



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

Фазовое субсолидусное разграничение системы Ge–P–Sn

Г. В. Семенова✉, Т. П. Сушкова, А. Н. Голенцова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Для применения в современных электронных устройствах все более привлекательными становятся 2D материалы за счет новых свойств, которые могут возникать из-за уменьшенной размерности и квантового ограничения носителей заряда. Много работ направлено на поиск материалов, характеризующихся слоистой структурой, позволяющих получать химически стабильные атомные слои без поверхностных оборванных связей. Бинарные соединения элементов группы IV (Si, Ge, Sn) и группы V (P, As) образуют слоистые структуры, в которых двумерные слои с ковалентной связью связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, и с этой точки зрения могут считаться перспективными 2D материалами. Следует, однако, отметить, что получение кристаллов соединений этого класса сопряжено со значительными сложностями из-за высокого давления пара фосфора. Предпринимались попытки получить образцы GeP из растворов-расплавов в олове, что может значительно смягчить условия синтеза. Исследование фазовых равновесий и построение диаграммы состояний тройной системы Ge–P–Sn позволило бы с качественной точки зрения подойти к получению как объемных, так и двумерных образцов фосфида германия, а также определить возможность легирования их оловом.

В настоящей работе на основании исследования методом рентгенофазового анализа ряда сплавов тройной системы Ge–P–Sn установлено, что фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояний осуществляют разрезы $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{--Ge}$, $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{--GeP}$, $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{--GeP}$ и $\text{SnP}_5\text{--GeP}$. Состав сплавов отвечал фигуративным точкам пересекающихся разрезов. Предложена схема фазовых равновесий в системе Ge–P–Sn, предполагающая существование неинвариантного перитектического равновесия $\text{L+Ge} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3\text{+GeP}$ и эвтектических процессов $\text{L} \leftrightarrow \text{Ge+Sn+Sn}_4\text{P}_3$ и $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3\text{+GeP+SnP}_5$. Исследование сплавов методом дифференциального термического анализа позволило определить температуры этих процессов, равные 795 К, 504 К и 790 К соответственно. Построена Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP, которая экспериментально подтверждает предложенную схему.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, фосфид германия, фосфиды олова, система Ge–P–Sn, фазовое субсолидусное разграничение

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

Для цитирования: Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Голенцова А. Н. Фазовое субсолидусное разграничение системы Ge–P–Sn. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 745–754. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

For citation: Semenova G. V., Sushkova T. P., Golentsova A. N. Phase subsolidus separation of the Ge–P–Sn ternary system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 745–754. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

✉ Семенова Галина Владимировна, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

© Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Голенцова А. Н., 2024



1. Введение

Соединения класса $A^{IV}B^V$ известны давно и достаточно хорошо изучены [1,2], однако широкое применение их было крайне ограничено из-за сложных условий синтеза. В последние годы интерес к этим соединениям сильно возрос в связи с возможностью получения 2D материалов на их основе. Наряду с исследованиями графена, черного фосфора и элементов подгруппы мышьяка [3–9] ведется активный поиск и бинарных соединений, которые могут быть использованы как 2D материалы. Для соединений $A^{IV}B^V$ свойственна слоистая структура с неравноценными связями, что позволяет получать эти фазы в виде атомно тонких слоев [10–14]. Образцы GeP в виде двумерных слоев были получены в [10], однако жесткие условия синтеза сильно ограничивают широкое использование этого материала, поэтому предпринимаются попытки использовать метод получения этой фазы из раствора-расплава в олове. Авторы [10] считали, что добавление низкоплавкого компонента – олова – должно смягчать условия получения фосфида германия, понижая температуру синтеза и давление пара фосфора в системе. Однако помимо фосфида германия в образцах было обнаружено присутствие фосфида олова. Для того, чтобы прогнозировать состав получаемых образцов, необходимо знать характер фазовой диаграммы тройной системы Ge–P–Sn. Именно основываясь на характере фазовых равновесий, можно выбрать процесс, а также оптимальные условия получения необходимых материалов с требуемым составом и нужными характеристиками.

В то же время сведения о фазовой диаграмме в литературе крайне немногочисленны. Анализ тройной системы Ge–P–Sn достаточно сложным делают следующие обстоятельства. Если двойная система Ge–Sn характеризуется эвтектическим типом фазовой диаграммы [15], то в двух других двойных системах Ge–P и Sn–P существуют промежуточные фазы. Система Ge–P достаточно хорошо изучена, монофосфид германия GeP является единственным соединением и плавится по перитектической реакции при температуре 998 К и давлении около 4.6 МПа [16]. Характер равновесий в двойной системе Sn–P до сих пор окончательно не установлен, особенно в области высокого содержания фосфора. В системе существуют три промежуточные фазы со сходной ромбоэдрической структурой и пространственной группой $R\bar{3}m$: Sn_4P_3 , Sn_3P_4 и SnP

[17]. Также есть сведения о существовании фаз высокого давления, в частности, SnP с тетрагональной и кубической структурами [18]. О существовании монофосфида олова при обычных давлениях впервые сообщалось в работе [19], в качестве возможных пространственных групп были указаны $P321$, $P3m1$, $R\bar{3}m1$. С другой стороны, Вивиан [20] при металлографическом исследовании системы Sn–P для эквимольного состава фиксировал эвтектическую смесь Sn_4P_3 и Sn_3P_4 . Автор [21] считает, что противоречивые результаты могут быть связаны с метастабильностью фазы SnP.

Авторами настоящей работы ранее [22] фаза SnP была обнаружена методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской электронной микроскопии в сплавах эквимольного состава, однако после длительного отжига фаза распадалась; был сделан вывод о достаточно высокой кинетической устойчивости SnP ниже 773 К, но вопрос о термодинамической стабильности оставался открытым. В [23] определяли фазовый состав образцов, полученных при установлении равновесия олова с фосфором при заданных значениях температуры и давления пара фосфора. При этом фаза монофосфида олова не была зафиксирована ни при каких условиях, что также может свидетельствовать о метастабильности этой фазы.

В [24, 25] на основании исследования образцов системы Sn–P методами дифференциального термического анализа (ДТА), РФА и локального рентгеноструктурного микроанализа установлено существование при 824 К эвтектического равновесия $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$. Промежуточная фаза Sn_3P_4 формируется в твердом состоянии по перитектоидной схеме при температуре менее 673 К. При изучении температурной зависимости давления насыщенного пара оптико-тензиометрическим методом установлены координаты точек четырехфазного равновесия: синтетическое равновесие ($Sn_4P_3 + V + L_1 + L_2$) реализуется при 836 К и 0.6 атм; точка эвтектического равновесия ($L + V + Sn_4P_3 + SnP_3$) существует при 820 К и 2.8 атм. При этом фаза SnP не была обнаружена, что подтверждает версию о её метастабильности. Трифосфид олова, согласно [20], разлагается на две жидкости разного состава, однако температура этого синтетического равновесия не установлена.

В [26] нами методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа были изучены сплавы политермического сече-

ния Ge–Sn₄P₃ тройной системы Ge–P–Sn. Было показано, что образцы представляют гетерогенную смесь двух фаз – германия и фосфида олова состава Sn₄P₃. Ни линий олова, ни рефлексов фосфида германия на рентгенограммах не обнаруживается. На термограммах образцов фиксируется два эндотермических эффекта, причем низкотемпературный эффект реализуется при одной и той же температуре – 800 К. Таким образом, был сделан вывод, что этот разрез является частично квазибинарным (из-за синтетического превращения в системе олово – фосфор, поскольку характерное для бинарной системы расслоение жидкой фазы может оказать влияние на характер поверхности ликвидуса тройной диаграммы в целом, и, в частности, на вид рассматриваемого сечения). Однако в работе [26] при рассмотрении разбиения диаграммы на частные системы ниже солидуса не было учтено появление по перитектоидной реакции соединения Sn₃P₄, что требует дополнительных экспериментальных исследований.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении характера фазового субсолидусного разграничения и представлении возможной схемы фазовых равновесий в тройной системе Ge–P–Sn.

2. Экспериментальная часть

Для получения образцов была использована однозонная печь SNOL 4/1100 ALSCO1220.01143 1100 °C с программируемым режимом нагревания и охлаждения. Синтез осуществляли в кварцевых ампулах, которые предварительно графитизировали для предотвращения возможного взаимодействия фосфора со стенками ампулы. Для получения образцов использовали красный фосфор ОСЧ-9-5, олово марки ОВЧ-000, поликристаллический зонноочищенный германий ГОСТ 16154-80. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г. Ампулы с помещенными навесками исходных веществ вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали.

Режим нагрева печи был следующим: нагревание в течение 1 часа до 693 К, затем выдержка два часа при указанной температуре, а далее – нагрев 7 часов до 1233 К и выдержка 1.5 часа. Потом образцы отжигали в течение 150 часов при температуре ниже предполагаемого солидуса. Температуру отжига подбирали, опираясь на характер равновесий в бинарных системах. Для большей части исследованных сплавов она составляла 623 К.

Исследование образцов методом дифференциального термического анализа (ДТА) проводили на установке с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 3.5 К/мин, используя прокаленный оксид алюминия в качестве эталона. Образцы и эталон находились в вакуумированных кварцевых сосудах Степанова. Сигнал, полученный с хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA».

РФА осуществляли на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу–Брентано; источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом, $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 0.1541$ нм; $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 0.1544$ нм; шаг съемки 0.04°, время выдержки – 3 секунды. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили по базе данных ICDD PDF2.

3. Результаты и их обсуждение

Необходимо отметить, что все бинарные соединения в анализируемой системе не плавятся конгруэнтно, как это предполагается в классическом варианте сингулярной триангуляции. Так, фосфид германия плавится по перитектической реакции [16], Sn₄P₃ и SnP₃ разлагаются на две жидкости разного состава (синтетическое равновесие) [20], а Sn₃P₄ формируется в твердом состоянии по перитектоидной схеме [24, 25]. Поэтому для исследуемой тройной системы можно говорить лишь о субсолидусном фазовом разграничении [27].

На рис. 1 представлены возможные варианты разграничения в тройной системе Ge–P–Sn. Положение секущих разрезов может быть различным, поэтому требуется экспериментальное исследование для определения верной схемы разграничения в твердом состоянии.

Для того, чтобы определить схему субсолидусного разделения фазовой диаграммы, были приготовлены сплавы, составы которых отвечают точкам пересечения разрезов (рис. 2), и проведен их фазовый анализ.

Образец Ge_{0.30}P_{0.30}Sn_{0.40} (№ 1) отвечает пересечению разрезов Sn₄P₃–Ge и Sn–GeP. Как и было показано в [26], он представляет гетерофазную смесь германия и фосфида олова Sn₄P₃, что подтверждает выводы, приведенные ранее. Разрез Sn₄P₃–Ge отделяет вторичную систему Sn₄P₃–Ge–Sn, в которой, очевидно, будет реализовано равновесие $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Ge} + \text{Sn}$. Это позволяет утверждать, что вариант разбиения диаграммы,

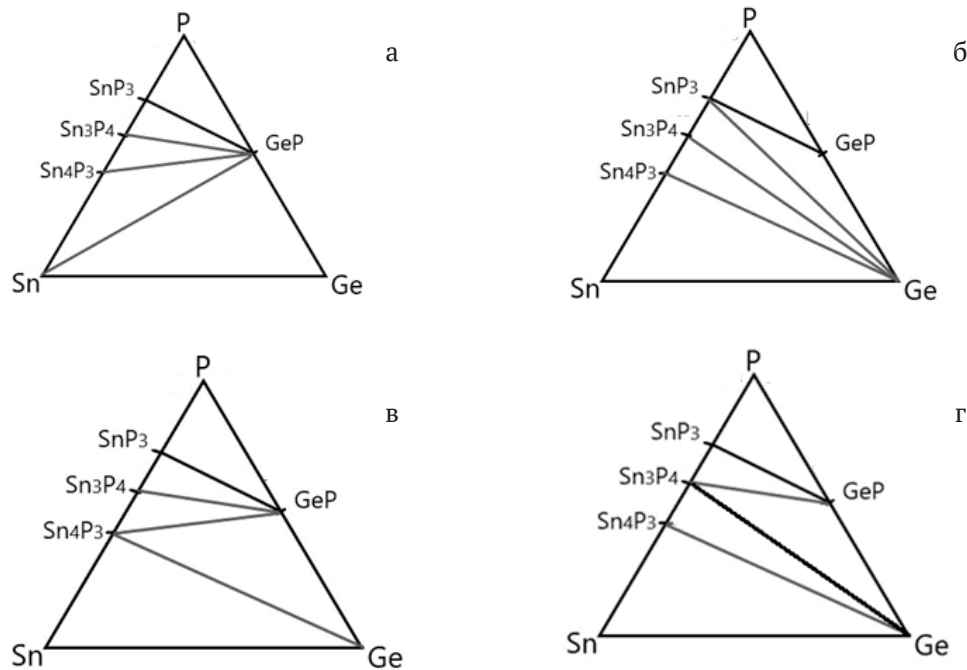


Рис. 1. Возможные схемы разграничения в тройной системе Ge–P–Sn

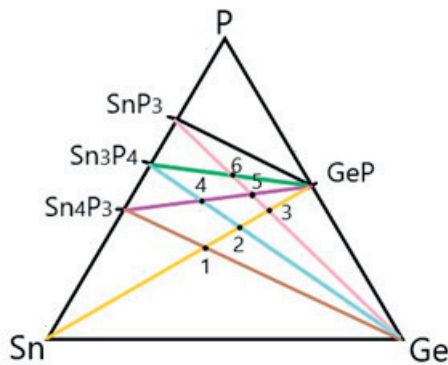


Рис. 2. Составы сплавов, соответствующие пересечению разрезов в системе Ge–P–Sn

представленный на рис. 1а, является неверным. Этот вывод подтверждают и результаты рентгенофазового анализа сплавов $Ge_{0.36}Sn_{0.28}P_{0.36}$ (№ 2) и $Ge_{0.41}Sn_{0.15}P_{0.44}$ (№ 3), дифрактограммы которых представлены на рис. 3а, б. В сплавах отсутствует фаза олова, а образцы представляют смесь трех фаз: германия, фосфида германия и Sn_4P_3 . Поскольку фигуративные точки этих сплавов являются точками пересечения разрезов Sn_3P_4 –Ge и SnP_3 –Ge с сечением Sn–GeP, можно сделать вывод, что указанные разрезы не будут секущими – в образцах не фиксируется присутствия ни Sn_3P_4 , ни SnP_3 .

С этой точки зрения, из представленных на рис. 1 вариантов разбиения диаграммы верным будет вариант 1в. При этом составы образцов

$Ge_{0.36}Sn_{0.28}P_{0.36}$ (№ 2) и $Ge_{0.41}Sn_{0.15}P_{0.44}$ (№ 3) принадлежат треугольнику, образованному фигуративными точками фаз германия, фосфида германия и Sn_4P_3 , что также указывает на то, что секущими ниже солидуса сечениями являются разрезы Sn_4P_3 –Ge и Sn_4P_3 –GeP.

Если разбиение диаграммы состояний рассматриваемой системы осуществляется сечением Sn_4P_3 –GeP, то для сплавов $Ge_{0.17}Sn_{0.35}P_{0.48}$ (№ 4) и $Ge_{0.35}Sn_{0.16}P_{0.49}$ (№ 5) мы должны наблюдать сосуществование двух фаз – фосфида германия и Sn_4P_3 . Это демонстрирует дифрактограмма образца $Ge_{0.17}Sn_{0.35}P_{0.48}$ (№ 4), представленная на рис. 3в. На рис. 3г приведена дифрактограмма сплава $Ge_{0.29}Sn_{0.18}P_{0.53}$ (№ 6), фигуративная точка которого представляет пересечение двух разрезов: SnP_3 –Ge и Sn_3P_4 –GeP. В образце основными фазами являются GeP и Sn_3P_4 .

Суммируя все результаты, полученные методом рентгенофазового анализа, можно предложить схему фазового субсолидусного разграничения в системе Ge–P–Sn, которое осуществляют разрезы Sn_4P_3 –Ge, Sn_4P_3 –GeP, Sn_3P_4 –GeP и SnP_3 –GeP.

Сплавы системы Ge–P–Sn были исследованы также методом дифференциального термического анализа. Поскольку образцы принадлежат разным политермическим разрезам, информацию можно извлечь, лишь сопоставляя самые низкие по температуре эффекты на кривых нагревания.

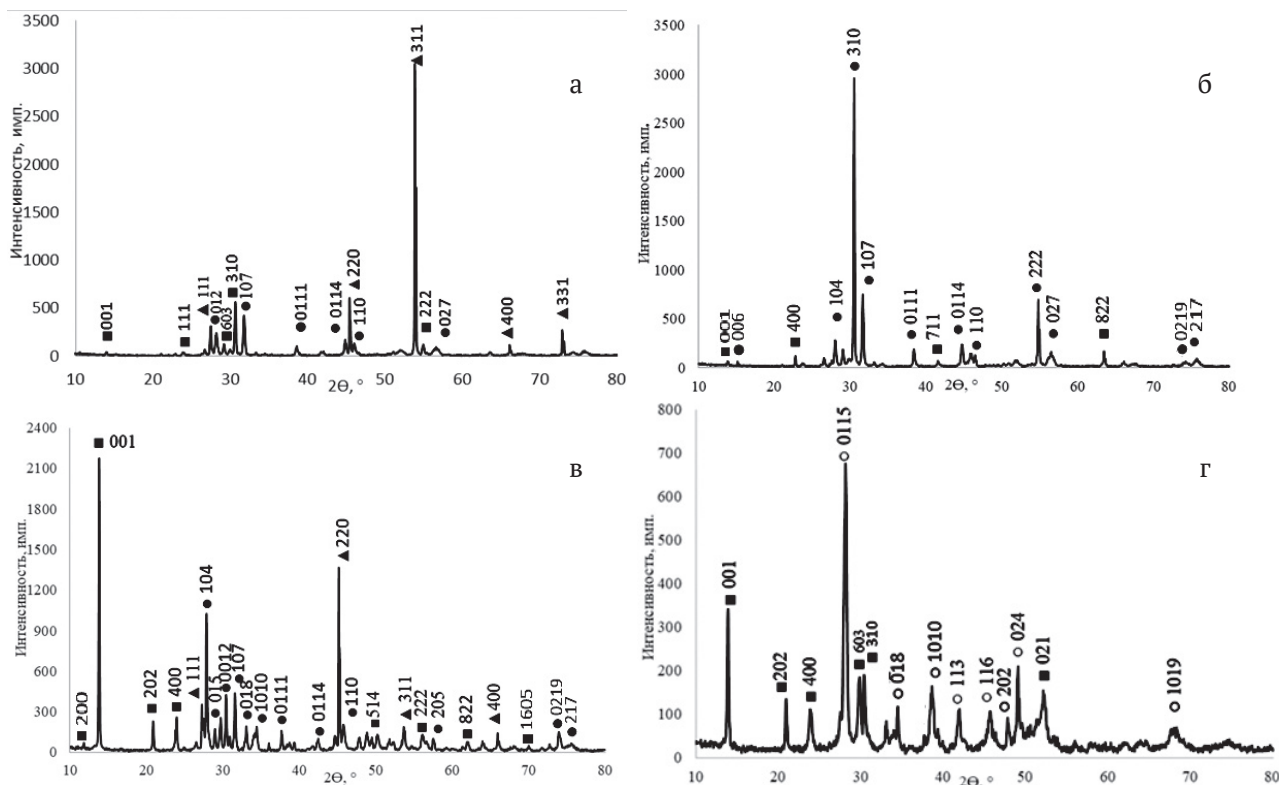


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы Ge–P–Sn: а – $Ge_{0.36}P_{0.36}Sn_{0.28}$; б – $Ge_{0.41}P_{0.44}Sn_{0.15}$; в – $Ge_{0.17}P_{0.48}Sn_{0.35}$; г – $Ge_{0.29}P_{0.53}Sn_{0.18}$. ▲ – Ge; ● – Sn_4P_3 ; ■ – GeP; ○ – Sn_3P_4

Такие эффекты отвечают неинвариантным равновесиям с участием расплава и трех кристаллических фаз. При этом возможны и еще более низкие по температуре превращения в твердом состоянии (с участием Sn_3P_4), но они, как правило, редко регистрируются методом ДТА. В таблице представлены температуры начала первых эффектов для исследованных сплавов, а на рис. 4 в качестве примера приведены термограммы образцов $Ge_{0.41}Sn_{0.15}P_{0.44}$ (№ 3) и $Ge_{0.29}Sn_{0.18}P_{0.53}$ (№ 6).

Сплавы состава $Ge_{0.36}Sn_{0.28}P_{0.36}$ (№ 2) и $Ge_{0.41}Sn_{0.15}P_{0.44}$ (№ 3) характеризуются одинаковой температурой начала первого эффекта (795 ± 1 K). Поскольку их фигуративные точки принадлежат треугольнику Ge–GeP– Sn_4P_3 , можно утверждать, что при этой температуре в системе осуществляется четырехфазный неинвариантный процесс с участием расплава и этих трех твердых фаз. Фосфид германия образуется по перитектической схеме, тогда в тройной си-

стеме должен протекать моновариантный процесс $L + Ge \leftrightarrow GeP$, а четырехфазное превращение должно быть также перитектическим. Соответственно этому можно предложить следующую схему фазовых равновесий в системе германий – фосфор – олово (рис. 5).

Линия rU_1 отвечает моновариантному процессу $L + Ge \leftrightarrow GeP$, а вдоль кривой e_6U_1 осуществляется процесс $L \leftrightarrow Ge + Sn_4P_3$, также моновариантный. В точке U_1 имеет место четырехфазное превращение $L + Ge \leftrightarrow GeP + Sn_4P_3$.

Треугольник, образуемый фигуративными точками олова, германия и фосфида олова Sn_4P_3 , также имеет точку четырехфазного превращения (E_1), при температуре, вероятно, очень близкой к точке плавления олова:

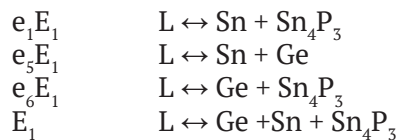


Таблица. Температуры начала первого эффекта для сплавов системы Ge–P–Sn

	Состав сплава	T, K		Состав сплава	T, K
№ 1	$Ge_{0.30}P_{0.50}Sn_{0.40}$	800 ± 1	№ 4	$Ge_{0.17}P_{0.48}Sn_{0.35}$	794 ± 1
№ 2	$Ge_{0.36}P_{0.36}Sn_{0.28}$	795 ± 1	№ 5	$Ge_{0.35}P_{0.49}Sn_{0.16}$	795 ± 1
№ 3	$Ge_{0.41}P_{0.44}Sn_{0.15}$	796 ± 1	№ 6	$Ge_{0.29}P_{0.53}Sn_{0.18}$	789 ± 1

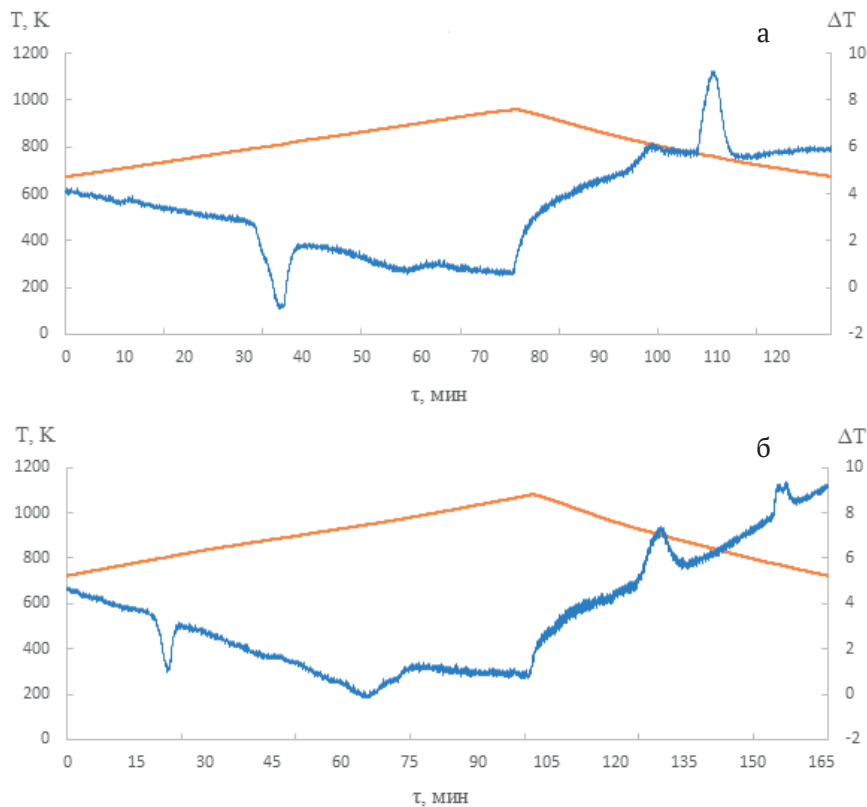


Рис. 4. Термограммы сплавов системы Ge–P–Sn: а – $\text{Ge}_{0.41}\text{P}_{0.44}\text{Sn}_{0.15}$; б – $\text{Ge}_{0.29}\text{P}_{0.53}\text{Sn}_{0.18}$

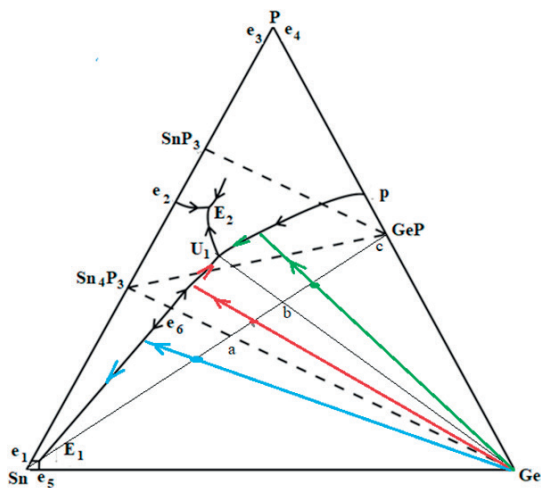
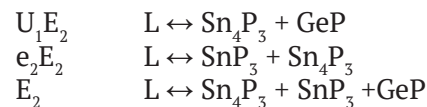


Рис. 5. Схема фазовых равновесий в системе Ge–P–Sn и пути кристаллизации сплавов сечения Sn–GeP

Необходимо отметить, что построенная в [21] по данным дифференциального термического анализа фазовая диаграмма сечения Sn_4P_3 –Ge представляет диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки e_6 800 K, 15 мол. % Ge. Таким образом, в т. e_6 процесс $L \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{P}_3$ является невариантным, осуществляемым при постоянных температуре и составе расплава.

Поскольку термограмма образца $\text{Ge}_{0.29}\text{Sn}_{0.18}\text{P}_{0.53}$ (№ 6), представленная на рис. 5в демонстрирует более низкую температуру, чем остальные сплавы, можно предположить, что кристаллизация этого сплава заканчивается в точке четырехфазного равновесия, которая находится внутри треугольника, образованного фигуративными точками твердых фаз: Sn_4P_3 , SnP_3 и GeP. Соответственно этому происходят следующие процессы:



Безусловно, процессы, проходящие в области большого содержания фосфора и характеризующиеся большим давлением насыщенного пара, требуют дополнительных исследований. Тем не менее, на основе данных, представленных в настоящей работе, можно сделать общий вывод, что в тройной системе Ge–P–Sn реализуются невариантное перитектическое равновесие $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP}$ и эвтектический процесс $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP} + \text{SnP}_3$.

Этой схеме не противоречит Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP (рис. 6), построенная в настоящей работе. Исследование

этого разреза было интересно с практической точки зрения для объяснения возможности использования олова в качестве растворителя, а именно это было предложено авторами [10].

Для сплавов с содержанием олова более 40 мол. % на дифрактограммах фиксировали линии германия, олова и фосфида олова состава Sn_4P_3 . В качестве примера на рис. 7а представлены данные РФА для образца $Ge_{0.20}P_{0.20}Sn_{0.60}$. На термограммах образцов этого концентрационного интервала первый эндотермический эффект реализуется при температуре близкой к точке плавления олова (рис. 8а). Это подтверждает наличие четырехфазного равновесия $L \leftrightarrow Ge + Sn + Sn_4P_3$ (т. E_1), причем поскольку двойные эвтектики в бинарных системах вырождены, то и точка тройной эвтектики E_1 также существует в области очень больших концентраций олова.

При меньшем содержании олова в сплавах наряду с рефlekсами Ge и Sn_4P_3 появлялись линии GeP, что видно на представленном на рис. 7б спектре $Ge_{0.35}P_{0.35}Sn_{0.30}$. Сплав, отвечающий пересечению исследуемого разреза с сечением Sn_4P_3 –Ge, был двухфазной смесью германия и фосфида олова, что подтверждает частично квазиби-

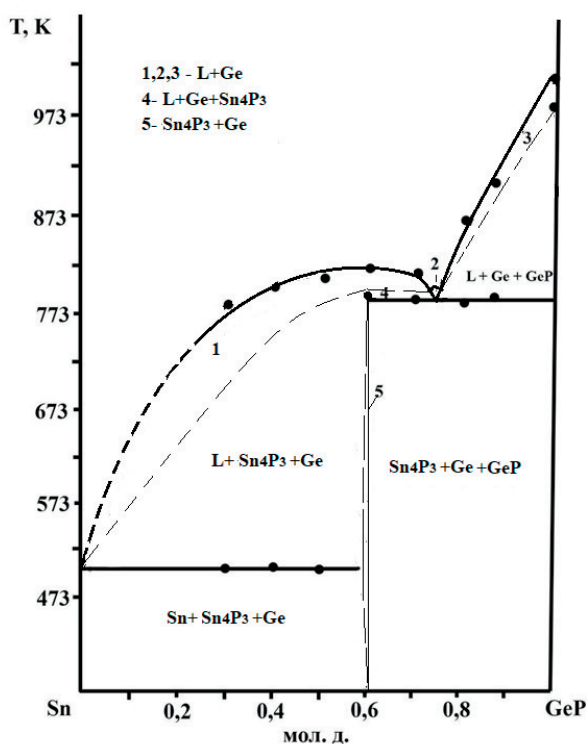


Рис. 6. Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP

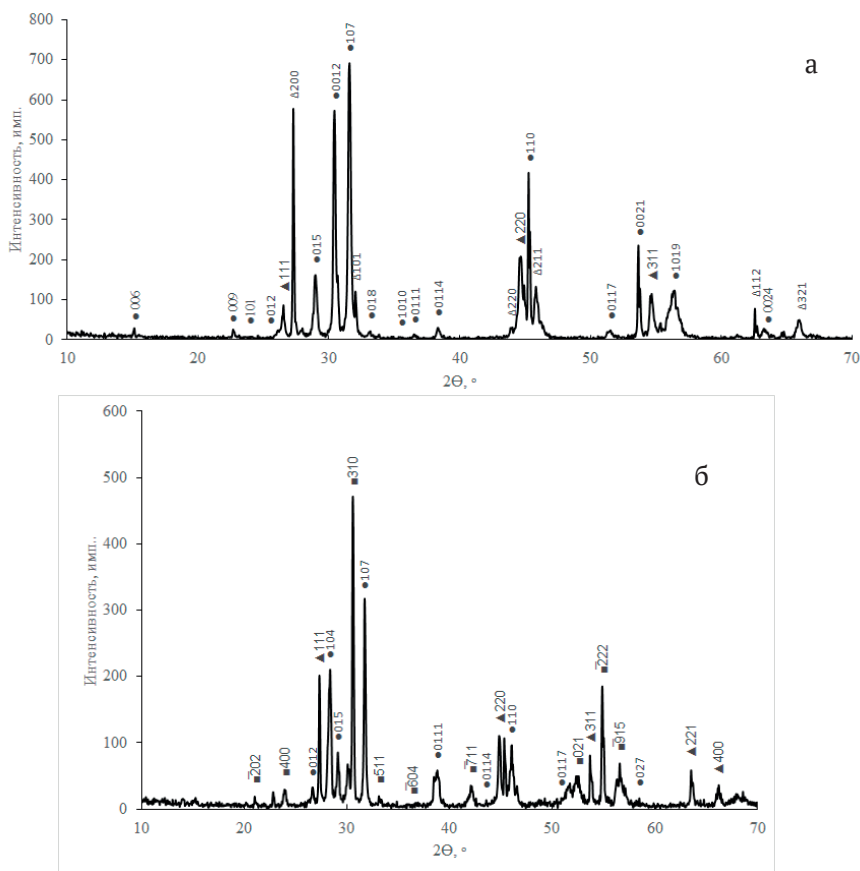


Рис. 7. Дифрактограммы образцов политермического сечения Sn–GeP: а – $Ge_{0.20}P_{0.20}Sn_{0.60}$; б – $Ge_{0.35}P_{0.35}Sn_{0.30}$. ▲ – Ge; ● – Sn_4P_3 ; ■ – GeP; Δ – Sn

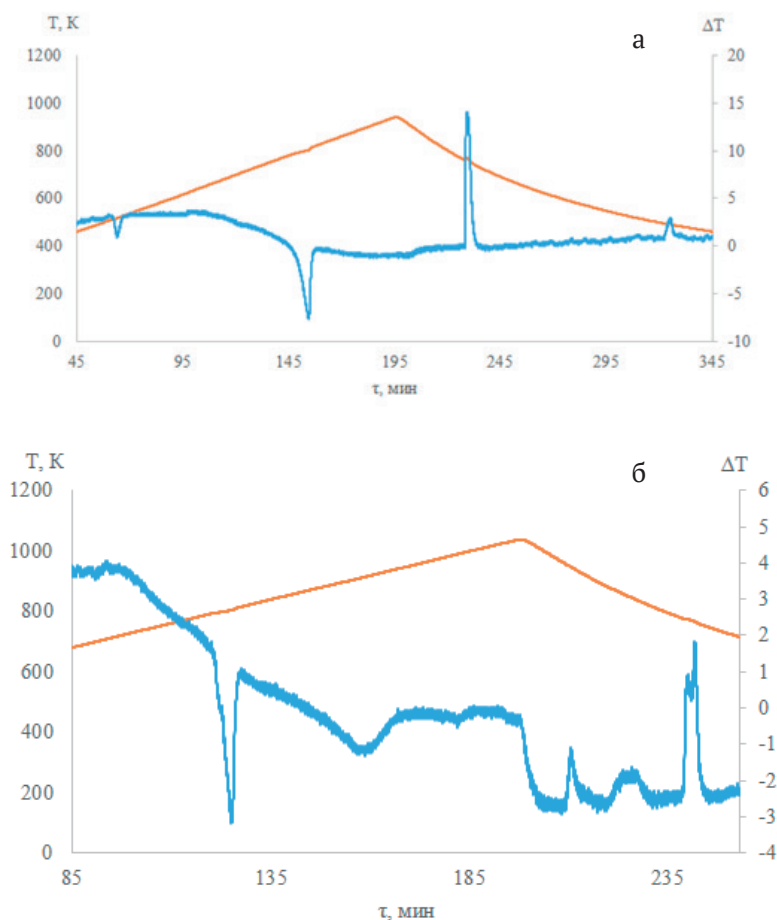


Рис. 8. Термограммы сплавов системы Ge–P–Sn: а – $\text{Ge}_{0.20}\text{P}_{0.20}\text{Sn}_{0.60}$; б – $\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{Sn}_{0.30}$

нарный характер разреза Sn_4P_3 –Ge. Исследование методом дифференциального термического анализа сплавов с содержанием олова менее 40 мол. % показало, что самый низкий по температуре эндотермический эффект фиксируется при температуре 795 К. Пути кристаллизации сплавов этого концентрационного интервала показаны на рис. 5. При охлаждении образцов, состав которых лежит в интервале *ab*, после первичного выделения германия $\text{L} \leftrightarrow \text{Ge}$ фигуративная точка расплава попадает на кривую моновариантного равновесия e_6U_1 . Для сплавов с еще меньшим содержанием олова (отрезок *bc*) после первичной кристаллизации следует вторичный процесс $\text{L} + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP}$ (линия моновариантного равновесия pU_1). Однако далее в любом случае для всех сплавов следует четырехфазный процесс $\text{L} + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP} + \text{Sn}_4\text{P}_3$, которому и отвечает температура 795 К. Это демонстрирует приведенная на рис. 8б термограмма сплава $\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{Sn}_{0.30}$.

4. Заключение

На основании исследования методом рентгенофазового анализа ряда сплавов тройной системы Ge–P–Sn установлено, что фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояний осуществляют разрезы Sn_4P_3 –Ge, Sn_4P_3 –GeP, Sn_3P_4 –GeP и SnP_3 –GeP. С учетом вида фазовых диаграмм двойных систем и установленного фазового разбиения диаграммы состояний тройной системы предложена схема фазовых равновесий в системе Ge–P–Sn, предполагающая существование неинвариантного перитектического равновесия $\text{L} + \text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP}$ и эвтектических процессов $\text{L} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{P}_3$ и $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP} + \text{SnP}_3$. Исследование сплавов методом ДТА позволило определить температуры этих процессов, равные 795 К, 504 К и 790 К соответственно. Построена Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP, которая экспериментально подтверждает предложенную схему.

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. Гончаров Е. Г. *Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия*. Воронеж: Изд-во ВГУ; 1989. 208 с.
2. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы с участием элементов пятой группы*. М.: Изд-во МФТИ; 2000. 160 с. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25882424>
3. Khan K., Tareen A. K., Khan Q. U., Iqbal M., Zhang H. and Guo Z. Novel synthesis, properties and applications of emerging group VA two-dimensional monoelemental materials (2D-Xenes). *Materials Chemistry Frontiers*. 2021;5: 6333–6391. <https://doi.org/10.1039/D1QM00629K>
4. Yu X., Liang W., Xing Ch., ... Zhang H. Emerging 2D pnictogens for catalytic applications: status and challenges. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8: 12887–12927. <https://doi.org/10.1039/D0TA04068A>
5. Tao W., Kong N., Ji X., ... Kim J. S. Emerging two-dimensional monoelemental materials (Xenes) for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*. 2019;48: 2891–2912. <https://doi.org/10.1039/C8CS00823J>
6. Carrasco J. A., Congost-Escoïn P., Assebbañ M., Abellán G. Antimonene: a tuneable post-graphene material for advanced applications in optoelectronics, catalysis, energy and biomedicine. *Chemical Society Reviews*. 2023;52: 1288–1330. <https://doi.org/10.1039/D2CS00570K>
7. Pang J., Bachmatiuk A., Yin Y., ... Rummeli M. H. Applications of phosphorene and black phosphorus in energy conversion and storage devices. *Advanced Energy Materials*. 2018;8(8): 1702093. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702093>
8. Niu T. New properties with old materials: layered black phosphorous. *Nano Today*. 2017;12: 7–9. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.08.013>
9. Goswami A., Gawande M. B. Phosphorene: current status, challenges and opportunities. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2019;13(2): 296–309. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1783-y>
10. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. GeP and $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{P}_{1-y}\text{Ge}_y)$ ($x \sim 0.12, y \sim 0.05$): synthesis, structure, and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;224: 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.04.021>
11. Barreteau 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>
12. 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>
13. 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>
14. 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>
15. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The Ge–Sn (Germanium–Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984;5(3): 265–271. <https://doi.org/10.1007/bf02868550>
16. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г., Пшестанчик В. Р. *P-T-х диаграмма состояния системы Ge–P и термодинамика взаимодействия компонентов. Журнал неорганической химии*. 1978;23(7): 1907–1911. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096578>
17. Olofsson O. X-ray investigation of the tin-phosphorus system. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970;24: 1153–1162. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.24-1153>
18. Donohue P. C. The synthesis, structure and superconducting properties of new high-pressure forms of tin phosphide. *Inorganic Chemistry*. 1970;9(2): 335–348. <https://doi.org/10.1021/ic50084a032>
19. Katz G., Kohn Y. A., Broder Y. D. Crystallographic data for tin monophosphide. *Acta Crystallographica*. 1957;9: 607–609. <https://doi.org/10.1107/s0365110x57002170>
20. Vivian A. C. The tin-arsenic system. *Journal of the Institute of Metals*. 1920;23: 325–336.
21. Gullman J. The crystal structure of SnP. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990;87: 202–207. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90083-a](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90083-a)
22. Сушкова Т. П., Кононова Е. Ю., Савинова Ю. А., Дорохина Е. С., Семенова Г. В. Промежуточные фазы в системе Sn – P. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(2): 210–214. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=sitfep>
23. Ritcher A. Pressure dependence of the tin-phosphorus phase diagram. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2012;143(12): 1593–1602. <https://doi.org/10.1007/s00706-012-0861-y>
24. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В. *P-T-х диаграмма системы Sn–P. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 498–509. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946590>
25. Zavrzhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn - P system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134(1): 475–481. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7123-0>
26. Семенова Г. В., Леонтьева Т. А., Сушкова Т. П. Анализ фазовых равновесий в тройной системе Ge–P–Sn. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 249–261. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/763>
27. Халдояниди К. А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Ответ. ред. Ф. А. Кузнецов. Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН; 2004. 382 с.

Сведения об авторах

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

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

Голенцова Ангелина Николаевна, инженер 1 категории кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-0824-8062>
An.golentsovaa@mail.ru

Поступила в редакцию 11.07.2024; одобрена после рецензирования 03.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.