

На правах рукописи



Проскурина Елена Юрьевна

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

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Семенова Галина Владимировна

Официальные оппоненты:

Зломанов Владимир Павлович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», кафедра неорганической химии, профессор

Маренкин Сергей Федорович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, главный научный сотрудник

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»

Защита состоится 24 ноября 2016 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан 4 октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенова Галина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 T-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 дифференциального термического, рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального микроанализа.

2. Исследование температурной зависимости давления насыщенного пара и построение на этой основе P–T-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 основе исследования методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа семи политермических сечений.

Научная новизна:

В бинарной системе Sn–P установлено существование при 824 ± 2 К эвтектического равновесия $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$. 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-х диаграмма системы Sn–P. Найдены координаты точек четырехфазного равновесия: для синтетического равновесия $\text{Sn}_4\text{P}_3 \leftrightarrow V + L_1 + L_2$ давление пара составляет 0,6 атм при 836 ± 4 К; для эвтектического равновесия $L \leftrightarrow V + \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$ – 2,8 атм при 820 ± 4 К.

Впервые доказано существование непрерывного ряда твердых растворов $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}$ в тройной системе Sn–As–P, а также установлено наличие широких областей твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова и фазы SnP_3 . Построены Т-х диаграммы политермических сечений Sn_4P_3 – Sn_4As_3 , Sn_4As_3 – $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, SnAs – $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, SnAs – $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ 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 $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}$.

На основании анализа политермических сечений $\text{Sn}_{0,39}\text{As}_{0,61}$ – $\text{Ge}_{0,28}\text{As}_{0,72}$, SnAs – $\text{Ge}_{0,4}\text{As}_{0,6}$, SnAs – GeAs , SnAs – GeAs_2 , SnAs – Ge , Sn_4As_3 – GeAs , Sn – GeAs и построении их Т-х 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 невариантных 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 невариантного 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 печатных работ, 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 конференция «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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы исследования, сформулированы цель, основные задачи работы и защищаемые положения, отражена новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены данные об основных публикациях, апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В первой главе приведен критический анализ имеющихся данных о фазовых диаграммах двухкомпонентных систем Sn–P, Sn–As, P–As, Ge–As. 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 с использованием визуально-политермического метода, а в справочных изданиях линии фазовых равновесий нанесены пунктиром.

Сведения о характере фазовых равновесий в тройных системах Sn–As–P и Sn–As–Ge в литературе отсутствуют. На основании анализа литературных источников определены ключевые направления исследования и сформулированы его задачи.

Во второй главе описана методика получения образцов и методы исследования. Для проведения исследований были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на сконструированной нами установке с программируемым нагревом печи; сигнал, полученный с хромель–алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Для оценки давления насыщенного пара летучего компонента использовали оптико-тензиметрический метод, основанный на сопоставлении спектров поглощения паров фосфора над чистым фосфором и над сплавами системы Sn–P при различных температурах, что позволяло оценить концентрацию летучего компонента в паре и далее рассчитать его давление.

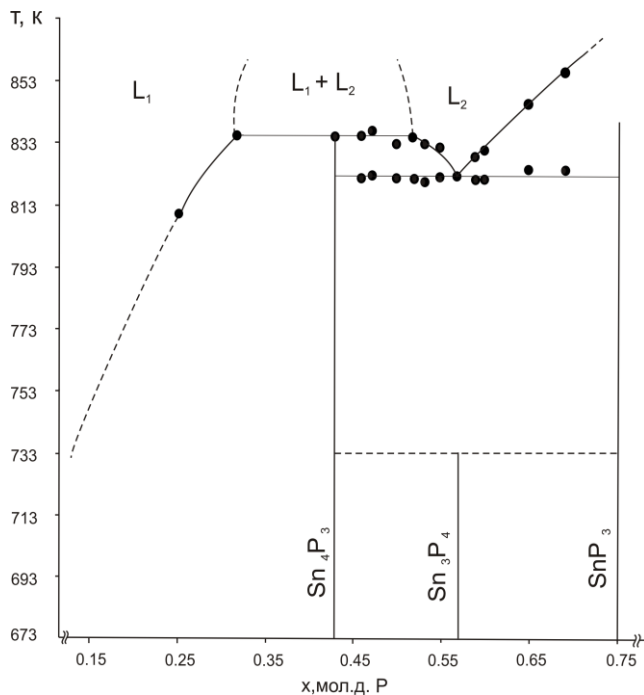


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы Sn–P

смесь двух фаз с участием высшего фосфида олова: $\text{SnP}_3 + \text{Sn}_4\text{P}_3$. Для всех сплавов с содержанием фосфора от 43 до 69 мол. % зафиксированы два эндотермических эффекта, причем низкотемпературный эффект реализовался при одинаковой температуре 824 К (рис. 1). Это позволяет сделать вывод, что в этом концентрационном интервале реализуется одно трехфазное равновесие с участием фосфидов состава Sn_4P_3 , SnP_3 и расплава, хотя согласно ли-

В третьей главе описаны результаты экспериментального исследования фазовой диаграммы системы Sn–P. Из-за высокого давления, развиваемого в системе, исследования удалось осуществить только для сплавов с концентрацией фосфора не более 70 мол. %. Для приведения в равновесное состояние образцы отжигали в течение 100 часов при температуре 753 К. В этом случае по данным РФА все сплавы концентрационного интервала 43–70 мол. % фосфора в твердом состоянии представляли собой

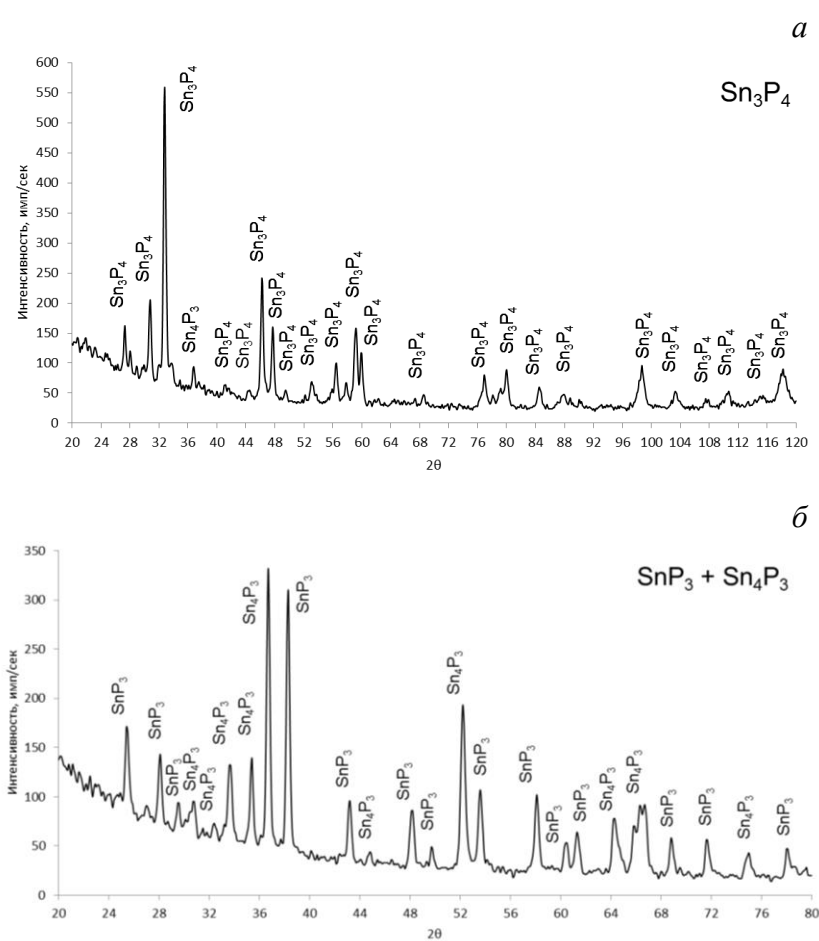


Рис. 2. Результаты РФА сплава $Sn_{0,43}P_{0,57}$: а – двухтемпературный синтез; б – отжиг при 753 К

олова состава Sn_3P_4 , а примесь второй фазы была минимальна (рис. 2, а). Термограмма этого образца Sn_3P_4 также характеризовалась наличием эффекта при 824 К. Рентгенофазовый анализ сплава, выполненный сразу после термографирования, показал значительное уменьшение интенсивности рефлексов фазы Sn_3P_4 и увеличение количества рефлексов фазы Sn_4P_3 , при этом также фиксировались линии малой интенсивности, характеризующие высший фосфид SnP_3 . Отжиг в течение 170 ч образца при температуре 753 К показал, что фосфид Sn_3P_4 разлагается при этой температуре на Sn_4P_3 и SnP_3 (рис. 2, б).

Сравнение дифрактограмм сплавов, отожженных при разных температурах (753 и 623 К), показало, что при высокой температуре все изученные образцы в концентрационном интервале 43-69 мол. % Р являются смесью фаз $Sn_4P_3 + SnP_3$ (рис. 3, а, в). При низкой температуре отжига 623 К формируется гетерофазная смесь фаз с участием фосфида олова Sn_3P_4 (рис. 3, б, г). Последнее позволяет предположить, что фаза Sn_3P_4 образуется по перитектоидной реакции.

Особенностью Т-х диаграммы системы Sn–Р является наличие синтетического равновесия. Результаты термографического исследования показали, что для сплавов с содержанием фосфора 32-52 мол. %, высокотемпературный эндотермический эффект реализуется практически при одной и той же температуре – 840 К, он наблюдается также и на термограмме фосфида

а температурным данным в области 43-75 мол. % фосфора должны реализоваться два эвтектических превращения: $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + Sn_3P_4$ и $L \leftrightarrow Sn_3P_4 + SnP_3$. Полученные результаты противоречат и приведенной в литературе информации о конгруэнтном характере плавления соединения Sn_3P_4 . В настоящей работе фаза Sn_3P_4 получена двухтемпературным методом с контролируемым давлением пара фосфора. При давлении насыщенного пара фосфора 3,5 атм и времени выдержки 170 часов получен образец, дифрактограмма которого полностью соответствовала фосфиду

олова состава Sn_4P_3 (рис. 1). Результат исследования сплавов, закаленных от температуры, соответствующей сосуществованию двух жидкостей, методом рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии, также подтверждает наличие синтектического расслоения в системе Sn–P.

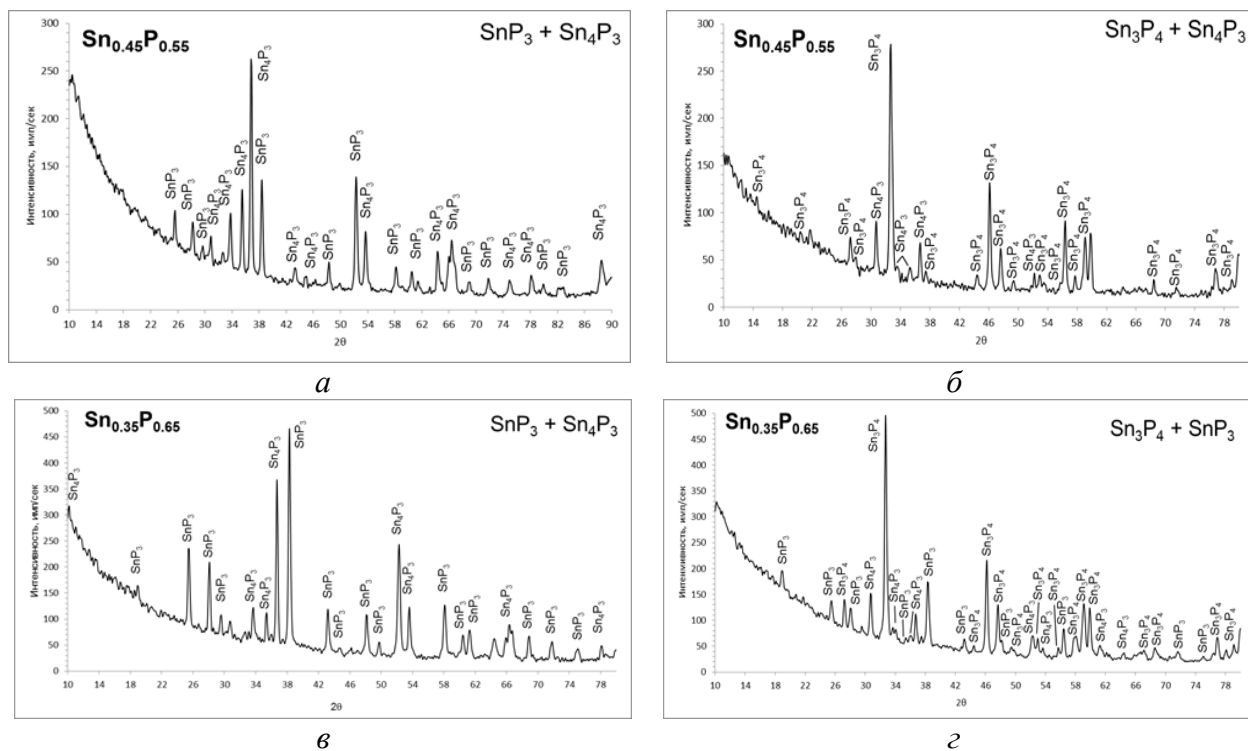


Рис. 3. Результаты РФА сплавов системы Sn–P: а, в – отжиг при 753 К; б, г – отжиг при 623 К

Образцы исследуемого концентрационного интервала, закаленные от температуры 933 К, состоят из неоднородных по составу и строению частиц (рис. 4, а-в). В частицах первого типа в матрице Sn_4P_3 имеются значительные включения металлического олова, что можно связать с кристаллизацией расплава L_1 , богатого оловом; частицы второго типа (продукт кристаллизации расплава L_2 , более богатого фосфором), представлены фазами Sn_4P_3 и SnP_3 .

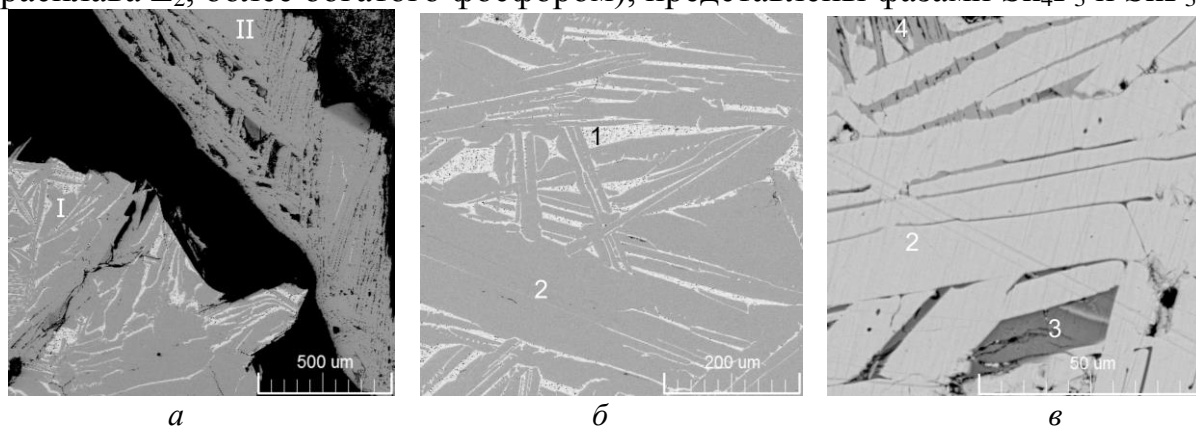


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образца $\text{Sn}_{0.48}\text{P}_{0.52}$, закаленного от температуры 933 К: а – общий вид; б – строение частиц первого типа; в – строение частиц второго типа (цифрами обозначены фазы: 1 – Sn, 2 – Sn_4P_3 , 3 – SnP_3 , 4 – Sn_3P_4)

На рис. 5 представлены результаты исследования температурной зависимости давления насыщенного пара фосфора над сплавами системы Sn–P оптическо-тензиметрическим методом. Это позволило определить положение

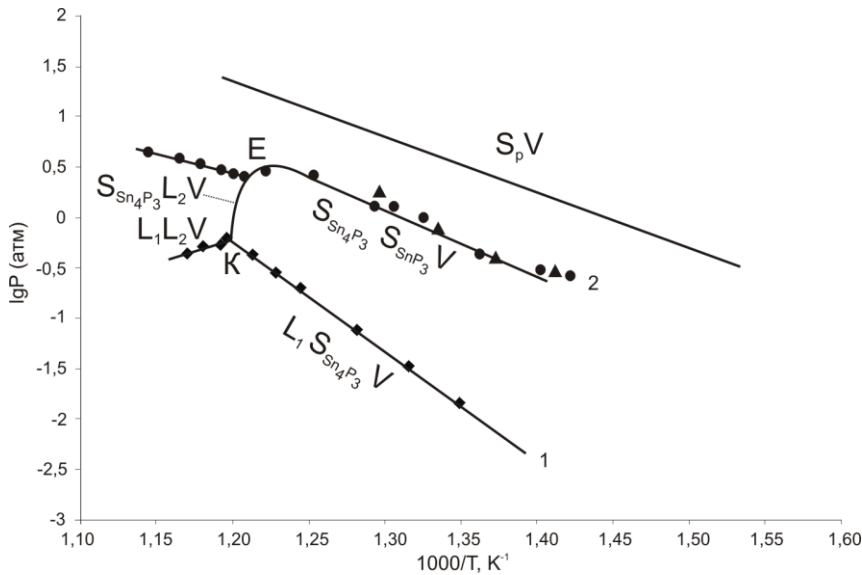


Рис. 5. Температурная зависимость давления насыщенного пара фосфора в системе Sn–P для сплавов состава: 1 – $Sn_{0.59}P_{0.41}$ (◆); 2 – $Sn_{0.47}P_{0.53}$ (▲); $Sn_{0.46}P_{0.54}$ (●)

линий трехфазных равновесий $S_{Sn_4P_3}S_{SnP_3}V$; $S_{Sn_4P_3}L_1V$; L_1L_2V , а также координаты точек четырехфазных равновесий. Точка *E*, которая отвечает эвтектическому процессу $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3 + V$, реализуется по данным тензиметрического исследования при температуре 820 К и давлении 2,8 атм; положение точки *K* синтектического равновесия $Sn_4P_3 \leftrightarrow L_1 + L_2 + V$ определяется координатами $T = 836$ К и $P_{P_4} = 0,6$ атм. Результаты тензиметрического исследования коррелируют с данными дифференциально-термического анализа. Небольшая разница в определении координат точек невариантных равновесий объясняется большей погрешностью оптическо-тензиметрического метода.

На рис. 6 представлен фрагмент P–T–x диаграммы системы Sn–P, полученный комбинацией двух методов – дифференциально-термического анализа и тензиметрического исследования.

На основании результатов исследования температурной зависимости давления насыщенного пара фосфора была рассчитана термодинамическая активность компонентов в системе Sn–P. Активность фосфора может быть вычислена как $a_P = (P_P / P_P^0)^{1/4}$, где P_P и P_P^0 – давление пара фосфора над сплавом системы и над чистым красным фосфором. Результаты расчета указывают на небольшое положительное отклонение от идеальности в системе, причем эта тенденция усиливается с ростом температуры.

В четвертой главе приводятся результаты исследования фазовых диаграмм трехкомпонентных систем Sn–As–P и Sn–As–Ge. Результаты рентгенографического исследования сплавов политемпературного сечения Sn_4P_3 – Sn_4As_3 позволяют утверждать, что в системе существует непрерывный ряд твердых растворов $(Sn_4As_3)_{1-x}(Sn_4P_3)_x$ (α -твердый раствор). На дифрактограммах фиксируются только смещенные рефлексы, характерные для арсенида или фосфида олова состава Sn_4B_3 ($B = As, P$), каких-либо других фаз не обнаружива-

ется. Расчет параметров решетки и объема элементарной ячейки показал, что соблюдается правило Вегарда (рис.7).

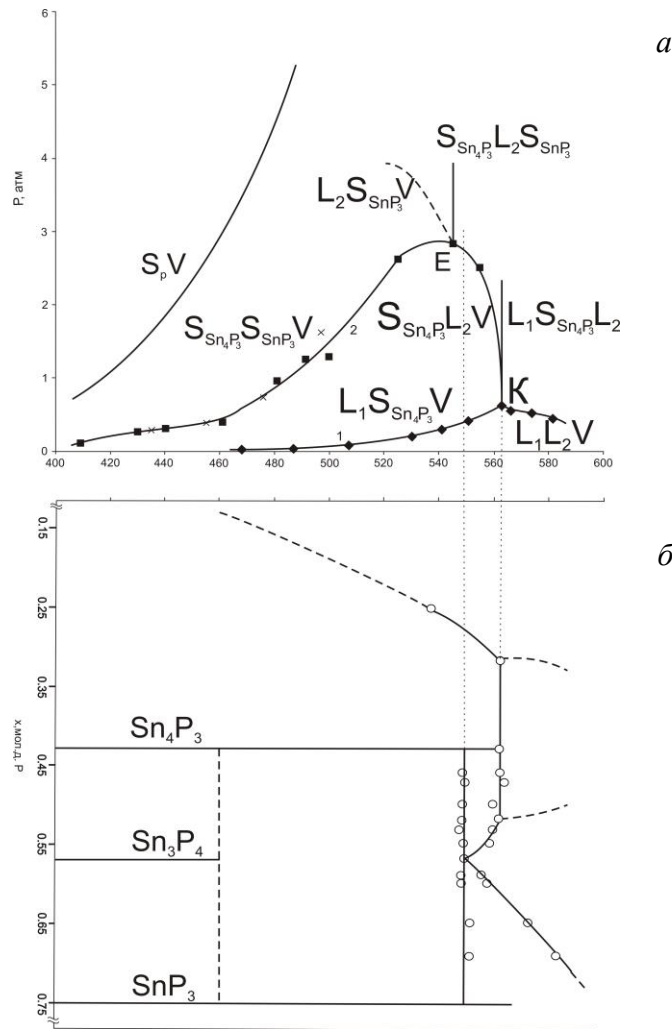


Рис. 6. Фрагмент P - T - x диаграммы системы Sn - P :
а – P - T ; б – T - x проекции

T - x диаграмма политемического разреза Sn_4As_3 - Sn_4P_3 , построенная по результатам термографического исследования, представлена на рис. 8. Для сплавов, богатых Sn_4As_3 (до 80 мол. %), на разрезе должна реализоваться область трехфазного равновесия ($L+SnAs+\alpha$), поскольку 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 (рис. 8).

В треугольнике, ограниченном фигуративными точками Sn , Sn_4As_3 и Sn_4P_3 , поверхность ликвидуса практически полностью занимает поле первичной кристаллизации α -твердого раствора. В области более высокого содержания летучих компонентов методами рентгенофазового и дифференциаль-

ного термического анализа изучены политермические разрезы $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$.

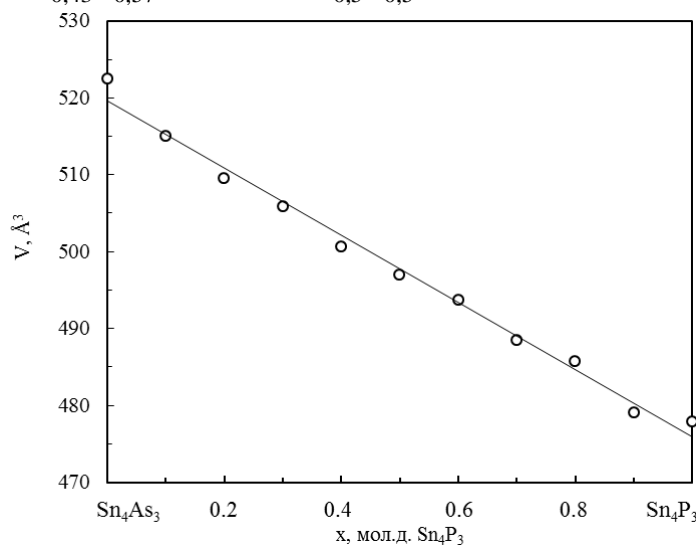


Рис. 7. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки сплавов политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_4\text{P}_3$

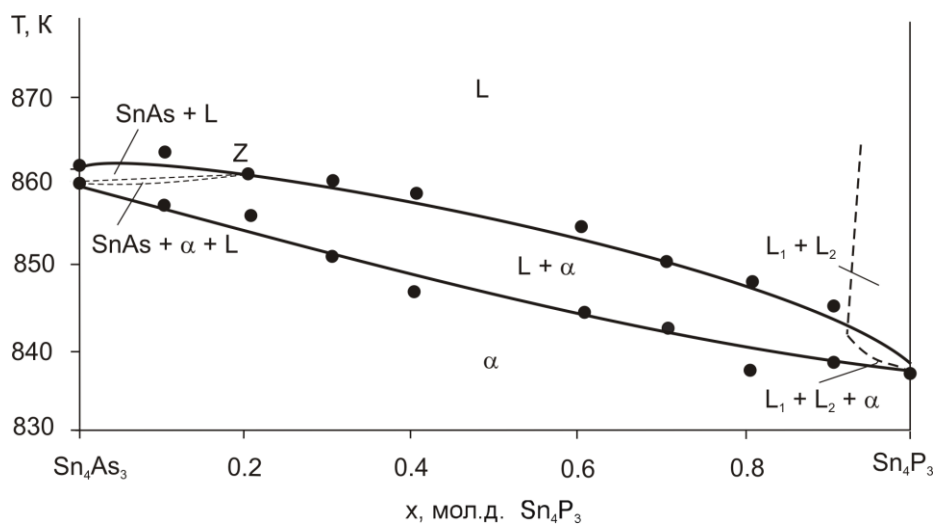


Рис. 8. T-x диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_4\text{P}_3$

Образцы, составы которых принадлежат рассматриваемым политермическим сечениям, отжигали при температуре 773 К, после чего следовала закалка. Поэтому полученная информация о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Sn–As–P относится только к этой температурной области.

Установлено, что на дифрактограммах всех сплавов, составы которых принадлежат изученным политермическим разрезам, присутствуют пики, соответствующие твердому раствору $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}$. В области высокого содержания мышьяка наряду с этими пиками фиксируются смещенные в сторону больших углов рефлексы моноарсенида олова. Это свидетельствует о том, что кристаллизуется твердый раствор на основе моноарсенида олова (далее – β -твердый раствор). Для образца валового состава $(\text{SnAs})_{0,9}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,1}$ зафиксированы только смещенные рефлексы моноар-

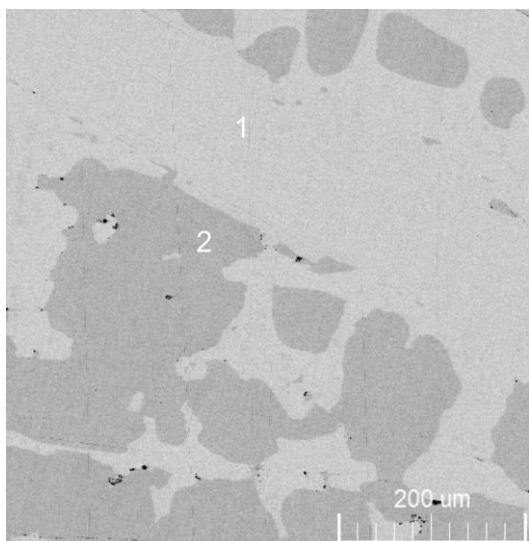


Рис. 9. РЭМ-изображение поверхности образца $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,9}(\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57})_{0,1}$. Цифрами обозначены:
1 – $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,88}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0,12}$,
2 – $\text{SnAs}_{0,87}\text{P}_{0,13}$

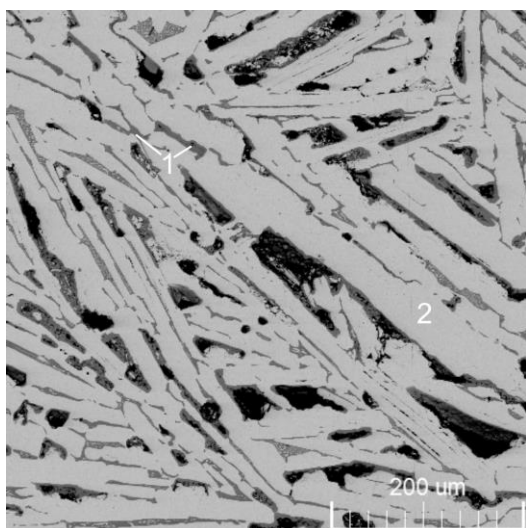


Рис. 10. РЭМ-изображение поверхности образца $(\text{SnAs})_{0,2}(\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5})_{0,8}$. Цифрами обозначены:
1 – $\text{Sn}_{0,265}(\text{P}_{0,944}\text{As}_{0,056})_{0,735}$,
2 – $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{0,28}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_{0,72}$

системе Sn–As–P (т. *O* на рис. 12), в котором принимают участие твердые растворы на основе высшего фосфида и моноарсенида олова, а также фаза переменного состава $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x$. Поскольку фаза Sn_4As_3 разлагается по перитектической схеме, в системе Sn–As–P вдоль линии p_1O имеет место 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 $L \leftrightarrow \beta + \alpha$. Вдоль кривой e_3O осуществляется эвтектическая кристаллизация смеси α - и γ -твердых растворов (рис. 12).

сенида олова, что указывает на значительную растворимость фосфора в SnAs.

Напротив в области высокого содержания фосфора, образцы представляют собой смесь α -твердого раствора и фосфида SnP_3 , что согласуется с выводами о характере фазовых равновесий в бинарной системе олово–фосфор. Рефлексы фазы SnP_3 смещены в сторону меньших углов, характер смещения линий указывает на кристаллизацию твердого раствора на основе SnP_3 (далее – γ -твердый раствор). На рис. 9, 10 приведены изображения поверхности образцов системы Sn–As–P, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. Количественный элементный анализ фаз проведен по данным метода ЛРСМА. Таким образом, результаты двух независимых методов исследования – ЛРСМА и РФА – подтверждают образование β - и γ -твердого раствора и хорошо согласуются по количественному составу фаз.

Исследование методом дифференциального термического анализа позволило зарегистрировать для некоторых сплавов политермических разрезов SnAs– $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, Sn_4As_3 – $\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и SnAs– $\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ одинаковую температуру первого эндотермического эффекта – 818 К (рис. 11). Методом РФА было показано, что образцы этого же концентрационного интервала представляют собой смесь трех фаз: α -, β - и γ -твердого раствора. Эти факты указывают на наличие четырехфазного равновесия в трехкомпонентной

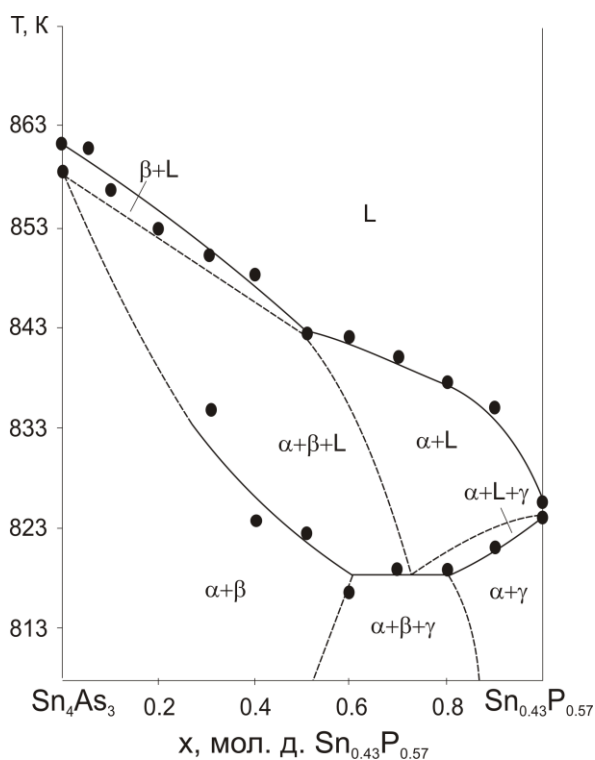


Рис. 11. T-x диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-Sn}_{0.43}\text{P}_{0.57}$

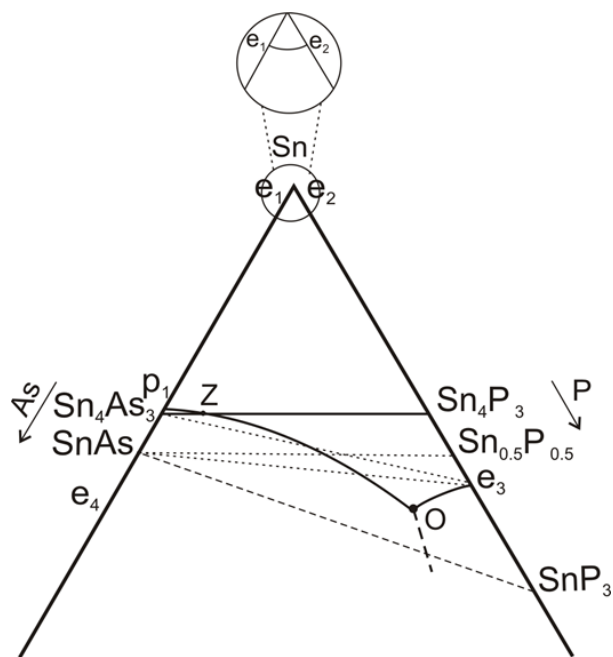


Рис. 12. Схема фазовых равновесий в системе Sn-As-P

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 , плавящегося инконгруэнтно. Поэтому из фигуративной точки перитектики исходит линия трехфазного равновесия $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3$, за которым следует четырехфазное превращение перитектического характера.

Характер фазовых равновесий в тройной системе Sn-As-Ge достаточно сложен: помимо жидкой и паровой фаз возможно присутствие семи твердых фаз. Согласно результатам рентгенофазового анализа, сплавы, состав которых отвечает сечению SnAs-GeAs , представляют собой гетерофазную смесь моноарсенида олова и моноарсенида германия. По данным метода дифференциального термического анализа кривые нагревания исследуемых образцов характеризуются наличием двух эндоэффектов, причем температура первого одинакова для всех сплавов и равна 838 К (рис. 13). При аналогичной температуре была зафиксирована температурная горизонталь и на фазовой диаграмме политермического сечения $\text{SnAs-Ge}_{0.4}\text{As}_{0.6}$. Полученный результат можно объяснить существованием в тройной системе Sn-As-Ge перитектического четырехфазного равновесия $L + \text{GeAs}_2 \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{SnAs}$.

Изучение политермического сечения SnAs-GeAs_2 и разреза, проходящего через фигуративную точку двойной эвтектики ($\text{GeAs}_2 + \text{As}$) в бинарной системе Ge-As и эвтектическую точку ($\text{SnAs} + \text{As}$) в системе Sn-As, позволяет сделать вывод о существовании при 843 К еще одного перитектического неинвариантного равновесия: $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{GeAs}_2$.

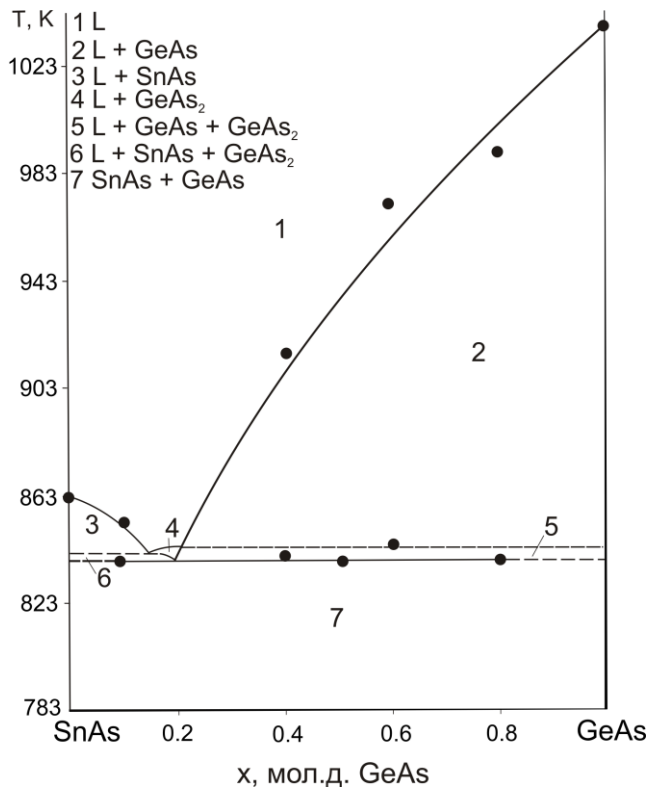


Рис. 13. T - x диаграмма политермического разреза SnAs-GeAs

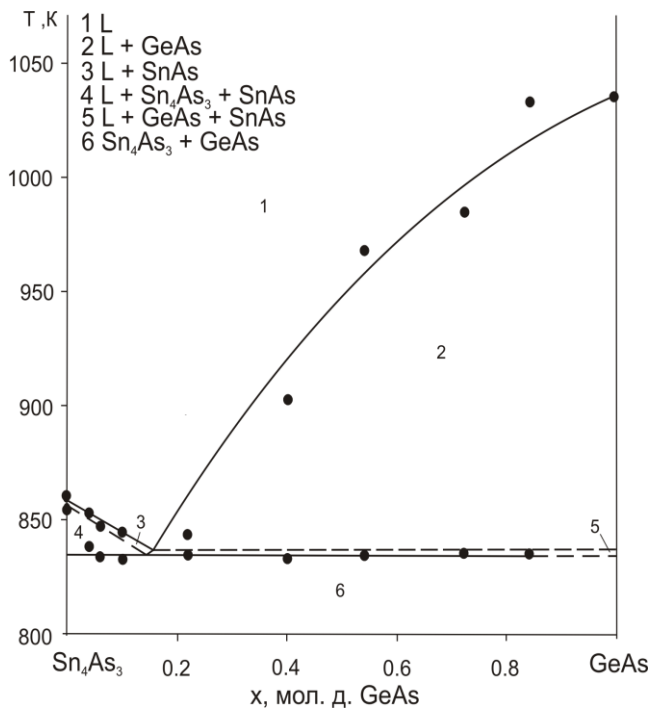


Рис. 14. T - x диаграмма политермического разреза $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-GeAs}$

Существование температурной горизонтали на фазовой диаграмме $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{-GeAs}$ при 834 К говорит о невариантном превращении: $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{GeAs} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ (рис. 14).

По данным ДТА образцы политермического разреза Ge-SnAs можно разделить на две группы (рис. 15). На термограммах сплавов с содержанием германия $x_{\text{Ge}} < 11$ мол. % наблюдались два эндотермических эффекта, один из которых реализовался при температуре 834 К, а второй соответствовал ликвидусу. При содержании в сплавах германия более 11 мол. % фиксировались три эндотермических эффекта, причем самый низкотемпературный эффект наблюдался у всех образцов при одной и той же температуре 821 К. Второй эффект при температуре 913 К отмечен на термограммах сплавов, содержащих 33-90 мол. % германия. Высокотемпературный эффект отвечал ликвидусу. 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 твердых фазы: моноарсенид германия, германий и арсенид олова Sn_4As_3 . Полученный результат можно интерпретировать наличием в системе четырехфазного равновесия $L + \text{GeAs} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{As}_3$, реализующегося при температуре 821 К. В области составов, богатых моноарсенидом олова, германий

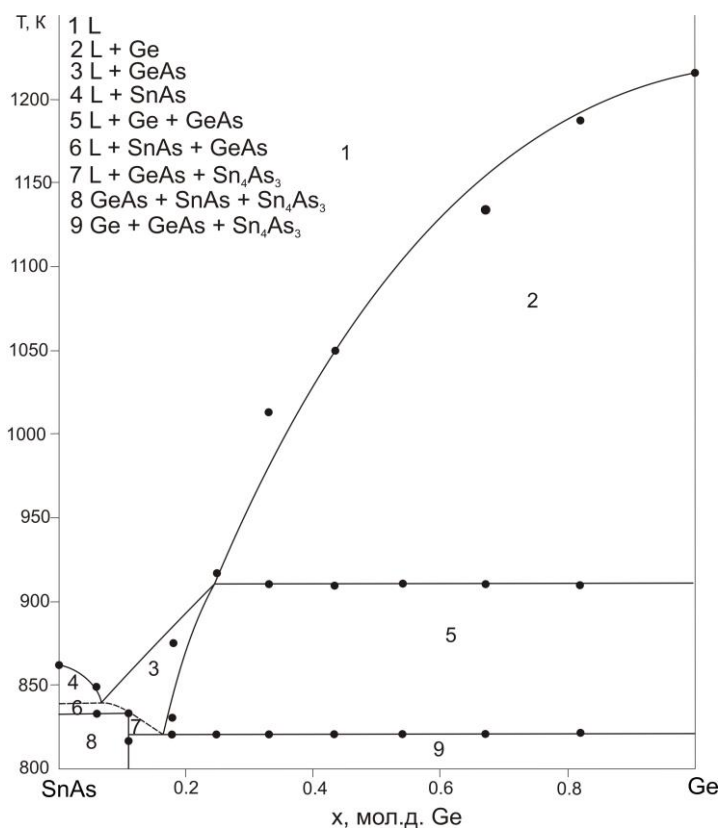


Рис. 15. Т-х диаграмма политермического разреза

отсутствует, а фиксируются твердые фазы GeAs, Sn₄As₃, SnAs; в системе реализуется инвариантное равновесие $L + SnAs \leftrightarrow GeAs + Sn_4As_3$, что согласуется с существованием эндотермического эффекта при температуре 834 К у сплавов с содержанием германия менее 11 мол. %.

Информация о координатах точек четырехфазных равновесий позволила представить фазовую диаграмму Sn–As–Ge (рис. 16). Вид диаграммы подтверждают и результаты исследования политермического сечения Sn–GeAs. Т-х диаграмма разреза характеризу-

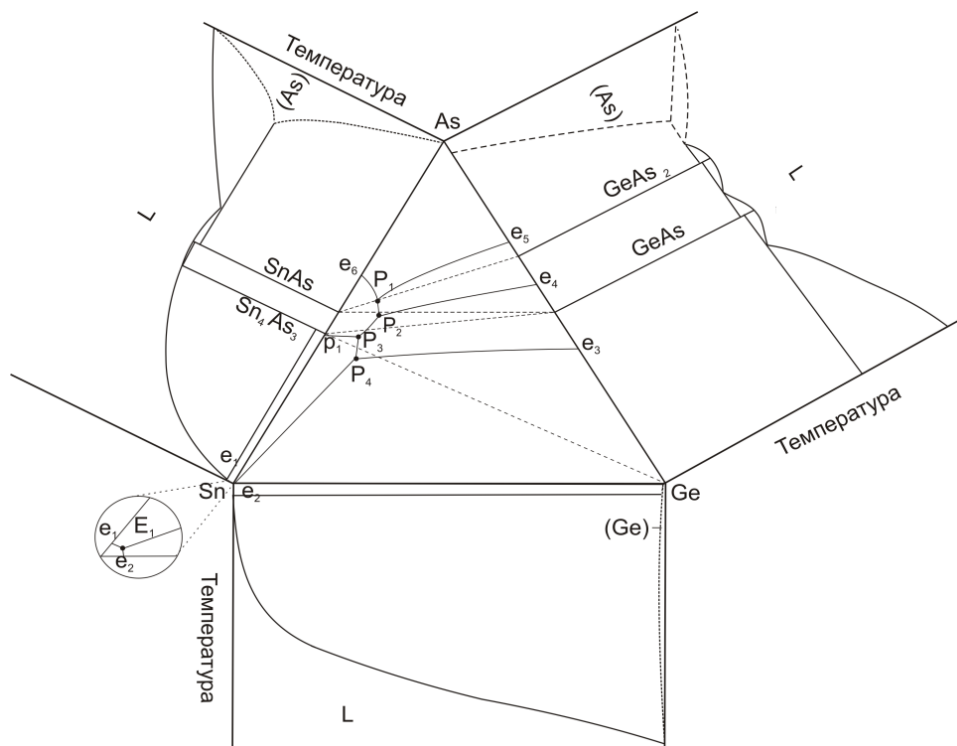


Рис. 16. Фазовая диаграмма системы Sn–As–Ge

ется наличием двух горизонтальных участков, один из которых говорит о существовании инвариантного равновесия $L + GeAs \leftrightarrow Ge + Sn_4As_3$ при температуре 821 К. Вторая температурная горизонталь (505 К) отвечает четырехфазному равновесию $L \leftrightarrow Sn_4As_3 + Ge + Sn$.

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; Sn_4As_3 –GeAs; Sn–GeAs тройной системы Sn–As–Ge и построении их T-х 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 неинвариантное равновесие с участием олова, германия и Sn_4As_3 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– $GeAs_2$ показано, что политермические сечения SnAs–GeAs и SnAs– $GeAs_2$ могут осуществлять фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояния системы Sn–As–Ge, однако не являются квазибинарными. В системе существуют неинвариантные перитектические равновесия $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ (838 К) и $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ (843 К).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Phase equilibria in the Sn–As–Ge and Sn–As–P systems / **Е.Ю. Кононова (Проскурина)**, S.I. Sinyova, G.V. Semenova, T.P. Sushkova // J. Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 117, № 3. – P. 1171-1177.
2. 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.
3. Семенова Г.В. Политермический разрез Ge–SnAs системы Sn–As–Ge / Г.В. Семенова, **Е. Ю. Кононова (Проскурина)**, Т.П. Сушкова // Ж. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 12. – С. 1764-1768.
4. 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 межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 4. – С. 478-483.
5. Семенова Г.В. Анализ фазовой диаграммы системы Sn–P–As / Г.В. Семенова, **Е.Ю. Кононова (Проскурина)**, Т.П. Сушкова // Конденсированные среды межфазные границы. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 460-465.
6. 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.
7. Промежуточные фазы в системе Sn–P / Г.В. Семенова, **Е.Ю. Кононова (Проскурина)**, Т.П. Сушкова, Ю.А. Савинова, Е.С. Дорохина // Конденсированные среды межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 2 – С. 210-214.
8. 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.
9. P–T–x диаграмма системы Sn–P / **Е.Ю. Проскурина**, Г.В. Семенова, А.Ю. Завражных, А.В. Косяков // Конденсированные среды межфазные границы. – 2015. – Т. 17, № 4. – С. 498-509.
10. **Проскурина Е.Ю.** Топологическая схема фазовых равновесий в системе Sn–As–Ge / **Е.Ю. Проскурина**, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова // Конденсированные среды межфазные границы. – 2016. – Т. 18, № 2 – С. 241-247.
11. Фазовые равновесия в тройной системе Ge–Sn–As при концентрации мышьяка более 50 мол.% / **Е.Ю. Проскурина**, Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова, В.А. Карнушина, В.Е. Придорогина // Вестник ВГУ. Серия Химия. Биология. Фармация. – 2016. – № 2. – С. 22-27.
12. **Кононова (Проскурина) Е.Ю.** Термографическое исследование T–x 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 Всерос. конф., Воронеж, 15-19 окт. 2012 г. – Воронеж, 2012. – С. 331-332.
13. **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.
14. **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 физи-

- ко-химическому анализу: сборник трудов, 1-5 июля 2013 г. – Самара, 2013. – С. 364-368.
15. 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.
 16. **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.
 17. **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.
 18. 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.
 19. **Кононова (Проскурина) Е.Ю.** Формирование твердых растворов в торной 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.
 20. **Проскурина Е.Ю.** Изотермы поверхности ликвидуса фазовой диаграммы системы Sn–As–Ge / **Е.Ю. Проскурина**, Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова // 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. 387-389.
 21. Политермический разрез SnAs–Sn₃P₄ 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.
 22. 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.
 23. **Проскурина Е.Ю.** Политермический разрез Sn₄As₃–Sn_{0,43}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.
 24. **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.