

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Sn–As–P ПРИ КОНЦЕНТРАЦИЯХ ОЛОВА МЕНЕЕ 50 МОЛ. %

© 2017 Г. В. Семенова, Т. П. Сушкова, Л. А. Тарасова, Е. А. Проскурина

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию: 20.07.2017 г.

Аннотация. При исследовании политермического сечения SnAs–SnP₃ тройной системы Sn–As–P методом рентгенофазового анализа установлено, что область твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова простирается вплоть до 30 мол.% SnP₃. Фазовая диаграмма сечения построена методом дифференциального термического анализа. Анализ полученных данных в совокупности с результатами исследования сплавов с меньшим содержанием олова позволил установить наличие четырехфазного равновесия перитектического типа с участием расплава и твердых растворов на основе моноарсенида олова, фосфида олова SnP₃ и промежуточной фазы As_{0,6–0,7}P_{0,4–0,3}.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, фосфиды олова, арсениды олова, твердый раствор.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы появляется все больше публикаций, посвященных применению и свойствам фосфидов олова [1–4]. Их слоистая структура, различие межатомных расстояний внутри слоев и между слоями приводит к возможности внедрения как собственных, так и чужеродных атомов. Это дает возможность использовать Sn₄P₃, в качестве катализаторов, отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов. Большой интерес представляют твердые растворы на основе фосфидов и арсенидов олова. 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.

В то же время, по сравнению с другими соединениями класса A^{IV}B^V слабо изученным остается характер фазовых равновесий в системе олово – фосфор, а также в тройных системах с участием этих элементов. Однако без знания диаграмм фазовых состояний невозможен целенаправленный синтез соединений, особенно с участием летучих компонентов. Получение многокомпонентных сплавов на основе фосфидов олова возможно лишь с учетом фазовой диаграммы системы Sn–As–P.

Проблема исследования фазовых равновесий в данной системе заключается не только в трудности работы с летучими компонентами – фосфором

и мышьяком, но и наличием большого количества промежуточных фаз. В системе олово – фосфор существует две фазы Sn₄P₃ и SnP₃; еще одна промежуточная фаза Sn₃P₄ распадается по перитектоидной схеме [5–7]. В системе олово – мышьяк установлено существование двух соединений: Sn₄As₃ разлагается по перитектической схеме, SnAs плавится конгруэнтно [8]. Бертоллидная промежуточная фаза с широкой областью гомогенности существует в системе фосфор – мышьяк [9]. В таких сложных системах обычно проводят триангуляцию, разделяя ее на более простые частные системы, однако в данном случае это невозможно из-за наличия широких областей твердых растворов как на основе индивидуальных компонентов, так и на основе промежуточных фаз.

Ранее при изучении системы Sn–As–P в области больших концентраций олова установлено существование непрерывного ряда твердых растворов между арсенидом и фосфидом состава Sn₄B₃ (α-твердый раствор), наличие твердых растворов на основе моноарсенида олова – (β-твердые растворы) и фосфида SnP₃ (γ-твердые растворы) и инвариантное равновесие между ними, хотя тип этого равновесия установлен не был [10–12].

Целью настоящей работы является анализ характера фазовых равновесий в тройной системе Sn–As–P в концентрационной области с содержанием олова менее 50 мол. % на основе экспериментального исследования методами рентгенофазового и

дифференциального термического анализа сплавов ряда политермических сечений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов в настоящей работе был использован метод кристаллизации из расплава в однозонной печи SNOL 4/1100 ALSCO1220 01143 1100 C с программируемым режимом нагревания и охлаждения. Температуру дополнительно контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, измерительным прибором служил контактный термометр ТК-5.11.

Синтез осуществляли в кварцевых ампулах, которые предварительно обрабатывали концентрированной азотной кислотой, дистиллированной водой и затем высушивали. Ампулы с помещенными навесками исходных веществ вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа и запаивали.

Для синтеза использовали олово марки ОВЧ-000, фосфор ОСЧ-9-5 и мышьяк ОСЧ-9-5. В связи со склонностью мышьяка к окислению, его предварительно очищали сублимацией в вакууме в двухтемпературной печи. Загрязненный мышьяк помещали в высокотемпературный участок печи, нагрев его до температуры 673–700 К приводил к удалению более летучих оксидов. При повышении температуры «горячей» зоны до 973 К способствовало сублимации уже очищенного мышьяка, который кристаллизовался из пара в низкотемпературной зоне печи. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г.

Синтез образцов, принадлежащих сечению SnAs–SnP₃ осуществляли в два этапа, сначала получая моноарсенид олова SnAs прямым сплавлением компонентов. Это позволило снизить максимальную температуру синтеза более, чем на 200 К, поскольку температура плавления арсенида олова составляет 868 К, а свободного мышьяка в системе не было. На втором этапе синтезировали трехкомпонентные сплавы, при этом печь нагревали до температуры ~ 673 К, далее делая изотермическую выдержку в течение 1 часа. После этого поднимали температуру до 893 К (температура плавления P – 863 К, SnAs – 868 К) и снова делали изотермическую выдержку 30 минут.

Для приведения в состояние, наиболее близкого к равновесному, образцы отжигали в течение не менее 100–120 час при температуре 753 К.

Дифференциальный термический анализ образцов осуществляли на установке с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 5 К/мин, используя ПИД-регуляторы ОВЕН

ТРМ-151 и ТРМ-202. Сигнал, полученный с предварительно отградуированных хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA». Погрешность определения температуры фазовых переходов методом ДТА не превышала ± 2 К.

Рентгенофазовый анализ измельченных в порошок образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Θ – Θ с фокусировкой по Бреггу–Брентано. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт; $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 0.1541$ нм, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha_2) = 0.1544$ нм. Съемку проводили в дискретном режиме с шагом 0.04° и временем экспозиции в каждой точке 3 с. Погрешность определения межплоскостных расстояний d_{hkl} не превышала $5 \cdot 10^{-4}$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер фазовых равновесий в системе Sn–As–P исследован лишь при составах, содержащих менее 50 мол.% фосфора и мышьяка. В более богатой летучими компонентами области, как экспериментальное исследование, так и теоретический анализ характера фазовой диаграммы являются очень трудными. Это связано и с ограниченным объемом сведений о равновесиях в бинарных системах, и с трудностями получения и исследования образцов с большим содержанием летучих фосфора и мышьяка, и с большим количеством промежуточных фаз. Наличие нестехиометрических фаз (δ -фаза AsP; SnP₃; SnAs) и существование широких областей твердофазной растворимости позволяют сделать вывод о невозможности триангуляции T – x – y проекции диаграммы и проведения последующего анализа элементарных эвтектических подсистем [13]. В случае реализации в системе нестехиометрических фаз и наличия твердых растворов на основе компонентов речь может идти о субсолидусном фазовом разграничении [14].

Ранее при исследовании ряда политермических сечений системы Sn–As–P было показано, что в субсолидусной области диаграммы состояний существует трехфазное равновесие ($\alpha + \beta + \gamma$) [11, 12]. Для определения характера равновесий в области составов с содержанием летучих компонентов более 50 мол.% были изучены сплавы, составы которых отвечают сечению, проходящему через фигуративные точки моноарсенида олова и фосфида SnP₃. Как показали результаты рентгенофазового анализа, образцы с содержанием фосфида олова до 30 мол.% являются практически однофазными. На дифрактограм-

мах фиксируются линии SnAs, закономерно смещающиеся в сторону больших углов, что свидетельствует о формировании твердого раствора при замещении атомов мышьяка фосфором (рис. 1).

Для образцов политермического сечения SnAs–SnP₃ с содержанием фосфида более 30 мол.% характер рентгеновских спектров меняется и свидетельствует о гетерофазности сплавов (рис. 2).

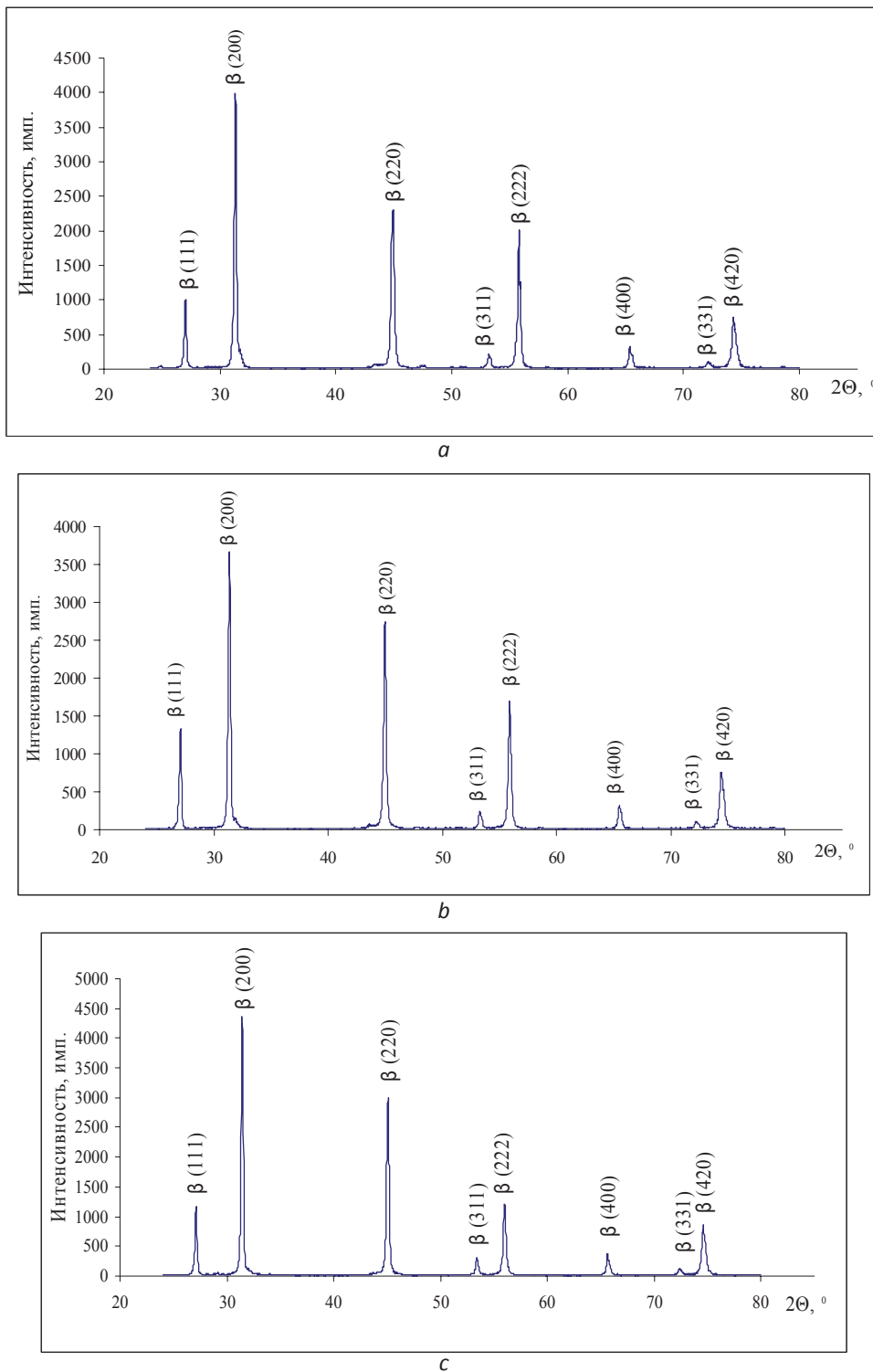


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов: *a* – (SnAs)_{0,9}(SnP₃)_{0,1}; *b* – (SnAs)_{0,8}(SnP₃)_{0,2}; *c* – (SnAs)_{0,7}(SnP₃)_{0,31}

[**Fig. 1.** X-ray powder diffraction patterns of alloys: *a* – (SnAs)_{0,9}(SnP₃)_{0,1}; *b* – (SnAs)_{0,8}(SnP₃)_{0,2}; *c* – (SnAs)_{0,7}(SnP₃)_{0,31}]

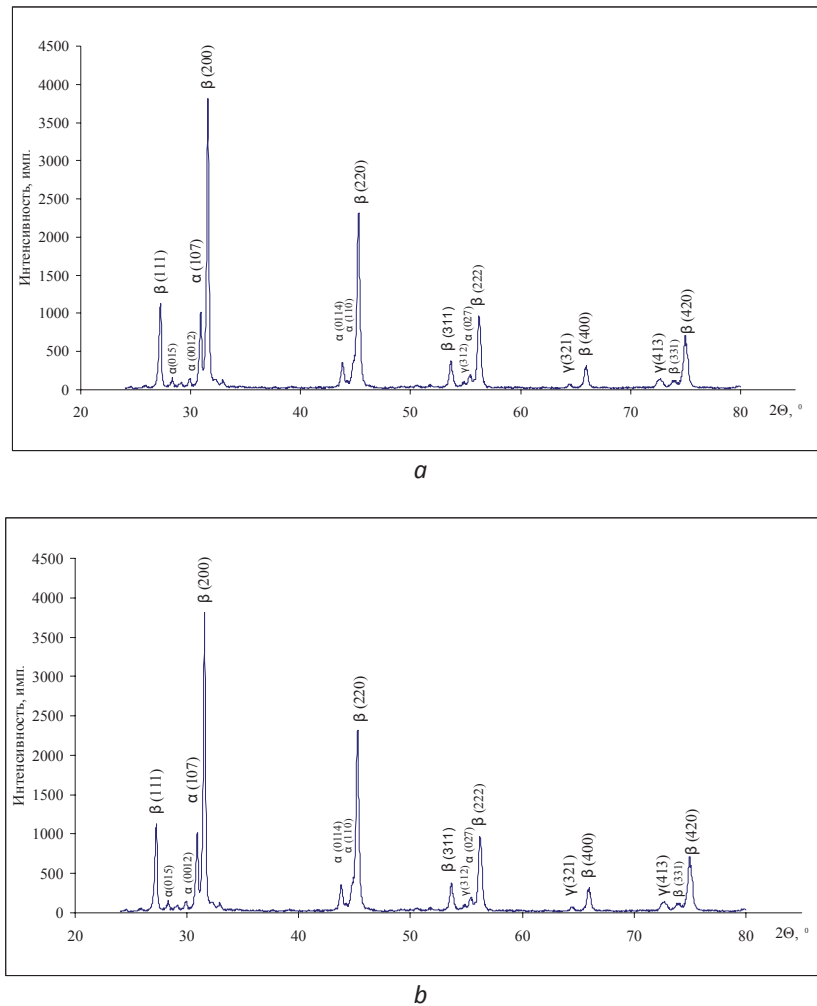


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов разреза SnAs–SnP₃: *a* – (SnAs)_{0,6}(SnP₃)_{0,4}; *b* – (SnAs)_{0,5}(SnP₃)_{0,5}
[Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of alloys in the polythermal section SnAs–SnP₃; *a* – (SnAs)_{0,6}(SnP₃)_{0,4}; *b* – (SnAs)_{0,5}(SnP₃)_{0,5}]

Помимо рефлексов, характерных для β-твердых растворов, на дифрактограммах фиксируются линии α-твердых растворов и смещенные в сторону меньших углов линии фосфида SnP₃. Таким образом, третичная кристаллизация этих сплавов заканчивается совместным выделением α-, β- и γ-твердых растворов.

В табл. 1 представлены межплоскостные расстояния для β-твердого раствора, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SnP₃ и значения параметра решетки, вычисленные из этих данных.

Концентрационная зависимость параметра решетки, как видно из представленных данных, достаточно сложная: при концентрациях фосфида олова до 30 мол.% параметр *a* плавно уменьшается, а затем изменяется крайне незначительно. Это связано с тем, что рентгенографически определяется валовый состав раствора, выпавшего в результате пер-

вичной, вторичной и третичной кристаллизации.

Особенностью фазовой диаграммы тройной системы Sn–As–P является существование широких областей твердых растворов как на основе индивидуальных компонентов – фосфора и мышьяка, так и на базе промежуточных фаз. Для анализа характера фазовых равновесий рассмотрим схему, представленную на рис. 3.

Твердый раствор на основе моноарсенида олова участвует в равновесии с твердым раствором на основе мышьяка (As), и вдоль линии *e*₃P₁ осуществляется моновариантный эвтектический процесс L ↔ (As) + β. С другой стороны, раствор (As), взаимодействуя с расплавом, образует фазу (δ), являющуюся раствором олова в промежуточной δ-фазе системы As – P. Процесс носит перитектический характер, о чем можно судить по форме коннодных треугольников вдоль линии *p*₂P₁. В точке

Таблица 1. Межплоскостные расстояния (d , Å), параметр решетки (a , Å) β -твердого раствора, присутствующего в сплавах разреза SnAs–SnP₃

[Table 1. Interplanar spacings (d , Å), lattice parameter (a , Å) of β -solid solution that is present in alloys of SnAs–SnP₃ section]

| SnAs | | Состав (мол.д. SnAs) сплавов разреза SnAs–SnP ₃ [Composition (mol/d SnAs) of the alloys of the section] | | | | |
|--|-------------------|---|---------|---------|---------|---------|
| hkl | d_{SnAs} | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.5 |
| 111 | 3.3060 | 3.29668 | 3.28977 | 3.28466 | 3.27168 | 3.27030 |
| 200 | 2.8620 | 2.85352 | 2.85008 | 2.84379 | 2.83359 | 2.83184 |
| 220 | 2.0240 | 2.01785 | 2.01437 | 2.01033 | 2.00249 | 2.00225 |
| 311 | 1.7260 | 1.72063 | 1.71730 | 1.71411 | 1.70760 | 1.70680 |
| 222 | 1.6520 | 1.64699 | 1.64423 | 1.64126 | 1.63492 | 1.63473 |
| 400 | 1.4310 | 1.42687 | 1.42425 | 1.42138 | 1.41548 | 1.41513 |
| 331 | 1.3129 | 1.30868 | 1.30658 | 1.30421 | 1.28196 | 1.28179 |
| 420 | 1.2800 | 1.27570 | 1.27382 | 1.27132 | 1.26573 | 1.26574 |
| Параметр решетки, a [Lattice parameter, a] | 5.7243 | 5.7067 | 5.6970 | 5.6862 | 5.6544 | 5.6529 |

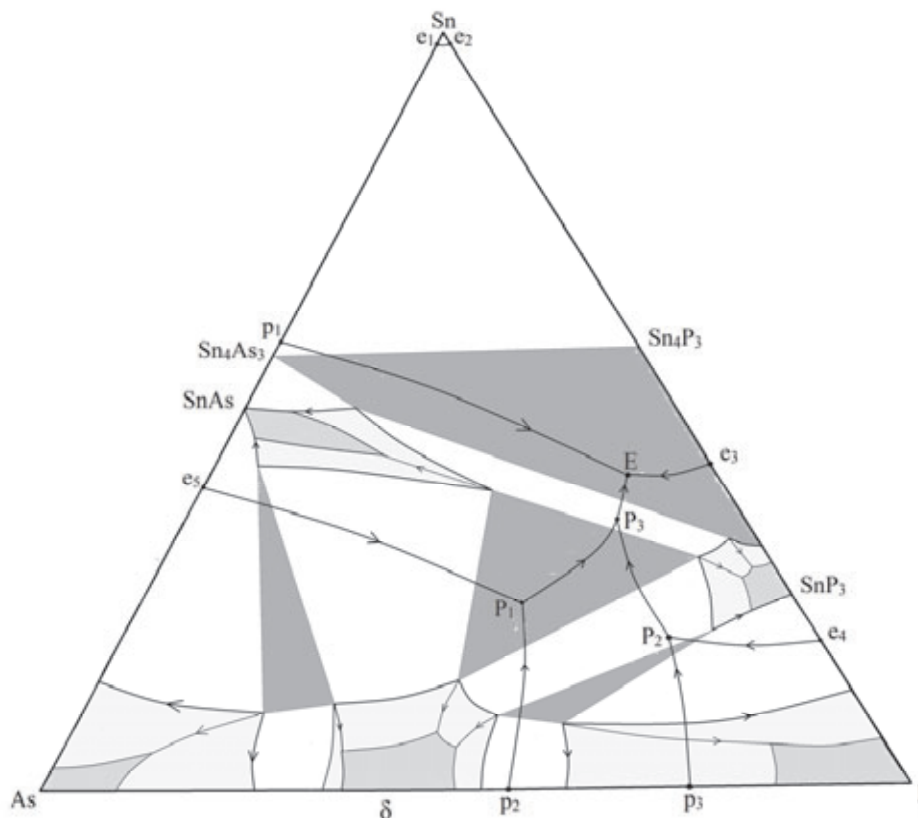


Рис. 3. Схема фазовых равновесий в системе Sn–As–P
[Fig. 3. Schematic of phase equilibria in the Sn–As–P system]

P_1 реализуется неинвариантный процесс $L + (\delta) \leftrightarrow (\text{As}) + \beta$, при этом сама точка P_1 располагается за пределами треугольника, образованного линиями, соединяющими фигуративные точки твердых фаз, участвующих в процессе. За этим равновеси-

ем следует моновариантный процесс $L \leftrightarrow (\delta) + \beta$ (кривая P_1P_3).

Вдоль линии P_3P_2 моновариантный процесс также имеет перитектический характер $L + (\delta) \leftrightarrow (P)$, где (P) – твердый раствор на основе фосфора. Ли-

нии e_4P_2 отвечает совместное выделение из расплава твердых растворов на основе фосфора и на основе фазы SnP_3 $L \leftrightarrow (P) + \gamma$. Нонвариантный процесс с участием этих фаз имеет место в т. P_2 : $L + (P) \leftrightarrow \delta + \gamma$, а ниже по температуре должно реализоваться равновесие $L \leftrightarrow \delta + \gamma$ (кривая P_2P_3), которое, судя по форме коннодных треугольников, является эвтектическим.

Таким образом, осуществляемые вдоль линий P_1P_3 и P_2P_3 процессы предшествуют нонвариантному равновесию с участием расплава и трех твердых фаз: β , γ и δ .

При изучении системы Sn–As–P в области меньших концентраций летучих компонентов было установлено наличие нонвариантного равновесия с участием расплава и α -, β - и γ -твердых растворов, хотя характер его определен не был (точка E, рис. 3). Можно выделить три возможных варианта осуществления равновесий в точках P_3 и E. Первый вариант: оба равновесия являются эвтектическими. В этом случае сечение SnAs–SnP₃ должно осуществлять разделение диаграммы и (в пределах погрешности эксперимента) быть близко к квазибинарному. Температуры ликвидуса для сплавов сечения должны быть выше точек ликвидуса составов как с большим, так и с меньшим содержанием летучих компонентов. Для проверки этой версии методом дифференциального термического анализа были определены температуры фазовых переходов сплавов разреза SnAs–SnP₃ и сплава $Sn_{0,25}As_{0,225}P_{0,525}$, состав которого обогащен летучими компонентами – фосфором и мышьяком.

Термограммы изученных сплавов характеризуются наличием нескольких эндотермических эффектов, причем высокотемпературный эффект отвечает ликвидусу системы. В табл. 2 представлены температуры фазовых переходов по данным ДТА. Как следует из этих данных, температура ликвидуса выше для сплава с меньшим содержанием олова (при одном и том же соотношении концентраций фосфора и мышьяка): 884 К для $Sn_{0,25}As_{0,225}P_{0,525}$ и 833 К для $Sn_{0,35}As_{0,2}P_{0,45}$. Таким образом, температура поверхности ликвидуса уменьшается при увеличении молярной доли олова в сплаве. Это говорит о невозможности существования двух эвтектических точек (по обе стороны от разреза SnAs–SnP₃).

При таком изменении температуры поверхности ликвидуса не может осуществляться и еще один вариант равновесий в точках P_3 и E: существование перитектического процесса $L + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ и эвтектического процесса $L \leftrightarrow \beta + \gamma + \delta$.

Таким образом, следует утверждать, что в т. P_3 имеет место перитектическое равновесие $L + \delta \leftrightarrow \beta + \gamma$, а в т. E равновесие эвтектического типа $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$, как это изображено на схеме (рис. 3.). Такому характеру фазовых равновесий отвечает вид политермического сечения SnAs–SnP₃, схематически представленный на рис. 4a. При этом в субсолидусной области данное сечение осуществляет разделение фазового пространства и при протекании процесса $L + \delta \leftrightarrow \beta + \gamma$ расплав и δ -фаза расходуются полностью. О температуре такого нонвариантного превращения можно судить по результатам исследования сплава $Sn_{0,25}As_{0,225}P_{0,525}$, для которого процесс заканчивается в т. P_3 . По нашим данным она равна 824 К.

Однако данные рентгенофазового анализа сплавов разреза SnAs–SnP₃ с содержанием фосфида более 40 мол.% свидетельствуют о присутствии в образцах α -фазы (рис. 2). Это можно объяснить тем, что при получении образцов вследствие высокого давления пара фосфора и мышьяка их состав отвечал большему содержанию олова. Для таких сплавов кристаллизация не заканчивается в т. P_3 , остается неизрасходованный расплав, состав которого далее меняется вдоль кривой P_3E и процесс заканчивается совместным выделением α -, β - и γ -твердых растворов (рис. 4 b).

На рис. 5 представлена экспериментально полученная T - x диаграмма разреза SnAs–SnP_{3-x}. Температура нонвариантного превращения, как следует из этих данных, отвечает эвтектическому превращению $L + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ и составляет 820 К.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов сплавов сечения SnAs–SnP₃ и образца состава

$Sn_{0,25}As_{0,225}P_{0,525}$ по данным ДТА

[Table 2. Phase transition temperature of alloys SnAs–SnP₃ section and the sample $Sn_{0,25}As_{0,225}P_{0,525}$ according to DTA]

| Состав сплава, мол. % SnP ₃ [The composition of the alloy, mol. % SnP ₃] | T_1 | T_2 |
|--|----------|-------|
| 10 | 834 | 863 |
| 20 | 832 | 861 |
| 30 | 828 | 856 |
| 40 | 825 | 849 |
| 50 | 820 | 828 |
| 60 | 820 | 833 |
| 70 | 820 | 838 |
| 80 | 818; 830 | 838 |
| $Sn_{0,25}As_{0,225}P_{0,525}$ | 824 | 884 |

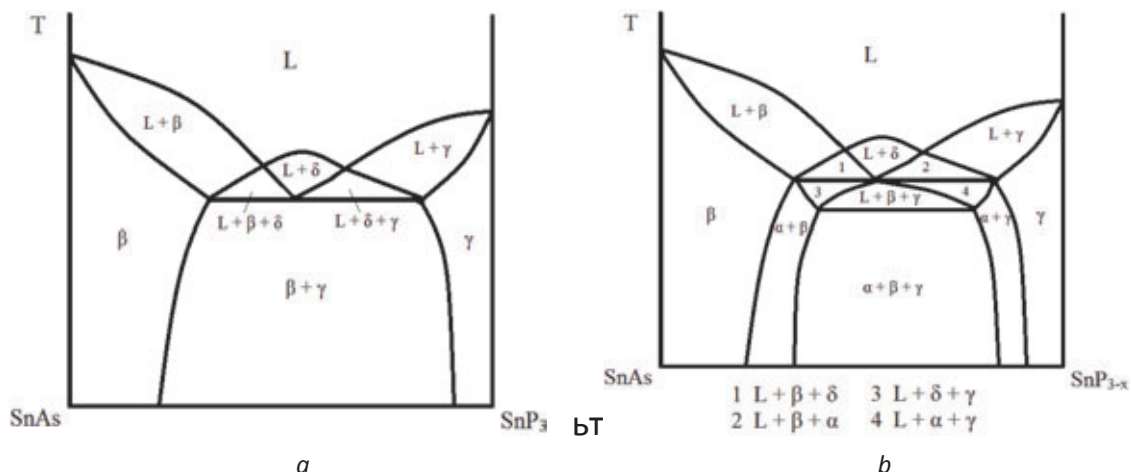


Рис. 4. Вид политермических сечений SnAs–SnP₃ (a) и SnAs–SnP_{3-x} (b)
 [Fig. 4. View of the SnAs–SnP₃ (a) and SnAs–SnP_{3-x} (b) polythermal sections]

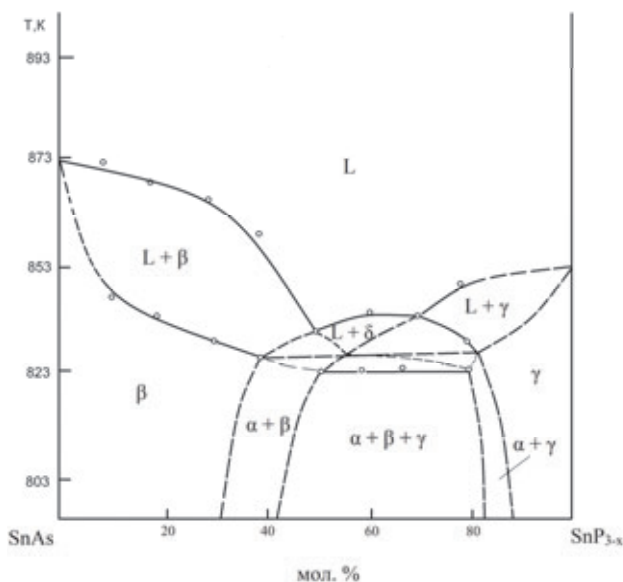


Рис. 5. T-x диаграмма разреза SnAs–SnP_{3-x}
 [Fig. 5. T-x diagram of SnAs–SnP_{3-x} polythermal section]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных рентгенофазового и дифференциального термического анализа построена T-x диаграмма политермического сечения SnAs–SnP_{3-x}. Установлено, что в области фазовой диаграммы Sn–As–P с содержанием олова менее 50 мол.% помимо четырехфазного равновесия L ↔ α + β + γ (820 K) при температуре 824 K реализуется неинвариантное равновесие перитектического типа с участием твердых растворов на основе моноарсенида олова, фосфида олова SnP₃ и промежуточной δ-фазы As_{1-x}P_x: L + δ ↔ β + γ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim Y., Kim Yo., Choi A., Woo S., Mok D., Choi N., Jung Y., Ryu J., Oh S., Lee K. // *Advanced Materials*, 2015, vol. 26, № 24, pp. 4139–4144.
2. Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L. // *J. Crystal Growth*, 2016, vol. 438, pp. 31–37.
3. Kelm E. A., Zaikina Yu. V., Dikarev E. V., Shevelkov A. V. // *Russian Chemical Bulletin*, 2009, vol. 58, № 4, pp. 746–750.
4. Usui H., et al. // *New J. Chem.*, 2015, vol. 83, pp. 810–812.
5. Vivian A. C. // *J. Inst. Met*, 1920, vol. 23, pp. 325–336.
6. Arita M., Kamo K. // *Trans. Jpn. Inst. Met*, 1985, vol. 26, № 4, pp. 242–250.
7. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В. // *Конденсированные среды межфазные границы*, 2015, т. 17, № 4, с. 498–509.
8. Gokcen N. A. // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, vol. 11, № 3, pp. 243–245.
9. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. // *Журн. неорг. химии*, 1981, т. 26, № 8, с. 2218–2221.
10. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. // *Журн. неорг. химии*, 2013, т. 58, № 9, с. 1242–1245.
11. Кононова Е. Ю., Семенова Г. В., Сушкова Т. П. // *«Science and Education», Materials of the International Scientific and Practical Conference*, 5–6 Sept., 2014, vol. 17, Physics, pp. 50–54.
12. Kononova E. Yu., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, vol. 117, № 3, pp. 1171–1177.
13. Петров Д. А. *Двойные и тройные системы*. М.: Металлургия, 1986, 144 с.
14. Халдоияниди К. А. *Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями*. Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2004, 382 с.

PHASE EQUILIBRIA IN A Sn–As–P SYSTEM WITH A TIN CONCENTRATION LESS THAN 50 MOL. %

© 2017 G. V. Semenova, T. P. Sushkova, L. A. Tarasova, E. Yu. Proskurina

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Received 20.07.2017

Abstract. In a Sn–As–P ternary system there is a continuous row of solid solutions $(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}$ (α -solid solution), as well as broad areas of solid solubility based on tin monoarsenid (β solid solutions) and SnP_3 phosphide (γ solid solutions). However, the nature of phase equilibria in the field with the contents of the tin less than 50 mol. % has barely been researched. In the present work, based on the study of polythermal cross-section SnAs– SnP_3 and a number of alloys with lower tin content the phase equilibria scheme in the Sn–As–P system is proposed. The results of XRD alloy cuts revealed that specimens with up to 30 mol. % of tin phosphide are homogeneous. This indicates the formation of a solid solution in the substitution of atoms of arsenic in the SnAs lattice by phosphorus. With the increased content of SnP_3 the alloys are heterogeneous, and the lines of γ and α solid solutions with in addition to the β solid solution are fixed. For samples with less content of tin the XRD data demonstrated the presence in addition to β and γ solid solutions of another phase – $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$. According to differential thermal analysis, liquidus surface temperature decreases with increasing molar percentage of tin in alloy. These data suggest the existence of two invariant equilibria in the field phase diagram Sn–As–P with tin content less than 50 mol. %. At 820 K exists $(L) \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ and at 824 K peritectic equilibria is implemented with the participation of solid solutions on the basis of tin monoarsenid and SnP_3 phosphide staging δ -phase $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$: $L + \delta \leftrightarrow \beta + \gamma$.

Keywords: phase diagram, tin phosphides, tin arsenides, solid solution.

REFERENCES

- Kim Y., Kim Yo., Choi A., Woo S., Mok D., Choi N., Jung Y., Ryu J., Oh S., Lee K. *Advanced Materials*, 2015, vol. 26, no. 24, pp. 4139–4144. DOI: 10.1002/adma.201305638
- Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L. *J. Crystal Growth*, 2016, vol. 438, pp. 31–37.
- Kelm E. A., Zaikina Yu. V., Dikarev E. V., Shevelkov A. V. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, vol. 58, no. 4, pp. 746–750.
- Usui H., et al. *New J. Chem.*, 2015, vol. 83, pp. 810–812.
- Vivian A. C. *J. Inst. Met.*, 1920, vol. 23, pp. 325–336.
- Arita M., Kamo K. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, vol. 26, no. 4, pp. 242–250.
- Proskurina E. Yu., Semenova G. V., Zavrazhnov A. Yu., Kosyakov A. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2015, vol. 17, no. 4, pp. 498–509. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_4_2015_010.pdf
- Gokcen N. A. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, vol. 11, no. 3, pp. 243–245.
- Ugai Ya. A., Semenova G. V., Goncharov E. G. *Russian J. of Inorganic Chemistry*, 1981, vol. 26, no. 8, pp. 2218–2221.
- Semenova G. V., Kononova E. Yu., Sushkova T. P. *Russian J. of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 9, pp. 1242–1245.
- Kononova E. Yu., Semenova G. V., Sushkova T. P. «*Science and Education*», Materials of the International Scientific and Practical Conference, 5–6 Sept., 2014, vol. 17, Physics, pp. 50–54.
- Kononova E. Yu., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, vol. 117, no. 3, pp. 1171–1177.
- Petrov D. A. *Binary and Triple Systems*. Moscow, Metallurgy Publ., 1986, 144 p. (in Russian)
- Khaldoyanidi K. A. *Phase Diagrams of Heterogeneous Systems With Transformations*. Novosibirsk, INKH SO RAN Publ., 2004, 382 p.

Семенова Галина Владимировна – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Сушкова Татьяна Павловна – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610, e-mail: sushtp@yandex.ru

Тарасова Лилия Александровна – студентка 5 курса, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610, e-mail: liljarudenko@rambler.ru

Проскурина Елена Юрьевна – к. х. н., ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610, e-mail: Helko7@yandex.ru

Semenova Galina V. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Sushkova Tatiana P. – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: sushtp@yandex.ru

Tarasova Lilya A. – student, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: liljarudenko@rambler.ru

Proskurina Elena Yu. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: Helko7@yandex.ru