 70 мол. % моноарсенида олова, два низкотемпературных эндотермических эффекта, которые реализовались при одинаковой температуре 843 и 846 К (из-за небольшой разницы в температуре эффекты ярче проявляются на кривых охлаждения). Третий высокотемпературный эффект соответствовал ликвидусу. Термограммы исследуемых сплавов представлены на рис. 4.16, а-в.



а



б

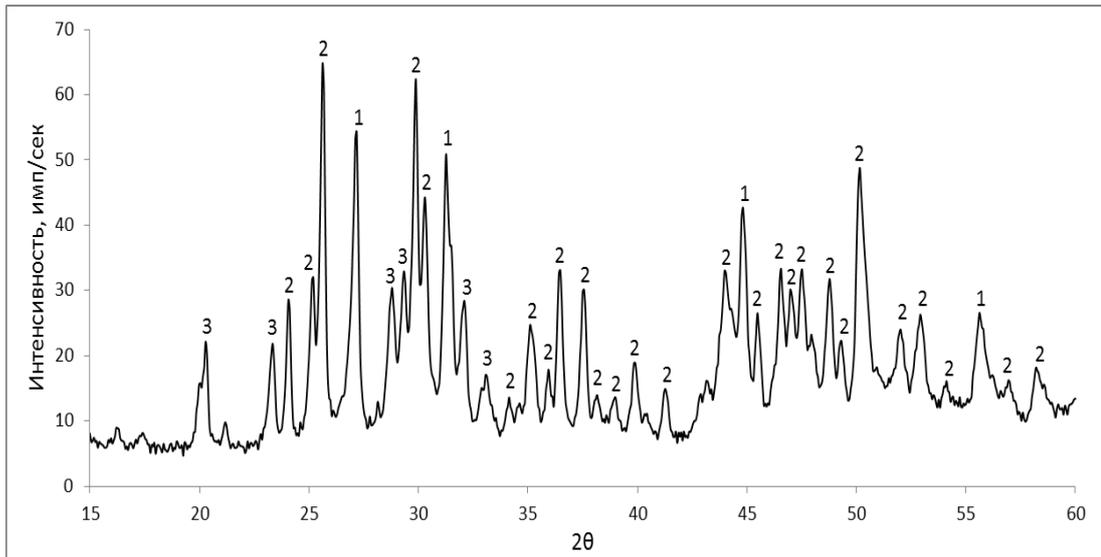


В

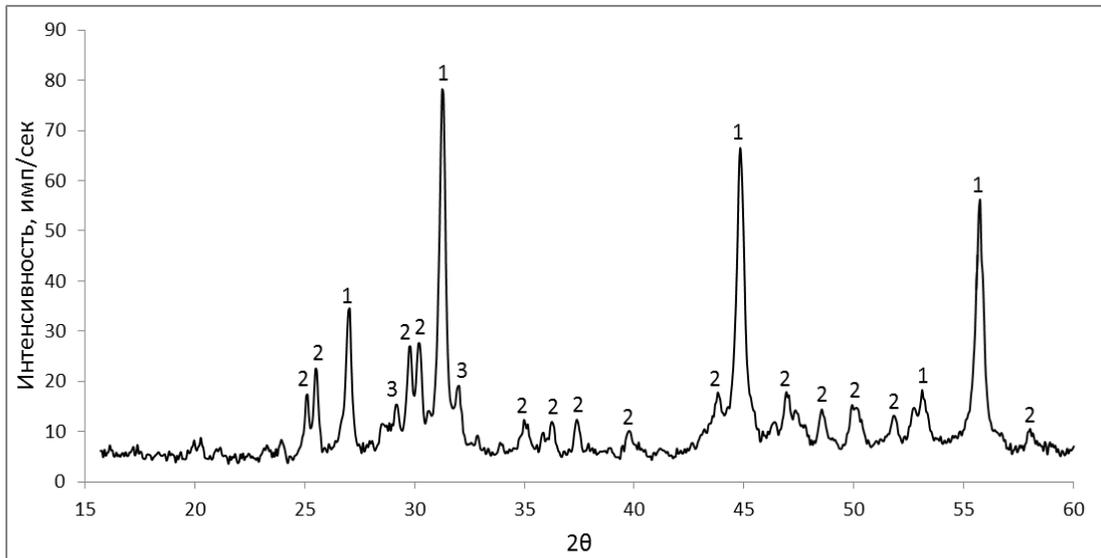
Рис. 4.16. Термограммы сплавов разреза SnAs-GeAs_2 : а – 0,05; б – 0,25; в – 0,5 мол. д. SnAs

Для выяснения характера четырехфазных равновесий $\text{GeAs}_2\text{-As-SnAs-L}$ и $\text{GeAs-GeAs}_2\text{-SnAs-L}$ были исследованы политермические сечения внутри концентрационного треугольника As-SnAs-GeAs [132]. Один разрез $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61}\text{-Ge}_{0,28}\text{As}_{0,72}$ проходит через точку двойной эвтектики ($\text{GeAs}_2\text{+As}$) в бинарной системе Ge-As и эвтектическую точку (SnAs+As) в системе Sn-As . Второй разрез $\text{SnAs-Ge}_{0,4}\text{As}_{0,6}$ исходит из фигуративной точки моноарсенида олова и точки двойной эвтектики ($\text{GeAs}_2\text{+GeAs}$) в системе Ge-As .

Сплавы политермического сечения $\text{SnAs-Ge}_{0,4}\text{As}_{0,6}$ представляют собой смесь диарсенида, монорсенида германия и арсенида олова SnAs. На рис.4.17, а, б для примера приведены дифрактограммы некоторых сплавов.



а



б

Рис. 4.17. Дифрактограммы сплавов политермического разреза SnAs–Ge_{0,4}As_{0,6}: а – 0,15; в – 0,75 мол. д. SnAs. Цифрами обозначены: 1 – SnAs; 2 – GeAs₂; 3 – GeAs

Аналогично сплавам политермического разреза SnAs–GeAs, первый эндотермический эффект для всех образцов сечения SnAs–Ge_{0,4}As_{0,6} осуществлялся при температуре 838 К. При реализации эвтектического равновесия с участием трех фаз SnAs + GeAs + GeAs₂ следовало бы ожидать более низкую температуру, соответствующую плавлению тройной эвтектики. Полученные результа-

ты указывают на существование в тройной системе Sn–As–Ge перитектического четырехфазного равновесия $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$.

По данным дифференциально-термического анализа была построена Т-х диаграмма политермического разреза SnAs– $Ge_{0,4}As_{0,6}$ (рис.4.18).

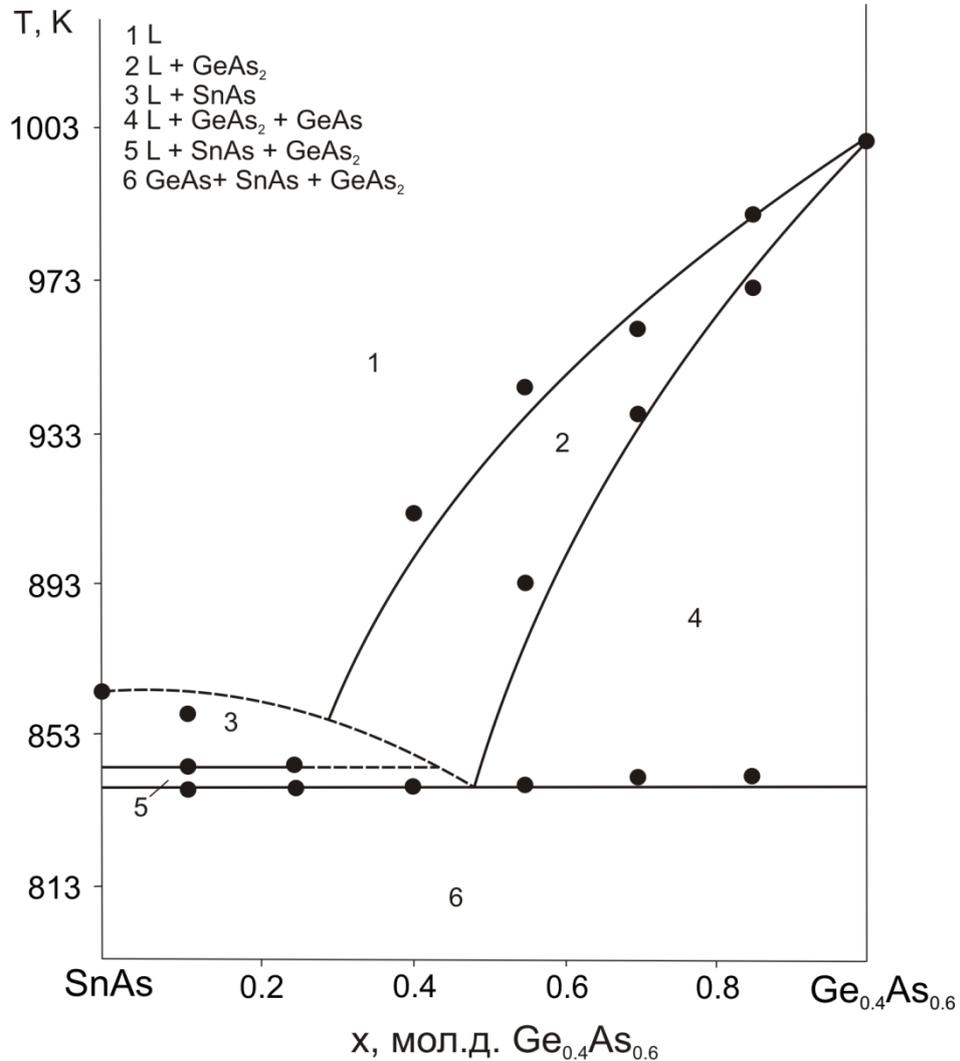
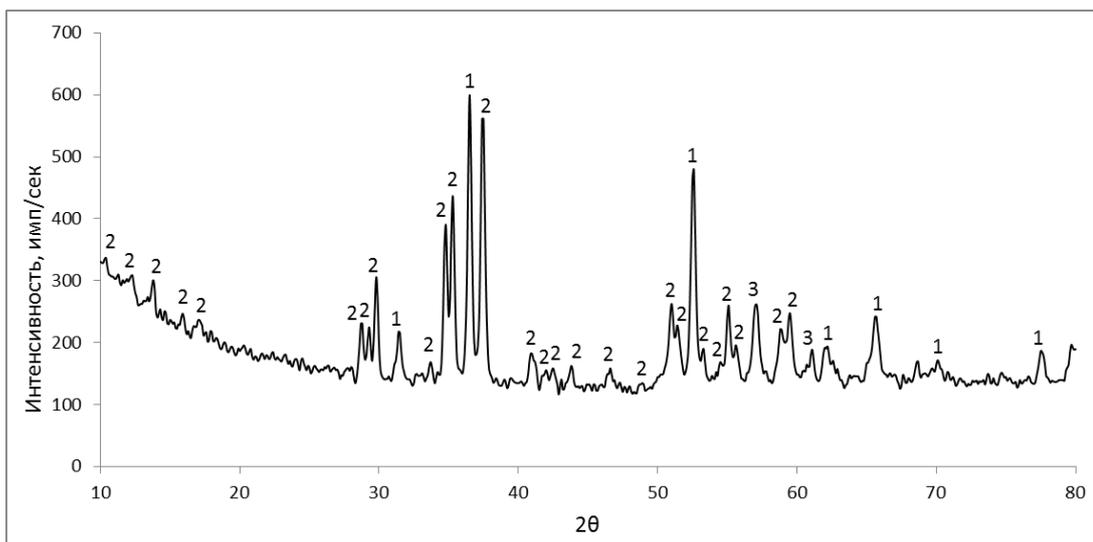
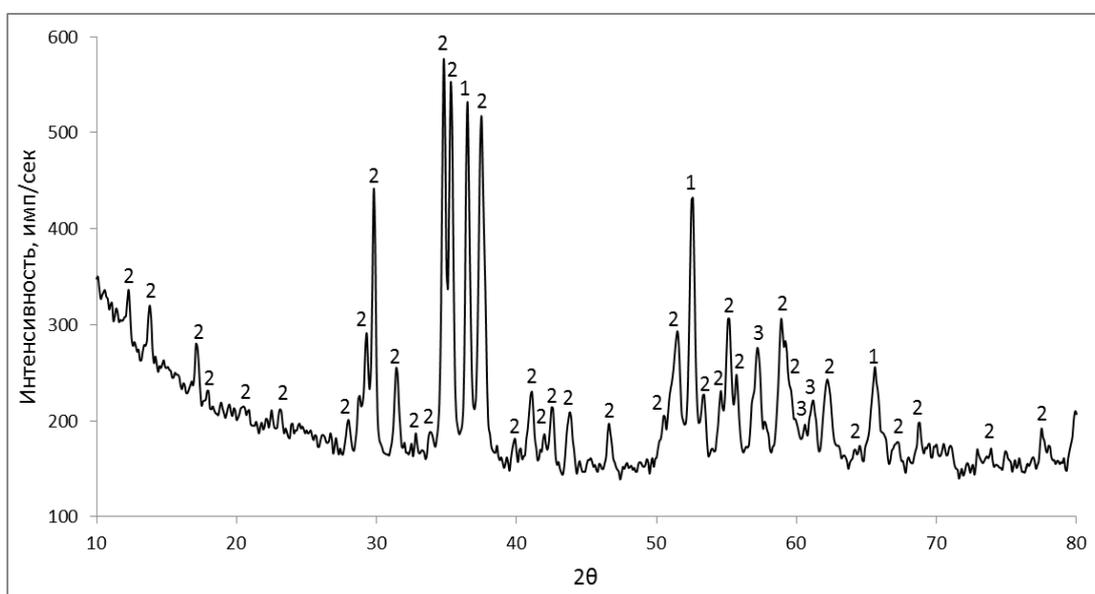


Рис. 4.18. Т-х диаграмма политермического разреза SnAs– $Ge_{0,4}As_{0,6}$

Сплавы, составы которых принадлежат политермическому сечению $Sn_{0,39}As_{0,61}–Ge_{0,28}As_{0,72}$, представляют собой гетерофазную смесь мышьяка, диарсенида германия и моноарсенида олова (рис. 4.19, а, б).



а



б

Рис. 4.19. Дифрактограммы сплавов политермического разреза $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61}-\text{Ge}_{0,28}\text{As}_{0,72}$: а – 0,50; б – 0,70 мол. д. $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61}$. Цифрами обозначены: 1 – SnAs ; 2 – GeAs_2 ; 3 – As

Фазовая диаграмма сечения $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61}-\text{Ge}_{0,28}\text{As}_{0,72}$ представлена на рис. 4.20. С помощью дифференциально-термического анализа для всех образцов была зафиксирована одинаковая температура первого эндотермического эффекта равная 843 К. Реализация такой же температуры на сечении $\text{SnAs}-\text{GeAs}_2$ позволяет сделать вывод о существовании перитектического инвариантного равновесия $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$.

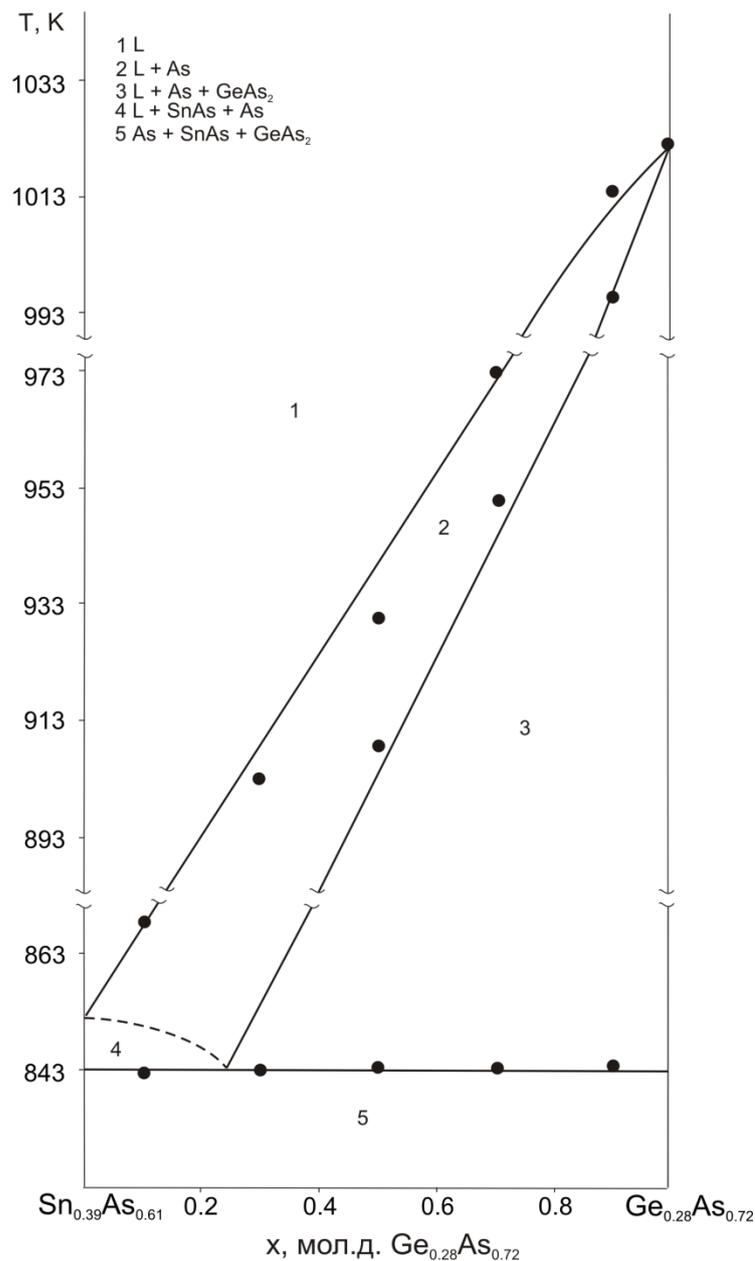


Рис. 4.20. Т-х диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61}\text{--Ge}_{0,28}\text{As}_{0,72}$

Для построения диаграмм состояния политермических сечений SnAs--GeAs_2 и SnAs--GeAs необходимо представить пути кристаллизации исследуемых сплавов (рис. 4.21). Большая часть составов разреза SnAs--GeAs_2 находится в области первичной кристаллизации диарсенида германия. Для сплавов, составы которых отвечают концентрационной области ab политермического разреза, вторичная кристаллизация связана с линией трехфазного равновесия e_5P_1 , вдоль которой осуществляется процесс $L \leftrightarrow \text{As} + \text{GeAs}_2$ (по данным дифференциально-термического анализа процессу соответствует температура 846 К). Он за-

канчивается в т. P_1 , где осуществляется неинвариантное равновесие $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$. Поскольку т. P_1 лежит вне треугольника, соединяющего фигуративные точки твердых фаз, очевиден перитектический характер процесса. Согласно нашим данным температура неинвариантного превращения составляет 843 К.

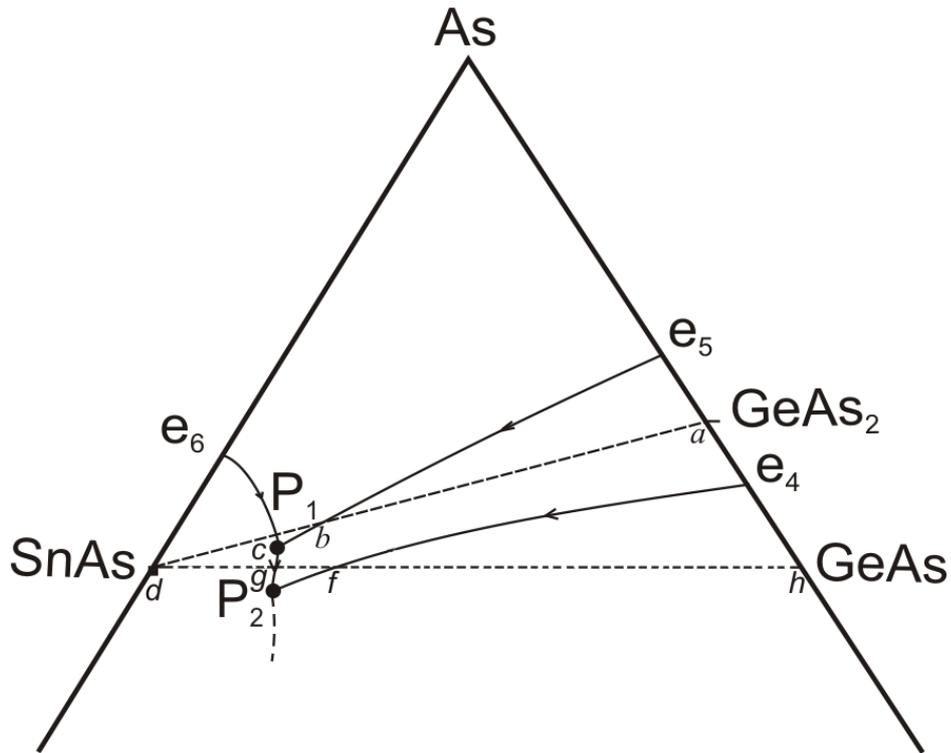


Рис. 4.21. Пути кристаллизации сплавов политермических сечений SnAs–GeAs₂ и SnAs–GeAs

Сплавы концентрационного отрезка bc характеризуются следующей последовательностью процессов первичной, вторичной и третичной кристаллизации:

1. $L \leftrightarrow As$ – поле первичной кристаллизации мышьяка;
2. $L \leftrightarrow As + SnAs$ (кривая e_6P_1) либо $L \leftrightarrow As + GeAs_2$ (кривая e_5P_1);
3. $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ – точка четырехфазного превращения P_1 .

Фигуративные точки отрезка cd при первичной кристаллизации моноарсенида олова попадают на кривую e_6P_1 и лишь затем – в т. P_1 , следовательно последовательность процессов будет следующая: $L \leftrightarrow SnAs$; $L \leftrightarrow As + SnAs$; $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$.

С учетом этих рассуждений на рис.4.22 представлена Т-х диаграмма политермического разреза SnAs–GeAs₂.

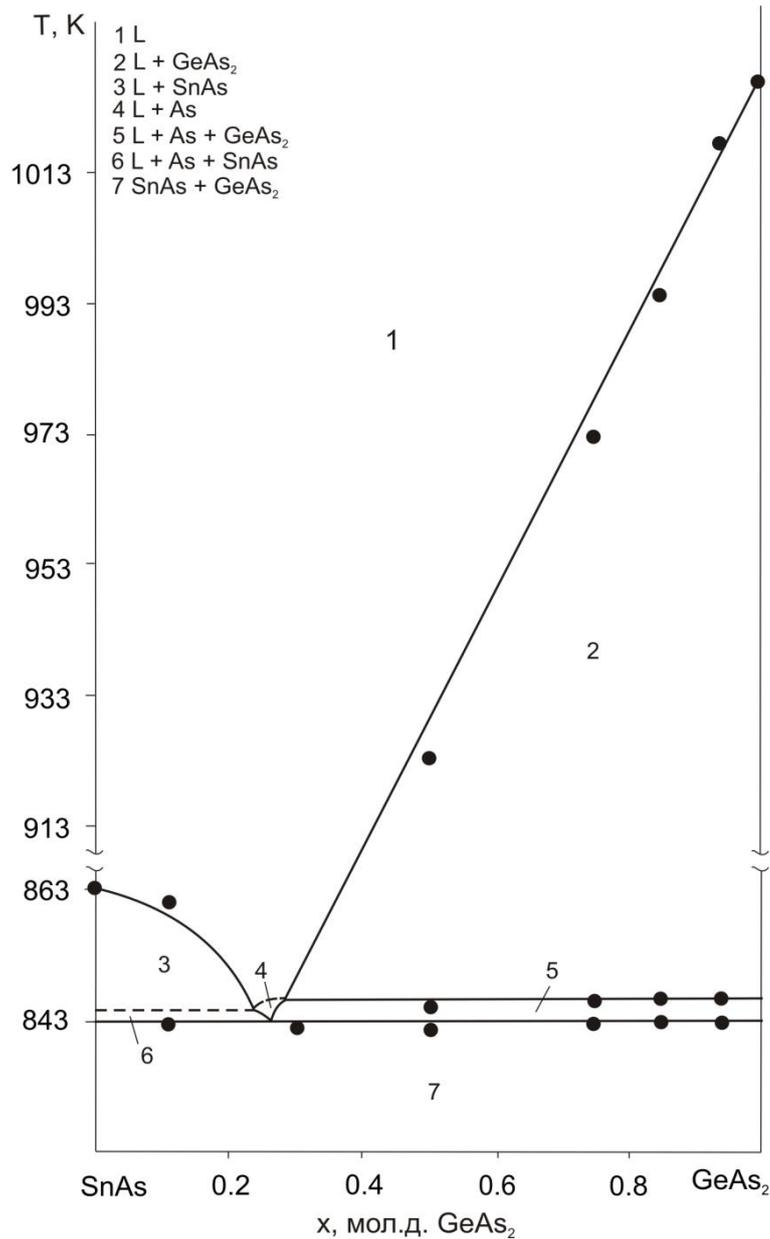


Рис. 4.22. Т-х диаграмма политермического сечения SnAs–GeAs₂

Линия ликвидуса разреза SnAs–GeAs должна состоять из трех участков, соответствующих первичной кристаллизации SnAs, GeAs₂ и GeAs. Для сплавов обогащенных моноарсенидом германия вторичная кристаллизация связана с

кривой e_4P_2 , вдоль которой осуществляется процесс $L \leftrightarrow GeAs + GeAs_2$. Для сплавов, составы которых находятся в области первичной кристаллизации моноарсенида олова (dg), вторичные процессы связаны с эвтектической кристаллизацией $L \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$. Фигуративная точка жидкости после первичной кристаллизации диарсенида германия может попадать либо на кривую e_4P_2 , либо на кривую P_1P_2 , в связи с этим процессы вторичной кристаллизации для разных сплавов концентрационного участка gf будут различны. Третичная кристаллизация для всех сплавов связана с четырехфазным перитектическим процессом, осуществляемым в т. P_2 : $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ (по данным дифференциально-термического анализа равновесию соответствует температура 838 К). Т-х диаграмма политермического разреза SnAs–GeAs представлена на рис. 4.23.

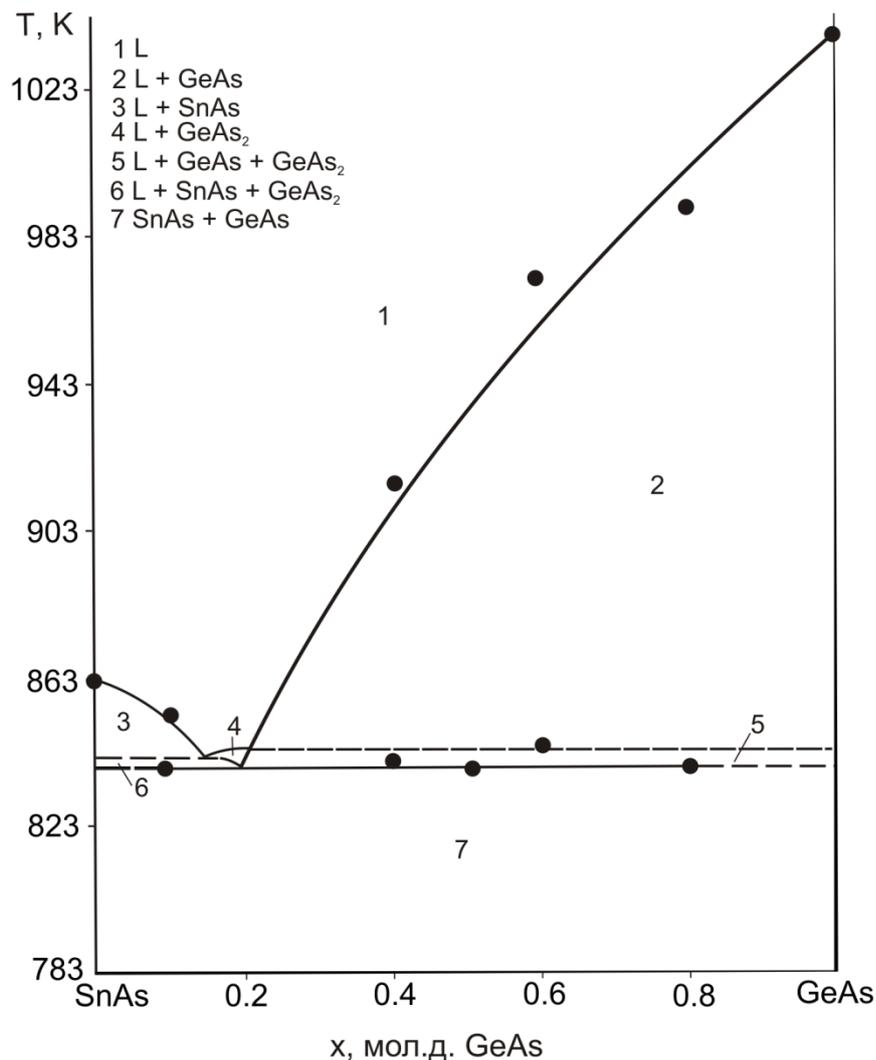
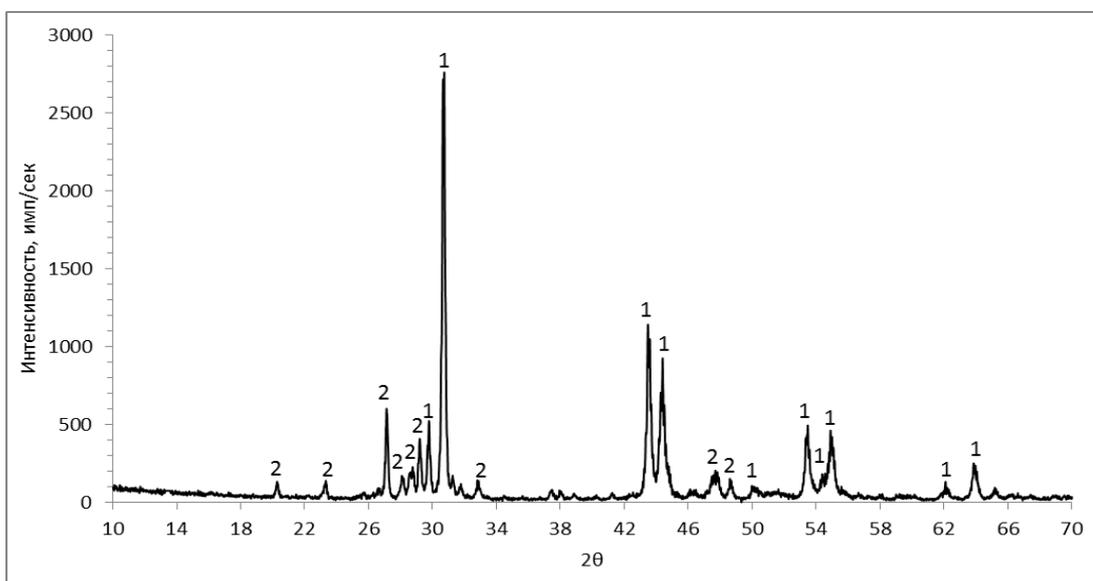


Рис. 4.23. Т-х диаграмма политермического разреза SnAs–GeAs

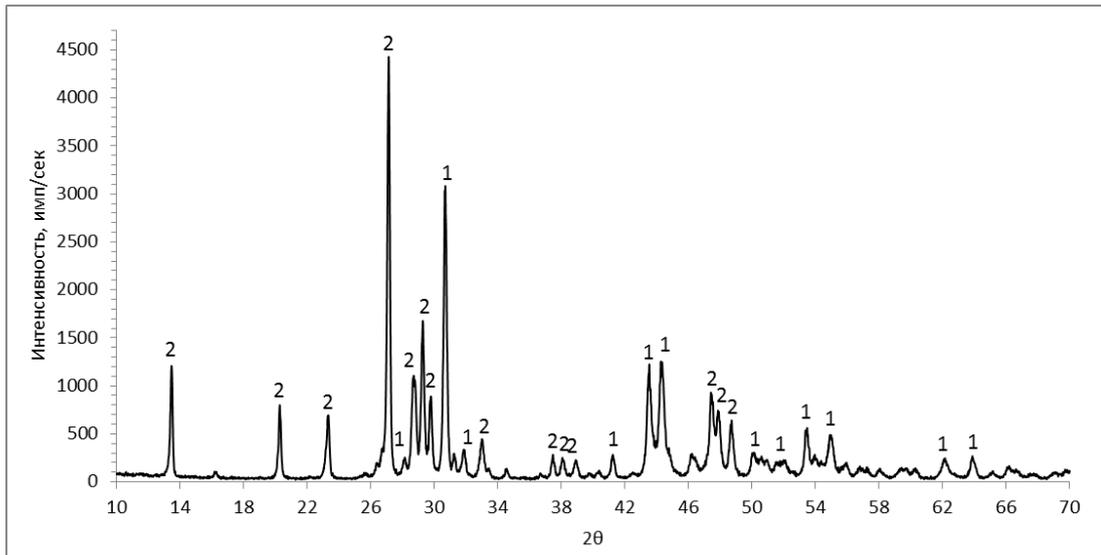
Необходимо отметить, что не все линии, изображенные на диаграммах состояния, были обнаружены методом дифференциально-термического анализа. Это связано с трудностями фиксирования данным методом эффектов, близких по температуре. В связи с этим, некоторые линии нанесены с учетом теоретического анализа трехкомпонентной системы Sn–As–Ge.

4.2.2. Политермические сечения $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--GeAs}$, SnAs--Ge

Политермический разрез $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--GeAs}$ проходит через фигуративные точки конгруэнтно плавящегося арсенида германия и арсенида олова состава Sn_4As_3 , разлагающегося по перитектической схеме. На рис 4.24, а, б представлены результаты рентгенофазового анализа некоторых сплавов разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--GeAs}$, из которых видно, что для всех составов в твердом состоянии фиксируются две фазы Sn_4As_3 и GeAs [123, 130, 131].



а



б

Рис. 4.24. Дифрактограммы сплавов политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--GeAs}$: а – 0,70; б – 0,46 мол. д. Sn_4As_3 . Цифрами обозначены: 1 – Sn_4As_3 ; 2 – GeAs

Промежуточная фаза Sn_4As_3 в двойной системе олово – мышьяк формируется по перитектической реакции, поэтому из точки p_1 исходит кривая p_1P_3 трехфазного равновесия $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$, за которым следует четырехфазное превращение с участием жидкости и трех твердых фаз: SnAs , Sn_4As_3 и GeAs . Из схемы, приведенной на рис. 4.25, видно, что это равновесие должно носить перитектический характер $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn}_4\text{As}_3$. Для всех сплавов, составы которых отвечают концентрационному отрезку bc , первым кристаллизуется арсенид германия. При достижении фигуративной точки жидкости кривой P_2P_3 первичная кристаллизация переходит в эвтектическую кристаллизацию $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}$.

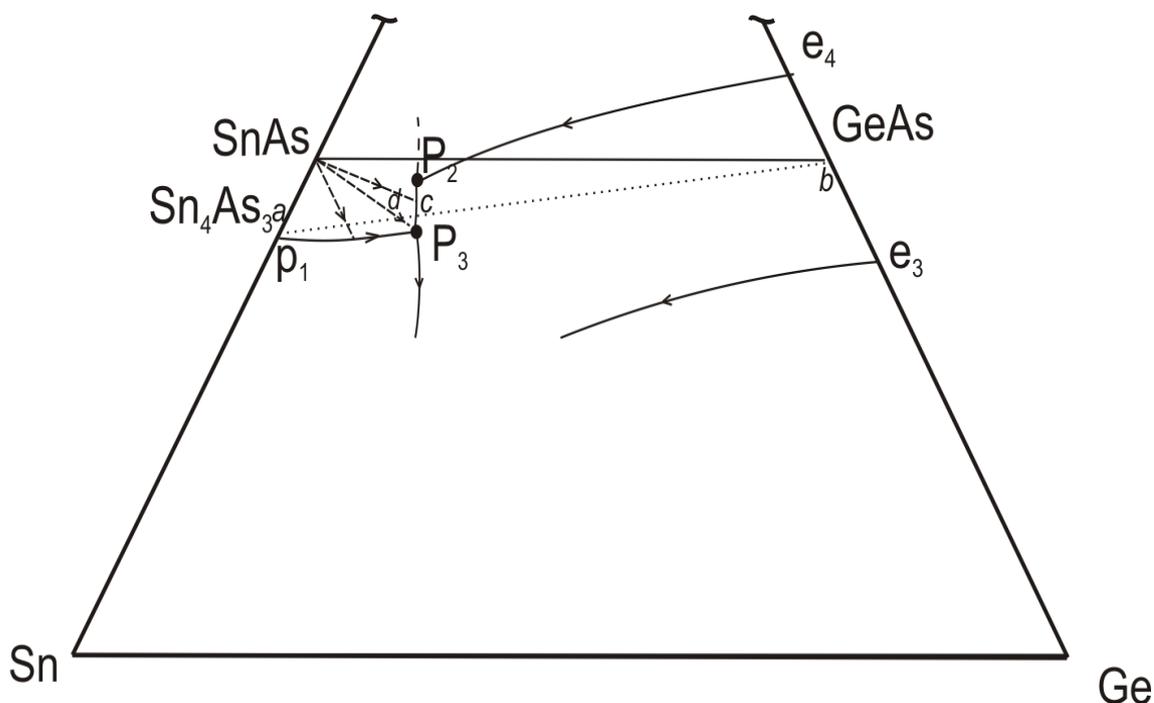
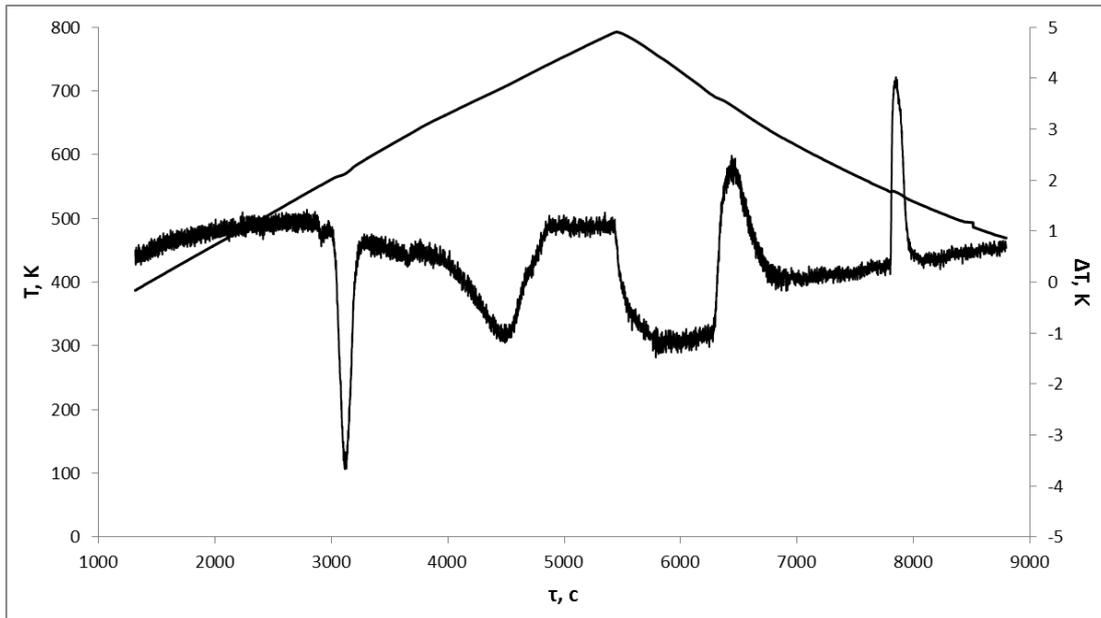


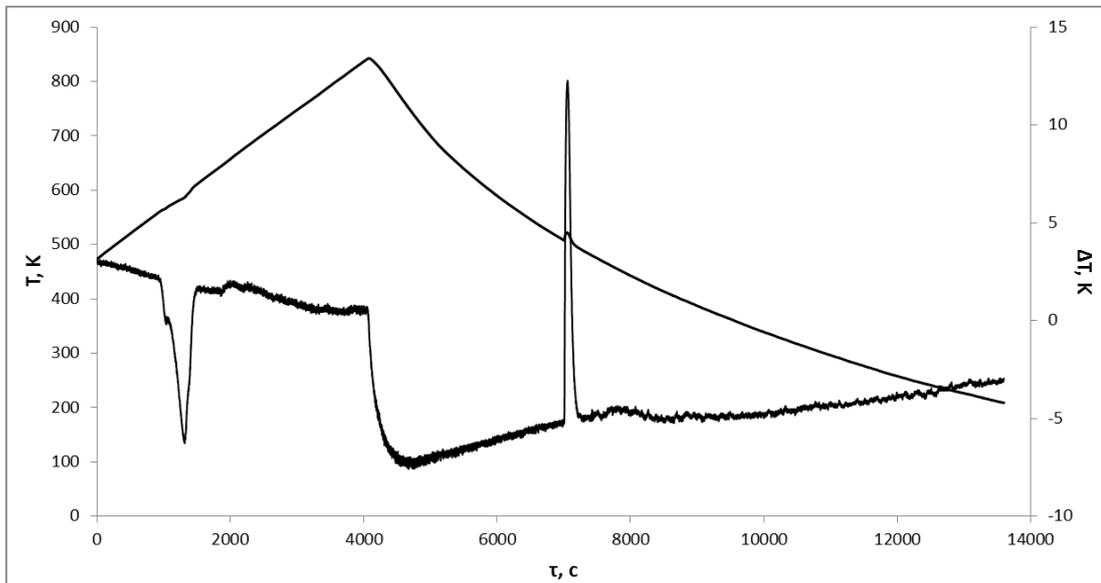
Рис. 4.25. Пути кристаллизации сплавов политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--GeAs}$

Несколько иначе происходит кристаллизация сплавов, состав которых отвечает отрезку ac . При первичном выделении кристаллов арсенида олова SnAs вторичная кристаллизация протекает различным образом. Если состав сплава принадлежит области ad , то фигуративная точка жидкости достигает кривой моновариантного равновесия p_1P_3 , а это означает, что следовать будет трехфазный перитектический процесс $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$. Для сплавов с составом, отвечающим отрезку dc , вторичная кристаллизация соответствует схеме $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}$, т.к. фигуративная точка жидкости достигает кривой P_2P_3 .

Первый эндотермический эффект, отвечающий температуре 834 К, соответствует перитектическому равновесию $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{GeAs}$. Значение второго, высокотемпературного эффекта, относящегося к ликвидусу, для всех исследуемых сплавов было различным (рис. 4.26, а, б).



а



б

Рис. 4.26. Термограммы сплавов политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-GeAs}$: а – 0,16; б – 0,95 мол.д. Sn_4As_3

На рис. 4.27 представлена Т-х диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-GeAs}$, построенная по результатам термографического исследования. Четырехфазное перитектическое превращение реализуется при температуре 834 К.

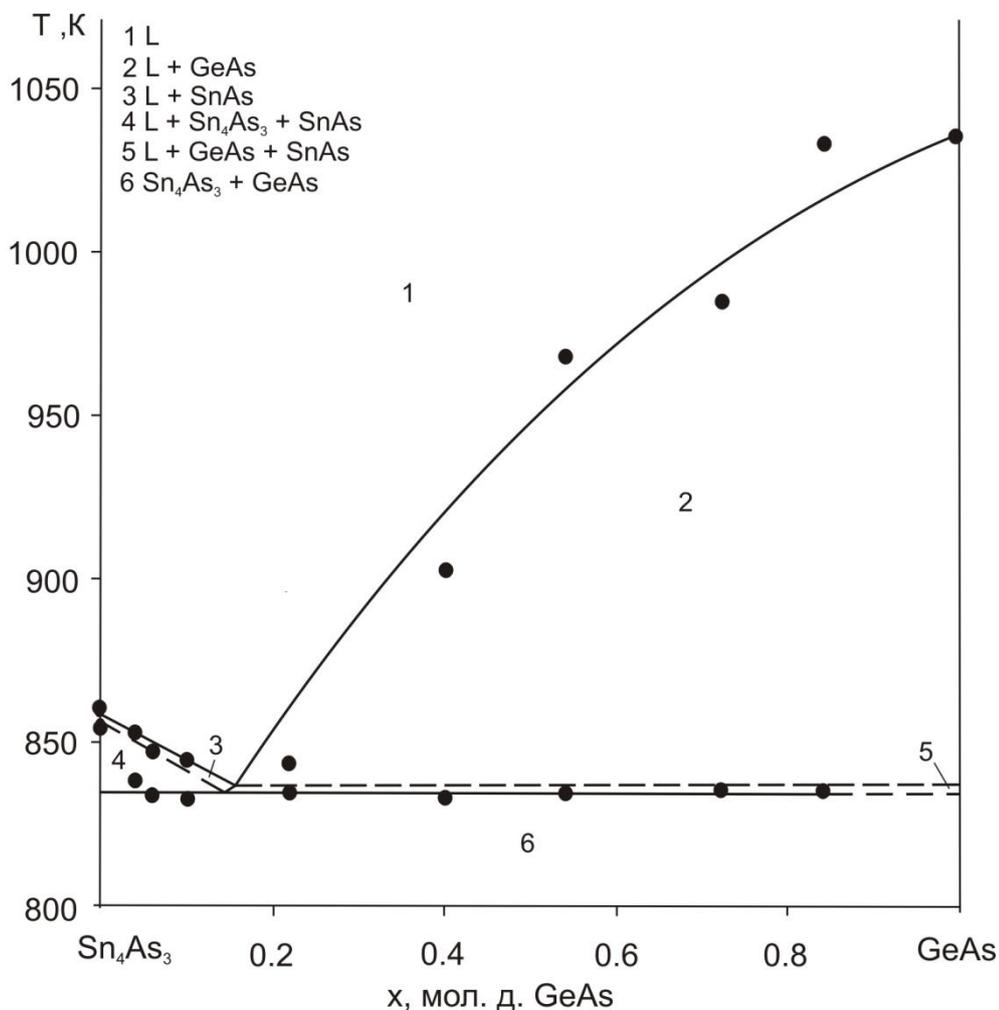
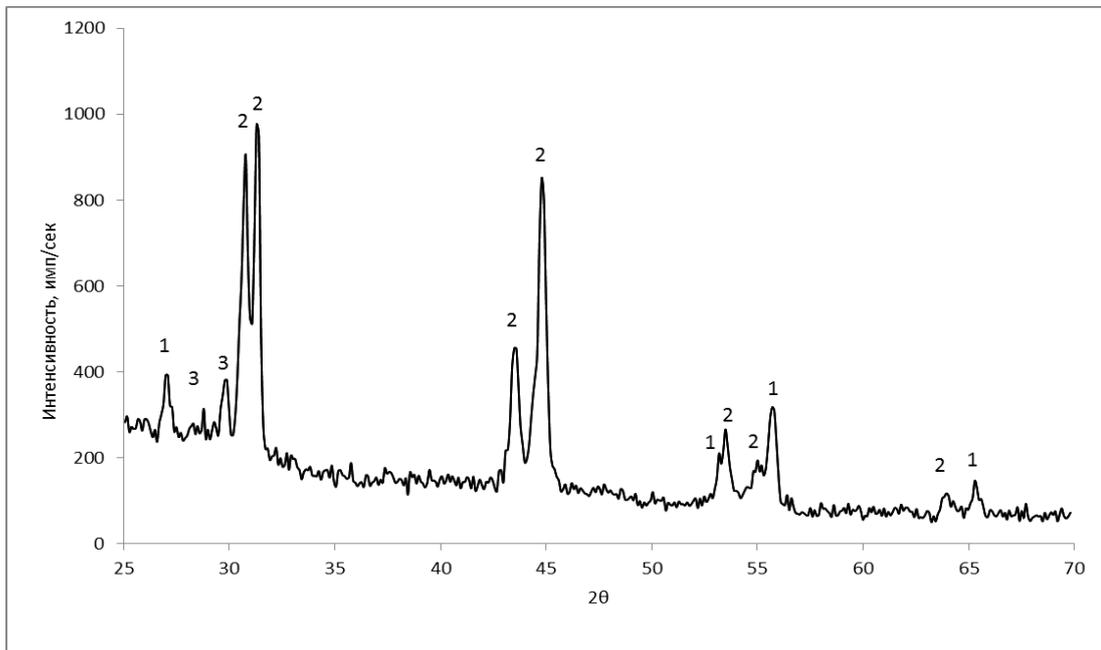


Рис. 4.27. Т-х диаграмма политермического разреза Sn₄As₃–GeAs

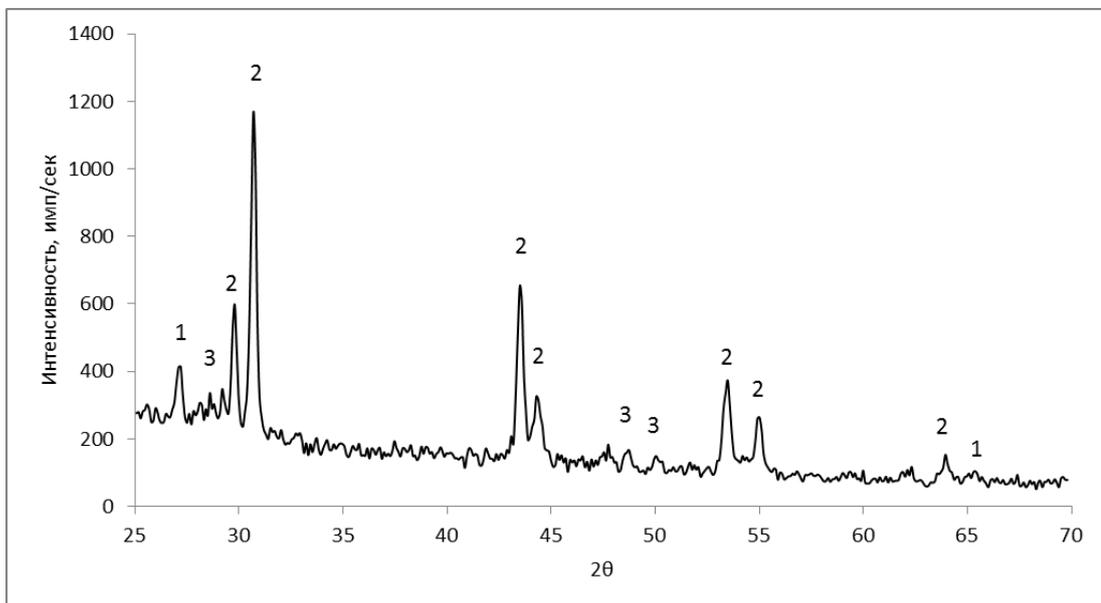
Изучение сплавов, принадлежащих разрезу Ge–SnAs, позволяет получить важную информацию о положении линии P_2P_3 и о координатах фигуративной точки, которая будет соответствовать следующему невариантному равновесию [133, 134].

Все образцы исследуемого сечения в твердом состоянии представляли собой смесь трех фаз, причем для всех составов фиксировались линии моноарсенида германия и арсенида олова Sn₄As₃ (рис. 4.28, а-г). В зависимости от третьей фазы, содержащейся в сплавах, образцы можно разделить на две группы: при концентрации германия до 11 мол. % образцы содержат GeAs, Sn₄As₃ и SnAs, тогда как в сплавах с большим содержанием германия помимо рефлексов GeAs и Sn₄As₃ появляются линии, указывающие на присутствие германия, причем интенсивность этих линий растет по мере обогащения сплавов этим компо-

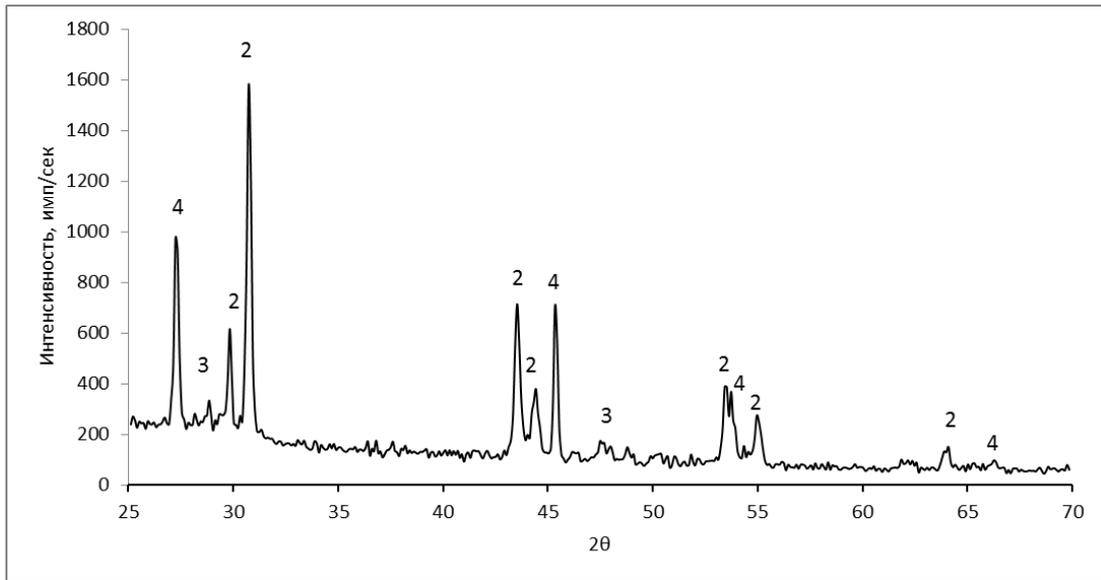
нентом. Интенсивность линий моноарсенида германия у всех образцов этой группы невелика и ослабевает с ростом содержания германия.



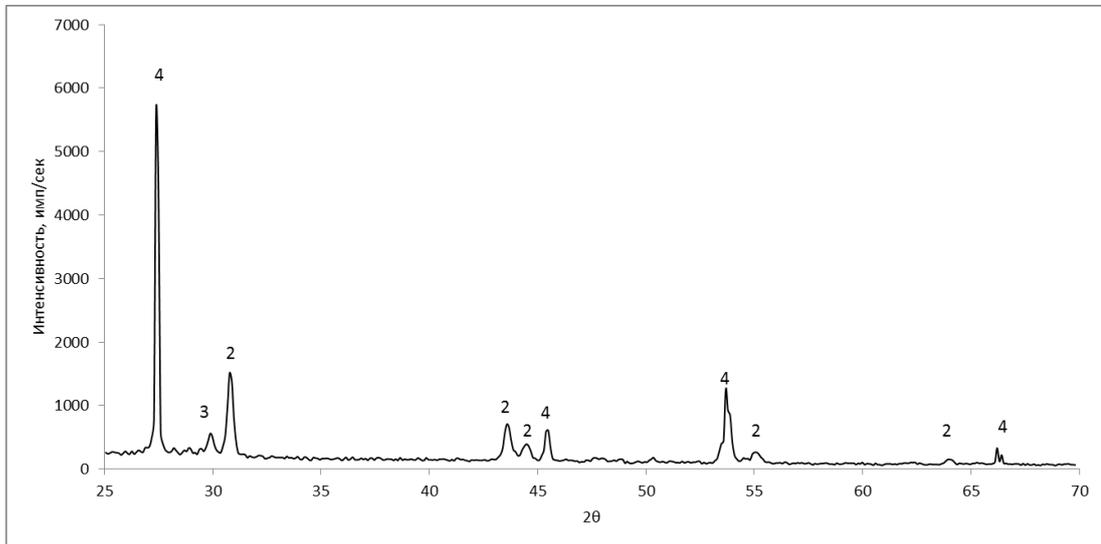
а



б



В

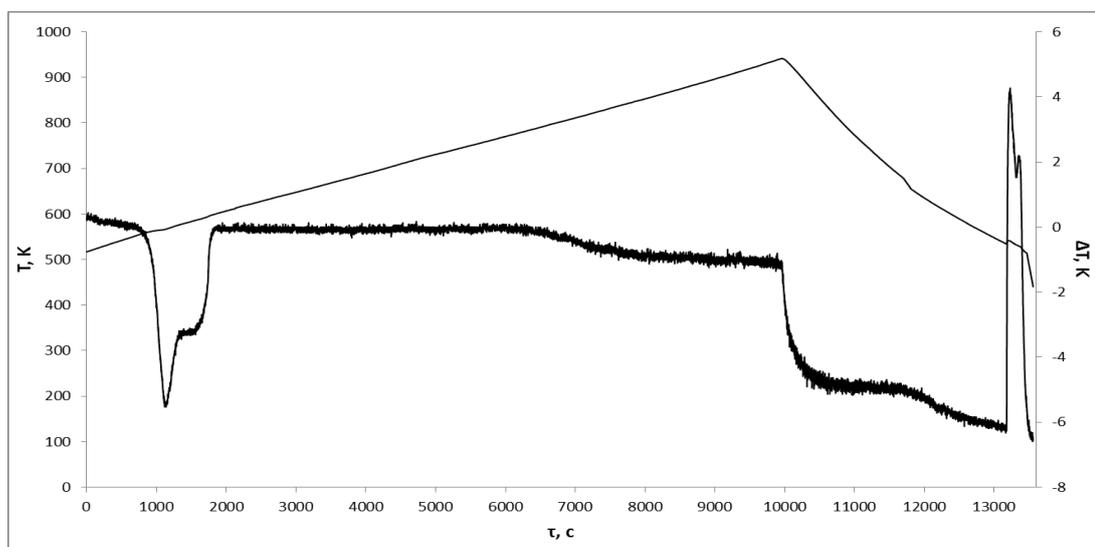


Г

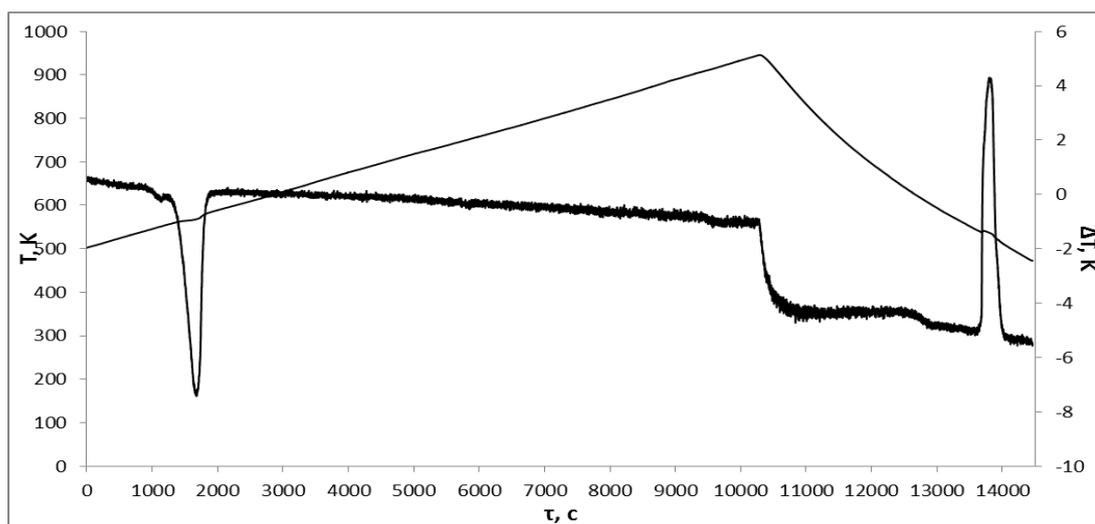
Рис. 4.28. Дифрактограммы сплавов политермического разреза Ge–SnAs: а – 0,06; б – 0,11; в – 0,33; г – 0,43 мол. д. Ge. Цифрами обозначены: 1 – SnAs; 2 – Sn₄As₃; 3 – GeAs; 4 – Ge

Сплавы разреза Ge–SnAs были также изучены методом дифференциального термического анализа (рис. 4.29, а-в). На термограммах образцов с содержанием германия $x_{\text{Ge}} < 11$ мол. % наблюдались два эндотермических эффекта, один из которых реализовался при температуре 834 К, а второй соответствовал ликвидусу.

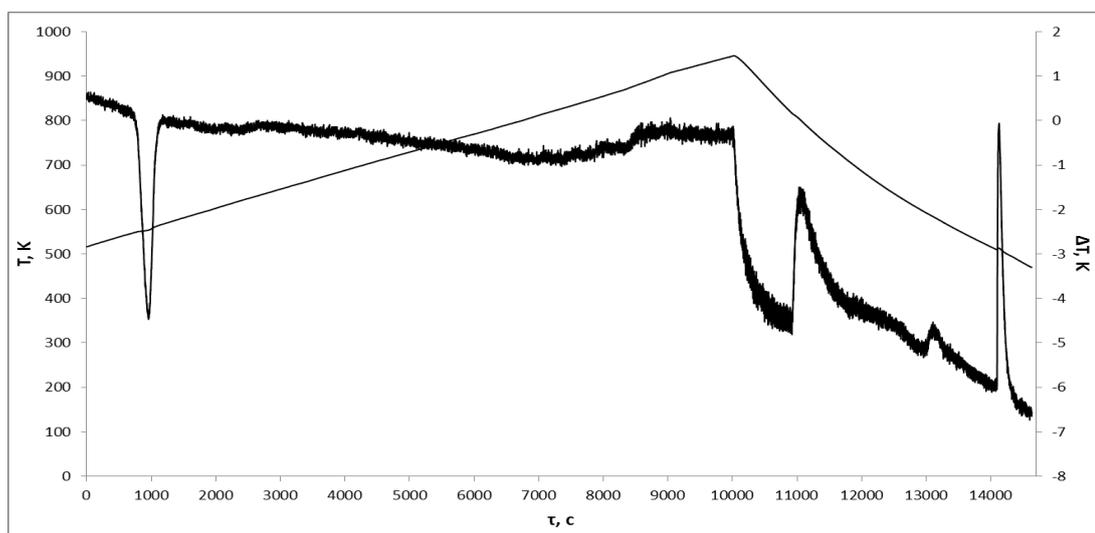
На термограммах сплавов, содержащих более 11 мол. % германия, фиксировались три эндотермических эффекта, причем самый низкотемпературный эффект наблюдался у всех образцов при одной и той же температуре – 821 К. Вторым эффектом при температуре 913 К был отмечен на термограммах образцов, содержащих 33–90 мол. % Ge. Высокотемпературный эффект, соответствующий ликвидусу, на кривых нагревания был не очень четким, но хорошо воспроизводился на кривых охлаждения.



а



б



В

Рис. 4.29. Термограммы сплавов политермического разреза Ge–SnAs: а – 0,06; б – 0,11; в – 0,67 мол.д. Ge

Для правильной интерпретации экспериментальных результатов и построения на основе этих данных Т-х диаграммы разреза Ge–SnAs, необходимо проанализировать фазовые равновесия в системе Sn–As–Ge в концентрационной области, соответствующей трапеции, образованной фигуративными точками Sn, SnAs, GeAs, Ge (рис. 4.30).

Регистрация эндотермических эффектов при температурах 821 К (у образцов с $x_{\text{Ge}} > 11$ мол.%) и 834 К (при $x_{\text{Ge}} < 11$ мол. %) в совокупности с результатами РФА указывает на возможность существования в системе Sn–As–Ge при этих температурах двух четырехфазных невариантных равновесий. Согласно данным рентгенофазового анализа в образцах с содержанием германия более 11 мол. % присутствуют три твердые фазы: моноарсенид германия, германий и арсенид олова Sn_4As_3 (в качестве примера приведены дифрактограммы на рис. 4.28, в, г). Исходя из этого, можно предположить наличие в системе четырехфазного равновесия $L + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$, реализующегося при температуре 821 К (точка P_4 на рис. 4.30).

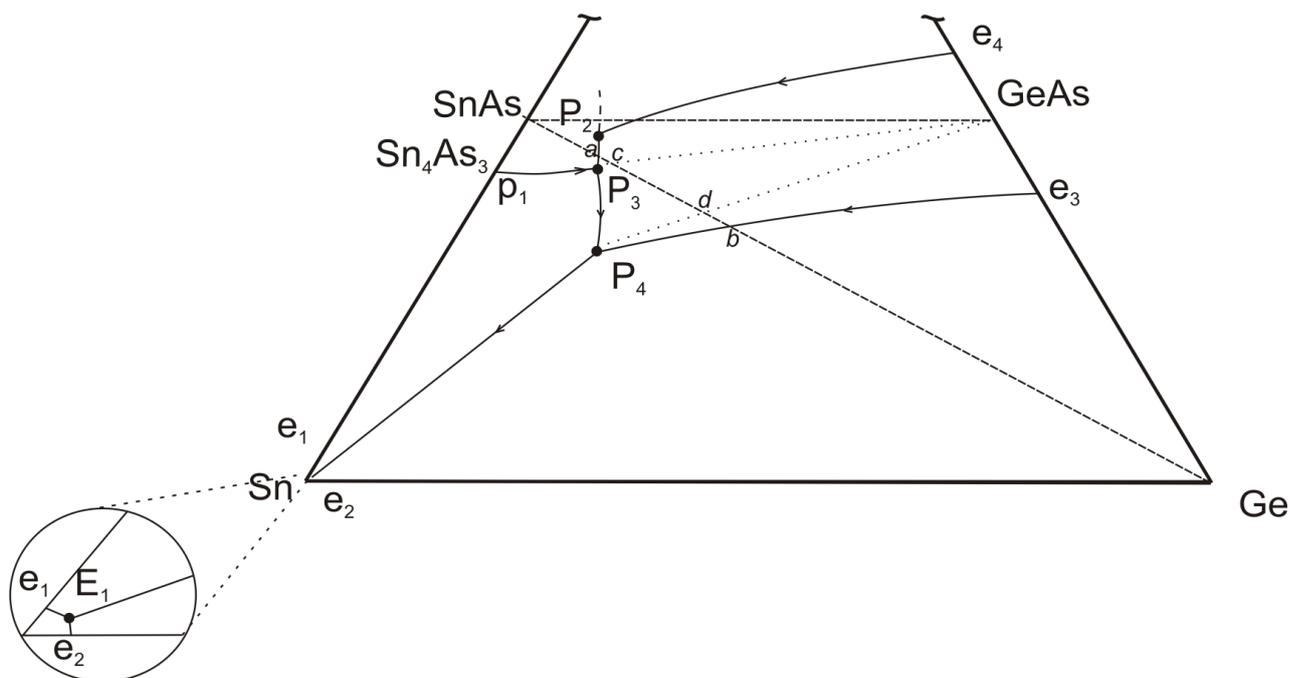


Рис. 4.30. Пути кристаллизации сплавов политермического разреза Ge–SnAs

В области составов, богатых моноарсенидом олова, германий отсутствует, а фиксируются твердые фазы GeAs, Sn_4As_3 , SnAs (в качестве примера приведены дифрактограммы на рис. 4.28, а, б). Таким образом, можно сделать вывод, что в системе реализуется инвариантное равновесие $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn}_4\text{As}_3$, что согласуется с существованием эндотермического эффекта при температуре 834 К у сплавов с содержанием германия менее 11 мол. %.

При реализации схемы, представленной на рис. 4.30, линия ликвидуса T-x диаграммы разреза должна состоять из трех участков, соответствующих первичной кристаллизации SnAs, GeAs и Ge.

Для всех сплавов, составы которых лежат в концентрационном интервале от фигуративной точки чистого SnAs до точки пересечения разреза с линией моновариантного равновесия P_2P_3 (т. а), первым кристаллизуется моноарсенид олова. При достижении фигуративной точки кривой P_2P_3 следует моновариантный эвтектический процесс $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}$. Закончится кристаллизация в т. P_3 , где осуществляется инвариантное равновесие $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn}_4\text{As}_3$.

Сплавы с большим содержанием германия (от фигуративной точки чистого Ge до точки b пересечения разреза с кривой e_3P_4) характеризуются следующей последовательностью процессов: $L \leftrightarrow Ge$; $L \leftrightarrow Ge + GeAs$; $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$.

Наиболее сложным представляется процесс кристаллизация сплавов, составы которых отвечают концентрационной области ab . Для них вначале идет кристаллизация моноарсенида германия, но характер вторичной кристаллизации может быть различным. Прямые, соединяющие фигуративную точку GeAs с точками P_3 и P_4 , делят отрезок ab на три части.

Для сплавов, составы которых отвечают интервалу bd , первичная кристаллизация моноарсенида германия переходит в эвтектическую кристаллизацию $L \leftrightarrow GeAs + Ge$. Процесс заканчивается в точке четырехфазного равновесия $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$ (т. P_4). Аналогичен характер процессов первичной и третичной кристаллизации и для сплавов концентрационной области cd , однако вторичная кристаллизация для них соответствует схеме $L \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$.

И, наконец, для сплавов узкого концентрационного интервала ac должна наблюдаться следующая последовательность процессов: $L \leftrightarrow GeAs$; $L \leftrightarrow GeAs + SnAs$; $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$.

Эти рассуждения позволяют интерпретировать данные дифференциально-термического и рентгенофазового анализа и построить Т-х диаграмму политеермического сечения Ge–SnAs, представленную на рис. 4.31.

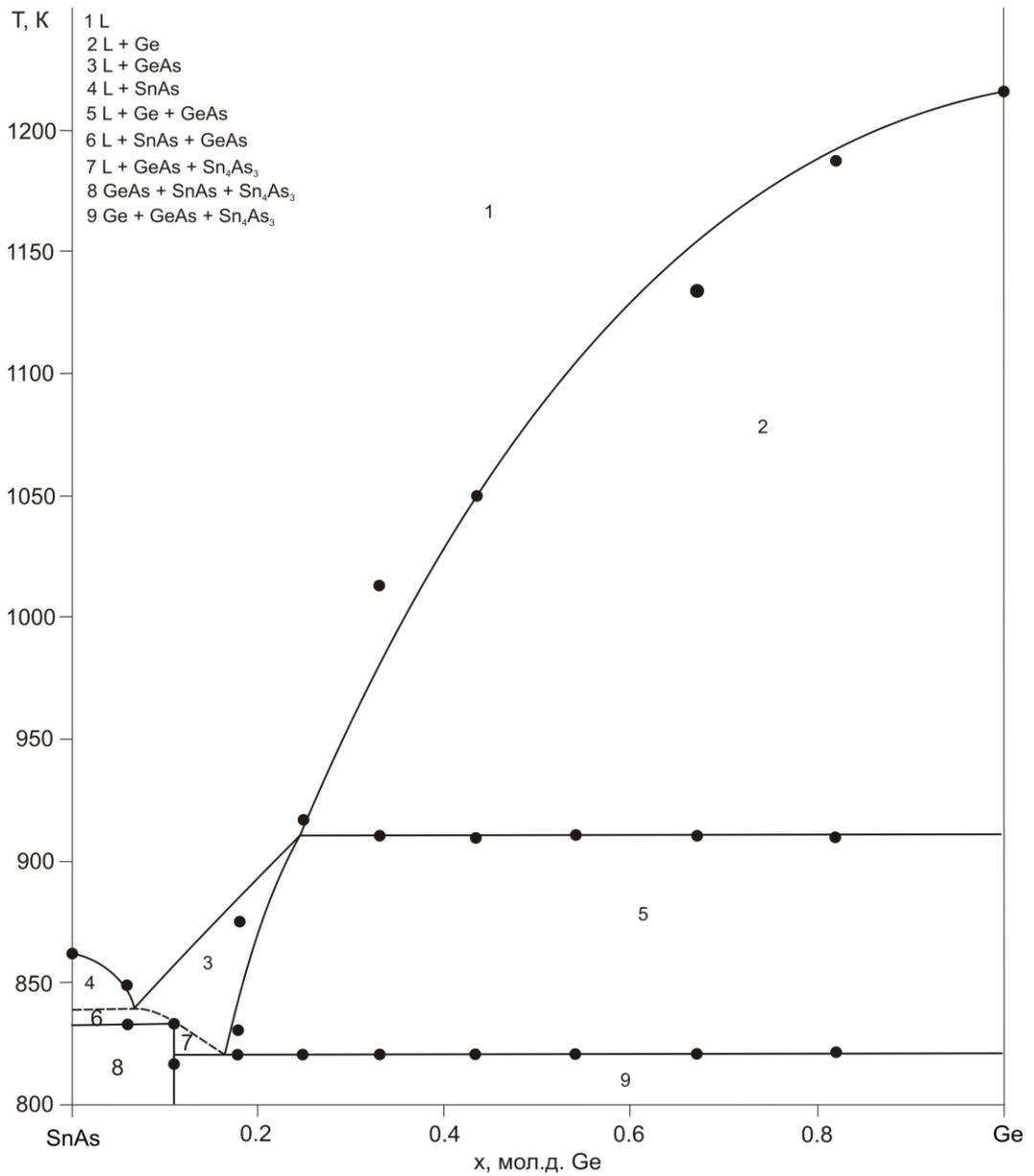


Рис. 4.31. Т-х диаграмма политермического разреза Ge–SnAs

Схеме, представленной на рис. 4.30 не противоречат и данные экспериментального исследования политермического сечения Sn–GeAs.

На рис. 4.32 представлена Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeAs, построенная по данным дифференциально-термического анализа [135].

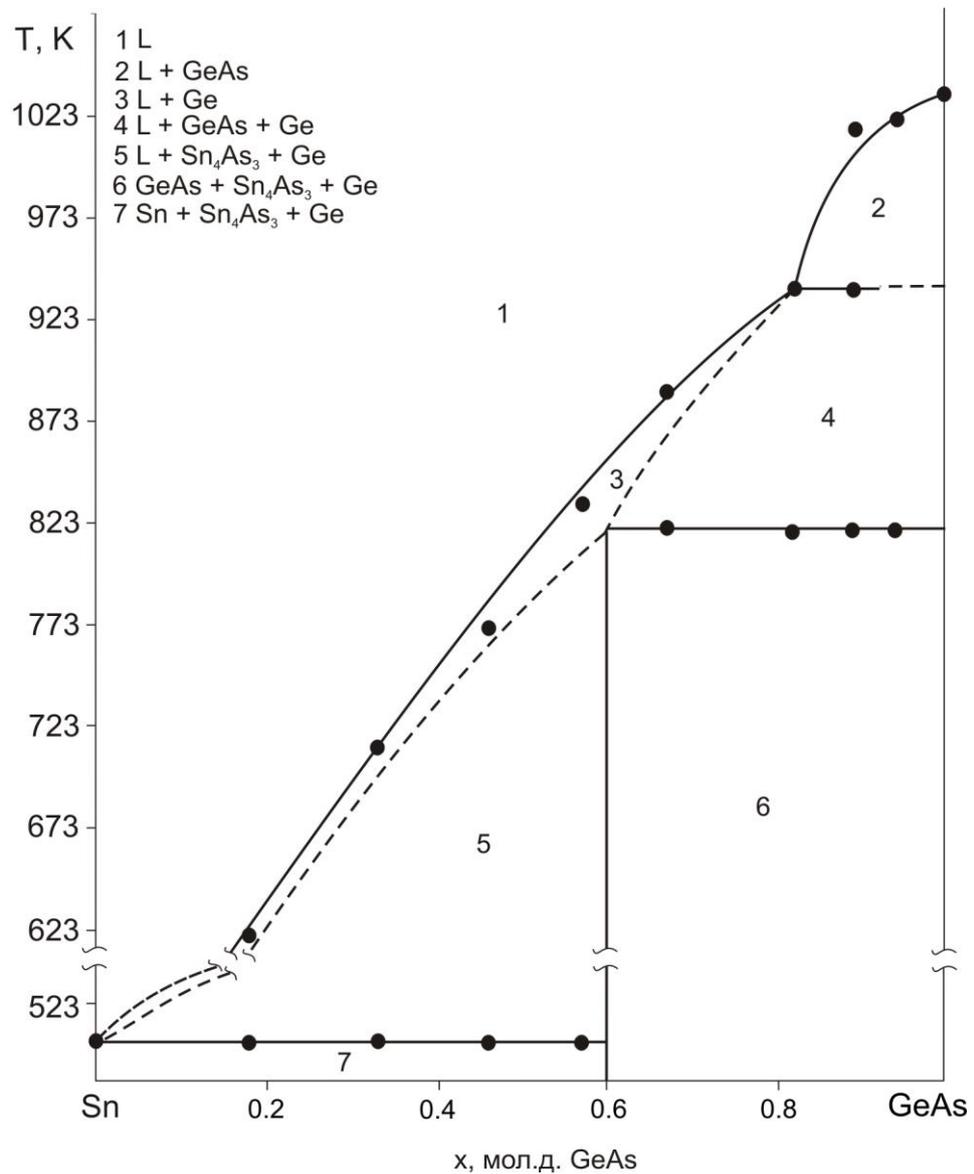


Рис. 4.32. T-x диаграмма политермического разреза Sn–GeAs

Для сплавов с содержанием арсенида германия более 60 мол. % на термограммах фиксировали низкотемпературный эффект при одной и той же температуре – 821 К. Второй эффект при одной и той же температуре 939 К был отмечен на термограммах образцов в интервале составов 82–94 мол.% GeAs. Высокотемпературный эффект, соответствующий ликвидусу, на кривых нагревания был не очень четким, но хорошо воспроизводился на кривых охлаждения, поэтому температуры ликвидуса были определены с *большой* погрешностью.

На термограммах образцов с содержанием моноарсенида германия менее 60 мол. % – эффект при 821 К отсутствовал, для всех сплавов данного концен-

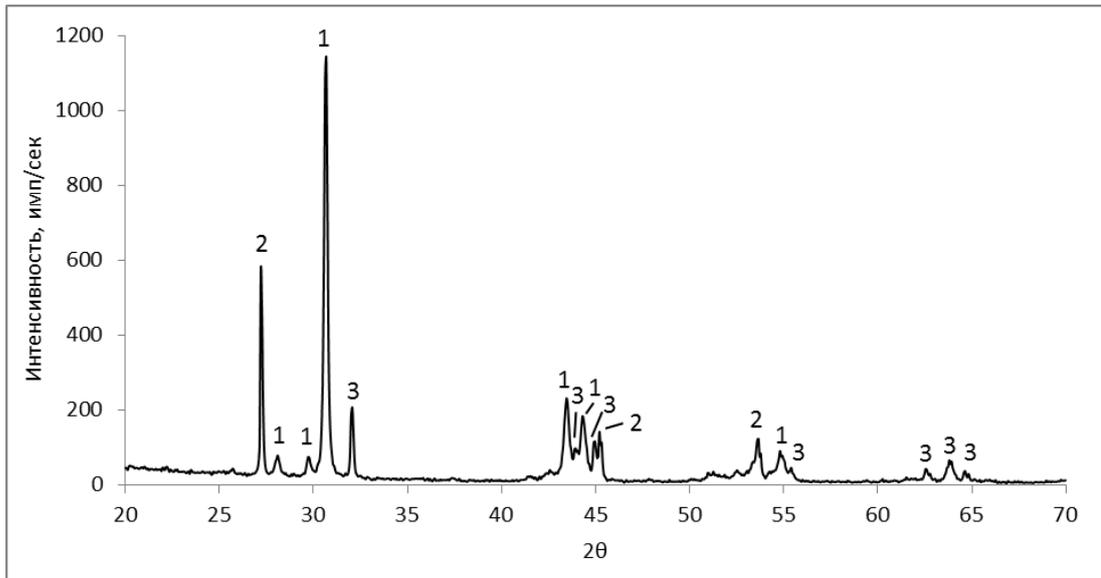
традиционного интервала реализуется эндотермический эффект при 505 К. Данные ДТА для сплавов изучаемого разреза представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7

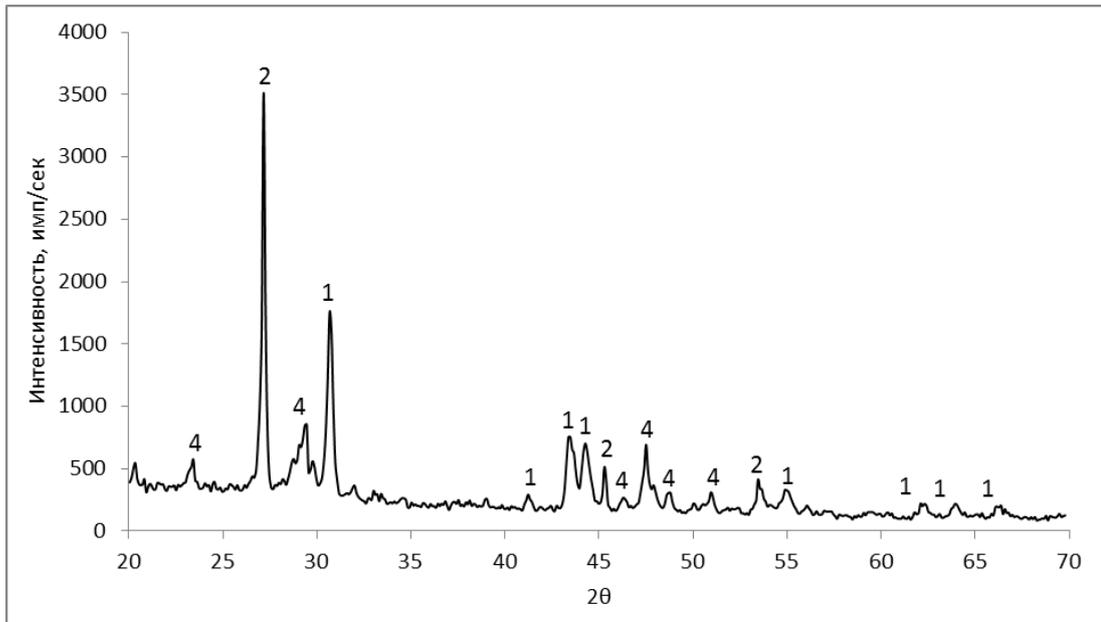
Данные дифференциально-термического анализа для сплавов
политермического разреза Sn–GeAs

x , мол. д. GeAs	T первого эффекта, К	T второго эффекта, К	T третьего эффекта, К
0.18	505	–	533
0.33	504	–	713
0.46	503	–	763
0.57	503	–	833
0.67	820	–	887
0.82	820	939	–
0.89	822	939	1022
0.94	825	–	1018

Результаты рентгенофазового анализа подтверждали схему фазовых равновесий, представленную на рис. 4.30. Независимо от состава образца для всех сплавов в твердом состоянии фиксируются линии германия и арсенида олова состава Sn_4As_3 . При содержании арсенида германия до 60 мол. % сплавы представляют гетерофазную смесь олова и германия, а также Sn_4As_3 (рис. 4.33, *a*).



а



б

Рис. 4.33. Дифрактограммы сплавов политермического разреза Sn–GeAs: а – 0,33; б – 0,82; мол.д. GeAs. Цифрами обозначены: 1 – Sn_4As_3 ; 2 – Ge; 3 – Sn; 4 – GeAs

Для сплавов с содержанием арсенида германия 67 – 94 мол. % (рис. 4.33, б) рефлексы, характерные для олова, отсутствуют, напротив, появляются линии, указывающие на наличие в твердой фазе моноарсенида германия, причем ин-

тенсивность этих линий растет по мере обогащения сплавов этим компонентом. Для всех составов четко фиксируется наличие германия и фазы Sn_4As_3 .

4.2.3. Т-х-у диаграмма системы Sn–As–Ge

Учитывая полученные данные о характере равновесий в тройной системе Sn–As–Ge, можно представить фазовую диаграмму (рис. 4.34) [136].

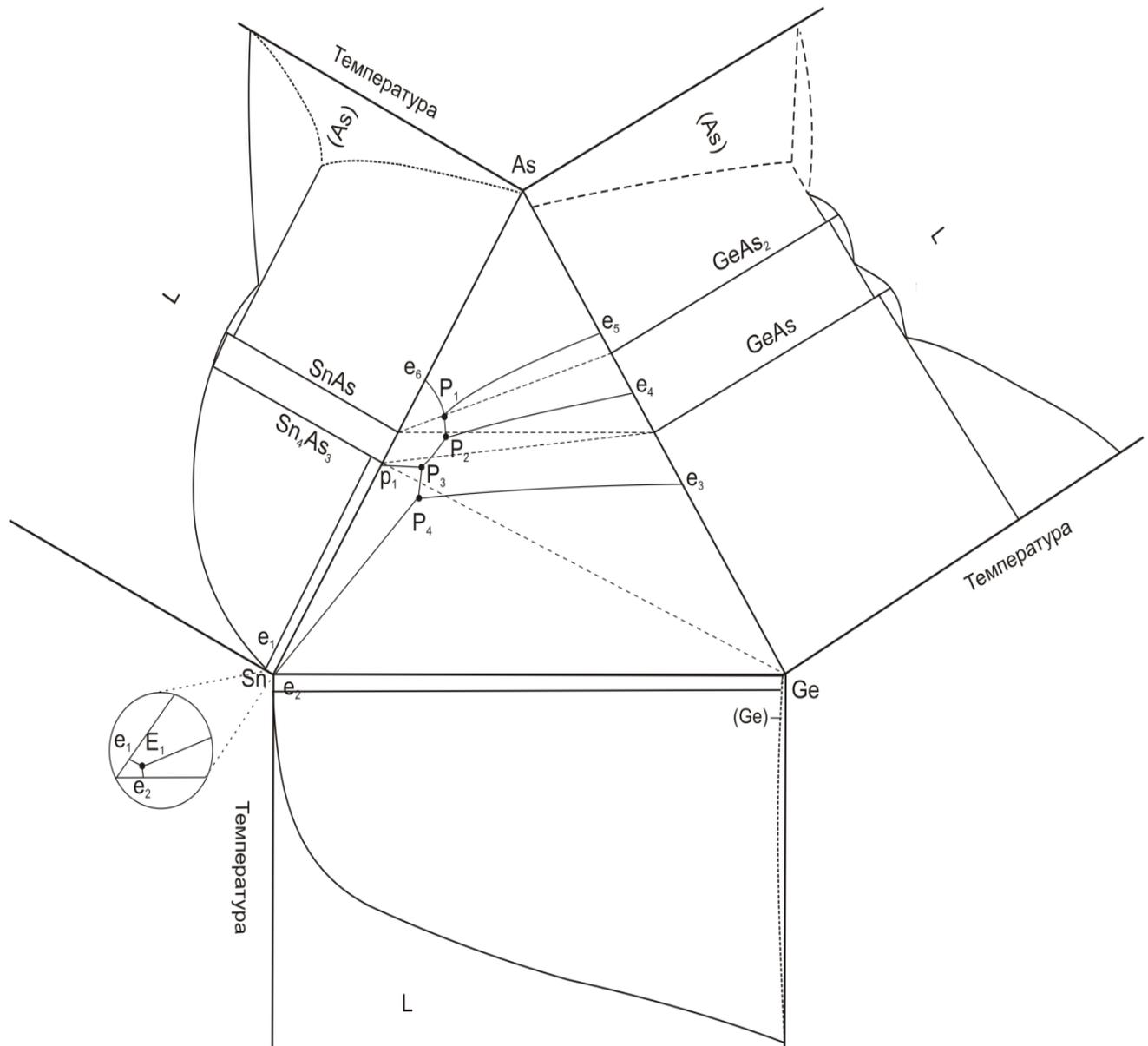
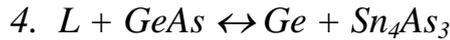
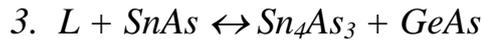


Рис. 4.34. Фазовая диаграмма системы Sn–As–Ge

В трехкомпонентной системе Sn–As–Ge реализуется четыре равновесия перитектического характера:

1. $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$
2. $L + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$



Учитывая, что в системах Ge–Sn и Sn–As эвтектические точки со стороны олова вырождены, можно ожидать, что и координата точки четырехфазного равновесия E_1 будет реализована в богатой оловом области составов. В т. E_1 имеет место эвтектическая кристаллизация трех твердых фаз $L \leftrightarrow Ge + Sn + Sn_4As_3$. В табл.8 приведены все четырехфазные и трехфазные равновесия в трехкомпонентной системе Sn–As–Ge.

Таблица 4.8

Четырехфазные и трехфазные равновесия в тройной системе Sn–As–Ge

Нонвариантные равновесия			Моновариантные равновесия		
точка	процесс	линия	процесс	линия	процесс
P ₁	$L + (As) \leftrightarrow GeAs_2 + SnAs$	e ₅ P ₁	$L \leftrightarrow (As) + GeAs_2$	P ₃ P ₄	$L \leftrightarrow Sn_4As_3 + GeAs$
P ₂	$L + GeAs_2 \leftrightarrow SnAs + GeAs$	e ₆ P ₁	$L \leftrightarrow (As) + SnAs$	e ₃ P ₄	$L \leftrightarrow GeAs + (Ge)$
P ₃	$L + SnAs \leftrightarrow Sn_4As_3 + GeAs$	P ₁ P ₂	$L \leftrightarrow GeAs_2 + SnAs$	P ₄ E ₁	$L \leftrightarrow Sn_4As_3 + (Ge)$
P ₄	$L + GeAs \leftrightarrow (Ge) + Sn_4As_3$	e ₄ P ₂	$L \leftrightarrow GeAs_2 + GeAs$	e ₁ E ₁	$L \leftrightarrow (Ge) + Sn_4As_3$
E ₁	$L \leftrightarrow (Ge) + Sn + Sn_4As_3$	P ₂ P ₃	$L \leftrightarrow SnAs + GeAs$	e ₂ E ₁	$L \leftrightarrow (Ge) + Sn$
		p ₁ P ₃	$L + SnAs \leftrightarrow Sn_4As_3$		

Использование объемной диаграммы на практике нерационально, вполне информативной, а главное, удобной для анализа фазовых состояний, процессов плавления и кристаллизации, расчетов и построения сечений оказывается т.н. «flow diagrams» [137].

Основная идея заключается в уменьшении трехмерной диаграммы тройной системы до одномерной схемы, которая дает четкое представление о фазовых равновесиях в системе. Это уменьшение производится ограничением только нонвариантными и моновариантными превращениями, пренебрежением концентрацией фаз и сохранением только температурной оси. Приведенная на рис. 4.35 схема иллюстрирует фазовые равновесия и последовательные (при понижении температуры) процессы кристаллизации в трехкомпонентной системе Sn–As–Ge.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединения класса $A^{IV}B^V$ отличаются специфической кристаллической структурой с неравноценными связями, что во многом определяет перспективу их практического использования. Моноарсениды кремния и германия, так же как и монофосфид германия изоморфны, характеризуются моноклинной структурой с пространственной группой $C2/m$, причем каждый элемент в такой структуре обладает координацией, свойственной ему в простых веществах. SiP имеет орторомбическую кристаллическую решетку с пространственной группой $R\bar{m}n$, тем не менее, его структура построена из слоев искаженных октаэдров фосфора таким образом, что кремний характеризуется тетраэдрическим окружением, а атом фосфора имеет три пирамидальные связи. При высоких давлениях обнаруживаются многочисленные фазы с тетрагональной, ромбоэдрической и кубической структурами [17, 138]. Изменяется и координация атомов – положение всех атомов становится эквивалентным.

С ростом атомной массы элемента IVA группы неравноценность связей уменьшается, и для моноарсенида олова характерна кубическая решетка. Монофосфид олова кубической структуры обнаружен как фаза высокого давления [16], а при обычных условиях [20] получен SnP с пространственной группой $R\bar{3}m1$. Тем не менее, вопрос о термодинамической стабильности монофосфида олова гексагональной модификации в литературе оставался открытым.

В настоящей работе при скорости охлаждения расплава 0,8 К/мин нами был получен образец эквимольного состава $Sn_{0,5}P_{0,5}$, дифрактограмма которого указывала, что доминирующей фазой был монофосфид олова гексагональной структуры. По данным РСМА отжиг в течение 50 часов приводит к тому, что при температуре 723 К фаза SnP становится менее распространенной, распределена резко неравномерно, а при 773 К объемная доля этой фазы не превышает ориентировочно 0,1 об. % образца. Увеличение времени

отжига до 170 ч приводит к тому, что уже при 623 К монофосфид олова присутствует в минимальных количествах, а образец представляет гетерофазную смесь фосфидов Sn_4P_3 и Sn_3P_4 . Оптико-тензиметрическим методом была исследована температурная зависимость давления пара фосфора над образцом монофосфида олова. Установлено, что в условиях эксперимента при температуре 758 К зависимость $P = f(T)$ для образца достигает линии моновариантного равновесия $\text{Sn}_4\text{P}_3(s) - \text{SnP}_3(s) - V$. Таким образом, монофосфид олова термодинамически нестабилен относительно соседних фаз.

В системах $\text{Sn}-\text{B}^V$ устойчивы фазы с молярным соотношением компонентов 4:3. Они характеризуются кристаллической структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$, напоминающей структуру элементов подгруппы мышьяка. При этом характерной особенностью структуры является неравноценность связей. Кроме того, в системе олово-фосфор существуют еще две стабильные фазы Sn_3P_4 и SnP_3 с близкой кристаллической структурой (пространственная группа $R\bar{3}m$).

Фазовая диаграмма системы $\text{Sn}-\text{P}$ подробно исследована в концентрационной области до 45 мол. % фосфора. Некоторые разногласия касались вопроса о синтетическом разложении фосфида олова Sn_4P_3 . В настоящей работе при закалке образцов от температур, соответствующих сосуществованию двух жидкостей (внутри бинодальной кривой), и последующем исследовании методами РЭМ, ЛРСМА продуктов кристаллизации было показано, что они состоят из неоднородных по составу и строению частиц. В частицах первого типа в матрице Sn_4P_3 имеются значительные включения металлической фазы, что можно связать с кристаллизацией расплава, богатого оловом; частицы второго типа (продукт кристаллизации расплава, богатого фосфором), представлены фазами Sn_4P_3 и SnP_3 . Это подтверждает разложение Sn_4P_3 на две жидкости разного состава. Методом ДТА определена температура синтетической горизонтали на T-x диаграмме – 840 К, что хорошо согласуется с [6] и несколько отличается от данных [1], где точки ликвидуса определялись по кривым охлаждения. Оптико-тензиметрическим методом впервые

определены координаты синтектической инвариантной точки на Р-Т проекции – 836 ± 4 К и 0,6 атм, а также положение линии моновариантного равновесия $L_1 - L_2 - V$. Особенностью является уменьшение величины давления пара фосфора с ростом температуры, что объясняется смещением при увеличении температуры «правой» границы бинодальной кривой в область меньших концентраций фосфора.

Концентрационная область с содержанием фосфора более 45 мол. % практически не исследована, в литературе представлены лишь данные, основанные на результатах работы [1]. В настоящей работе на основании результатов исследования сплавов, отожженных при 773 К, методами РФА, РЭМ, ЛРСМА и ДТА показано, что в концентрационном интервале 43–70 мол. % фосфора реализуется единственное инвариантное равновесие с участием высшего фосфида $L_2 \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$. Температура эвтектической горизонтали определена равной 824 К. Длительный отжиг сплавов при температуре менее 673 К приводит к тому, что сплавы с содержанием фосфора 43–57 мол. % являются гетерофазной смесью фосфидов Sn_4P_3 и Sn_3P_4 , а более богатые фосфором образцы: Sn_3P_4 и SnP_3 . Напротив, если в образцах изначально фиксировалась фаза Sn_3P_4 , то высокотемпературный отжиг при температуре 773 К приводил к разложению ее на соседние фазы – Sn_4P_3 и SnP_3 . В частности, полученный двухтемпературным синтезом образец Sn_3P_4 при такого рода термической обработке полностью разлагался. Таким образом, был сделан вывод о перитектоидном разложении фосфида Sn_3P_4 .

Косвенным подтверждением этих рассуждений служат и результаты изучения сплавов тройной системы Sn–As–P. Для образцов всех изученных политермических сечений, отожженных при температуре 773 К, методами РФА, ЛРСМА фиксировались три фазы – фаза переменного состава, а также твердые растворы на основе моноарсенида олова и фосфида SnP_3 . Собственно этот факт и заставил обратить более пристальное внимание на характер фазовых равновесий в бинарной системе Sn–P.

Использование высокотемпературной *in situ* спектрофотометрии насыщенного пара фосфора над сплавами системы Sn–P позволило оценить концентрацию этого компонента в паре и рассчитать величину давления. В работе впервые построен фрагмент P–T-х диаграммы. Координаты инвариантной точки эвтектического равновесия $E (L_2 \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3)$ в соответствии с тензиметрическими данными составляют 820 ± 4 К и 2,8 атм, что на несколько градусов отличается от температуры, установленной методом ДТА и связано с особенностями методики тензиметрического исследования.

Данные о фазовых равновесиях в тройных системах и в литературе отсутствуют. Однако анализ характера фазовых равновесий в исследованных тройных системах с участием элементов IVA и VA показывает, что при замещении в анионной подрешетке легко формируются твердые растворы в широком диапазоне концентраций (системы Si–As–P, Ge–As–P [36]). В настоящей работе установлено существование непрерывного ряда твердых растворов $(Sn_4P_3)_x(Sn_4As_3)_{1-x}$, а также широких областей твердофазной растворимости на основе SnAs и SnP₃. Разрез Sn₄P₃–Sn₄As₃ не является квазиби-нарным и в области составов с большим содержанием арсенида олова пересекает перитектическую часть трехфазного объема ($L + \beta + \alpha$) тройной диаграммы. На основании изучения T-х диаграмм политермических сечений SnAs–Sn_{0,43}P_{0,57}, Sn₄As₃–Sn_{0,43}P_{0,57} и SnAs–Sn_{0,5}P_{0,5} установлено, что четырехфазное равновесие с участием трех фаз переменного состава и расплава реализуется при 818 К.

Экспериментальное исследование политермических разрезов Sn_{0,39}As_{0,61}–Ge_{0,28}As_{0,72}, SnAs–Ge_{0,4}As_{0,6}, SnAs–GeAs, Sn₄As₃–GeAs, Sn–GeAs и Ge–SnAs позволило установить, что в системе Sn–As–Ge реализуются четыре инвариантных равновесия перитектического характера: $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ (T= 843 К); $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ (T= 838 К); $L + SnAs \leftrightarrow Sn_4As_3 + GeAs$ (T= 834 К); $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$ (T= 821 К).

ВЫВОДЫ

1. Методами дифференциального термического, рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального микроанализа образцов бинарной системы Sn–P установлено существование при 824 К эвтектического равновесия $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$. Промежуточная фаза Sn_3P_4 образуется только при длительном отжиге образцов при температуре менее 673 К. Отжиг при температуре 753–773 К образца Sn_3P_4 , полученного двухтемпературным методом, приводит к полному разложению его на соседние фазы – Sn_4P_3 и SnP_3 .
2. По данным о температурной зависимости давления насыщенного пара оптико-тензиметрическим методом найдены координаты точек четырехфазного равновесия в системе Sn–P: синтектическое равновесие ($Sn_4P_3 + V + L_1 + L_2$) реализуется при 836 ± 4 К и 0,6 атм; эвтектическое равновесие ($L + V + Sn_4P_3 + SnP_3$) осуществляется при 820 ± 4 К и 2,8 атм. Построена P–T-х диаграмма системы Sn–P в концентрационном интервале до 70 мол. % фосфора. Оценка термодинамической активности компонентов указывает на положительное отклонение от идеальности, которое уменьшается по мере снижения температуры.
3. В тройной системе Sn–As–P существует непрерывный ряд твердых растворов между фосфидом и арсенидом олова состава Sn_4B_3 (α -твердый раствор, B – As, P). Построена T-х диаграмма политермического сечения Sn_4P_3 – Sn_4As_3 . Перитектический характер плавления арсенида олова и разложение Sn_4P_3 по синтектической схеме приводят к появлению на диаграмме трехфазных областей ($Sn_4P_3 + SnAs + L$) и ($Sn_4P_3 + L_1 + L_2$).
4. Из анализа политермических сечений Sn_4As_3 – $Sn_{0,43}P_{0,57}$; SnAs– $Sn_{0,43}P_{0,57}$; SnAs– $Sn_{0,5}P_{0,5}$ системы Sn–As–P следует существование широких областей твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова (β -твердые растворы) и фазы SnP_3 (γ -твердые растворы). Четырехфазное равновесие с

участием трех твердых фаз (α -, β -, γ -твердых растворов) и расплава осуществляется в тройной системе при 818 К.

5. Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа политермических сечений SnAs–Ge; Sn₄As₃–GeAs; Sn–GeAs тройной системы Sn–As–Ge и построении их T-x диаграмм установлено, что в концентрационной области с содержанием мышьяка менее 50 мол. % реализуются четырехфазные перитектические равновесия $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$ (834 К) и $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$ (821 К), а также инвариантное равновесие с участием олова, германия и Sn₄As₃ при температуре, близкой к точке плавления чистого олова.
6. На основании исследования разрезов Sn_{0.39}As_{0.61}–Ge_{0.28}As_{0.72}, SnAs–Ge_{0.4}As_{0.6}, SnAs–GeAs и SnAs–GeAs₂ показано, что политермические сечения SnAs–GeAs и SnAs–GeAs₂ могут осуществлять фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояния системы Sn–As–Ge, однако не являются квазибинарными. В системе существуют инвариантные перитектические равновесия $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ (838 К) и $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ (843 К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vivian A.C. The tin-phosphorus system / A.C. Vivian // J. Inst. Met. – 1920. – Vol. 23. – P. 325-336.
2. Binary Alloy Phase Diagrams / Т.В. Massalski [et al.] // ASM International. – 1986. – Vol. 1. – P. 103-187.
3. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургия, 1962. – 608 с.
4. Schmetterer C. Interaction of Sn-based Solders with Ni(P)-Substrates: The Ni–P, P–Sn and Ni–P–Sn Phase Diagrams: dis. ... Dr. rer. Nat / C. Schmetterer. Wien, 2009. – 143 p.
5. Interaction of Sn-based solders with Ni(P) substrates: phase equilibria and thermochemistry / C. Schmetterer [et al.] // Materials reliability for electronics. – 2012. – 71 p.
6. Arita M. Measurement of vapor pressure of phosphorus over Sn–P alloys by dew point method / M. Arita, K. Kamo // Trans. Jpn. Inst. Met. – 1985. – Vol. 26, №4. – P. 242-250.
7. Okamoto H. P–Sn (Phosphorus–Tin) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria. – 1993. – Vol. 14, № 2. – P. 263-264.
8. Predel B. Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys / B. Predel, O. Madelung // Journal of Phase Equilibria. – 1998. – Vol. 5. – 153 p.
9. Hino M. Thermodynamic Analysis of the Cu–Sn–P Ternary System / M. Hino, S. Iikubo, H. Ohtani // High Temp. Mater. Proc. – 2011. – Vol. 30. – P. 387-404.
10. Угай Я.А. Полупроводниковые материалы и их применение / Я.А. Угай, Э.А. Сысоева, Е.Г. Гончаров. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1974. – 228 с.
11. Ritcher A. Pressure dependence of the tin-phosphorus phase diagram / A. Ritcher, C. Schmeterer, H. Ipsier // Monatsh Chem. – 2012. – Vol. 143. – P. 1593-1602.

12. Synthesis of Single-Phase Sn_3P_4 by an Isopiestic Method / R. Ganesan [et al.] // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 4108-4110.
13. Thermochemical investigations in the tin–phosphorus system / R. Ganesan [et al.] // *Int. J. Mat. Res.* – 2011. – Vol. 93. – 102 p.
14. Levinsky Y. Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys / Y. Levinsky, G. Effenberg, S. Ilenko // *ASM International.* – 1996. – 1653 p.
15. Häggström L. Mössbauer Study of Tin Phosphides / L. Häggström, J. Gullman, T. Ericsson // *Journal of solid state chemistry.* – 1975. – №.13. – P.204-207.
16. Donohue P.C. The Synthesis, Structure, and Superconducting Properties of New High-Pressure Forms of Tin Phosphide / P.C. Donohue // *Inorganic Chemistry.* – 1970. – Vol. 9, № 2. – P. 335-337.
17. Osugi J. Reaction of silicon and phosphorus at high temperature and high pressure / J. Osugi, R. Namikawa, Y. Tanaka // *Rev. Phys. Chem.* – 1966. – Vol. 36, №1. – P. 35-41.
18. Katz G. Crystallographic data for tin monophosphide / Katz G., Kohn Y.A., Broder Y.D. // *Acta Crystallogr.* – 1957. – № 10. – 607 p.
19. Olofsson O. X-ray investigation of the tin–phosphorus system / O. Olofsson // *Acta Chem. Scand.* – 1970. – № 24. – 1153 p.
20. Gullman J. The crystal structure of SnP / J. Gullman // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1990. – Vol. 87. – P. 202-207.
21. Parravano N. The Arsenides of Tin / N. Parravano, P. de Cesaris // *Gazz. Chim. Ital.* – 1912. – Vol. 42, № 1. – P. 274-283.
22. Угай Я.А. Арсенид олова – новый полупроводниковый интерметаллид / Я.А. Угай, Ю.П. Завальский // *Докл. АН СССР.* – 1965. – Т. 163, № 3. – С. 663-666.
23. Mansuri Q.A. The System Tin-Arsenic / Q.A. Mansuri // *J. Chem. Soc.* – 1923. – Vol. 123. – P. 214-223.
24. Hagg G. X-Ray Studies on the Systems Tin–Antimony and Tin–Arsenic / G. Hagg, G. Hybinette // *Philos. Mag.* – 1935. – Vol. 20.– P. 913-929.

25. Peretti E.A. Contribution to the System Tin–Arsenic / E.A.Peretti, J.K. Paulsen // *J. Less-Common Met.* – 1969.– Vol. 17.– P. 283-290.
26. Geller S. Contribution to the study of system Sn–As / S. Geller // *Phys. Rev. Letters.* – 1964. – Vol. 13. – P.127.
27. Geller S. Compounds in the system Sn–As / S. Geller // *Phys. Chem. Solids* – 1965. – Vol. 26. – P. 353
28. Maaren V. Sn–As system investigation / V. Maaren // *Phys. Letters.* – 1963. – Vol.20. – P. 293
29. Вдовина Т.З. Фазовая диаграмма системы олово–арсенид олова / Т.З.Вдовина, З.С. Медведева // *Ж.неорганической химии.* – 1974. – Т.19, № 8. – С. 2257-2260.
30. Jolibois P. On the Definite Combinations of Arsenic and Tin / P. Jolibois, E.L. Dupuy // *Compt. Rend.* – 1911. – Vol.152. – P.1312-1314.
31. Zaleska E. Thermodynamic Properties of Tin–Arsenic Solid Alloys / E. Zaleska // *Roczn. Chem.* – 1977. – Vol. 5, №5. – P. 849-853.
32. Gokcen N.A. The As–Sn (Tin–Arsenic) system / N.A. Gokcen // *Bulletin of alloy phase diagrams.* – 1990. – Vol. 11, № 3. – P. 243-245.
33. Гладышев Н.Ф. Физико-химическое исследование промежуточных фаз в системах A^{IV} –As: дис.... канд. хим. наук/ Н.Ф. Гладышев Н.Ф.; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 1978. – 154 с.
34. Krebs H. Eine neue rhombische Arsen modifikation und ihre Mischkristallbildung mit schwarzen Phosphor / H. Krebs, W. Holz, K.H. Worms // *Chem. Ber.* – 1957. –В.90, № 6. – S.1031-1037.
35. Угай Я.А., Муравьева С.Н., Гончаров Е.Г. Диаграмма состояния системы P – As. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1971. – Т.7. № 11. – С.1927-1930.
36. Семенова Г.В. Фазовые равновесия и направленный синтез твердых растворов в тройных полупроводниковых системах с двумя летучими компонентами: дис. ... докт. хим. наук / Г.В. Семенова; Воронеж. гос. ун-т.– Воронеж, 1998. – 409 с.

37. Stohr H. Uber Zweistoffsysteme mit Germanium ii. / H. Stohr, W. Klemm // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. – 1940. – В. 244. – № 1. – S. 205-223.
38. Глазов В.М. Физико-химические основы легирования полупроводников / В.М. Глазов, В.С.Земсков. – М.: Наука, 1967. – С. 142-146.
39. Trumbore F.A. Solid solubilities of impurity element in germanium and silicon / F.A.Trumbore // Bell Syst. Techn. – 1960. – V.34. – P. 205-241.
40. Thurmond C.D. Germanium solidus curves / C.D. Thurmond, F.A. Trumbore, N. Kowalchik // J. Chem. Phys. – 1956. – Vol. 25. – № 2. – P. 799-800.
41. Растворимость мышьяка в германии / В.С. Земсков [и др.] // Изв. АН СССР. Metallургия и топливо. – 1962. – № 2. – С. 134-135.
42. Угай Я.А. Р-Т-х диаграмма состояния системы Ge-As / Я.А.Угай, Л.Н. Мещанинова, Е.Г. Гончаров // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1975. – Т. 11. – № 4. – С.602-806.
43. Угай Я.А. Тензиметрическое исследование системы Ge-As / Я.А. Угай, Н.Ф. Гладышев, Е.Г. Гончаров // Ж. неорганической химии. – 1978. – Т.23. – № 4. – С.1065-1068.
44. Гончаров Е.Г. Физико-химическая природа промежуточных фаз в системе германий – мышьяк / Е.Г. Гончаров, Н.Ф. Гладышев, Я.А. Угай // Ж. неорганической химии. – 1977. – Т.22. – № 7. – С. 1951-1956.
45. Угай Я.А. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{GeAs}_2 - \text{As}$ / Я.А. Угай, А.Е. Попов, Е.Г. Гончаров // Ж. неорганической химии. – 1983. – Т.28. – № 11. – С. 2944-2947.
46. Угай Я.А. Диаграмма состояния системы $\text{GeAs}_2 - \text{As}$ / Я.А. Угай, С.П. Евсеева, А.Е. Попов // Ж. неорганической химии. – 1985. – Т.30. – № 11. – С. 2951-2953.
47. Попов А.Е. Физико-химическая природа промежуточных фаз в системе германий – мышьяк: дис. ... канд. хим. наук/ А.Е. Попов; Воронеж. гос. ун-т.– Воронеж, 1982. – 155 с.

48. Угай Я.А. Область гомогенности арсенида германия / Я.А. Угай, А.Е. Попов, Е.Г. Гончаров // Ж. неорган. химии. – 1982. – Т. 27. – № 7. – С. 1782-1787.
49. Угай Я.А. Электрофизические свойства и область гомогенности арсенида германия / Я.А. Угай, А.Е. Попов, Е.Г. Гончаров // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1983. – Т.19. – № 2. – С. 190-192.
50. Guertler W. The Systems Tin – Germanium and Tin – Beryllium / W. Guertler, M. Pirani // Tech. Publications of the international Tin Research and Development Council. – 1937. – Vol. 50. – P. 1-23.
51. Klemm W. Uber Zweistoffsysteme mit Germanium. I. Germanium /Aluminium, Germanium / Zinn und Germanium/Silicium / W. Klemm, H. Stohr // Anorgan. Allg. Chemie. – 1939. – Vol. 241. – P. 305-424.
52. Thurmond C. D. Germanium and Silicon Liquidus Curves / C. D. Thurmond, M. Kowalchik // Bell Sys. Tech. J. – 1960. – Vol. 39. – P. 169-204.
53. Eslami H. Etude Thermodynamique des Alliages Liquides Ternaires i Base d'Aluminium. Influence sur les Propri Thermodynamiques de Melange de la Substitution du Germanium par le Silicium / H. Eslami // Universite de Provence. – Marseille, France. – 1979.
54. Olesinski R.W. The Ge–Sn (Germanium-Tin) / R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1984. – Vol. 5, № 3. – P. 265-271.
55. Eckerlin P. Darstellung und Kristallstruktur der Phasen „Sn₄P₃“ und „Sn₄As₃“ / P. Eckerlin, W. Kischio // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1968. – Vol. 363. – P. 1-9.
56. Shevelkov A.V. Thermoelectric materials: an introduction / A.V. Shevelkov // Dalton Trans. – 2010. – Vol. 39. – P. 977-977.
57. Shipatov T. Mössbauer effect and the chemical bond in compounds of tin with elements of the fifth group V. / T. Shipatov, P. Seregin // Theoretical and experimental chemistry. – 1974. – Vol. 8, № 3. – 343-345.

58. Highly Disordered Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Sn_3P_4 / J. V. Zaikina [et al.] // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20, №7. – P. 2476-2483.
59. Gullman J. The crystal structure of SnP_3 and a note on the crystal structure of GeP_3 / J. Gullman, O.Olofsson // Journal of solid state chemistry. – 1972. – Vol. 5, №3. – P.441-445.
60. A Sn_4As_3 revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure / K.A.Kovnir [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – Vol.182, №5. – P. 630-639.
61. A facile high-yield solvothermal route to tin phosphide Sn_4P_3 / K. A. Kovnir [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – Vol. 179, № 7. – P. 3756-3762.
62. Enhancement of capacity and cycle-life of $\text{Sn}_{4+\delta}\text{P}_3$ ($0 \leq \delta \leq 1$) anode for lithium secondary batteries / Y. Kim [et al.] // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 141. – P. 163-166.
63. Wadsten T. X-ray powder patterns of binary compounds of silicon or germanium with phosphorus or arsenic and gallium telluride / T. Wadsten // Chem. Communs. Univ. Stockholm. – 1975. – № 10. – P. 14-18.
64. Wadsten T. The crystal structures of SiP_2 , SiAs_2 and GeP / T. Wadsten // Acta Chem. Scand. – 1967. – Vol. 21, № 2. – P. 593-594.
65. Wadsten T. Synthesis and structural data of SiP / T. Wadsten // Acta Chem. Scand. – 1969. – V. 23, № 7. – P. 2532-2533.
66. Schubert K. Kristallchemische Ergebnisse an Phasen aus B-Elementen / K. Schubert, E. Dorre, E. Gunzel // Naturwissenschaften. – 1954. – B. 41, № 19. – S. 448.
67. Bryden J.H. The crystal structures of the germanium – arsenic compounds / J.H. Bryden // J. Acta Cryst. – 1962. – Vol. 15. – P. 167-171.
68. Угай Я.А. Р-Т-х диаграмма состояния системы $\text{GeAs} - \text{GeP}$ / Я.А. Угай, Л.Н.Мещанинова, Е.Г. Гончаров // Ж. неорган. химии. – 1983. – Т. 28, № 3. – С. 732-734.

69. Мещанинова Л.Н. Р-Т-х диаграмма состояния системы SiAs–SiP / Л.Н.Мещанинова, Е.Г. Гончаров, Я.А. Угай // Ж. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 11. – С. 3084-3088.
70. Гончаров Е.Г. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия / Е.Г. Гончаров. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. – 208 с.
71. Семенова Г.В. Твердые растворы в тройных системах с участием элементов пятой группы / Г.В. Семенова, Е.Г. Гончаров. – М.: Моск. физ.-техн. ин-т, 2000. – 160 с.
72. Шевельков А. В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А. В. Шевельков // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 3-21.
73. Distribution of phosphorus and arsenic atoms in the solid solution $\text{Sn}_{24}\text{As}_x\text{P}_{19.3-x}\text{I}_8$ with the structure of clathrate I / E. A. Kelm [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2009. – Vol. 58, No. 4. – P. 746-750.
74. Shevelkov A.V. Thermoelectric materials: an introduction./ A.V. Shevelkov // Dalton Trans.– 2010. –Vol.39. – P. 977-977.
75. Kato Z. Sn – P alloys for rapid and stable production of tin solution for tin plating / Z. Kato [et al.] // ECS Transactions. – 2006. – Vol. 1, №4. – P. 525-532.
76. Reversible lithium intercalation in teardrop-shaped ultrafine $\text{SnP}_{0.94}$ particles : anode material for lithium-ion batteries / Y. Kim [et al.] // Adv. Mater. – 2007. – №19. – P. 92-96.
77. Tin Phosphide as a Promising Anode Material for Na-Ion Batteries / Y. Kim [et al.] // Polym. Chem.– 2014. – Vol. 26, №24. – P. 4139-4145.
78. Synthesis of hollow spherical tin phosphides (Sn_4P_3) and their high adsorptive and electrochemical performance/ S. Liu [et al.] // J. Crystal Growth. – 2016. – Vol. 438. – P. 31-37.
79. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries / S. Liu [et al.] // J. Power Sources. – 2016. – Vol. 304. – P. 346-353.
80. Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries with Sn_4P_3 negative electrode / A. Ueda [et al.] // J. Power Sources. – 2013. – Vol. 244. – P. 597-600.

81. Synthesis of tin phosphides (Sn_4P_3) and their high photocatalytic activities / S. Liu [et al.] // New J. Chem. – 2013. – Vol. 37. – P. 827-833.
82. Electrochemical Na-insertion/Extraction Properties of Sn–P Anodes / H. Usui [et al.] // New J. Chem. – 2015. – Vol. 83. – P. 810-812.
83. VASP Calculation on Lithium Reaction to Tin Phosphides / C. Doh [et al.] // Meeting Abstracts. – 2014. – 255 p.
84. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. – М.: Изд. АН СССР. – 1961. – 396 с.
85. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: Наука. – 1969. – 395 с.
86. Альмяшев В. И. Термические методы анализа: учеб. пособ. для вузов / В. И. Альмяшев, Гусаров В. В. – СПб. – 1999. – 40 с.
87. Егунов В.П. Введение в термический анализ / В.П. Егунов. – Самара, 1996. – 270 с.
88. Котова Д.Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев. – М.: Наука. – 2002. – 156 с.
89. Пилюян Г. О. Введение в теорию термического анализа / Г. О. Пилюян. – М.: Наука. – 1964. – 232 с.
90. Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Зломанов В.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем. – М.: МФТИ. – 2006. – 332 с.
91. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир. – 1978. – 528 с.
92. Гаркушин И.К., Сухаренко М.А., Дёмина М.А. Физико-химический анализ в материаловедении / И.К. Гаркушин, М.А.Сухаренко, М.А. Дёмина. Учебное пособие. Самара, Самар. гос. техн. ун-т. – 2014. – 423 с.
93. Мальцева А.В. Трёхкомпонентная взаимная система Li , $\text{Rb} \parallel \text{F}$, NO_3 / А.В. Мальцева, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т.15, № 2 – С. 144-149.
94. Чугунова М.В. Изучение взаимодействия компонентов в системе из фторидов, хлоридов и бромидов калия и цезия / М.В. Чугунова, И.К.

- Гаркушин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т.13, № 2 – С. 144-149.
95. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа. – 1968. – 151 с.
96. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Издательство Московского университета. – 1976. – 230 с.
97. Ивашкевич Л.С. Рентгенографические методы в химических исследованиях / Л.С. Ивашкевич, Т.П. Каратаева, А.С. Ляхов. – Минск.: Изд-во БГУ. – 2001. – 131 с.
98. Лаврушина С.С. Рентгенография в неорганической химии: учеб. пособ. для вузов / С.С. Лаврушина, О.В. Артамонова. – Воронеж: изд-во Воронеж. гос. ун-та. – 2006. – 39 с.
99. Аналитическая химия: в 2 т. / под ред. Р. Кельнера [и др.]. – Т. 2 : Проблемы и подходы. – М.: Издательство АСТ. – 2004. – 728 с.
100. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / Криштал М. М. [и др.] – М.: Техносфера, 2009. 208 с.
101. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. / Дж. Гоулдстейн. – М.: Мир, 1984. Ч. 1. – 296 с.; Ч. 2. – 348 с.
102. Гоулдстейн Дж. Практическая электронная микроскопия. / Дж. Гоулдстейн, Х.Яковиц. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
103. Ерцева Л. Н. Опыт применения методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа для исследования материалов цветной металлургии. // Цветные металлы. – 2011. – № 8/9. – С.86-91.
104. Завражнов А.Ю. Высокотемпературная *in situ* спектрофотометрия пара как статический вариант тензиметрического метода исследования равновесий на примере системы Ga–I / А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков, А.В. Сергеева, С.С.

- Березин, К.К. Черненко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т. 17, № 4. – С.417-436.
105. Xing G. C. High pressure vapor transport of ZnGeP_2 / G. C. Xing // – 1990. – Vol. 56. – P. 271-285.
106. P-T-x диаграмма системы Sn–P / Е.Ю. Проскурина, Г.В. Семенова, А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков // Конденсированные среды межфазные границы. – 2015. – Т.17, № 4. – С. 498-509.
107. Сушкова Т.П. Промежуточные фазы в системе Sn–P / Т.П. Сушкова, Е.Ю. Кононова (Проскурина), Г.В. Семенова // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013), 23-28 сент. 2013 г., Санкт-Петербург: сборник трудов. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 90-92.
108. Промежуточные фазы в системе Sn–P / Семенова Г.В. [и др.] // Конденсированные среды межфазные границы. – 2014. – Т.16, № 2 – С. 210-214.
109. Синёва С.И. Исследование поверхности ликвидуса и солидуса четырехкомпонентной системы Fe–Ni–Cu–S. III. Построение диаграммы плавкости и определение границ области расслоения трехкомпонентной сульфидной системы Cu–Ni–S. / С.И. Синёва, Р.В. Старых, С.Б. Захряпин // Металлы. – 2010.– № 3.– С. 92-100.
110. Зломанов В.П. P-T-x диаграммы двухкомпонентных систем. – М.: Изд-во МГУ. – 1980. – 132 с.
111. Воронин Г.Ф. Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике сплавов / Г.Ф. Воронин // Современные проблемы физической химии. – М.: Изд. МГУ. – 1976. – Т.9. – С. 29-33.
112. Воронин Г.Ф. Термодинамические свойства промежуточных фаз с узкими областями гомогенности / Г.Ф. Воронин // Ж. физ. химии. – 1971. –Т. 45, № 12. – С. 3030-3034.
113. Глазов В.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. / В.М. Глазов, Л.М. Павлова. – М.: Металлургия. – 1988. – 560 с.

114. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургия. – 1957. – 179 с.
115. Сушкова Т. П. Tin Monophosphide and Process Solid Solution's Formation in Sn–As–P Ternary System / Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова, Е.Ю. Кононова (Проскурина) // European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences: 4th International Scientific Conference, 10 th Oct. 2014. – Vienna (Austria), 2014. – Vol. 1. – P. 188-194.
116. Thermal stability of tin monophosphide / Т.П. Sushkova, E.Yu. Proskurina, G.V. Semenova, A.Yu. Zavrazhnov // Science and Education: materials of the XI international research and practice conference, Apr. 6th – 7th, 2016 – Munich (Germany), 2016. – Vol. 1. – P. 40-45.
117. Халдояниди К. А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / К. А. Халдояниди. – Новосибирск: ИНХ СО РАН. – 2004. – 382 с.
118. Петров Д.А. Двойные и тройные системы / Д.А. Петров. – М.: Металлургия. – 1986. – 144 с.
119. Захаров А.М. Многокомпонентные металлические системы с промежуточными фазами / А.М. Захаров. – М.: Металлургия. – 1985. – 134 с.
120. Кононова (Проскурина) Е.Ю. Термографическое исследование Т-х диаграммы системы Sn–As / Е.Ю. Кононова (Проскурина), Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2012: материалы VI Всероссий. конф., Воронеж, 15-19 окт. 2012 г. – Воронеж, 2012. – С. 331-332.
121. Семенова Г.В. Политермический разрез $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{--Sn}_4\text{As}_3$ / Г.В. Семенова, Е.Ю. Кононова (Проскурина), Т.П. Сушкова // Ж. неорган. химии. – 2013. – Т.58, № 9. – С.1242-1245.
122. Кононова (Проскурина) Е.Ю. Формирование твердых растворов в тройных системах на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ / Е.Ю. Кононова (Проскурина), Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов, 1-5 июля 2013 г. – Самара, 2013. – С. 364-368.

123. Phase equilibria in the Sn–As–Ge and Sn–As–P systems / E.Yu. Kononova (Proskurina), G.V. Semenova, S.I. Sinyova, T.P. Sushkova // *J Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – V.117, № 3. – P.1171-1177.
124. Кононова (Проскурина) Е.Ю. Сечение $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_4\text{P}_3$ фазовой диаграммы Sn–As–P / Е.Ю. Кононова (Проскурина) // Менделеев-2012: VI Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участием: тез. докл. – СПб., 2012. – Секция 2. Неорганическая химия. – С. 233-235.
125. Твердые растворы в системе $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{--Sn}_4\text{As}_3$ / Г.В. Семенова, Е.Ю. Кононова (Проскурина), Т.П. Сушкова, Э.А. Долгополова // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 478-483.
126. Семенова Г.В. Анализ фазовой диаграммы системы Sn–P–As / Г.В. Семенова, Е.Ю. Кононова (Проскурина), Т.П. Сушкова // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2012. – Т.14, № 4. – С. 460-465.
127. Кононова (Проскурина) Е.Ю. Формирование твердых растворов в тройной системе Sn–As–P / Е.Ю. Кононова (Проскурина), Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова // *Science and Education – 2014: Materials of the International Scientific and Practical Conference, 5-6 Sept. 2014*. – 2014. – Vol. 17, Physics. – P. 50-54.
128. Политермический разрез $\text{SnAs--Sn}_3\text{P}_4$ системы Sn–As–P / Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова, Е.Ю. Проскурина, А.М. Ляпунова // *Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2015: материалы VII Всерос. конф., Воронеж, 10-13 нояб. 2015 г.* – Воронеж, 2015. – С. 403-405.
129. Проскурина Е.Ю. Политермический разрез $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{--Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ системы Sn–As–P / Е.Ю. Проскурина, Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова // *Достижения молодых ученых: химические науки: тезисы II Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 18-21 мая 2016 г.* – Уфа, 2016. – С. 37-38.
130. Семенова Г.В. Система Ge–Sn–As / Г.В. Семенова, Е.Ю. Кононова (Проскурина), Т.П. Сушкова // *Конденсированные среды межфазные границы*. – 2013. – Т.15, № 3. – С. 345-351.

131. Кононова (Проскурина) Е.Ю. Фазовая диаграмма системы Ge–As–Sn / Е.Ю. Кононова, Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013), 23-28 сент. 2013 г., Санкт-Петербург: сборник трудов. – Санкт-Петербург, 2013. – С. 153-156.
132. Фазовые равновесия в тройной системе Ge–Sn–As при концентрации мышьяка более 50 мол.% / Проскурина Е.Ю. [и др.] // Вестник ВГУ. Серия Химия. Биология. Фармация. – 2016. – № 2. – С. 22-27.
133. Семенова Г.В. Политермический разрез Ge–SnAs системы Sn–As–Ge / Г.В. Семенова, Е. Ю. Кононова (Проскурина), Т.П. Сушкова // Ж. неорганической химии. – 2014. – Т.59, № 12. – С.1764-1768.
134. Семенова Г.В. T-x Diagram Polythermic Ge–SnAs of the Sn–As–Ge System / Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, Е.Ю. Кононова (Проскурина) // European Science and Technology: Materials of the VII International Research and Practice Conference, Apr. 23-24, 2014. – Munich (Germany), 2014. – Vol. 1. – P. 154-157.
135. Семенова Г.В. Политермический разрез Sn–GeAs системы Sn–As–Ge / Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, Е.Ю. Проскурина // Вестник ВГУ. Серия Химия. Биология. Фармация. – 2015. – № 1. – С. 49-53.
136. Проскурина Е.Ю. T-x-y диаграмма системы Sn–As–Ge / Е.Ю. Проскурина, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова // XI Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов, 27 июня-1 июля 2016 г. – Воронеж, 2016. – С. 195-196.
137. Проскурина Е.Ю. Топологическая схема фазовых равновесий в системе Sn–As–Ge / Е.Ю. Проскурина, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т.18, № 2 – С. 241-247.
138. Donohue P.C. Synthesis, structure and superconductivity of now high pressure phases in the systems Ge - P and Ge - As / P.C.Donohue, H.S. Yong // J. Solid. State Chem.–1970. – Vol. 1, №3. – P. 143-14

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Результаты оптико-тензиметрического метода исследования
(S – площадь под спектральной кривой, C – концентрация фосфора в
паровой фазе, P – давление пара)

T, К	$S_{\text{суммар}}$	C , моль/л	P , атм
741	0,775	0,00023	0,01414
760	1,770	0,00053	0,03311
780	4,027	0,00121	0,07732
803	10,118	0,00304	0,20001
814	14,175	0,00426	0,28404
824	21,360	0,00641	0,43327
836	30,222	0,00907	0,62197
839	25,692	0,00771	0,53064
847	24,885	0,00747	0,51887
854	21,042	0,00632	0,44238
652	0,107	0,00003	0,00200
671	0,662	0,00020	0,01100
682	1,321	0,00040	0,02200
701	4,360	0,00131	0,07500
720	10,607	0,00318	0,18800
720	10,213	0,00307	0,18100
739	21,095	0,00633	0,38400
749	28,679	0,00861	0,52900
758	37,646	0,01130	0,70200
708	16,417	0,00493	0,28613
728	21,603	0,00649	0,38716
749	39,831	0,01196	0,73441
771	91,723	0,02754	1,74090

T, К	S _{суммар}	C, моль/л	P, атм
682	7,950	0,00239	0,13348
703	15,108	0,00454	0,26145
713	17,051	0,00512	0,29929
734	23,983	0,00720	0,43335
754	53,576	0,01608	0,99445
765	66,867	0,02007	1,25925
776	69,365	0,02082	1,32507
786	87,654	0,02632	1,69604
797	91,291	0,02741	1,79113
802	71,191	0,02137	1,40552
812	72,738	0,02184	1,45397
823	75,251	0,02259	1,52459
828	74,800	0,02246	1,52465
833	80,090	0,02404	1,64235