

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

Фазовые отношения в системе Si–Sn–As

Т. П. Сушкова✉, Г. В. Семенова, Е. Ю. Проскурина

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Цель работы заключалась в исследовании фазовых отношений в трехкомпонентной системе Si–Sn–As: установлении секущих разрезов, построении схемы фазовых равновесий, определении температуры невариантных превращений.

Трехкомпонентные сплавы были получены прямым синтезом из простых веществ и подвергались длительному твердофазному отжигу. Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа были исследованы сплавы четырех политермических разрезов системы Si–Sn–As. Результаты порошковой рентгеновской дифракции позволили установить, что фазовое субсолидусное разграничение осуществляют сечения SnAs–SiAs_2 , SnAs–SiAs , $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{–SiAs}$ и $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{–Si}$.

По результатам эксперимента с учетом теоретического анализа предложена схема фазовых равновесий в системе, предполагающая реализацию эвтектического и четырех перитектических невариантных равновесий; методом дифференциального термического анализа определена температура этих четырехфазных превращений.

Установлено, что протяженных твердых растворов в системе не образуется, лишь на основе моноарсенида олова вдоль разреза SnAs–SiAs_2 образуется твердый раствор замещения шириной не менее 3 мол. %.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, политермическое сечение, тройная система Si–Sn–As

Благодарности: Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

Для цитирования: Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю. Фазовые отношения в системе Si–Sn–As. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 237–248. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

For citation: Sushkova T. P., Semenova G. V., Proskurina E. Yu. Phase relations in the Si–Sn–As system. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 237–248. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11110>

✉ Сушкова Татьяна Павловна, e-mail: sushtp@yandex.ru

© Сушкова Т. П., Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю., 2023



1. Введение

Соединения класса $A^{IV}B^V$ в виде объемных моно- и поликристаллов активно исследовали, начиная с 70-х годов XX века, в том числе на кафедре общей и неорганической химии Воронежского государственного университета [1–4]. Несмотря на то, что ряд этих соединений обладает полупроводниковыми свойствами и практически важными электрофизическими характеристиками, они долго не находили применения. В основном это связано с тем, что многие соединения $A^{IV}B^V$ имеют слоистую структуру, могут расслаиваться на чешуйки при резке и шлифовке кристаллов, что считалось большим недостатком в эпоху широкого применения алмазоподобных полупроводников.

В последние 20 лет в связи с бурным развитием 2D-технологий исследователи вновь обратили свое внимание на этот класс соединений. Монопниктиды кремния и германия образуют семейство двумерных слоистых полупроводников с возможностью изменения ширины запрещенной зоны за счет варьирования количества слоев [5–8]. Они же могут использоваться как катализаторы и материалы для оптоэлектронных устройств [9–11]. Энергия отслаивания арсенидов и фосфидов кремния и германия сопоставима с этой величиной для графена, что предполагает высокую вероятность их успешного изготовления механическим отслаиванием от объемных кристаллов [5, 6].

Объемные кристаллы соединений $A^{IV}B^V$ также имеют практическое значение, обусловленное их способностью к реакциям межслоевого внедрения. Арсениды олова и кремния $SnAs$, Sn_4As_3 , $SiAs_2$, $SiAs$ являются подходящими материалами для создания электродов щелочных ионных аккумуляторов [12–14]. Например, Li_2SiAs_2 обладает расчетной шириной запрещенной зоны 1.4 эВ, низкой теплопроводностью при комнатной температуре и высоким удельным электрическим сопротивлением, благодаря чему весьма перспективен в качестве литий-ионного проводника с литий-ионной проводимостью при комнатной температуре 7 мкОм/см [13].

Усовершенствование функциональных свойств материала в некоторой степени возможно за счет легирования, применения твердых растворов, а не чистых соединений. С этой точки зрения представляет интерес исследование фазовых диаграмм многокомпонентных систем, образованных элементами IVA и VA групп. Фазовые диаграммы систем $A^{IV}-B^V-C^V$ с анион-

ным замещением изучены в большей степени, чем диаграммы систем с катионным замещением [15, 16]. В литературе отсутствуют сведения о диаграмме состояний системы Si–Sn–As, что обуславливает актуальность данной работы.

Цель работы заключалась в теоретическом анализе и экспериментальном исследовании фазовых отношений в трехкомпонентной системе Si–Sn–As: установлении секущих разрезов, построении схемы фазовых равновесий и определении температуры невариантных превращений.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика получения образцов

В связи с высокой температурой плавления кремния, которая не может быть достигнута при синтезе в кварцевых трубках, длительностью твердофазной реакции и значительным давлением пара мышьяка при высоких температурах экспериментальное изучение фазовой диаграммы Si–Sn–As является весьма трудоемким процессом.

Образцы, составы которых принадлежат четырем политермическим сечениям тройной системы $SnAs-SiAs_2$, $SnAs-SiAs$, $SnAs-Si$ и $SiAs-Sn$, получали однопотемпературным синтезом из простых веществ в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа. Для синтеза применяли кремний марки КЭФ 4.5/0.1–43.5, олово ОВЧ-000, мышьяк ОСЧ-9-5. Мышьяк предварительно очищали от оксидов вакуумной сублимацией. Взвешивание проводили на электронных весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г.

Максимальная температура нагрева печи при синтезе составляла 1353 К, что ниже температуры плавления кремния (1683 К). Для обеспечения возможности протекания гетерогенной реакции проводили шестичасовую выдержку при 1353 К, а после синтеза – твердофазный отжиг образцов в течение 250 часов при температуре 753 К (сплавы сечения $SiAs-Sn$, богатые оловом, отжигали при 473 К).

Чтобы убедиться, что температура, время синтеза и отжига достаточны для того, чтобы кремний прореагировал, в таких же условиях был приготовлен двухкомпонентный сплав, состав которого $Si_{0.48}As_{0.52}$ соответствует эвтектической смеси $SiAs_2$ и $SiAs$ в бинарной системе Si–As. На рентгеновской дифрактограмме этого сплава наблюдались рефлексы моноарсенида и диарсенида кремния и отсутствовали реф-

лексы кремния. Таким образом, температура и время синтеза и отжига достаточны, чтобы кремний полностью прореагировал в условиях нашего эксперимента.

2.2. Методика рентгенофазового и дифференциального термического анализа

Сплавы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА).

Рентгенофазовый анализ проводили методом порошка на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу–Брентано. Источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом: $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 0.1541$ нм; $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 2}) = 0.1544$ нм. При съемке дифрактограмм шаг составлял 0.04° , время выдержки – 3 секунды. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ нм. Параметры решетки фаз были рассчитаны с помощью компьютерной программы High Score Plus-305 и уточнены по методу Паули.

Дифференциальный термический анализ осуществляли на установке ДТА с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 5 К/мин (для наиболее тугоплавких образцов – 7 К/мин). Были использованы прокаленные хромель-алюмелевые термопары и оксид алюминия в качестве эталона. Обработка оцифрованного сигнала термопар производилась при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Погрешность определения температуры фазовых превращений не превышала ± 1 К. Сплавы исследуемой системы склонны к переохлаждению, поэтому температуру фазовых переходов определяли по кривым нагревания. В случаях, когда на термограмме пик, соответствующий ликвидусу, был растянутый и нечеткий, температуру определяли по кривой охлаждения, вводя поправку на величину переохлаждения.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Результаты рентгенографического исследования и схема фазовых равновесий в тройной системе

Поскольку тройная система Si–Sn–As исследуется впервые, необходимо проанализировать возможность разделения ее на подсистемы с помощью секущих разрезов.

В бинарной системе Si–As образуются два промежуточных соединения: моноарсенид кремния, имеющий моноклинную кристалли-

ческую решетку и плавящийся конгруэнтно при температуре 1386 К, и диарсенид кремния с орторомбической решеткой, который разлагается по перитектической схеме на SiAs и расплав при 1250 К [17]. Моноарсенид кремния является односторонней фазой, смещенной в сторону кремния, причем стехиометрический состав практически совпадает с правой границей области гомогенности. Ширина области гомогенности SiAs составляет величину 0.45 мол. % при 1300 К [4, 15]. Мышьяк неплохо растворяется в кремнии, максимальная твердофазная растворимость составляет около 3.5 мол. % As при ~ 1473 К [17].

В системе Sn–As также образуются две промежуточные фазы [18]: плавящийся конгруэнтно при 868 К моноарсенид олова с кристаллической решеткой типа NaCl и Sn_4As_3 , который кристаллизуется в тригональной нецентросимметричной пространственной группе $R\bar{3}m$, при этом элементарная ячейка может быть выбрана как ромбоэдрическая, так и гексагональная [19]. Sn_4As_3 имеет заметную область гомогенности (~ 3 мол. %), направленную в сторону избытка олова [18]. В системе Si–Sn [20] промежуточных соединений нет, наблюдается вырожденная эвтектика со стороны олова с температурой 231.9 °С, что близко к температуре плавления чистого олова. Олово незначительно растворяется в кремнии, максимальная твердофазная растворимость 0.1 мол. % достигается при температуре 1339 К.

Таким образом, исходя из характера плавления промежуточных фаз и наличия заметных областей гомогенности у некоторых из них, возможно лишь субсолидусное фазовое разграничение. На рис. 1 представлены четыре возможных варианта разделения тройной системы секущими (ниже солидуса) разрезами на подсистемы, в каждой из которых сосуществуют в равновесии три твердые фазы.

Мышьяк может участвовать в равновесиях с ближайшими к нему фазами SnAs и SiAs_2 , то есть часть концентрационного треугольника, где вершиной является As, отделяется единственным возможным способом. На рис. 2а в качестве примера приведен спектр порошковой рентгеновской дифракции сплава сечения SnAs– SiAs_2 с содержанием SiAs_2 20 мол. %. Наблюдаются рефлексы диарсенида кремния и моноарсенида олова, интенсивность рефлексов второй фазы больше, так как она в данном сплаве преобладает. Следует отметить, что образец состава $(\text{SnAs})_{0.97}(\text{SiAs}_2)_{0.03}$ был однофазным,

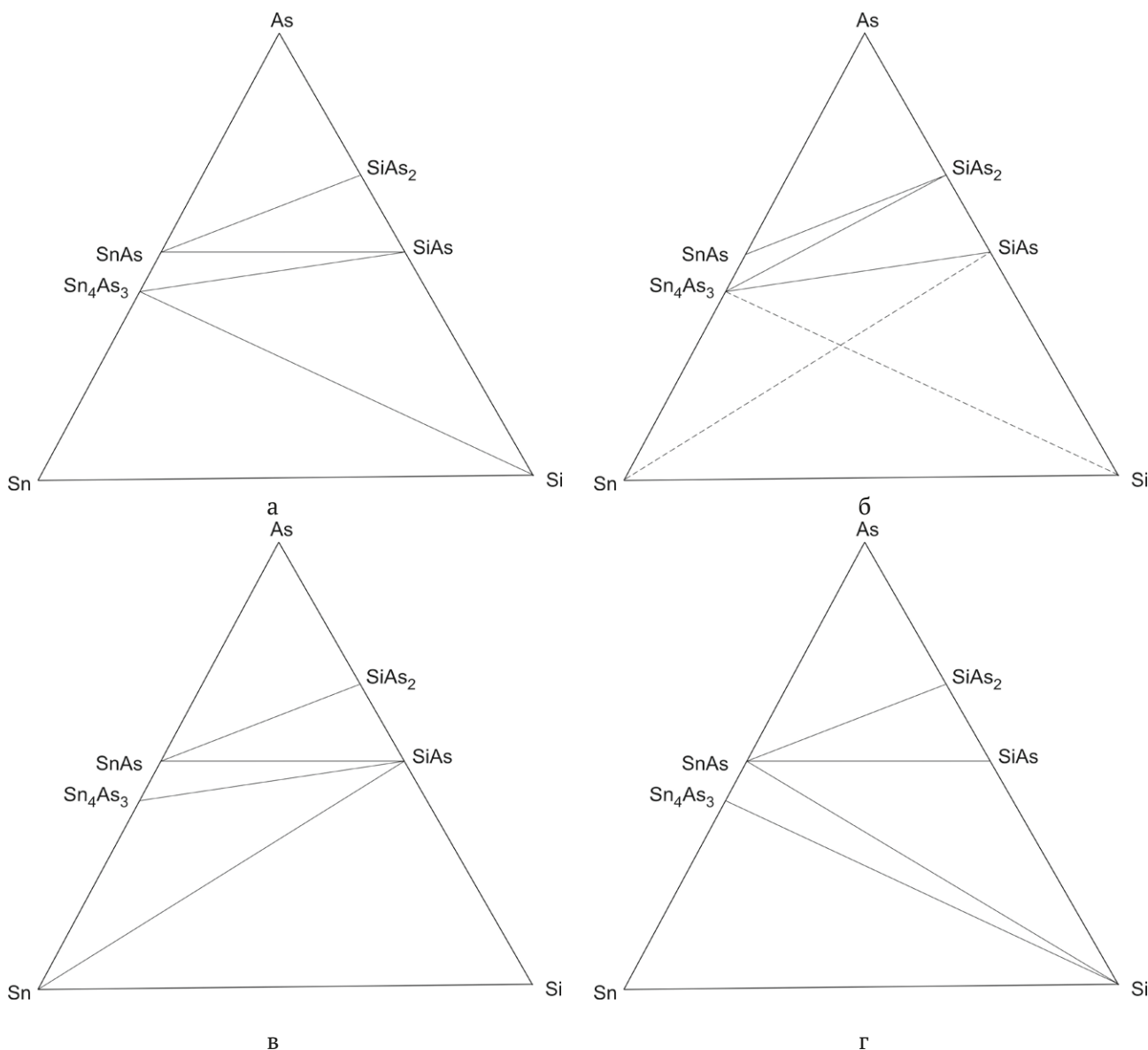


Рис. 1. Варианты фазового субсолидусного разграничения тройной системы Si–Sn–As

а $(\text{SnAs})_{0.95}(\text{SiAs}_2)_{0.07}$ уже двухфазным, что может свидетельствовать о формировании вдоль разреза SnAs–SiAs₂ твердого раствора на основе SnAs протяженностью не менее 3 мол. %.

В табл. 1 представлены параметр кубической решетки (a) и объем элементарной ячейки (V) фазы SnAs, присутствующей в сплавах поли-термического сечения SnAs–SiAs₂. Параметры решетки были рассчитаны с помощью компьютерной программы High Score Plus-305 и уточнены по методу Паули. Как параметр решетки, так и объем ячейки немного уменьшены по сравнению с данными для моноарсенида олова, приведенными в картотеке рентгеновской дифракции на порошках (база PDF2-2012). Это указывает на формирование твердого раствора за-

мещения (атомы олова замещаются меньшими по размеру атомами кремния). Параметры орторомбической решетки SiAs₂ крайне мало и без какой-либо закономерности отличались от справочных значений.

Трапецию Sn₄As₃–SnAs–SiAs₂–SiAs можно разделить на треугольники, соответствующие равновесию трех твердых фаз, двумя способами: сечением SnAs–SiAs (рис. 1а) или сечением Sn₄As₃–SiAs₂ (рис. 1б). Если вторая схема верна, то сплавы, составы которых принадлежат сечению SnAs–SiAs и лежат правее точки пересечения с разрезом Sn₄As₃–SiAs₂, не должны содержать моноарсенид олова и должны содержать Sn₄As₃. Рентгенофазовый анализ показал, что, напротив, SnAs в этих сплавах присутствует, а

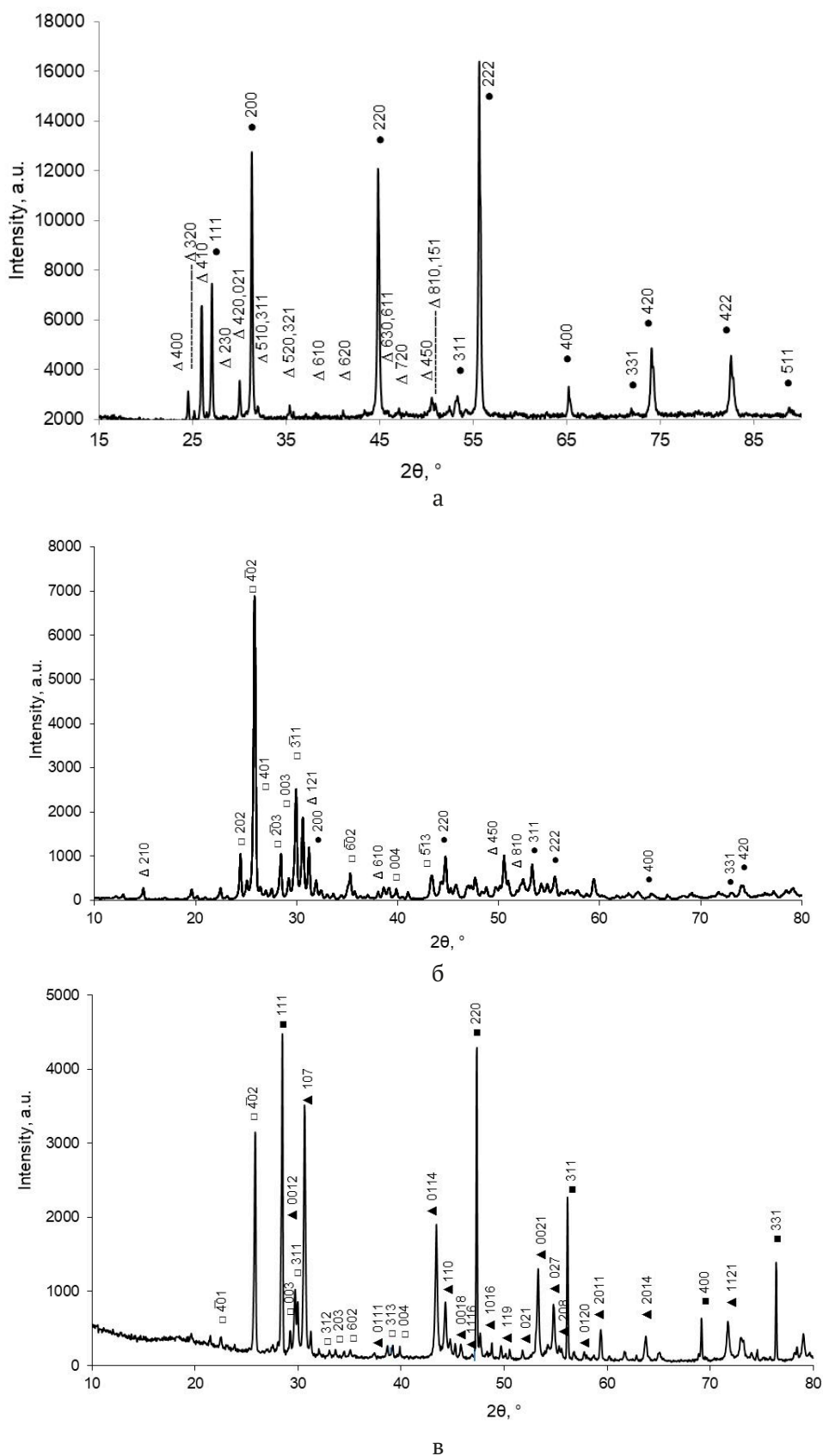


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы Si–Sn–As: а – $(\text{SnAs})_{0.8}(\text{SiAs}_2)_{0.2}$; б – $(\text{SnAs})_{0.4}(\text{SiAs})_{0.6}$; в – $(\text{SnAs})_{0.8}\text{Si}_{0.2}$. Обозначения фаз: ■ – Si, ● – SnAs, □ – SiAs, Δ – SiAs_2 , ▲ – Sn_4As_3

Таблица 1. Параметр решетки и объем элементарной ячейки моноарсенида олова, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SiAs₂

Данные PDF2		Состав сплавов, мол. д. SiAs ₂				
SnAs		0.03	0.07	0.2	0.4	0.6
<i>a</i> , Å	5.7248	5.7245	5.7206	5.7225	5.7217	5.7212
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	187.621	187.591	187.208	187.391	187.315	187.268

Sn₄As₃ – нет, таким образом, схему, представленную на рис. 1б исключаем из рассмотрения.

У кубической фазы SnAs не так много рефлексов, но почти все они наблюдались на дифрактограммах. На рис. 2б приведен спектр рентгеновской дифракции сплава (SnAs)_{0.4}(SiAs)_{0.6}. Помимо пиков SnAs и SiAs можно наблюдать несколько рефлексов диарсенида олова. Этот факт мы объясняем следующим образом: процесс кристаллизации сплава состава (SnAs)_{0.4}(SiAs)_{0.6} заканчивается в точке P₂ (рис. 3), которая отвечает четырехфазному перитектическому превращению L + SiAs₂ ↔ SnAs + SiAs. Возможно, время синтеза и отжига было недостаточным, чтобы данное превращение полностью завершилось, и осталось некоторое количество непрореагировавшего диарсенида кремния. Рассчитанный по данным РФА параметр решетки моноарсенида олова, присутствующего в сплавах сечения SnAs–SiAs, мало отличается от справочного значения; параметры *a* и *b* моноклинной решетки SiAs немного увеличены, параметр *c* немного уменьшен (табл. 2). Можно сделать вывод об очень малой твердофазной растворимости вдоль разреза SnAs–SiAs.

Трапецию Sn–SnAs–SiAs–Si можно разделить на треугольники, соответствующие равновесию

трех твердых фаз, тремя способами (рис. 1а, в, г). Если верен вариант (в), то сечение SiAs–Sn отделяет кремний, и кремний не должен обнаруживаться в сплавах, составы которых в концентрационном треугольнике (точнее, в плоскости рисунка) лежат выше этого сечения. Если верен вариант (а), то не должен обнаруживаться SnAs в сплавах, составы которых в концентрационном треугольнике лежат ниже сечения Sn₄As₃–SiAs. Для решения этого вопроса наиболее информативным будет исследование образцов сечения SnAs–Si.

Например, в сплаве (SnAs)_{0.8}Si_{0.2} методом РФА был обнаружен кремний, причем его рефлексы доминировали (рис. 2в), таким образом, схема, представленная на рис. 1в, является неверной. Чтобы сделать выбор между схемами (а) и (г), необходимо более подробно рассмотреть пути кристаллизации сплавов политермического разреза SnAs–Si. На рис. 3 приведены две возможные схемы фазовых равновесий в тройной системе, соответствующие ситуациям (а) и (г) на рис. 1. В области составов, богатых мышьяком, процессы кристаллизации протекают одинаково по обеим схемам. Поле первичной кристаллизации мышьяка ограничено моновариантными кривыми e₃P₁ и e₁P₁, вдоль которых осуществляются эвтектические процессы L → As+SnAs и

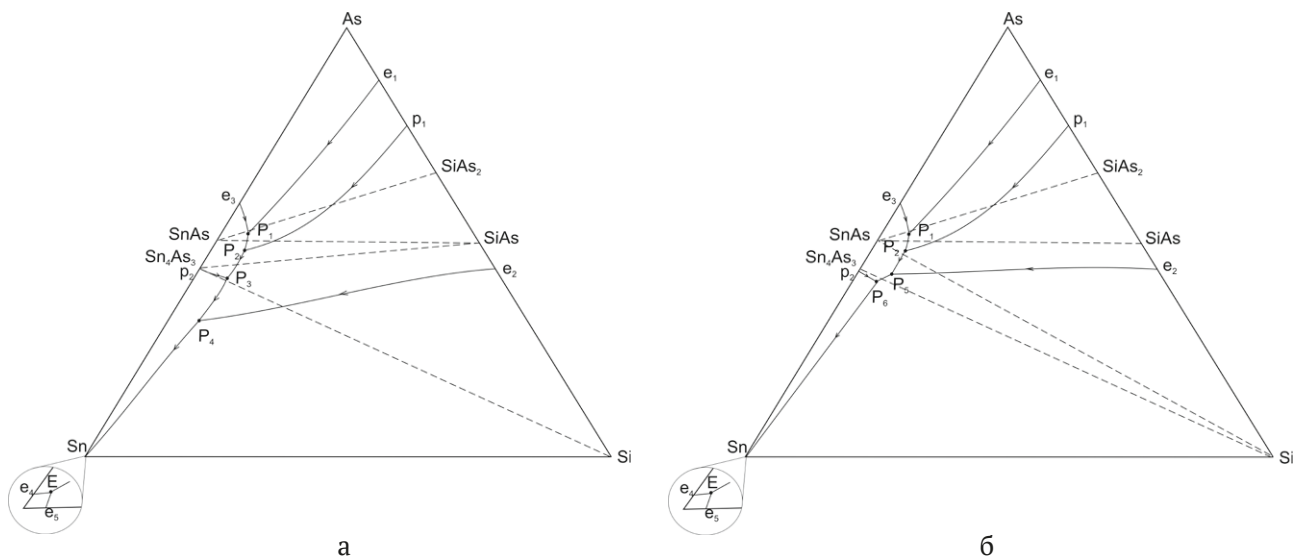


Рис. 3. Схемы фазовых равновесий в тройной системе Si–Sn–As

Таблица 2. Параметры решетки моноарсенида кремния, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SiAs

Данные PDF2		Состав сплавов, мол. д. SiAs				
SiAs		0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
<i>a</i> , Å	15.97	15.979	15.980	15.976	15.977	15.979
<i>b</i> , Å	3.668	3.670	3.672	3.669	3.667	3.666
<i>c</i> , Å	9.529	9.520	9.526	9.527	9.526	9.526
β°	106.0	106.1	106.1	106.0	106.0	106.0

$L \rightarrow As+SiAs_2$ соответственно. Точке P_1 соответствует четырехфазное перитектическое равновесие $L+As \leftrightarrow SnAs+SiAs_2$.

Вдоль кривой p_1P_2 осуществляется перитектический процесс $L+SiAs \leftrightarrow SiAs_2$, а вдоль кривой P_1P_2 идет эвтектический процесс $L \rightarrow SnAs+SiAs_2$. Кривые e_1P_1 , P_1P_2 и p_1P_2 ограничивают поле первичной кристаллизации диарсенида кремния. Перитектическая точка P_2 отвечает невариантному равновесию $L+SiAs_2 \leftrightarrow SnAs+SiAs$.

Дальнейшие процессы будут различными для двух схем. Сначала рассмотрим вариант, представленный на рис. 3а. Четырехфазному равновесию с участием расплава и твердых фаз $SnAs+SiAs+Sn_4As_3$ соответствует точка P_3 , она также является перитектической, так как лежит за пределами треугольника, соединяющего составы сосуществующих в равновесии твердых фаз. Вдоль кривой P_2P_3 протекает процесс $L \rightarrow SiAs+SnAs$. Кривая p_2P_3 разделяет поля первичной кристаллизации $SnAs$ и Sn_4As_3 .

Кривая P_3P_4 разделяет поля первичной кристаллизации фаз Sn_4As_3 и $SiAs$. Вдоль линии e_2P_4 идет эвтектический процесс $L \rightarrow SiAs+Si$, а вдоль линии P_4E : $L \rightarrow Sn_4As_3+Si$. Точка P_4 соответствует перитектическому процессу $L+SiAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$. Точка E лежит внутри треугольника твердых фаз и соответствует эвтектическому равновесию $L \rightarrow Sn_4As_3+Si+Sn$. Она является вырожденной, так как эвтектики e_4 и e_5 в бинарных системах вырожденные.

На второй схеме (рис. 3б) точка P_5 соответствует невариантному перитектическому процессу $L+SiAs \rightarrow SnAs+Si$, а точка P_6 – перитектическому процессу $L+SnAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$. При дальнейшем понижении температуры идут те же процессы, что и на первой схеме (рис. 3а).

Рассмотрим возможную последовательность процессов кристаллизации сплава $(SnAs)_{0.8}Si_{0.2}$ в соответствии с первой схемой. Фигуративная точка расплава лежит на поле первичной кристаллизации $SiAs$. После выделения из расплава кристаллов моноарсенида кремния вторичная кристаллизация идет вдоль кривой P_3P_4 и заканчивается процесс кристаллизации в точке P_4 : $L+SiAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$. Согласно второй схеме (рис. 3б) состав $(SnAs)_{0.8}Si_{0.2}$ оказывается на поле первичной кристаллизации кремния, после выделения кремния процесс идет вдоль линии e_2P_5 и завершается перитектическим процессом $L+SiAs \rightarrow SnAs+Si$.

На дифрактограмме сплава $(SnAs)_{0.8}Si_{0.2}$ наблюдаются четкие интенсивные рефлексы кремния и Sn_4As_3 , тогда как рефлексы моноарсенида олова отсутствуют (рис. 2в). Аналогичные дифрактограммы были получены и для более богатых кремнием образцов сечения $SnAs-Si$, изменялась лишь интенсивность рефлексов. Это позволяет утверждать, что верна схема, представленная на рис. 1а и 3а, согласно которой субсолидусное фазовое разграничение осуществляют сечения $SnAs-SiAs_2$, $SnAs-SiAs$, Sn_4As_3-SiAs , Sn_4As_3-Si . Параметр решетки кремния, присутствующего в сплавах разреза, изменялся в пределах ошибки эксперимента и без какой-либо закономерности. Расчет параметров ромбоэдрической решетки Sn_4As_3 в гексагональной установке (табл. 3) также не позволяет сделать вывод, что на основе этого соединения формируется твердый раствор сколь-нибудь значимой протяженности.

Также были исследованы несколько сплавов политермического разреза $SiAs-Sn$, который не участвует в фазовом субсолидусном разграниче-

Таблица 3. Параметры решетки фазы Sn_4As_3 , присутствующей в сплавах разреза $SnAs-Si$

Данные PDF2		Состав сплавов, мол. д. Si					
Sn_4As_3		0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
<i>a</i> , Å	4.089(1)	4.088	4.086	4.086	4.090	4.078	4.088
<i>c</i> , Å	36.059(6)	36.081	36.0174	36.006	36.140	36.120	36.119

нии. Этот разрез пересекается с секущим разрезом Sn_4As_3 –Si, поэтому сплавы с низким и высоким содержанием олова участвуют в разных равновесиях. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в сплаве состава $(\text{SiAs})_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ фаз Sn_4As_3 , Si и SiAs (рис. 4а), а в сплаве состава $(\text{SiAs})_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ – Sn_4As_3 , Si и Sn (рис. 4б). Это означает, что процесс кристаллизации первого сплава заканчивается в точке P_4 , а второго сплава – в точке E (рис. 3а).

3.2. Результаты дифференциального термического анализа сплавов. Определение температур четырехфазных превращений

В настоящей работе дифференциальный термический анализ проводился в первую очередь для определения температуры четырехфазных превращений. Построить T - x диаграммы поли-

термических сечений и проекцию поверхности ликвидуса тройной системы только по экспериментальным данным было невозможно, так как максимальная температура нагрева (1273 К) была ограничена как техническими характеристиками печи, так и риском разгерметизации кварцевых сосудов Степанова при высоких температурах и давлении пара мышьяка. Поэтому при проведении ДТА ликвидус достигали не для всех образцов.

На рис. 5 представлены термограммы некоторых сплавов, выбранных таким образом, чтобы температура начала первого эффекта на кривой нагревания соответствовала температуре определенного четырехфазного невариантного равновесия. Например, у образцов сечения SnAs – SiAs_2 , чьи составы лежат левее точки пе-

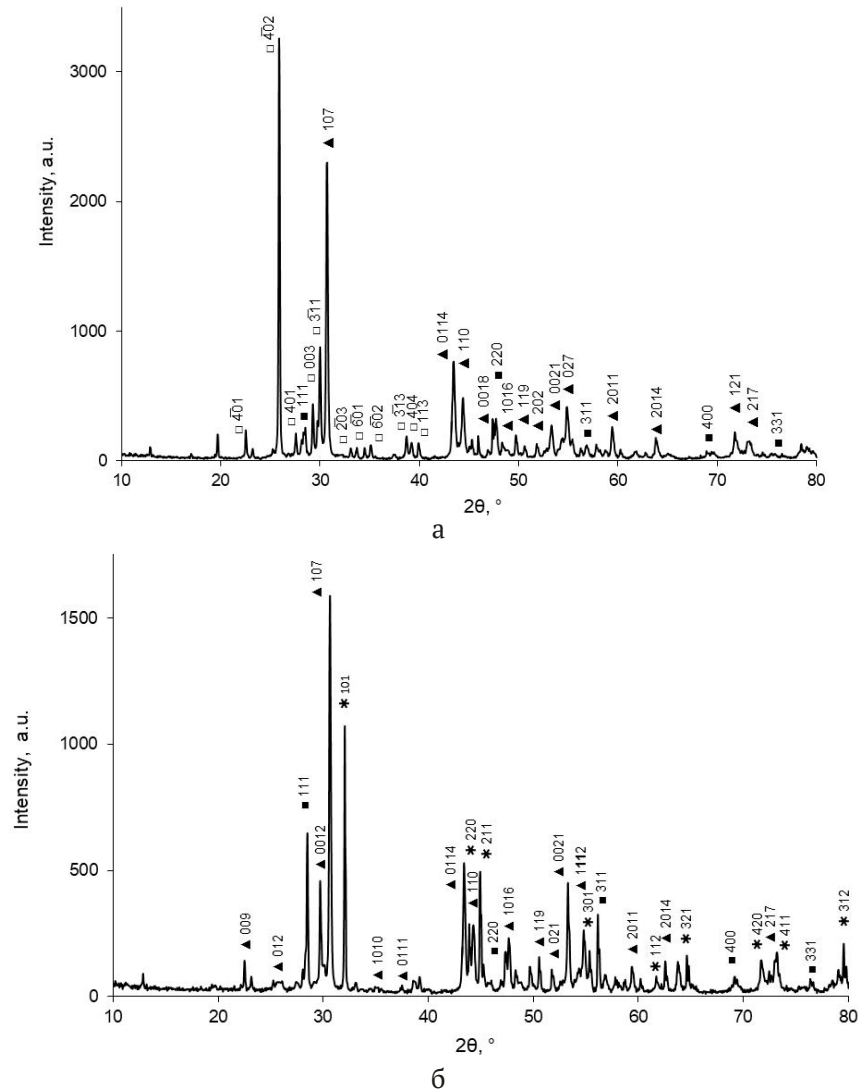


Рис. 4. Дифрактограммы сплавов системы Si–Sn–As: а – $(\text{SiAs})_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$; б – $(\text{SiAs})_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$. Обозначения фаз: ■ – Si, * – Sn, □ – SiAs, ▲ – Sn_4As_3

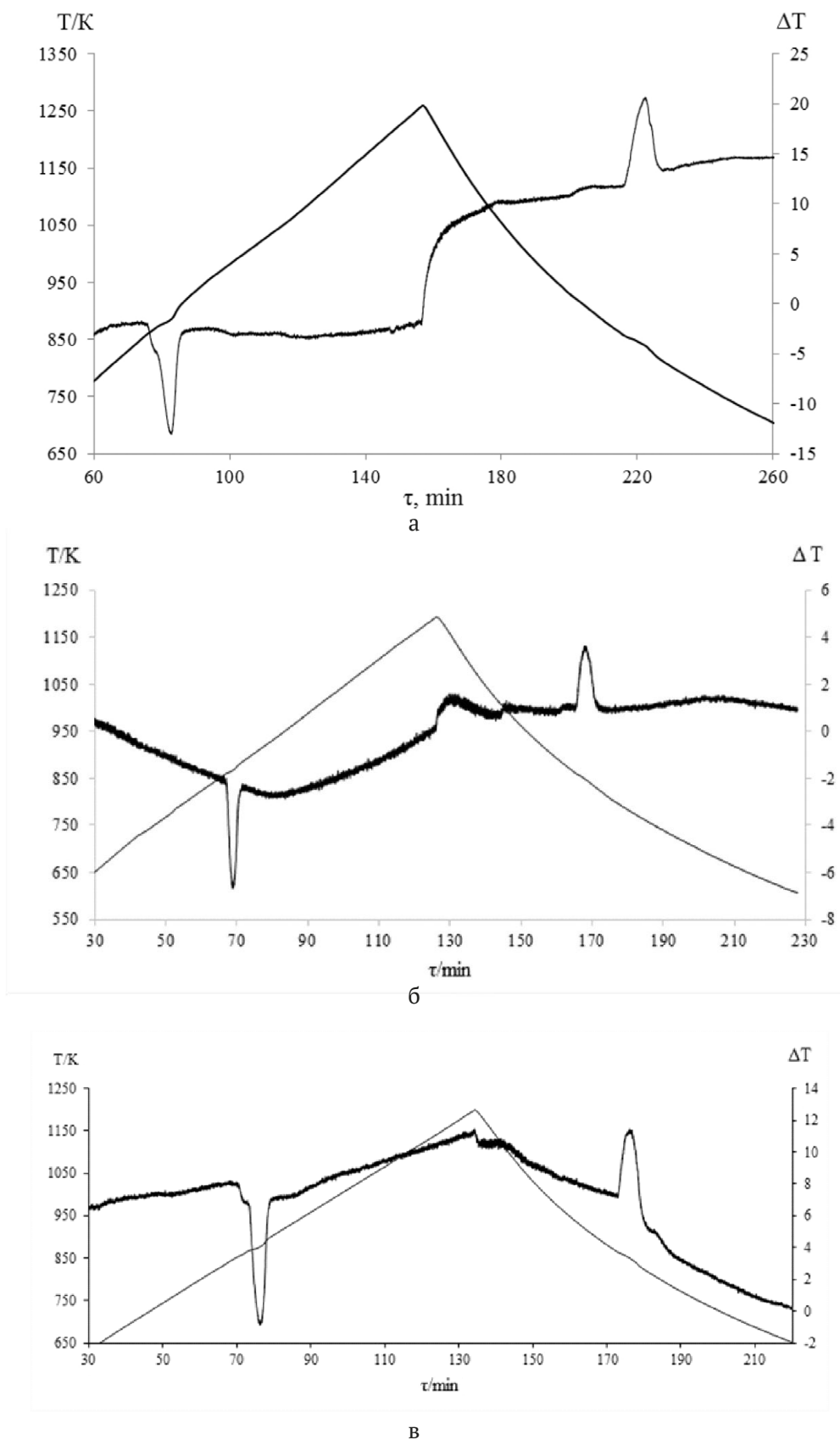


Рис. 5. Термограммы сплавов: а – $(\text{SnAs})_{0.8}(\text{SiAs}_2)_{0.2}$; б – $(\text{SnAs})_{0.4}(\text{SiAs})_{0.6}$; в – $(\text{SnAs})_{0.9}\text{Si}_{0.1}$; г – $(\text{SiAs})_{0.9}\text{Sn}_{0.1}$; д – $(\text{SiAs})_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$

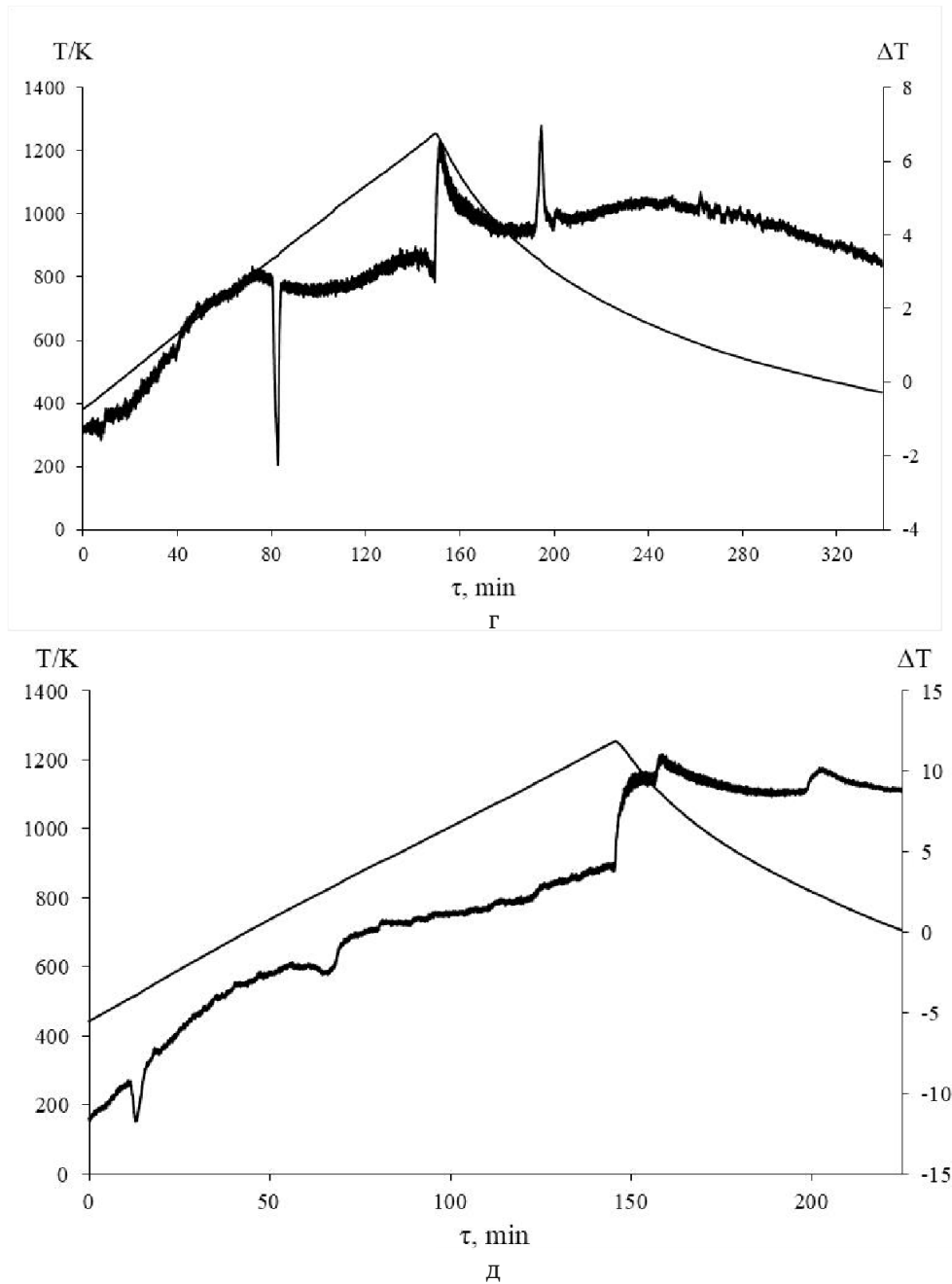


Рис. 5. Окончание

ресека этого разреза с кривой p_1P_2 (рис. 3а), процесс кристаллизации заканчивается в т. P_1 . На термограмме сплава, содержащего 20 мол. % диарсенида кремния температура начала первого эффекта составляет 850 ± 1 К (рис. 5а), именно эта температура соответствует четырехфазному превращению $L+As \leftrightarrow SnAs+SiAs_2$.

Для составов, лежащих правее точки пересечения разреза $SnAs-SiAs_2$ и кривой p_1P_2 , а также для всех сплавов сечения $SnAs-SiAs$ кристаллизация заканчивается в т. P_2 процессом $L+SiAs_2 \leftrightarrow SnAs+SiAs$. Для этих сплавов зафик-

сирована температура начала первого эндоэффекта 847 ± 1 К (на рис. 5б приведена термограмма образца $(SnAs)_{0.4}(SiAs)_{0.6}$).

Температуру перитектического процесса $L+SnAs \leftrightarrow SiAs+Sn_4As_3$ (т. P_3) мы определяли, термографируя сплав $(SnAs)_{0.9}Si_{0.1}$. Она составляет 845 ± 1 К (рис. 5в).

Температура перитектического превращения $L+SiAs \rightarrow Sn_4As_3+Si$ (т. P_4) может быть установлена при термографическом исследовании богатых кремнием сплавов разреза $SnAs-Si$, а также сплавов разреза $Sn-SiAs$ с большим со-

держанием моноарсенида кремния. На рис. 5г представлена термограмма образца $(\text{SiAs})_{0,9}\text{Sn}_{0,1}$, температура начала первого эндозффекта определена равной 840 ± 1 К.

В т. Е (рис. 3а) заканчивается процесс кристаллизации сплавов разреза Sn–SiAs с высоким содержанием олова. Температура соответствующего эвтектического процесса $L \rightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Si} + \text{Sn}$ была установлена по результатам ДТА сплава $(\text{SiAs})_{0,4}\text{Sn}_{0,6}$, она равна 503 ± 1 К (рис. 5д), что чуть ниже температуры плавления олова.

4. Заключение

Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализа проведено исследование фазовых отношений в тройной системе Si–Sn–As. Установлено, что субсолидусное фазовое разграничение осуществляют сечения SnAs–SiAs_2 , SnAs–SiAs , $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{–SiAs}$ и $\text{Sn}_4\text{As}_3\text{–Si}$. С учетом теоретического анализа и результатов РФА предложена схема фазовых равновесий в системе, предполагающая существование одного эвтектического и четырех перитектических невариантных равновесий с участием расплава и трех твердых фаз. Методом дифференциального термического анализа установлены температуры, при которых осуществляются эти четырехфазные превращения: $L + \text{As} \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{SiAs}_2$ (850 ± 1 К); $L + \text{SiAs}_2 \leftrightarrow \text{SnAs} + \text{SiAs}$ (847 ± 1 К); $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \text{SiAs} + \text{Sn}_4\text{As}_3$ (845 ± 1 К); $L + \text{SiAs} \rightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Si}$ (840 ± 1 К); $L \rightarrow \text{Sn}_4\text{As}_3 + \text{Si} + \text{Sn}$ (503 ± 1 К). По данным рентгенофазового анализа твердофазная растворимость вдоль изученных разрезов очень мала, лишь на основе моноарсенида олова вдоль разреза SnAs–SiAs формируется твердый раствор замещения протяженностью не менее 3 мол. %. Дальнейшее исследование системы Si–Sn–As предполагает более тщательное изучение этого вопроса, а также построение T - x диаграмм политемпературных сечений и проекции изотерм поверхности ликвидуса тройной системы.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли равноценный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Угай Я. А., Мирошниченко С. Н., Гончаров Е. Г. Исследование P - T - x диаграммы системы Si–As. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1974;10(10): 1774–1777. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085699>
2. Угай Я. А., Попов А. Е., Гончаров Е. Г., Лукин А. Н., Самойлов А. М. Электрофизические свойства и область гомогенности арсенида германия. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1983;19(2): 190–192. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29095704>
3. Гончаров Е. Г., Гладышев Н. Ф., Угай Я. А. Физико-химическая природа промежуточных фаз в системе германий – мышьяк. *Журнал неорганической химии*. 1977;22(7): 1951–1956. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29091830>
4. Гончаров Е. Г., Попов А. Е., Завражнов А. Ю. Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия. *Неорганические материалы*. 1995;31(5): 579–591. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29113633>
5. Cheng A-Q., He Z., Zhao J., Zeng H., Chen R-Sh. Monolayered silicon and germanium monpnictide semiconductors: excellent stability, high absorbance, and strain engineering of electronic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(6): 5133–5139. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17560>
6. Zhou L., Guo Y., Zhao J. GeAs and SiAs monolayers: Novel 2D semiconductors with suitable band structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018;95: 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.08.016>
7. Ramzan M. S., Bacic V., Jing Y., Kuc A. Electronic properties of a new family of layered materials from groups 14 and 15: first-principles simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(41): 25470–25476. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07068>
8. Barreateau C., Michon B., Besnard C., Giannini E. High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2D layered semiconductors. *Journal of Crystal Growth*. 2016;443(1): 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019>
9. Reddy P. V. S., Kanchana V., Millichamp T. E., Vaitheeswaran G., Dugdale S. B. Enhanced superconductivity in the high pressure phase of SnAs studied from first principles. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;505: 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.026>
10. Ma Z., Zhuang J., Zhang X., Zhou Zh. SiP monolayers: New 2D structures of group IV–V compounds for visible-light photohydrolytic catalysts. *Frontiers of Physics*. 2018;13(138104). <https://doi.org/10.1007/s11467-018-0760-8>
11. Shojaei F., Mortazavi B., Zhuang X., Azizi M. Silicon diphosphide (SiP₂) and silicon diarsenide

(SiAs₂): Novel stable 2D semiconductors with high carrier mobilities, promising for water splitting photocatalysts. *Materials Today Energy*. 2020;16(100377). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100377>

12. Kamali A. R., Fray D. J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2011;27: 14–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16869557>

13. Kathleen L. *Synthesis and characterization of tetrel pnictides and compounds in the lithium-tetrel-arsenic system*. University of California. Davis ProQuest Dissertations Publishing; 2016. 136 p. Режим доступа: <https://www.proquest.com/openview/6c5577b9817fa2c2864fdeda33e2acfb/1?cbl=18750&diss=y&loginDisplay=true&pq-origsite=gscholar>

14. Woo K. E., Dolyniuk J. A., Kovnir K. Superseding van der Waals with electrostatic interactions: Inter-calation of Cs into the interlayer space of SiAs₂. *Inorganic Chemistry*. 2019;58(8): 4997–5005. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00017>

15. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы с участием элементов пятой группы*. М.: Изд. МФТИ; 2000. 160 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25882424>

16. Kononova E. Y., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. Phase equilibria in the Sn–As–Ge and Sn–As–P systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;117(3): 1171–1177. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3883-3>

17. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The As–Si (arsenic–silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1985;6(3): 254–258. <https://doi.org/10.1007/BF02880410>

18. Gokcen N. A. The As–Sn (tin–arsenic) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990;11(3): 271–278. <https://doi.org/10.1007/BF03029298>

19. Kovnir K., Kolen'ko Y. V., ... Shevelkov A. V. Sn₄As₃ revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182(3): 630–639. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.12.007>

20. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The Si–Sn (silicon–tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*; 1984;5: 273–276. <https://doi.org/10.1007/BF02868552>

Сведения об авторах

Сушкова Татьяна Павловна, к. х. н., доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1969-7082>
sushtp@yandex.ru

Семенова Галина Владимировна, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>
semen157@chem.vsu.ru

Проскурина Елена Юрьевна, к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6149-1398>
helko7@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.10.2022; одобрена после рецензирования 01.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.06.2023.