

Отзыв официального оппонента

на диссертацию "ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Sn-P, Sn-As-P, Sn-As-Ge", представленную Еленой Юрьевной Проскуриной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность работы связана с определением параметров фазовых равновесий в системах Sn – P, Sn – As–P и Sn – As – Ge, образующих фазы необходимые для синтеза важных электродных и термоэлектрических материалов.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов, списка литературы и изложена на 156 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц, 65 рисунков и библиографического списка, содержащего 138 работ.

Во введении обоснована 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 не была исследована. Сведения о характере фазовых равновесий в тройных системах Sn – As – P и Sn – As – Ge в литературе отсутствуют. На основании анализа литературных источников определены основные направления исследования и сформулированы его задачи.

Во второй главе описаны методики синтеза и исследования образцов. Были использованы рентгенофазовый анализ (РФА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и усовершенствованный дифференциально - термический анализ (ДТА). Для оценки давления насыщенного пара использовался оптико-тензиметрический метод, основанный на сопоставлении спектров поглощения паров фосфора над чистым фосфором и над сплавами системы Sn–P.

В третьей главе представлены результаты исследования P-T-x диаграммы системы Sn–P в концентрационном интервале до 70 мол. % фосфора. На T-x проекции установлено существование синтетического $Sn_4P_3 + V + L_1 + L_2$ и эвтектического $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$ равновесий. Промежуточная фаза Sn_3P_4 разлагается инконгруэнтно и образуется только при длительном отжиге образцов при температуре ниже 673 К. Отжиг при температуре 753-773 К образца Sn_3P_4 , полученного двухтемпературным методом с контролируемым давлением пара фосфора, приводит к полному разложению его на соседние фазы – Sn_4P_3 и SnP_3 . Оптико-тензиметрическим методом впервые определены координаты трехфазных равновесий, а также нонвариантных точек: четырехфазное 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 - при 820 ± 4 К и 2,8 атм. Оценка термодинамической активности компонентов указывает на положительное отклонение от идеальности, которое уменьшается по мере снижения температуры. Полученные результаты об инконгруэнтном разложении фазы Sn_3P_4 представляются более надежными, чем опубликованные ранее в литературе.

Замечания по содержанию третьей главы.

1. Выбор давления пара фосфора и температуры синтеза фазы Sn_3P_4 следовало бы соотнести с $P - T - x$ диаграммой системы Sn-P, представленной на рис 3.10 и 3.11.
2. Наклон линии $L_2 S_{SnP(3)} V$ на рис. 3.11, по-видимому, должен быть положительным, поскольку с ростом температуры в расплаве увеличивается и содержание фосфора.
3. При анализе фазовых равновесий следовало бы пользоваться единой шкалой температур. На рис 3.11 температура указана в градусах Цельсия, а на рис 3.10 – в градусах Кельвина.
4. При расчете активностей в качестве стандартного состояния следует выбирать белый, а не красный фосфор.

В четвертой главе приводятся результаты исследования фазовых равновесий и пути кристаллизации расплавов в трехкомпонентных системах Sn-As-P и Sn-As-Ge.

В тройной системе Sn-As-P между фосфидом и арсенидом олова состава Sn_4V_3 существует непрерывный ряд твердых растворов (α -твердый раствор). Построен политермический разрез $Sn_4P_3-Sn_4As_3$. Перитектический характер плавления арсенида олова и разложение Sn_4P_3 приводят к появлению трехфазных областей ($+ SnAs + L$) и ($\alpha + L_1 + L_2$). Из анализа политермических сечений $Sn_4As_3-Sn_{0,43}P_{0,57}$, $SnAs-Sn_{0,43}P_{0,57}$, $SnAs-Sn_{0,5}P_{0,5}$ следует существование широких областей гомогенности 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.

Установлено, что в тройной системе Sn-As-Ge 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 невариантное равновесие с участием олова, германия и Sn_4As_3 при температуре, близкой к точке плавления чистого олова. Политермические сечения SnAs-GeAs и SnAs-GeAs₂ не являются квазибинарными. В системе существуют невариантные перитектические равновесия $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ (838 К) и $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ (843 К).

Замечание по содержанию четвертой главы.

В связи с необходимостью получения фаз и материалов с заданными составом и свойствами следовало бы рассмотреть особенности нестехиометрии исследуемых фаз.

В заключении диссертационной работы обобщены особенности структуры, химической связи, фазовых диаграмм и их взаимосвязь с условиями синтеза соединений типа $A^{IV}B^V$.

Сделанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы. Она отличается большим объемом, новизной и практической значимостью результатов, полученных автором. Представленная диссертация, 24 публикации в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах подтверждают высокую научную квалификацию **Елены Юрьевны Проскуриной**.

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, решающей задачу определения параметров фазовых равновесий для определения условий синтеза материалов с заданным составом и свойствами для различных областей техники. Комплекс взаимно дополняющих методов диагностики, разумная обработка данных определяют их достоверность и обоснованность основных положений диссертации. Текст диссертации соответствует автореферату.

Считаю, что диссертация соответствует требованиям, установленным п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842, заслуживает положительной оценки, а ее автор – **Елена Юрьевна Проскурина** – присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент - лауреат государственной премии СССР, профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук

В. П. Зломанов

Декан химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, академик РАН, профессор



В.В.Лунин

19 октября 2016 года

Автор отзыва:

Зломанов Владимир Павлович
Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
Химический факультет, 119991
zlomanov@inorg.chem.msu.ru,
тел.8(945)939-20-86,специальность
02.00.01-неорганическая химия.