

Обзор

Обзорная статья

УДК 537.226:546.221

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

Развитие методов исследования и синтеза твердых фаз в научной школе Я. А. Угая. Обзор

Г. В. Семенова✉, А. Ю. Завражнов

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

Аннотация

Более пятидесяти лет в Воронежском государственном университете существует научная школа, созданная Яковом Александровичем Угаем. Одним из направлений работ этой школы являлось создание физико-химические основ получения твердых фаз в системах с летучими компонентами, что предопределило необходимость развития методов исследования давления пара (тензиметрических методов). В статье делается акцент лишь на части работ сотрудников ВГУ, которые были посвящены исследованию и построению Р-Т-х диаграмм. В настоящем обзоре проводится анализ фазовых равновесий и природы промежуточных фаз в системах $A^{IV} - B^V$, $A^{IV} - B^V - C^V$ и $A^{III} - B^{VI}$. Вследствие особого характера катион-катионных и анион-анионных связей в этих соединениях существует заметная специфика свойств, что делает их перспективными, в частности, 2D материалами. Приводится обзор работ, посвященных построению Р-Т-х диаграмм и исследованию процессов дефектообразования в двойных и тройных системах на основе соединений $A^{IV}B^V$. Необходимо подчеркнуть, что высокие значения давления пара требовали модернизации известных методик, что позволило проводить эксперименты при давлениях порядка 35-40 атмосфер. Изучение систем $A^{III} - B^{VI}$ осложняют, напротив, низкие величины давления паров над халькогенидами индия и галлия, а также сложный состав пара. Для такого рода систем был разработан метод вспомогательного компонента, возможности применения которого достаточно широки и не ограничиваются соединениями $A^{III}B^{VI}$. Создан и применен новый метод регулирования нестехиометрии с помощью селективных неразрушающих транспортных химических реакций (т. е. с участием вспомогательного компонента). Основа способа состоит во введении или удалении одного из компонентов образца при помощи селективной транспортной химической реакции. В заключении проведен анализ развития методов исследования и синтеза промежуточных фаз с варьируемым составом (свойствами) на примере рассмотренных систем.

Ключевые слова: фазовые равновесия, методы тензиметрии, соединения класса $A^{IV}B^V$, халькогениды индия и галлия, фазовые диаграммы

Для цитирования: Семенова Г. В., Завражнов А. Ю. Развитие методов исследования и синтеза твердых фаз в научной школе Я.А. Угая. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 353–373. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

For citation: Semenova G. V., Zavrzhnov A. Yu Development of methods for research and synthesis of solid phases in the scientific school of Ya. A. Ugay. Review. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(3): 353–373. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3526>

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

© Семенова Г. В., Завражнов А. Ю., 2021



1. Введение

В 1981 году за цикл исследований по химической термодинамике полупроводников Якову Александровичу Угаю была присуждена Государственная премия СССР в области науки и техники. Так был отмечен вклад созданной им воронежской школы химиков-неоргаников в развитие нового направления – химии полупроводников [1]. Именно в Воронежском государственном университете Я. А. Угаем была создана первая в стране кафедра химии полупроводников, проводились работы по поиску новых материалов, исследованию их свойств. Уникальные экспериментальные установки, созданные сотрудниками кафедры, позволили исследовать характер фазовых равновесий в сложных системах с летучими компонентами (фосфором, мышьяком, серой), строить диаграммы состояний таких систем. До сих пор некоторые из этих данных остаются уникальными, цитируются в международных справочниках [2,3]. Вклад Якова Александровича Угая надолго определил направления научных исследований в области создания физико-химических основ получения твердофазных материалов.

2. Фазовые равновесия в системах на основе элементов IV, V групп периодической системы

Среди работ по изучению характера фазовых равновесий в бинарных системах с летучими компонентами, выполненных под руководством Я. А. Угая, особое место занимают исследования соединений $A^{IV}B^V$. В отличие от широко известных классов соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^VI$, A^IB^{VII} , эти соединения принадлежат к классу т. н. аномально построенных фаз, образованы элементами, находящимися в соседних группах периодической системы и во многом близких по физико-химической природе. Вследствие особого характера катион-катионных и анион-анионных связей в фосфидах и арсенидах кремния и германия (а также в монокристаллах индия и галлия, о которых пойдет речь во второй части работы) существует заметная специфика свойств. Пниктогениды кремния и германия являются полупроводниками и обладают интересными оптическими и электрическими свойствами [4, 5]. Однако к этой группе соединений был явно недостаточный интерес, что было связано и с трудностью синтеза качественных кристаллов и с отсутствием сведений о фазовых диаграммах, во многом определяющих комплекс технологических приемов получения.

Благодаря многолетним исследованиям ближайшего ученика и соратника Я. А. Угая Евгения Григорьевича Гончарова с сотрудниками удалось охарактеризовать этот интересный класс соединений. Были изучены свойства фосфидов и арсенидов германия и кремния, построены фазовые диаграммы соответствующих систем. Было показано, что системы Si – As и Ge – As характеризуются наличием двух промежуточных фаз состава AB и AB_2 , при этом арсениды германия и моноарсенид кремния плавятся конгруэнтно, а $SiAs_2$ разлагается по перитектической схеме [6–9]. В системе Si – P было обнаружено существование двух промежуточных фаз – фосфида и дифосфида кремния, плавящихся конгруэнтно [10, 11], в то время как система германий – фосфор характеризуется наличием единственной промежуточной фазы GeP , разлагающейся по перитектической схеме [12–14]. Следует отметить, что такого рода исследования оказались возможными благодаря целому ряду методик, разработанных авторами. Это и использование стальных камер противодавления для синтеза образцов, графитизация кварцевых ампул, введение индифферентного растворителя и ряд других, которые отличали воронежскую школу.

Для соседних в периодической системе элементов значения электроотрицательности достаточно близки, и этот фактор не играет определяющей роли. В этом случае особенности взаимодействия компонентов во многом определяются размерным фактором. Отсюда большая стабильность фосфидов кремния, конгруэнтный характер плавления фосфидов кремния и арсенидов германия, появление разлагающихся фаз в системах Si – As, Ge – P. Это проявляется и в характере дефектообразования этих фаз, для которого характерна доминирующая роль антиструктурных дефектов (например, Ge'_{As} и As_{Ge} в системе Ge – As) [15–19]. Изучение процессов дефектообразования позволило объяснить электрофизические свойства этих материалов [20, 21]. Весь комплекс проведенных исследований создал платформу для получения качественных кристаллов с воспроизводимыми свойствами.

Продолжением работ по изучению соединений $A^{IV}B^V$ явились исследования систем с участием еще одного элемента четвертой группы – олова. Данные о фазовых равновесиях в этих системах базируются фактически на нескольких работах, в большей степени касающихся области составов, богатых оловом. Крайне немно-

численны и противоречивы данные о давлении пара летучих компонентов в этих системах. В то же время в последние годы появилось большое количество публикаций, посвященных фосфидам олова, используемым в качестве отрицательных электродных материалов для ионно-литиевых аккумуляторов, а также для создания термоэлектрических материалов [22–33].

В системе Sn – P обнаружены три промежуточные фазы: Sn_4P_3 разлагается при температуре 823 К на две жидкости разного состава с содержанием фосфора 22.5 и 47.0 мол. %; фаза состава Sn_3P_4 плавится без разложения при 833 К, SnP_3 также разлагается по синтетической схеме, однако конкретных экспериментальных данных не приводится [2]. Следует отметить, что справочные сведения о фазовых равновесиях в системе Sn-P базируются фактически в основном на одной работе [34]. В своей работе автор применял визуально-политермический метод исследования, который в полной мере не позволяет оценить сложную физико-химическую природу фаз. Фазы Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , SnP_3 обладают близкой кристаллической структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$, напоминающей структуру элементов подгруппы мышьяка. Этот факт наряду с высокой реакционной способностью и летучестью фосфора обуславливает сложность получения фосфидов олова: из-за схожей координации атомов возможен переход от одной фазы к другой уже при небольшом изменении условий синтеза. Неоднократно упоминалось о трудности формирования фазы Sn_3P_4 из расплава, несмотря на варьирование условий синтеза, полученный образец часто содержал примесь Sn_4P_3 . Получить соединение Sn_3P_4 удалось лишь при длительном низкотемпературном отжиге стехиометрических количеств олова и фосфора.

Исследование системы Sn – P методами рентгенофазового, дифференциального термического, РЭМ, и ЛРСМА показало, что в концентрационном интервале 43 – 70 мол. % P реализуется единственное неинвариантное равновесие с участием высшего фосфида $L_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$ [35–38]. Температура эвтектической горизонтали определена равной 824 К. Длительный отжиг сплавов при температуре менее 673 К приводит к тому, что сплавы с содержанием фосфора 43 – 57 мол. % являются гетерофазной смесью фосфидов Sn_4P_3 и Sn_3P_4 , а более богатые фосфором образцы: Sn_3P_4 и SnP_3 . Напротив, если в образцах изначально фиксировалась фаза Sn_3P_4 , то высокотемпературный отжиг при температу-

ре 773 К приводил к разложению ее на соседние фазы – Sn_4P_3 и SnP_3 . В частности, полученный двухтемпературным синтезом образец Sn_3P_4 при такого рода термической обработке полностью разлагался. Таким образом, был сделан вывод о перитектоидном разложении фосфида Sn_3P_4 . Использование высокотемпературной *in situ* спектроскопии насыщенного пара фосфора над сплавами системы Sn – P позволило оценить концентрацию этого компонента в паре и рассчитать величину давления, была впервые построена *P-T-x* диаграмма, представленная на рис. 1 [39–41].

Фосфи́ды и арсени́ды германия и кремния использовались как твердофазные диффузаны при легировании элементарных полупроводников. Вследствие низкосимметричного строения эти соединения обладают анизотропными электрофизическими характеристиками, а их слои-

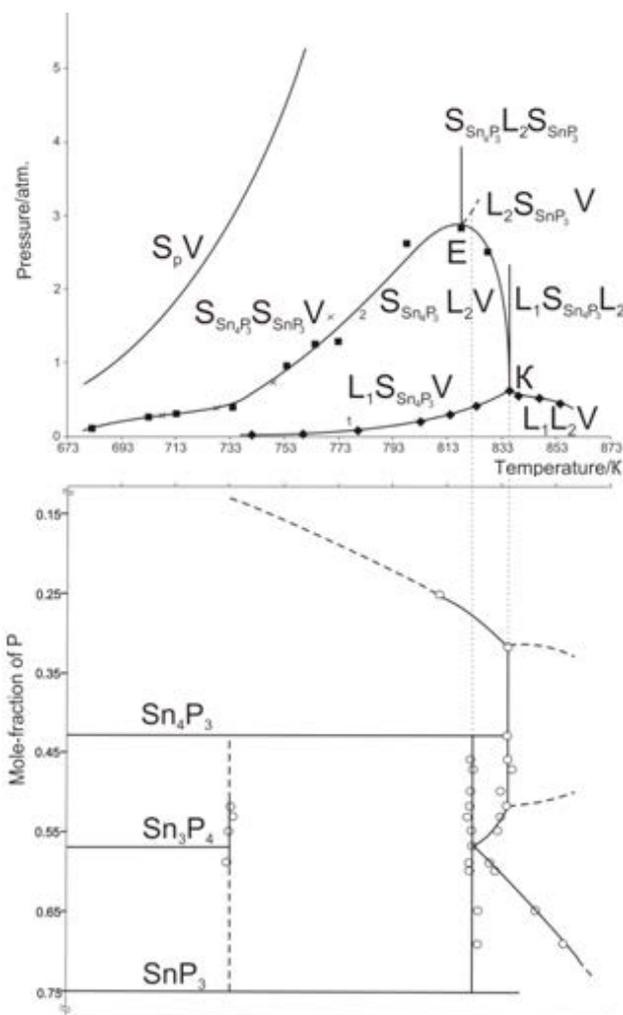


Рис. 1. *P-T-x* диаграмма системы Sn-P: а – *P-T*; б – *T-x* проекции

стая кристаллическая структура позволяет интеркалировать ионы и молекулы в межслоевое пространство, что определяет практический интерес к этим материалам. Тем не менее, несмотря на получение физико-химической информации о соединениях $A^{IV}B^V$, применение их в качестве полупроводниковых материалов широкого распространения не получило.

Открытие графена стимулировало значительный интерес к полупроводниковым 2D-материалам [42–46]. С этой точки зрения, использование соединений класса $A^{IV}B^V$, характеризующихся слоистой структурой со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями между слоями, является перспективным. Наличие летучих компонентов создает определенные трудности при синтезе этих соединений, поэтому в [42] предпринята попытка получения 2D-образцов фосфида германия в присутствии висмута или олова. В последнем случае формировались легированные оловом материалы, обладающие интересными полупроводниковыми свойствами. Развитие этого направления сдерживается практическим отсутствием сведений о фазовых равновесиях в тройных системах $A^{IV}-B^V-Bi$ и $A^{IV}-B^V-Sn$.

Были построены диаграммы состояний поли термических разрезов $Bi-GeAs_2$ и $Bi-GeAs$ системы $Ge-As-Bi$ [47]. Установлено наличие в тройной системе эвтектического $L \leftrightarrow GeAs + Bi + Ge$ и перитектического $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + Bi$ четырехфазных превращений, осуществляемых при температуре 542 и 548 К соответственно. Показано, что четырехфазные процессы в тройной системе осуществляются в области концентраций с большим содержанием висмута. Таким образом, висмут может быть использован в качестве индифферентного растворителя, однако из-за пологой формы поверхности ликвидуса для снижения температуры синтеза сплавов необходимы его большие добавки.

Более сложен характер фазовой диаграммы системы $Sn-As-Ge$ [48–52]. На рис. 2 представлена топологическая схема равновесий, которая иллюстрирует фазовые превращения и последовательные (при понижении температуры) процессы кристаллизации в системе $Sn-As-Ge$. Политермические сечения $SnAs-GeAs$ и $SnAs-GeAs_2$ могут осуществлять фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояний системы $Sn-As-Ge$, однако не являются квазибинарными. В системе существуют нонвариантные перитектические

равновесия $L + GeAs_2 \leftrightarrow GeAs + SnAs$ (838 К) и $L + As \leftrightarrow SnAs + GeAs_2$ (843 К). Сравнивая вид политермических сечений $Sn-GeAs$ [49] и $Bi-GeAs$ [47], можно сделать вывод, что уже небольшие добавки олова существенно смягчают условия получения арсенида германия, однако возможность появления побочной фазы Sn_4As_3 делает олово менее привлекательным растворителем по сравнению с висмутом, который практически во всем интервале концентраций проявляет себя как индифферентный растворитель.

Однотипный характер связи и близкое кристаллохимическое строение, благоприятный «размерный» фактор определяют возможность формирования непрерывного ряда твердых растворов между соединениями $A^{IV}B^V$. В работах [53, 54] было показано, что формирование твердых растворов по типу катионного замещения крайне затруднено. Образование твердых растворов между фосфидами и арсенидами кремния и германия, напротив, осуществляется достаточно легко [55, 56]. Особенностью направленного синтеза трехкомпонентных твердых растворов является необходимость управления составом одновременно по двум параметрам: изменяя молярность твердого раствора, можно варьировать такими свойствами, как ширина запрещенной зоны, параметр решетки и т. п., а отклонение от стехиометрии позволяет контролировать тип и концентрацию носителей. Поэтому необходимо комплексное исследование фазовых диаграмм тройных систем $A^{IV}-As-P$, включающее анализ процессов дефектообразования в трехкомпонентных твердых растворах. Это предполагает изучение характера взаимодействия элементов V группы между собой.

P-T-х диаграммы систем $Sb-As$ и $As-P$ были построены комбинацией дифференциально-термического анализа и статического манометрического метода [57–62]. Из-за очень высоких значений давления насыщенного пара в системе $As-P$ крайне сложно провести его прямое измерение вдоль линии трехфазного равновесия. В [60] эту проблему решили следующим образом. В систему был введен свинец, игравший роль индифферентного растворителя, что снижало температуры фазовых переходов. Измерение давления пара в точках ликвидуса для разрезов с разным содержанием свинца и дальнейшая экстраполяция этих значений к нулевому его содержанию для сплава с разным соотношением мышьяка и фосфора дало возможность установить координаты линии трехфазного рав-

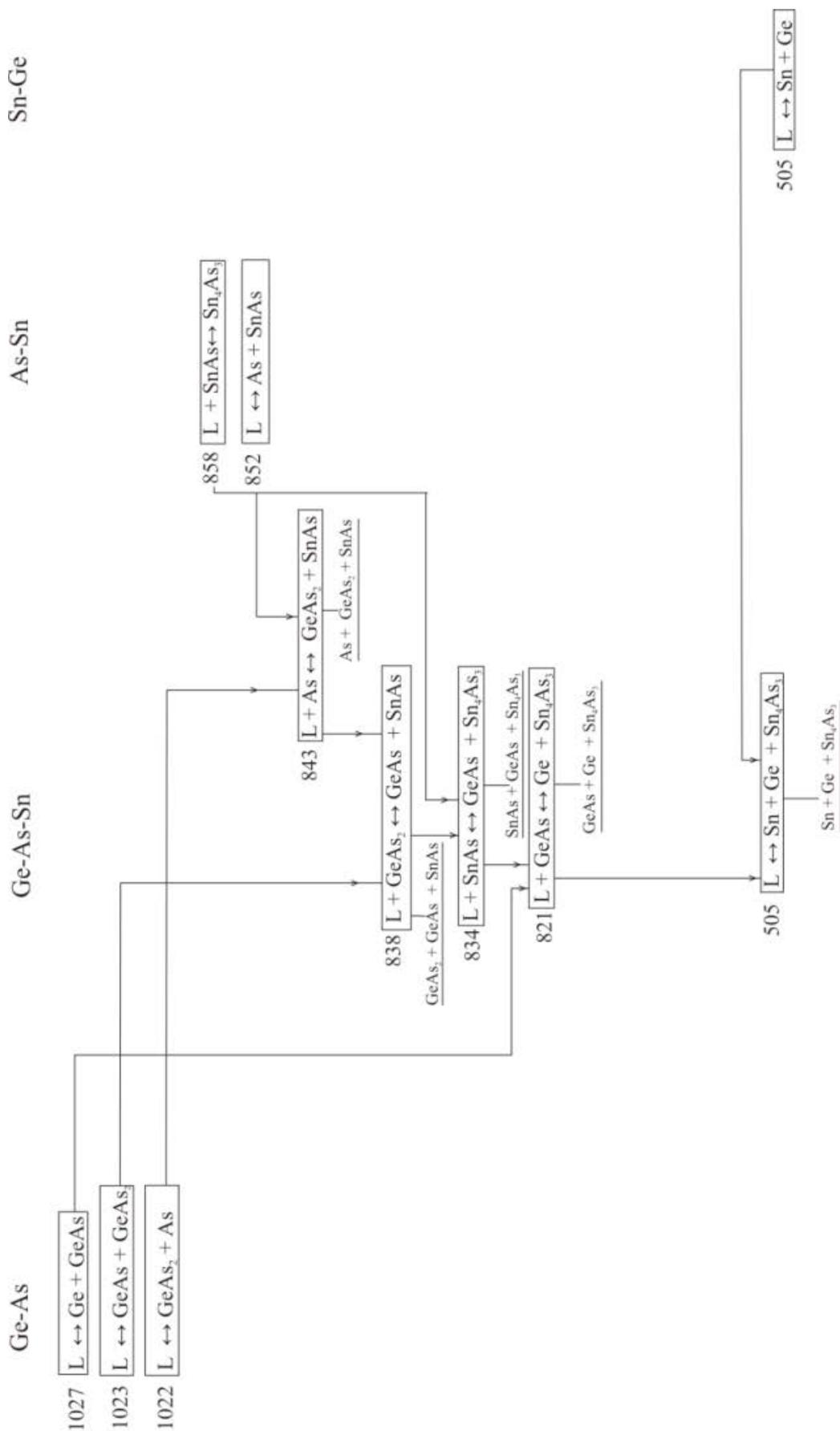


Рис. 2. Топологическая схема фазовых равновесий в системе Sn–As–Ge

новесия в системе P–As. Согласно этим данным, в системе имеется промежуточная бертоллидная фаза, плавящаяся по перитектической схеме, однако природа этой фазы не обсуждалась, а какие-либо данные о параметрах кристаллической решетки отсутствуют. В пользу этой версии авторы [60–62] приводят данные термографического исследования, согласно которому на T - x диаграмме присутствуют две горизонталы, отвечающие неинвариантным процессам образования γ -фазы из расплава и твердого раствора на основе мышьяка $L + \beta \leftrightarrow \gamma$ и α -твердых растворов на основе фосфора: $L + \gamma \leftrightarrow \alpha$. Об этом же свидетельствовали и результаты тензиметрических исследований, согласно которым можно выделить группы P - T -кривых, совпадающих в пределах погрешности эксперимента. Построенные изотермы P - x при 773, 823, 873 К подтвердили наличие двух гетерофазных областей в системе P – As.

Известна и другая версия характера фазовых равновесий, согласно которой в системе P – As существуют ограниченные твердые растворы на основе компонентов, однако особенность эксперимента состояла в том, что сплавы получали в присутствии металлической ртути [63, 64]. Это способствовало переходу фосфора в ромбическую модификацию (черный фосфор), и фактически речь шла о фазовых соотношениях совсем в других условиях.

В последнее время в связи с огромным интересом к слоистым структурам, в частности к ромбической модификации фосфора, появились новые результаты исследования как собственно пниктогенов, так и систем, образованных ими [65–68]. Так, в [69] при попытке получить ромбические модификации фосфора и мышьяка при условиях, близких к нормальным, было показано взаимное влияние мышьяка и фосфора на возможность формирования различных аллотропных форм. С одной стороны, мышьяк способствует кристаллизации аморфного красного фосфора, а с другой – формированию ромбической модификации даже при отсутствии катализаторов этого процесса (например, ртути или PbI_2). Образец состава $As_{0.7}P_{0.3}$ готовили нагреванием аморфного красного фосфора и серого (ромбоэдрического) мышьяка. При тензиметрических исследованиях показано, что при температуре 723 К фосфор кристаллизуется в фиолетовую модификацию (фосфор Гитторфа). Обе фазы являются метастабильными, так как их давления выше давления пара черного фосфора. При 773 К происходит падение давления и образуется ромбическая

модификация – твердый раствор мышьяка и фосфора. Нами на основании данных рентгенофазового анализа образцов системы P – As установлено, что в области концентраций 55 – 85 мол. % As существует гетерофазная смесь твердого раствора фосфора в α -As и фазы с ромбической кристаллической решеткой с параметрами $a = 3.48$, $b = 4.42$, $c = 10.81$ Å. Таким образом, фаза со структурой, идентичной структуре черного фосфора, в системе P – As формируется без добавления катализаторов или использования высокого давления. Характер фазовых отношений в системе P – As требует дальнейших исследований.

Анализ на основе экспериментального исследования ряда политермических сечений диаграмм состояний тройных систем Ge – As – P, Si – As – P [70–75] показал, что при анионном замещении твердые растворы формируются без заметных затруднений. В системе GeAs – GeP твердые растворы образуются во всем интервале концентраций, а в тройной системе Si – As – P реализуется перитектическая смесь твердых растворов на основе фосфида и арсенида кремния, а гетерофазная область простирается от 45 до 60 мол. % SiP при 1300 К. Для получения однородных по длине слитка кристаллов твердых растворов в системе Ge – As – P предложено использовать метод двухтемпературного синтеза с последующей направленной кристаллизацией расплава, причем в качестве источника летучих компонентов применять сплавы системы As – P. Использование сплавов, являющихся гетерофазной смесью промежуточной γ - $As_{1-x}P_x$ ($x = 0.3 \div 0.4$) и твердого раствора на основе фосфора или мышьяка, позволяет выращивать однородные кристаллы твердых растворов в условиях контролируемого давления пара двух летучих компонентов. Изменение температуры зоны источника дает возможность варьировать состав получаемых твердых растворов $GeAs_{1-x}P_x$ [70].

Проблема исследования фазовых равновесий в системе Sn – As – P заключается не только в трудности работы с летучими компонентами – фосфором и мышьяком, но и наличием большого количества промежуточных фаз. 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. В этом случае речь может идти о субсолидусном фазовом разграничении.

При исследовании системы Sn – As – P в области больших концентраций олова было установлено существование непрерывного ряда твердых растворов между арсенидом и фосфидом состава Sn_4B_3 (α -твердые растворы) [76].

Рентгенофазовый анализ сплавов, составы которых принадлежат политермическим сечениям $SnAs-Sn_{0.43}P_{0.57}$, $Sn_4As_3-Sn_{0.43}P_{0.57}$ и $SnAs-Sn_{0.5}P_{0.5}$, позволил установить, что помимо α -фазы в образцах присутствуют твердые растворы на основе моноарсенида олова и фосфида олова SnP_3 [77, 78]. О формировании твердых растворов на основе моноарсенида олова (β -твердые растворы) свидетельствует смещение характерных линий спектра SnAs в сторону больших углов, причем с ростом молярной доли фосфора смещение увеличивается. Напротив, для сплавов изученных политермических разрезов с содержанием фосфора более 70 мол. % для рефлексов SnP_3 наблюдается закономерное увеличение межплоскостных расстояний, что говорит о замещении атомов фосфора на атомы мышьяка, у которых радиус больше. Происходит формирование твердых растворов на основе фосфида олова SnP_3 (γ -твердые растворы) [79].

При исследовании политермического сечения SnAs– SnP_3 тройной системы Sn–As–P методом рентгенофазового анализа установлено, что область твердофазной растворимости на осно-

ве моноарсенида олова простирается вплоть до 30 мол. % SnP_3 [80]. 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 SnP_3 и промежуточной фазы $As_{0.6-0.7}P_{0.4-0.3}$. Установлено, что в области фазовой диаграммы Sn – As – P с содержанием олова менее 50 мол. % помимо четырехфазного равновесия $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ (818 К) при температуре 824 К реализуется неинвариантное равновесие перитектического типа с участием твердых растворов на основе моноарсенида олова, фосфида олова SnP_3 и промежуточной δ -фазы $As_{1-x}P_x$: $L + \delta \leftrightarrow \beta + \gamma$ (рис. 3).

Хотелось бы обратить внимание на тот факт, что никакое глубокое понимание процессов, происходящих в многокомпонентных системах невозможно без развития методов построения фазовых диаграмм и определения областей существования конденсированных фаз. Как наиболее прямые и корректные для решения таких задач выделяют *тензиметрические* (и, в частности, *манометрические*) методы, в которых исследуют зависимости давления от температуры или состава равновесных с паром конденсированных фаз.

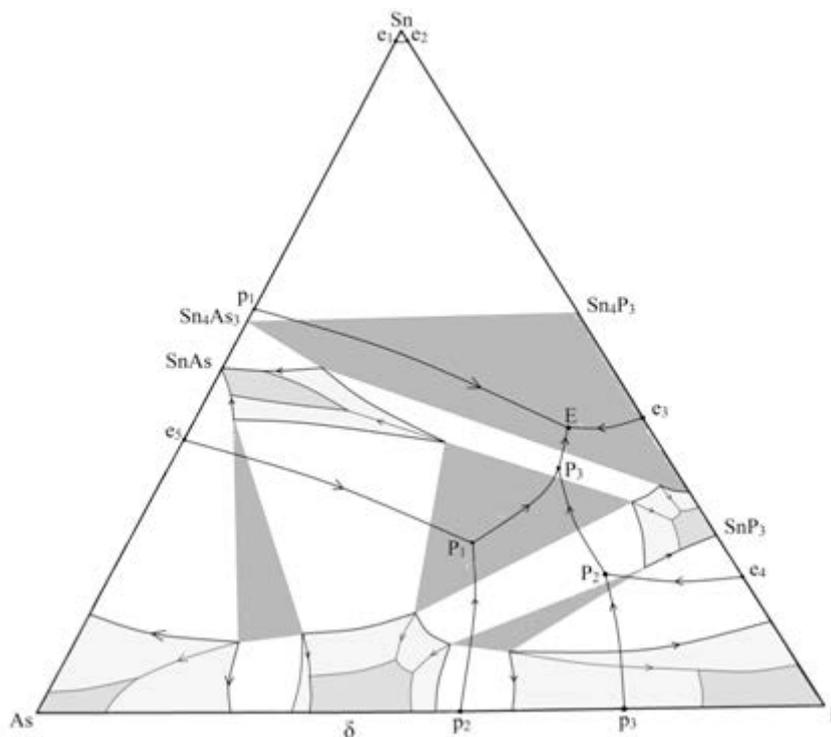


Рис. 3. Схема фазовых равновесий в системе Sn–As–P

Отметим, что P - T - x диаграммы бинарных систем Ge – As, Si – As, Ge – P и Si – As, а также тернарных систем $A^{IV} - B^V - C^V$ определялись как раз при помощи манометрической *тензиметрии*, а именно, при использовании кварцевых нуль-манометров с плоской мембраной [6–18]. Эти исследования значительно облегчались абсолютно инконгруэнтным характером испарения (сублимации) арсенидов и фосфидов германия и кремния, при котором в паровую фазу переходят только фосфор или мышьяк – преимущественно, в виде четырехатомных молекул. Однозначный состав пара позволял надежно и просто определять состав равновесного конденсированного вещества при известных величинах температуры (T), давления (P), объема реакционной камеры (V) и исходных количествах компонентов, взятых для приготовления образца фосфида или арсенида кремния или германия ($n^\circ A^{IV}$), ($n^\circ B^V$).

Результаты тензиметрических экспериментов позволили не только определить набор промежуточных фаз в системах $A^{IV} - B^V$, но и установить необычный ход изменения областей гомогенности диарсенидов германия и кремния с температурой [18]. Эту особенность авторы [18] связали с автоинтеркалированием $SiAs_2$ и $GeAs_2$ мышьяком при температурах предплавления. При переходе к тернарным системам $A^{IV} - B^V - C^V$ возможность расчета состава пара и твердых фаз сохранялась, несмотря на усложнение состава пара по причине образования в паре смешанных молекул типа $P_x As_{4-x}$.

Следующим этапом работ должна была стать проверка выявленных для арсенидов и фосфидов кремния и германия особенностей на соединениях $A^{III}B^{VI}$ монохалькогенидах индия и галлия. Эти соединения являются изоэлектронными фазам $A^{IV}B^V$, близки им по структуре и характеру химических связей. Также как и для соединений $A^{IV}B^V$, для $A^{III}B^{VI}$ наблюдается лавинообразный рост интереса к их практическому применению. В основном этот интерес напрямую связан с графитоподобной квази-2D-структурой монохалькогенидов индия и галлия [81–84]. Не меньший прикладной интерес вызывают и сесквихалькогениды (типа Ga_2S_3) – структуры с огромной концентрацией стехиометрических вакансий в катионной подрешетке (до 1/3 от числа узлов) [85]. Однако фазовые диаграммы систем $A^{III} - B^{VI}$ требуют уточнения. Изучение этих систем осложняют низкие величины давления паров над халькогенидами индия и галлия, а также сложный состав пара, что делает невозмож-

ным использование классических манометрических методик.

По этой причине для систем с неподходящими (обычно – очень малыми для эксперимента) величинами давления паров был разработан метод вспомогательного компонента (ВК). Заметим сразу, что возможности применения этого метода достаточно широки и не ограничиваются соединениями $A^{III}B^{VI}$, для которых он был изначально разработан.

3. Новый метод исследования фазовых диаграмм и фазовых равновесий: метод вспомогательного компонента

Суть метода состоит в том, чтобы обойти равновесие (1) между компонентом X , находящимся в составе конденсированной фазы $X_n Y_m$, и паром этого же компонента



и создать пригодное для исследования равновесие со вспомогательным, дополнительно вводимым в систему компонентом. Например,



где Z – вспомогательный компонент, а из веществ Z и XZ_q хотя бы одно должно быть летучим и образовывать пар. В уравнениях (1), (2) и далее символ «''» будет соответствовать компоненту, находящемуся в конденсированном состоянии, а символ «'» – в состоянии пара.

Принципы описанного подхода использовались и ранее. В литературе имеется некоторое количество работ, в которых ряд оксидных или сульфидных систем исследовались при помощи водорода или углерода ($X = O$ или S , $Z = H_2$ или $C^{<графит>}$), летучие формы $XZ_q - H_2O$, H_2S или CS_2). Однако систематических исследований в этом направлении не было; возможности метода ВК также изучены далеко не достаточно.

В первую очередь проанализируем различные возможности метода вспомогательного компонента. Результаты этого анализа могут быть использованы при выборе оптимальной стратегии решения задач исследования и направленного синтеза новых неорганических материалов с заранее заданным составом, а следовательно, и свойствами.

3.1. Роль пара вспомогательного компонента (ВК) в задачах по исследованию фазовых диаграмм. Величина $K_p^\#$ и ее информативность. Индикаторная функция ВК

В нашем анализе ограничимся ситуацией, когда вспомогательный компонент находится

только в паре, а конденсированные фазы принадлежат бинарной системе. Очевидно, что при введении вещества Z в контакт с конденсированной фазой $X_n Y_m$ компонентность системы возрастет на единицу. Однако в приближении полной нерастворимости компонента Z в исследуемых конденсированных фазах, может быть выделена подсистема, содержащая только исследуемые фазы с исходной компонентностью. По отношению к этой подсистеме вся оставшаяся часть, содержащая вспомогательный компонент, будет играть роль внешнего тела. Последнее, помимо прочих свойств, является индикатором состояния изучаемых фаз. В частности, индикаторная паровая фаза позволяет “считывать” с конденсированных фаз информацию о химических потенциалах входящих в их состав компонентов. Например, при исследовании неорганических малолетучих сульфидов при помощи водорода реализуется равновесие



для которого из необходимого условия равновесия

$$\mu_S'' + \mu_{H_2}' - \mu_{H_2S}' = 0, \quad (4)$$

получаем

$$\mu_S'' = RT \ln K_p^\# + F, \quad (5)$$

где в (4) и (5) μ_S'' – химический потенциал связанной в сульфиде серы, μ_{H_2}' и μ_{H_2S}' – химические потенциалы водорода и сероводорода в паре, $K_p^\#$ – величина, часто называемая константой гетерогенного равновесия, а зависящий только от температуры член F представляет собой разность стандартных химических потенциалов молекулярных форм газа:

$$F = \mu_{H_2S}^{\circ'} - \mu_{H_2}^{\circ'}. \quad (7)$$

Величина $K_p^\#$ связывает парциальные давления газов как

$$K_p^\# = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}}, \quad (6)$$

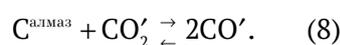
По причине того, что $K_p^\#$ – согласно (5) – зависит и от температуры, и от состава, и – слабо – от давления, ее правильнее было бы называть псевдоконстантой гетерогенного равновесия; ниже будет показано, что $K_p^\#$ является удобной экспериментальной величиной. Уравнение (5) справедливо и для более общего случая (2) – разумеется, с заменой соответствующих компонентов в этом выражении.

3.2. Возможность получения и исследования таких состояний конденсированных фаз, в которых эти фазы не могут сосуществовать с собственным паром. Сжимающая функция ВК

Важно отметить, что в отличие от равновесия «конденсированная фаза – собственный насыщенный пар», равновесия с участием вспомогательного компонента будут передавать такие состояния конденсированных фаз, в которых эти фазы не сосуществуют с собственным паром.

Под собственным паром будем понимать таковой, который реализуется в гетерогенных равновесиях без участия вспомогательного компонента.

Например, углерод, помещенный в закрытую и изначально эвакуированную систему со свободным объемом, даст равновесие «графит – пар углерода» (понятно, что последняя фаза при температурах меньше 2000 °С будет предельно разреженной). Однако в таком равновесии в качестве конденсированной фазы никогда не может выступать алмаз, поскольку на фазовой диаграмме однокомпонентной системы алмаз ни при каких температурах не сосуществует с паром в докритической области. Вместе с тем, газ, состоящий из оксидов углерода, уже вполне может сосуществовать с алмазом в равновесии при достаточно высоких давлениях



В этом случае существенной становится роль пара со вспомогательным компонентом не только как индикаторной фазы, но и сжимающей среды.

Для подобного рода задач, насколько известно авторам этой работы, метод вспомогательного компонента пока не использовался. Следует также отметить, что почти все инструментальные способы исследования твердых тел напрямую (классические тензиметрические методы) или косвенно (электрофизические методы) связаны с исследованиями фаз в области их сосуществования с собственным паром. Напротив, для изучения твердых тел в тех областях, где сосуществование с насыщенным паром невозможно, существует лишь очень ограниченный круг методов. Большинство из них, к тому же, являются не слишком точными (например, метод термо-ЭДС). Таким образом, рассматриваемый здесь подход может быть полезен, например, в химии твердого тела или материаловедении высоких давлений.

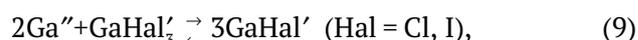
Если зависимость химического потенциала конденсированной фазы от давления явля-

ется существенной, то корректное построение T - x -сечений, включающих подробное описание областей гомогенности, становится возможным только в случае использования метода вспомогательного компонента. Это утверждение относится даже к таким случаям, когда фаза допускает возможность прямых тензиметрических измерений. Востребованность подобных исследований окажется очевидной, если будет необходимо, например, сравнить протяженность области гомогенности какой-либо фазы при очень различающихся давлениях (например, 1 и 10000 атм).

3.3. Построение фазовых диаграмм бинарных систем с использованием ВК. Извлечение термодинамической информации. «Усилительная» функция ВК

Другая сфера применения вспомогательного компонента идеологически противоположна только что рассмотренному подходу и базируется на положении о том, что химические потенциалы компонентов конденсированных фаз обычно мало чувствительны к давлению, если изменения последнего не превышают сотен или тысяч атмосфер. Тогда состояние равновесной с

паром вспомогательного компонента конденсированной фазы можно принять таким же, как и в равновесии с собственным насыщенным паром. Применяя изложенное к уравнению (5), можно предвидеть, что температурная зависимость величины $K_p^\#$ для различных составов конденсированных фаз должна быть очень близка классической p - T -диаграмме. Так, в работах [86, 87] приводятся результаты выполненного нами нуль-манометрического исследования фазовой диаграммы системы Ga – S и Ga – Se при помощи равновесия



$$K_p^\# = \frac{p_{\text{GaHal}}^3}{p_{\text{GaHal}_3}}$$

На рис. 4 на температурной зависимости величины $K_p^\#$ (равновесия $\text{Ga}_{(\text{liq})} - \text{V}$, $\text{GaSe} - L_{\text{Ga}} - \text{V}$, $\text{GaSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{V}$) четко видны линии, аналогичные линиям моновариантного равновесия для p - T -диаграмм. Как и предполагалось, положение этих линий не зависит от валового состава сплава системы GaSe, от массы этого образца и от общего давления P ($P \approx p_{\text{GaI}} + p_{\text{GaI}_3}$; пар, нена-

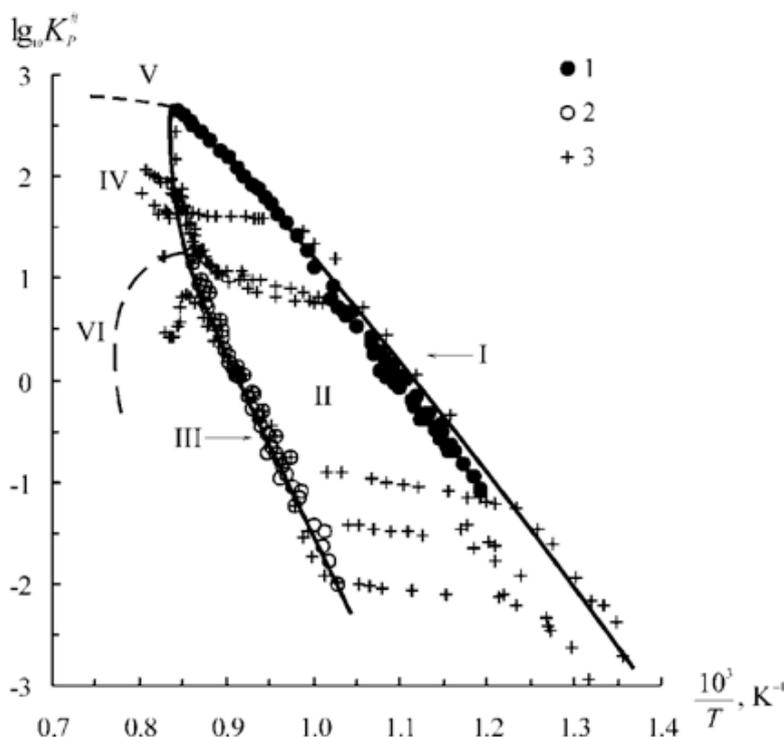


Рис. 4. Температурная зависимость величины $K_p^\#$ для гетерогенных равновесий различного характера. I – линия равновесия: $\text{Ga}_{(l)} - \text{GaSe}_{(s)} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$; II – область равновесия $\text{GaSe}_{(s)} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$; III линия равновесия $\text{GaSe}_{(s)} - \text{Ga}_2\text{Se}_{3(s)} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$; IV, V, VI – схематическое изображение областей: IV – $\text{GaSe}_{(s)} - L_{\text{на основе GaSe}} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$; V – $L_{\text{на основе Ga}} - L_{\text{на основе GaSe}} - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$; VI – $\text{Ga}_2\text{Se}_{3(s)} - L - \text{V}_{\text{GaI} + \text{GaI}_3}$; 1 – 7 – экспериментальные кривые в области равновесия II

сыщенный относительно йодидов галлия, диапазон давлений – от 0.1 до 0.7 МПа). В [86, 87] также было показано, что область гомогенности фазы GaSe резко расширяется и смещается в сторону селена в узком интервале температур (от ~0.2 мол. % при 1100 К до 0.8 мол. % при 1180 К) и имеет ретроградный солидус со стороны селена.

Поскольку химический потенциал компонента конденсированной фазы связан с (псевдо) константой гетерогенного равновесия $K_p^\#$, анализ последней величины как функции от термодинамических переменных дает обширную информацию не только о границах, но и поведении фазы внутри ее области гомогенности. Так, в [88–90] описаны результаты исследования системы In – S при помощи водорода. Зависимость поведения величины $K_p^\#$ (см. равновесие 3) от концентрации серы для фазы $In_{3-x}S_4$ при $T = \text{const}$ (рис. 5) показывает, что область гомогенности $In_{3-x}S_4$ имеет тенденцию к распаду на отдельные фазы с близкой стехиометрией.

3.4. Расчет парциальных давлений и p - T -диаграмма

Подход, связанный с приближением о пренебрежимо малом влиянии давления на величину химического потенциала компонентов конденсированной фазы, может быть применен и для расчета p - T -диаграммы исходной исследуемой системы. Следствием этого приближения является то, что введение ВК не смещает гетерогенные равновесия, связанные с собственной сублимацией компонентов исследуемой фазы. Иначе говоря, парциальные давления собственных паров в системах с ВК и без этого компонента не должны различаться, если обе системы находятся в одинаковых условиях. Более того, величины парциальных давлений могут быть рассчитаны при известных значениях (псевдо)константой гетерогенного равновесия $K_p^\#$. Детали такого расчета подробно описаны в [87, 88].

Заметим, что определение величин парциального давления позволяет сравнивать данные, полученные при использовании различных вспомогательных компонентов или сопоставлять данные экспериментов с ВК с результатами прямых исследований (например, масс-спектрометрических). Так, в уже упоминавшейся работе [87] практически идентичные результаты по давлению паров галлия над селенидами галлия были получены при использовании в каче-

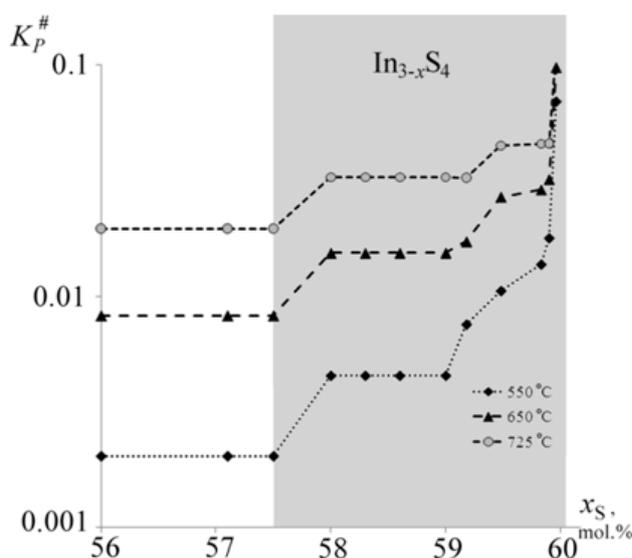


Рис. 5. Изотермы зависимостей величины $K_p^\#$ от содержания серы в фазе $In_{3-x}S_4$. Величина $K_p^\#$ относится к равновесию $S'' + H_2' = H_2S'$, где S'' относится к сере, химически связанной в конденсированных фазах системы In – S

стве вспомогательных компонентов йода и хлора (в формах GaI_3 и $GaCl_3$). Следует также отметить, что рассчитываемые давления могут быть настолько малыми, что не могут определяться даже масс-спектрометрическим методом. Например, для равновесия $GaSe - Ga_2Se_3 - V$ рассчитанное парциальное давление паров галлия при температуре 700 К составляет $1.7 \cdot 10^{10}$ Па [87]. В таких случаях можно говорить о роли вспомогательного компонента как усилителя сигнала, сообщаемого внешнему прибору очень малой величиной парциального давления малолетучего компонента.

3.5. Возможность вычисления термодинамических величин

В случае независимого экспериментального определения – с точностью до некоторой постоянной – химического потенциала второго компонента (μ_γ) фазы $X_m Y_n$, величина $K_p^\#$ позволяет находить молярную энергию Гиббса образования этой фазы ($\Delta_f G$). Если же экспериментальное определение потенциала второго компонента оказывается невозможным, величина энергии Гиббса может быть определена при помощи уравнения Гиббса–Дюгема. Далее данные по $\Delta_f G$ позволят произвести вычисления других молярных свойств – энтропии, энтальпии, объема, теплоемкости и др.

3.6. Использование вспомогательного компонента для тонкого регулирования состава (нестехиометрии) твердых неорганических тел переменного состава

Метод ВК может использоваться не только в исследовательских целях, но в задачах по регулированию состава (нестехиометрии) неорганических соединений. Для таких рассматриваемый метод оказывается близким классическим химическим (газо)транспортным реакциям (ХТР). Отличие от традиционных ХТР заключается в том, что в данном случае исходный образец не подвергается пересублимации: за счет строгой селективности реакции типа (2) в этом образце происходит лишь изменение соотношения компонентов.

Главная идея метода состоит в том, что селективная химическая газотранспортная реакция – в зависимости от условий – может проходить в прямом направлении (извлечение компонента из образца), или же в обратном (насыщение образца транспортируемым компонентом) [91–95]. Регулирование состава осуществляется в закрытой системе (ампуле), в которую помещаются образец и шихта. Последняя служит источником или геттером транспортируемого компонента. Пар в ампуле состоит из паров различных форм транспортного компонента, которые обеспечивают селективный перенос. Согласно выводам [91, 94, 95], направление селективного химического газового транспорта (СХТР) должно регулироваться только температурами образца (T_2) и шихты (T_1), а также составом этой шихты (x_1). Эволюция составов образца и шихты заканчивается при достижении системой стационарного состояния, в котором массоперенос отсутствует. Можно сказать, что состав образца “подстраивается” под переменные: T_2 , T_1 и x_1 . Эмпирическим критерием достижения стационарного состояния может быть условие

$$K_p^\#(1) = K_p^\#(2), \quad (10)$$

где

$$K_p^\#(1) = f(T_1, x_1); K_p^\#(2) = f(T_2, x_2) \quad ([91, 94]). \quad (11)$$

Как и для задач исследования фазовых диаграмм и равновесий, так и для практического регулирования состава, правильный выбор вспомогательного компонента возможен только при соответствии его ряду требований [86, 87, 91, 94, 95]:

1. Соизмеримости количеств молекулярных форм Z и XZ_q в паре в равновесии (2).

2. Отсутствия в условиях эксперимента бинарных или тройных соединений между транс-

портным компонентом Z и вторым (нетранспортируемым) компонентом Y образца и шихты (условие индифферентности третьего компонента по отношению ко второму);

3. Практически полной нерастворимости компонента Z в исследуемой или регулируемой фазе $X_m Y_n$;

4. Сохранения нелетучести конденсированного образца $X_m Y_n$ в условиях эксперимента.

Метод СХТР может быть особенно полезным в случаях, когда материал с требуемой структурой синтезируется сравнительно легко, но прецизионное регулирование его состава затруднено (например, из-за низкой летучести). Так, в [91–98] нами была показана возможность тонкого регулирования нестехиометрического состава и свойств селенидов и сульфидов галлия, индия и меди.

Отметим здесь, что разделение возможностей метода вспомогательного компонента на «прикладную» и «исследовательскую» составляющие может быть произведено далеко не всегда. Так, в [93, 95] показано, что в обогащенной селеном части области гомогенности моноселенида галлия (GaSe) существуют две фазы: при высоких температурах (> 1000 K) реализуется γ -модификация GaSe, при низких – ϵ -GaSe. При этом состав фазы в пределах области гомогенности задавали именно при помощи метода СХТР. По-видимому, затрудненная кинетика и сложности регулирования состава GaSe традиционными методами не позволяли обнаружить энантиотропный переход ϵ GaSe \leftrightarrow γ GaSe ранее. Таким образом, на T - x -диаграмме системы Ga – Se должны присутствовать две близкорасположенные по составу фазы, разделенные узкой гетерогенной областью (что подтверждается независимыми данными термического анализа [99]).

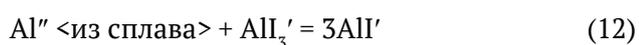
Проводимое для задач исследования фазовой диаграммы регулирование состава промежуточных фаз, осуществлялось и в системе In – S. Это регулирование проводилось при помощи измененной – с учетом специфики равновесий в системе In – Cl – методики СХТР [96]. В результате, в [88, 90, 96] удалось показать, что кубическая фаза $In_{3-x}S_4$ (со структурным типом дефектной обращенной шпинели) имеет мало меняющуюся с температурой широкую область гомогенности (от ~58.0 до ~59.9 мол. % S). Как уже отмечалось выше, поведение химического потенциала индия на этой области гомогенности указывает на тенденцию к распаду этой области гомогенности на отдельные фазы. Попытки получить бо-

лее богатые серой составы этой фазы при температурах, меньших 415 °С приводят к фазовому превращению с понижением симметрии до тетрагональной и образованию независимой фазы α - In_2S_3 , практически точно отвечающей указанной стехиометрии. Данные по фазовым равновесиям в системе $\text{In} - \text{S}$ были проверены независимыми методами без использования ВК [100].

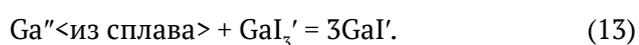
В недавних работах [101, 102] удалось развить метод химических транспортных реакций для регулирования состава бинарных фаз и применить его для получения монокристаллов сульфидов железа с управляемым фазовым и нестехиометрическим составом. Новизна созданной и примененной методики заключалась в том, что в качестве среды-переносчика транспортируемого компонента (железа) использовалась жидкая фаза на основе расплавов дигалогенидов железа. Помимо природы транспортного агента (расплава) и температуры, состав сульфидов железа регулировался величиной давления паров серы. Отметим, что перенос вещества через жидкую фазу в реакциях, аналогичных по химизму газотранспортным, очень редко встречается в экспериментальной химии.

Перспективно, на наш взгляд, также использование вспомогательного компонента для создания каталитических материалов. Известно, что сильно неупорядоченные металлы, обладающие высокой химической и каталитической активностью, часто называют скелетными (Ni , Cu , Ag и др.). Для их получения обычно вначале синтезируют металл, образованный *d*-металлом, остающимся впоследствии в «скелете» и вторым химически активным компонентом (Al , Si и др.). Последний затем удаляют при выщелачивании. Однако этот метод в ряде случаев оказывается непригодным, – в первую очередь, для реакций, которые должны протекать в безводных условиях.

В [103, 104] рассматривается «сухой» способ создания активированных металлов, основанный на методе СХТР. Суть способа заключается в удалении активного компонента из металл-ида в газовую фазу. Например:

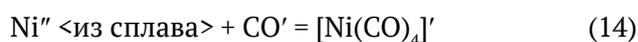


или



На примерах металл-идов систем $\text{Cu}-\text{Ge}$, $\text{Ni}-\text{Ga}$, $\text{Cu}-\text{Ga}$ показана селективность удаления активного компонента. Галлий или германий уда-

ляли из сплавов при помощи транспортных реакций с участием иодидов и хлоридов германия и галлия. Для создания катализатора удаление активного компонента проводили в заведомо неравновесных условиях: в потоке пара транспортного агента. Далее в [104] проведено сравнение каталитической активности для никелевых материалов, получаемых традиционным путем (выщелачивание Al из фазы NiGa_4 раствором KOH) и веществ, образующихся при использовании СХТР. В качестве тестовых были выбраны реакции восстановления нитробензола в анилин посредством гидразина и конверсия паров бензилового спирта в толуол (бензол) и бензальдегид. Для последнего превращения проведено исследование содержания продуктов разложения в зависимости от режимов процесса (температура, скорость потока паров) и условий получения катализатора. В [104] также показана возможность увеличения каталитической активности никеля путем введения транспортного агента непосредственно в реакционную смесь, пропускаемую через металл-ид. В качестве таких агентов-активаторов использованы NH_4Cl и $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. В [105] показана возможность активации поверхности никель-содержащего материала, наоборот, при частичном удалении атомов никеля из приповерхностной области за счет селективной реакции с образованием карбонила никеля:



В самое последнее время метод вспомогательного компонента развивается на основе спектrophотометрической экспериментальной базы. Сканирование спектров поглощения пара с участием ВК позволяет независимо определять концентрации (и парциальные давления) различных форм ВК в паре (например, GaI и GaI_3) вместо общего давления пара в классической манометрической методике. Для расчета же ключевой в измерениях величины $K_p^\#$ необходимы как раз данные по парциальным давлениям. Важной особенностью развиваемой новой экспериментальной базы является исследование спектров *in situ*, т.е., для пара, находящегося в контакте с конденсированной фазой непосредственно в условиях эксперимента – при высоких температурах (до 900 °С) и давлениях, отличных от атмосферного (до $3 \cdot 10^5$ Па). Рассматриваемая спектrophотометрическая методика с использованием ВК применялась для верификации гомогенных и гетерогенных равновесий в системах $\text{Ga} - \text{I}$ [106], $\text{In} - \text{Cl}$ [107], а также – для уточне-

ния фазовой диаграммы системы Ga – S в высокотемпературной области (> 800 °C) [108–110].

4. Заключение

Следует заметить, что настоящий обзор не преследует целей охватить все направления, по которым велись исследования и достигались результаты в той части научной школы Я. А. Угая, которая работала над развитием методов и исследования и синтеза полупроводниковых веществ с выраженными объемными свойствами. За рамками этой статьи остались результаты исследования бинарных и тернарных алмазоподобных фаз $A^{III}B^V$, рассмотрение новых методов термического анализа (хроматотермический анализ) и методик манометрического метода (лазерная нуль-манометрия) и ряд других достижений. Основной фокус настоящей статьи, как можно видеть из предыдущего текста, сконцентрирован на:

- исследованиях P - T - x -диаграмм систем $A^{IV} - B^V$, $A^{IV} - B^V - C^V$ и $A^{III} - B^{VI}$ с акцентом на исследование взаимосвязи давления (P) с другими термодинамическими переменными (T , x);
- развитии методов исследования и синтеза промежуточных фаз с варьируемым составом (свойствами) в этих системах.

Подведем краткий итог достижений в указанной области.

1. При использовании комплекса дополняющих друг друга методов (нуль-манометрический с двухсторонним вакуумированием мембранной камеры, дифференциальный термический с контролируемым давлением пара, экстраполяционный с введением индифферентного растворителя, стандартных методов физико-химического анализа) построены P - T - x диаграммы систем $A^{IV} - B^V$; на этих диаграммах определено положение областей существования промежуточных фаз, выявлены их типы плавления и соответствующие координаты (P , T , x). В частности, при помощи этих методов, а также структурных исследований удалось показать, что в системе Ge – As моноарсенид (GeAs) и диарсенид (GeAs₂) представляют собой независимые промежуточные фазы с близкими, но различными структурами.

Для полупроводниковых фосфидов и арсенидов кремния и германия характерно наличие явно выраженной слоистой структуры, атомы внутри слоев связаны прочными ковалентными связями, а между слоями действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы. Благоприятный размерный

фактор сказывается на легкости антиструктурного разупорядочения в этих фазах, что оказывает определяющее влияние на механизм дефектообразования. Так, доминирующими дефектами являются ионизованные антиструктурные дефекты типа A'_B и B^*_A . Изучение микро- P - T - x диаграмм соответствующих систем послужило основой для разработки режимов получения кристаллов с воспроизводимыми свойствами.

В системах с участием олова ($Sn - B^V$) устойчивы фазы со стехиометрией, близкой к Sn_4B_3 . Кроме того, в системе олово – фосфор существуют еще две стабильные фазы Sn_3P_4 и SnP_3 . Для всех бинарных соединений обнаружена близкая кристаллическая структура с пространственной группой $R\bar{3}m$, напоминающая структуру элементов подгруппы мышьяка. При этом характерной особенностью структуры также является неравноценность связей. Такая слоистая кристаллическая структура позволяет интеркалировать ионы и молекулы в межслоевое пространство, что определяет практический интерес к этим соединениям.

Изучение температурной зависимости давления насыщенного пара оптико-тензиметрическим методом в комбинации с результатами дифференциального термического анализа позволило построить P - T - x диаграмму системы Sn – P. Установлены координаты точек четырехфазных равновесий: синтетического ($Sn_4P_3 + V + L_1 + L_2$) и эвтектического ($L + V + Sn_4P_3 + SnP_3$) типа. Показано, что промежуточная фаза Sn_3P_4 образуется только при длительном отжиге образцов при температуре менее 673 К. Отжиг при температуре 753–773 К образца Sn_3P_4 , полученного двухтемпературным методом, приводит к полному разложению его на соседние фазы – Sn_4P_3 и SnP_3 . Обнаружение в бинарной системе Sn – P эвтектического равновесия $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$ ($T \approx 824$ К) позволяет говорить о существенном отличии полученной нами T - x диаграммы от данных, имеющих в литературе.

2. Для соединений класса $A^{IV}B^V$ характерна аналогия между ближайшей координацией атомов в соединениях и их координацией в простых веществах. Таким образом, структурный мотив анионообразователя накладывает большой отпечаток на кристаллохимическое строение фаз. Следствием этого является тот факт, что в тройных системах на основе соединений $A^{IV}B^V$ с анионным замещением достаточно легко образуются твердые растворы, в то время как при ка-

тионном замещении даже длительный гомогенизирующий отжиг не приводит к появлению заметных областей твердофазной растворимости. В системах Ge – As – P и Si – As – P твердые растворы образуются достаточно легко, хотя из-за различного кристаллохимического строения фосфида и арсенида кремния в последней системе существует гетерофазная область, отвечающая совместному присутствию твердых растворов на основе компонентов.

В тройной системе Sn–As–P существует непрерывный ряд твердых растворов между фосфидом и арсенидом олова состава Sn_4B_5 (α -твердый раствор). Построена T-x диаграмма политеермического сечения Sn_4P_3 – Sn_4As_5 . Перитектический характер плавления арсенида олова и разложение Sn_4P_3 по синтетической схеме приводят к появлению на диаграмме трехфазных областей ($\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnAs} + \text{L}$) и ($\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{L}_1 + \text{L}_2$). Исследование ряда политеермических сечений системы Sn–As–P показало существование широких областей твердофазной растворимости на основе моноарсенида олова (β -твердые растворы) и фазы SnP_3 (γ -твердые растворы).

Имея в распоряжении данные о фазовых диаграммах нетрудно наметить пути выращивания монокристаллов промежуточных фаз твердых растворов с заданным составом и, следовательно, с заданными свойствами в системах $\text{A}^{\text{IV}} - \text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{IV}} - \text{B}^{\text{V}} - \text{C}^{\text{V}}$.

3. Созданы физико-химические основы нового манометрического метода определения P-T-x диаграмм бинарных систем с использованием вспомогательного компонента (ВК). Сформулированы требования к ВК и гетерофазным равновесиям. На основании термодинамического анализа ряда систем установлено, что в ходе тензиметрических исследований равновесий с участием ВК возможно: а) – построение фазовых диаграмм бинарных систем; б) – сканирование областей гомогенности; в) – расчет химических потенциалов компонентов; г) определение интегральных термодинамических свойств. Корректность этих заключений подтверждена экспериментальным манометрическим исследованием и построением фазовых диаграмм бинарных систем Ga – Se, Ga – S, In – S. Определены T-x и p_i -T $\mu_{\text{Ga}} - T$ - диаграммы этих систем. Рассчитаны интегральные термодинамические характеристики монохалькогенидов галлия – GaS и GaSe.

4. Предложен и для систем Ga-Se-I и Ga-S-I определен новый тип диаграмм ($K_p^\# - T$, $K_p^\# - T - x$), которые являются основой для опре-

деления условий регулирования нестехиометрии с помощью селективных ХТР, а также используются в уточнении границ областей гомогенности бинарных фаз. Определены области гомогенности моноселенида и моносulfида галлия. Выявлено соответствие данных, получаемых при использовании в роли ВК различных компонентов (Cl, I) и при различных фазовых соотношениях в системах (методы «ВК только в паре» и «метод растворимости газов»).

5. В тензиметрических экспериментах без участия ВК исследованы фазовые диаграммы и области гомогенности промежуточных фаз в системах Si As и Ge As. Проведено сравнение фазовых диаграмм арсенидов германия и кремния с полученными ранее диаграммами монохалькогенидов галлия и индия, основанное на близости структур и характера химических связей в этих группах соединений. Выявлено, что области гомогенности этих соединений объединяет следующая важная особенность: узкие во всем температурном интервале области гомогенности этих соединений имеют резкие (до нескольких процентов) расширения в областях, близких к максимальным температурам плавления фаз. Такое расширение для GaSe приводит к появлению ретроградного солидуса в узком температурном интервале (~ 60 К). Для диарсенида германия такое расширение области гомогенности (до 1.8 мол. % As) происходит в еще меньшем диапазоне температур. Выдвинута гипотеза, согласно которой особенности областей гомогенности рассматриваемых родственных в структурном отношении слоистых фаз связаны с образованием дефектов межслоевого внедрения (т.е., с автоинтеркалированием) при температурах предплавления.

6. Создан и применен новый метод регулирования нестехиометрии с помощью селективных неразрушающих транспортных химических реакций (т.е. с участием ВК). Основа способа состоит во введении или удалении одного из компонентов образца при помощи селективной транспортной химической реакции, проводимой в изо- или неизотермических условиях. Теоретически и экспериментально показано, что направление селективного массопереноса – введение или удаление из образца одного из компонентов – определяется только тремя параметрами: температурами (T_2 , T_1), при которых находится образец и шихта (донор или геттер химически переносимого через газ компонента), и составом шихты (x_1). Транспорт прекращается

при достижении стационарных состояний, причем состав регулируемого образца (x_2) определяется теми же тремя параметрами (T_2, T_1, x_1).

7. На базе метода селективных транспортных химических реакций разработан и применен новый способ направленного синтеза материалов с повышенной реакционной способностью на основе интерметаллидов системы GaNi. Показана возможность повышения эффективности каталитической активности таких дефектных металлов при введении непосредственно в реакционный процесс добавок активаторов ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, NH_4Cl), удаляющих из материала остатки активирующего компонента (Ga).

8. При помощи новой методики спектрофотометрических исследований, основанной на закаливании равновесий ВК (водорода) с сульфидами индия, исследована фазовая диаграмма системы In-S. Подтверждено существование между фазами $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ и $\text{In}_2\text{S}_3'$ (низкотемпературная модификация) узкой гетерогенной области, которая ограничена сверху температурой перитектического распада фазы $\text{In}_2\text{S}_3'$ (415 °C). Область гомогенности $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ простирается от ~58.0 мол. % S до ~59.9 мол. % и мало зависит от температуры. (при $T \leq 725$ °C). Показана тенденция к распаду твердых растворов на основе широкогомогенной фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ со структурой шпинели. Определены температурные зависимости давления пара серы (S_2) в равновесиях различного характера с участием конденсированных сульфидов индия. Установлена хорошая корреляция между результатами спектрофотометрических исследований по разработанной методике и данными масс-спектрометрического исследования.

9. В ходе применения новой *in situ* спектрофотометрической методики, включающей использование иодидов галлия в качестве ВК, а также в ходе высокотемпературных рентгеновских исследований установлено, что при температурах ниже 825 °C в системе Ga-S не существует промежуточных твердых фаз, кроме GaS и Ga_2S_3 . В противоположность этому высокотемпературная часть диаграммы системы Ga-S сложна и содержит, кроме указанных, еще две фазы со стехиометриями от 59 до 60 мол. %.

При завершении настоящего обзора хотелось бы остановиться на вкладе ряда сотрудников в коллективную работу. Огромный вклад внесли работы ближайшего соратника Я. А. Угая Евгения Григорьевича Гончарова. Трудно переоценить значение безвременно ушедшего из жизни А. Е. Попова, чье творчество во многом опреде-

лило успехи окружающих его в конце 80-ых - начале 90-ых гг сотрудников. Хотелось бы отметить работы сотрудников химического факультета ВГУ Т. П. Сушковой, А. В. Косякова, А. В. Наумова, Е. Ю. Проскуриной, Д. Н. Турчена. Без вклада этих специалистов было бы невозможно получить сколь-нибудь значимую долю представленных здесь результатов. Однако нельзя не отметить и тот факт, что все эти специалисты трудились в направлении, заложенном основателем научной школы Я. А. Угаем.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный 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. <http://www.science.vsu.ru/resources/schools/ugai.pdf>
2. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1985;6(3): 250–254. <https://doi.org/10.1007/bf02880409>
3. Massalski T. B. *Binary alloy phase diagrams*. ASM International: 1986; p. 187.
4. Miller L., Kannewurf C.R. Optical properties of single crystal silicon arsenides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1970;31(4): 849–855. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(70\)90218-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(70)90218-0)
5. Rau J. W., Kannewurf C. R. Optical absorption, reflectivity and electrical conductivity in GeAs. *Physical Review B*. 1977;3(8): 2581–2587. <https://doi.org/10.1103/physrevb.3.2581>
6. Угай Я. А., Гладышев Н. Ф., Гончаров Е. Г. Тензиметрическое исследование системы Ge-As. *Журнал неорганической химии*. 1978;23(4): 1065–1068. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096579>
7. 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>
8. Угай Я. А., Мирошниченко С. Н., Гончаров Е. Г. Исследование P-T-x диаграммы системы Si-As. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1974;10(10): 174–177. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085699>
9. Попов А. Е., Завражнов А. Ю., Авербах Е. М., Гончаров Е. Г. P-T-x диаграмма диарсенида крем-

- ния. *Неорганические материалы*. 1993;29(11): 1458–1461. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29109931>
10. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г., Макаров В. С. Р-Т-х диаграмма состояния и термодинамика фазовых равновесий в системе кремний – фосфор. *Журнал неорганической химии*. 1987;32(5): 1198–1200. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29121653>
11. Угай Я. А., Семенова Г. В., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г. Термическая диссоциация монофосфида кремния. *Журнал неорганической химии*. 1987;32(6): 1459–1462. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29030343>
12. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г. Термографическое исследование разреза системы Ge-P-Pb. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1973;9(8): 1445–1447. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085659>
13. Гончаров Е. Г., Соколов Л. И., Угай Я. А. Диаграмма состояния и некоторые термодинамические параметры системы Ge-P. *Журнал неорганической химии*. 1975;20(9): 2452–2454. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29085724>
14. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г., Пшестанчик В. Р. Р-Т-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>
15. Угай Я. А., Попов А. Е., Гончаров Е. Г. Область гомогенности арсенида германия. *Журнал неорганической химии*. 1982;27(7): 1782–1787. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096104>
16. Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Goncharov E. G., Fedorova M. V. P-T-X phase diagram of the Ge-As system near germanium diarsenide. *Inorganic Materials*. 1998;34(7): 637–641.
17. Угай Я. А., Попов А. Е., Гончаров Е. Г., Лукин А. Н., Самойлов А. М. Электрофизические свойства и область гомогенности арсенида германия. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1983;19(2): 190–192. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29095704>
18. 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>
19. Лукин А. Н. Электрические свойства моноклинных кристаллов группы A^IVB^V . *Физико-химические процессы в полупроводниках и на их поверхности*: Сб. ст. / Воронеж: ВГУ; 1981. с. 148–151.
20. Лукин А. Н., Соколов Л. И., Кавецкий В. С. Электрофизические и оптические свойства фосфида германия. *Химия и технология фосфидов и фосфоросодержащих сплавов*: Сб. ст. / Киев: 1979. с. 133–135.
21. Schmetterer C. Interaction of Sn-based solders with Ni(P)-Substrates: The Ni-P, P-Sn and Ni-P-Sn phase diagrams: *Diss. Dr. rer. Nat.* Wien: 2009. 143 p.
22. Schmetterer C., Ganesan R., Ipser H. Interaction of Sn-based solders with Ni(P) substrates: phase equilibria and thermochemistry. In: *Lead-Free Solders: Materials Reliability for Electronics*. 2012. p. 71–118. <https://doi.org/10.1002/9781119966203.ch4>
23. Shevelkov A. V. Thermoelectric materials: an introduction. *Dalton Trans.* 2010;39(4): 977–977. <https://doi.org/10.1039/b924863n>
24. Hashimoto K., Kato Z., Kumagai N., Kamio K., Hirose K. Sn – P alloys for rapid and stable production of tin solution for tin plating. *ECS Transactions*. 2006;1(4): 525–532. <https://doi.org/10.1149/1.2215536>
25. Kim Y., Hwang H., Yoon C. S., Kim M. G., Cho J. Reversible lithium intercalation in teardrop-shaped ultrafine $SnP_{0.94}$ particles: anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*. 2007;19(1): 92–96. <https://doi.org/10.1002/adma.200600644>
26. Kim Y., Kim Y., Choi A., Woo S., Mok D., Choi N.-S., ... Lee K. T. Tin phosphide as a promising anode material for Na-ion Batteries. *Advanced Materials*. 2014;26(24): 4139–4145. <https://doi.org/10.1002/adma.201305638>
27. Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L. Synthesis of hollow spherical tin phosphides (Sn_4P_3) and their high adsorptive and electrochemical performance. *Journal of Crystal Growth*. 2016;438: 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.12.018>
28. Liu S., Zhang H., Xu L., Ma L. Solvothermal preparation of tin phosphide as a long-life anode for advanced lithium and sodium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2016;304: 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.056>
29. Ueda A., Nagao M., Inoue A., et al. Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries with Sn_4P_3 negative electrode. *Journal of Power Sources*. 2013;244: 597–600. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.061>
30. Liu S., Li S., Li M., Yan L., Li H. Synthesis of tin phosphides (Sn_4P_3) and their high photocatalytic activities. *New Journal of Chemistry*. 2013;37(3): 827–833. <https://doi.org/10.1039/C2NJ41068K>
31. Usui H., Sakata T., Shimizu M., Sakaguchi H. Electrochemical Na-insertion/extraction properties of Sn-P anodes. *Electrochemistry*. 2015;83(10): 810–812. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.83.810>
32. Doh C. VASP calculation on lithium reaction to tin phosphides. In: *ECS Meeting Abstracts*. 2014. 255 p. <https://doi.org/10.1149/ma2014-01/2/255>
33. Vivian A. C. The tin-phosphorus system. *Journal of the Institute of Metals*. 1920;23: 325–336.

34. 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(1): 210–214. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21785802>
35. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В. P-T-x диаграмма системы Sn – P. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 498–509. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946590>
36. Sushkova T. P., Proskurina E. Yu., Semenova G. V., Zavrzhnov A. Yu. Thermal stability of tin monophosphide. In: *Science and Education: materials of the XI international research and practice conference*. Apr. 6th – 7th, 2016. Munich (Germany): 2016;1: 40–45.
37. Семенова Г. В., Проскурина Е. Ю., Сушкова Т. П. T-x диаграмма системы Sn – P. *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Фундаментальные проблемы химической науки*. Тез. докл. Т. 1. 26–30 сентября, 2016. Екатеринбург: 2016. с. 480.
38. Zavrzhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn - P system. In: *4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4)*. Abstracts. 28–31 August, 2017. Kishinev: 2017. p. 346.
39. 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>
40. Shevelyuhina A. V., Semenova G. V., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn – P system at concentration of phosphorus over 70 mol%. In: *XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (RTAC)*. Abstracts. 6 July 2020, Moscow (Russia). Moscow: 2020. p. 194.
41. Guo J., Liu Y., Ma Y., Zhu E., Lee S., Lu Z., ... Duan X. Few-layer GeAs field-effect transistors and infrared. *Advanced Materials*. 2018;30(21): 1705934. <https://doi.org/10.1002/adma.201705934>
42. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. GeP and $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{P}_{1-y}\text{Ge}_y)$ ($x \approx 0.12$, $y \approx 0.05$): Synthesis, structure, and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides. *ChemInform*. 2015;46(18): 62–70. <https://doi.org/10.1002/chin.201518016>
43. Lee K., Kamali S., Ericsson T., Bellard M., Kovnir K. GeAs: Highly anisotropic van der Waals thermoelectric material. *Chemistry of Materials*. 2016;28(8): 2776–2785. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00567>
44. Pomerantseva E., Resini C., Kovnir K., Kolen'ko Yu. Emerging nanostructured electrode materials for water electrolysis and rechargeable beyond Li-ion batteries. *Advances in Physics: X*. 2017;2 (2): 211–253. <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1273796>
45. Zhao T., Sun Y., Shuai Z., Wang D. GeAs₂: A IV–V group two-dimensional semiconductor with ultralow thermal conductivity and high thermoelectric efficiency. *Chemistry of Materials*. 2017;29(15): 6261–6268. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01343>
46. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Сушкова Т. П. Фазовые равновесия в системе Ge-As-Bi. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2018;4: 27–34. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36664319>
47. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез Ge – SnAs системы Ge–Sn–As. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(12): 1764–1768. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120228>
48. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Проскурина Е. Ю. Политермический разрез Sn – GeAs системы Sn – As – Ge. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015;1: 49–53. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23478462>
49. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Сушкова Т. П. Топологическая схема фазовых равновесий в системе Sn – As – Ge. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(2): 241–247. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26023376>
50. Проскурина Е. Ю., Макагонов В. А., Семенова Г. В., Сушкова Т. П. Легирование оловом моноарсенида германия. *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2018;2: 41–47. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=35350430>
51. Semenova G., Proskurina E., Sushkova T., Semenova V. Phase diagram of the Sn–As–Ge system. *Acta Chimica Slovenica*. 2018;65(3): 662–669. <https://doi.org/10.17344/acs.2018.4333>
52. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. Политермический разрез SiAs–GeAs. *Журнал неорганической химии*. 1997;42(10): 1744–1745. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29054174>
53. Семенова Г. В., Забахидзе Г. Е., Гончаров Е. Г. Анализ фазовых равновесий в системе Si-Ge-As. *Журнал неорганической химии*. 1998;43(9): 1549–1551. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29054411>
54. Угай Я. А., Муравьева С. Н., Гончаров Е. Г. Диаграмма состояния системы GeAs–GeP. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1972;8(9): 1665–1666.
55. Мещанинова Л. Н., Гончаров Е. Г., Угай Я. А. P-T-x диаграмма состояния системы SiAs–SiP. *Журнал неорганической химии*. 1980;25(11): 3084–3088. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096734>

56. Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Лазарев В. Б. *Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом*. М.: Наука; 1989. 233 с.
57. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Р-Т-х диаграмма состояния системы сурьма - мышьяк. *Журнал неорганической химии*. 1985;30(6): 1532–1535. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28991560>
58. Угай Я. А., Семенова Г. В., Самойлов А. М., Гончаров Е. Г. Анализ фазовых равновесий в системе Sb-As. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1987;23(9): 1434–1437. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29030335>
59. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г., Берендт Э. Исследование Р-Т-х диаграммы системы фосфор – мышьяк экстраполяционным методом. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(12): 3344–3346. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28999582>
60. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Расчет состава пара в системе фосфор - мышьяк. *Журнал физической химии*. 1979;53(4): 1019–1020. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=28998458>
61. Угай Я. А., Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе фосфор – мышьяк. *Журнал физической химии*. 1986;60(12): 2952–2954. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29003620>
62. Krebs H., Weitz H., Worms K. H. Uber die strukture und eigenschaften der halbmetalls. *Zeitschrift for anorganische und allgemeine Chemie*. 1955;280(1/3): 119–133. <https://doi.org/10.1002/zaac.19552800110>
63. Krebs H., Holz W., Worms K. H. Eine neue rhombische arsen modifikation und ihre mischkristallbildung mit schwarzen phosphor. *Chemische Berichte*. 1957;90(6): 1031–1037. <https://doi.org/10.1002/cber.19570900624>
64. Pang J., Bachmatiuk A., Yin Y., Trzebicka B. 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>
65. Zeng J., Cui P., Zhang Z. Half layer by half layer growth of a blue phosphorene monolayer on a GaN(001) substrate. *Physical Review Letters*. 2017;118(4): 46101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.046101>
66. 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>
67. Zhu Z., Tománek D. Semiconducting layered blue phosphorus: A computational study. *Physical Review Letters*. 2014;112(17): 176802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.176802>
68. Osters O., Nilges T., Bachhuber F., Pielnhofer F, Wehrich R., Schöneich M., Schmidt P. Synthesis and identification of metastable compounds: Black arsenic – science or fiction? *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(12): 2994–2997. <https://doi.org/10.1002/anie.201106479>
69. Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Калюжная М. И. Термографическое исследование фазовой диаграммы системы Ge-As-P. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(8): 1895–1897. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29031293>
70. Семенова Г. В., Морозова А. А., Гончаров Е. Г., Долгополова Э. А. Система Ge -As - P. *Журнал неорганической химии*. 1997;42(2): 322–324. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29054134>
71. Семенова Г. В., Морозова А. А., Гончаров Е. Г. Термодинамический анализ Р-Т-х-у фазовой диаграммы системы Ge-As-P. *Журнал неорганической химии*. 1993;38(12): 2023–2025. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29029850>
72. Гончаров Е. Г., Семенова Г. В. Калюжная М. И., Соловьев Н. Е. Политермический разрез SiAs – SiP. *Журнал неорганической химии*. 1993;38(4): 709–710. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29029856>
73. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Долгополова Э. А., Морозова А. А. Твердые растворы в системе SiAs – SiP. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(4): 582–584. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17278755>
74. Семенова Г. В., Морозова А. А., Гончаров Е. Г. Анализ фазовых равновесий в системе Si-As-P. *Журнал неорганической химии*. 1995;40(4): 658–660. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29053410>
75. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы с участием элементов пятой группы*. М.: Изд. МФТИ; 2000. 160 с.
76. Семенова Г. В., Кононова Е. Ю., Сушкова Т. П. Политермический разрез $\text{Sn}_4\text{P}_5\text{-Sn}_4\text{As}_3$. *Журнал неорганической химии*. 2013;58(9): 1112–1114. <https://doi.org/10.1134/S0036023613090192>
77. Kononova E. Yu., Sinyova S. I., Semenova G. V., Sushkova T. P. Phase equilibria in the Sn-As-Ge and Sn-A -P systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;117(3):1171–1177. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3883-3>
78. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Зинченко Е. Н., Якунин С. В. Растворимость фосфора в моноарсениде олова. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(4): 644–649. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/639>
79. Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Тарасова Л. А., Проскурина Е. Ю. Фазовые равновесия в системе Sn-As-P при концентрациях олова менее 50 мол. % *Конденсированные среды и межфазные границы*.

- 2017;19(3): 408–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/218>
80. Сушкова Т. П., Шевелюхина А. В., Семенова Г. В., Проскура Е. Ю. Политермический разрез SnAs–P тройной системы Sn–As–P. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 287–295. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/766>
81. Liu C.-W., Dai J.-J., Wu S.-K., Diep N.-Q., Huynh S.-H., Mai T.-T., ... Luc H.-H.. Substrate-induced strain in 2D layered GaSe materials grown by molecular beam epitaxy. *Scientific Reports*. 2020;10(1): 12972. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69946-4>
82. Zhou X., Cheng J., Zhou Y., Cao T., Hong H., Liao Z., ... Yu D. Strong second-harmonic generation in atomic layered GaSe. *Journal of the American Chemical Society*. 2015;137(25): 7994–7997. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04305>
83. Olmstead M. A., Ohuchi F. S., Group III selenides: Controlling dimensionality, structure, and properties through defects and heteroepitaxial growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2021;39(2): 020801. <https://doi.org/10.1116/6.0000598>
84. Marvan P., Mazánek V., Sofer Z. Shear-force exfoliation of indium and gallium chalcogenides for selective gas sensing applications. *Nanoscale*. 2019;11(10): 4310–4317 <https://doi.org/10.1039/C8NR09294J>
85. Woods-Robinson R., Han Y., Zhang H., Ablekim T., Khan I., Persson K. A., Zakutayev A. Wide band gap chalcogenide semiconductors. *Chemical Reviews*. 2020;120(9): 4007–4055. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00600>
86. Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Goncharov E. G., Zlomanov V. P. Manometric method for the study of P-T-x diagrams. *Journal of Phase Equilibria*. 2001;22(4): 482–490. <https://doi.org/10.1361/105497101770333063>
87. Завражнов А. Ю. Исследование P-T-x-диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента. *Журнал неорганической химии*. 2003;48(10): 1722–1736. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17315234>
88. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. С. Уточнение фазовой диаграммы системы In-S по данным спектрофотометрических исследований равновесия между сульфидами индия и водородом. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 28–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12992199>
89. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В. Уточнение фазовой диаграммы системы In-S с помощью спектрофотометрического исследования равновесия водорода с сульфидами индия. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13724715>
90. Zavrazhnov A. Y., Kosyakov A. V., Naumov A. V., Sergeeva A. V., Berezin S. S. Study of the In-S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Thermochimica Acta Journal*. 2013;566: 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.031>
91. Zavrazhnov A. Y., Turchen D. N., Naumov A. V., Zlomanov V. P. Chemical transport reactions as a new variant of the phase composition control. *Journal of Phase Equilibria*. 2003;24(4): 330–339. <https://doi.org/10.1361/105497103770330316>
92. Zavrazhnov A. Y., Turchen D. N., Naumov A. V., Zlomanov V. P. Chemical vapor transport as a means of controlling the composition of condensed phases. *Inorganic Materials*. 2004;40(2): 101–127. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0056-6>
93. Сидей В. И., Наумов А. В., Турчен Д. Н., Чукичев В. М. Управление составом моноселенида галлия в пределах области гомогенности и диагностика нестехиометрии GaSe. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;6(4): 322–325. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29833369>
94. Zavrazhnov A. Yu., Zartsyn I. D., Naumov A. V., Zlomanov V. P., Davydov A. V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. I. Theory of selective chemical vapor transport. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007;28(6): 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9200-0>
95. Zavrazhnov A., Naumov A., Sidey V., Pervov V. Composition control of low-volatile solids through chemical vapor transport reactions. III. The example of gallium monoselenide: Control of the polytypic structure, non-stoichiometry and properties. *Thermochimica Acta Journal*. 2012;527: 118124. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.012>
96. Zavrazhnov A. Yu., Naumov A., Riazhskikh M., Pervov V. Chemical vapor transport for the control of composition of low-volatile solids: II. The composition control of indium sulfides: Technique of the charge dilution. *Thermochimica Acta Journal*. 2012;532: 96102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.10.004>
97. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Селективный химический транспорт как метод управления составом нестехиометрических сульфидов индия. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1303–1315. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9553787>
98. Zavrazhnov A. Yu., Naumov A., Sergeeva A., Semenov V., Pervov V. Novel approach to the design of optoelectronic heterostructures based on copper and indium sulfides. *J. Fudan University (Fudan Xuebao, China)*. 2007;46(5): 730.

99. Косяков А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Березин С. С., Малыгина Е. Н., Завражнов А. Ю. Т-х-диаграмма системы Ga – Se в диапазоне составов 48.0 – 61.5 мол. % Se по данным термического анализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 519–527. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2363>
100. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю., Сергеева А. В., Сидей В. И. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статистической методики термического анализа. *Неорганические материалы*. 2013;49(6): 590–599. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13060018>
101. Березин С. С., Завражнов А. Ю., Спесивцева А. П., Окушко А. И. Синтез монокристаллов сульфидов железа из галогенидных расплавов при контролируемом давлении паров серы. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 412–416. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946576>
102. Zavrzhnov A. Y., Naumov A., Kosyakov A., Berezin S., Volkov V., Sergeeva A. The iron sulfides crystal growth from the halide melts. *Materials Research*. 2018;21(4): e20170648. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0648>
103. Zavrzhnov A., Naumov A., Kosykov A., Kovgin Y. New way of the skeletal metal synthesis. *J. Fudan University (Fudan Xuebao, China)*. 2007;46(5): 786.
104. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Зломанов В. П., Назарова А. А. Изменение составов интерметаллидных фаз, перспективных для создания катализаторов. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1336–1342. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9553792>
105. Косяков А. В., Завражнов А. Ю. Равновесие никеля и твердых растворов галлия в никеле с монооксидом углерода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 68–79. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29033318>
106. Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Березин С. С., Черненко К. К. Высокотемпературная in situ спектродетекция пара как статический вариант тензиметрического метода. Исследование равновесий на примере системы Ga–I. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 417–436. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946578>
107. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Малыгина Е. Н., Косяков А. В. Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектродетекции и нуль-манометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 60–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/717>
108. Березин С. С. Фазовые равновесия в системах Fe – S, Ga – S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов FeX₂ (X ≠ F) и GaI₃. *Дисс.... канд. хим. наук / Воронеж: Воронежский государственный университет*; 2018. 239 с. Режим доступа: <https://www.disscat.com/content/fazovye-ravnovesiya-v-sistemakh-fe-s-ga-s-i-sintez-sulfidov-galliya-i-zheleza-s-ispolzovanie>
109. Zavrzhnov A. Y., Berezin S. S., Kosykov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol%. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134(1): 483–492. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>
110. Волков В. В., Сидей В. И., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Малыгина Е. Н., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия (xS = 59 мол %) и Т, х-диаграмма системы Ga – S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 37–50. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715>

Информация об авторах

Семенова Галина Владимировна, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: semen157@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>.

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; Воронеж, Российская Федерация; e-mail: Alzavr08@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>.

Поступила в редакцию 24.06.2021; одобрена после рецензирования 15.07.2021; принята к публикации 15.08.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.