

P-T-х ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Sn—P

© 2015 Е. Ю. Проскурина, Г. В. Семенова, А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.10.2015 г.

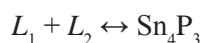
Аннотация. По результатам рентгенофазового, дифференциально-термического анализа и оптико-тензиметрического метода исследования построена *P-T*-х диаграмма системы Sn—P. Установлено, что неинвариантная точка E, отвечающая эвтектическому процессу $L_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$, реализуется при температуре 824 К и давлении 2.8 атм. Наличие синтктики $\text{Sn}_4\text{P}_3 + L_1 + L_2 + V$ приводит к появлению неинвариантной точки (т.К), которая имеет координаты 836 К и 0.6 атм.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, фосфиды олова, *P-T*-х диаграмма, оптико-тензиметрический метод.

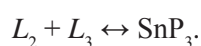
ВВЕДЕНИЕ

Фосфиды металлов обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их перспективными материалами в области электроники, оптоэлектроники, а также в создании нового класса катализаторов. В последнее время особое внимание уделяют изучению фосфидов олова [1—4]. Слоистая структура данных соединений позволяет интеркалировать молекулы или ионы в межслоевое пространство, что делает возможным их использование в качестве химических источников тока или молекулярных контейнеров. Синтез многокомпонентных сплавов базируется на информации о фазовых равновесиях, что обуславливает актуальность исследования диаграмм фазовых состояний соответствующих систем.

Согласно наиболее ранним литературным данным [5], в системе Sn—P существует три стабильные фазы (Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , SnP_3), которые характеризуются близкими кристаллическими решетками с пространственной группой $R\bar{3}m$, которые близки по структуре элементам подгруппы мышьяка в состоянии простых веществ (модификации низких давлений). Особенностью *T*-х сечений фазовой диаграммы олово—фосфор (вне областей пара) является наличие двух синтктических равновесий:



и



Все последующие работы [6—8] касались изучения фазовой диаграммы в областях небольших концентраций фосфора. Таким образом, информация о характере плавления фаз Sn_4P_3 и Sn_3P_4 , а также — о положении и протяженности синтктических горизонталей на фазовой диаграмме системы Sn—P до сих пор остается изученной явно недостаточно. Также есть сведения о существовании фазы высокого давления SnP с кубической структурой [9]. При обычных давлениях монофосфид олова, обладающий гексагональной структурой, синтезировать достаточно затруднительно, фаза считается метастабильной [10].

Для объективного описания систем с летучим компонентом требуется построение фазовой диаграммы в координатах *P-T*-х, так как изучение *T*-х проекции не дает однозначного представления о характере взаимодействия фаз. Исследование взаимодействия олова и фосфора особенно затруднено из-за длительности процесса гомогенизации при установлении равновесия в твердой фазе, высокой химической активности и больших значений давления пара, развиваемого летучим компонентом. Имеющиеся к настоящему времени данные о температурной зависимости давления насыщенного пара фосфора в системе крайне немногочисленны и противоречивы [8, 11, 12].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании *P-T*-х диаграммы системы Sn—P методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и оптико-тензиметрическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение сплавов двойной системы Sn—P в концентрационном интервале до 69 мол.% фосфора осуществляли прямым одготемпературным синтезом из элементов. В качестве исходных компонентов использовали олово марки ОВЧ-000, фосфор ОСЧ-9-5. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ г. Ампулы вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ гПа, отпаивали и помещали в муфельную печь резистивного нагрева. Алгоритм синтеза был следующим: — нагрев со скоростью 5 К/мин, — выдерживание при температуре 873 К в течение 3 часов, — охлаждение со скоростью 0.2 К/мин.

Рентгенофазовый анализ осуществляли методом порошка на дифрактометре ARLX'TRA, где в качестве источника рентгеновского излучения используется Си рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт ($\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 0.1541$ нм, $\lambda(\text{Cu } K\alpha_2) = 0.1544$ нм), шаг съемки 0.04° , время выдержки 3.0 секунды. При анализе полученных дифрактограмм применяли таблицы картотеки JCPDS.

Исследование полученных образцов проводили на установке ДТА 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.

Для изучения температурной зависимости давления пара в настоящей работе использовали оптико-тензиметрический метод. В качестве основы такого метода было предложено *in situ* сканирование электронных спектров поглощения пара при различных температурах с целью получения количественной информации о составе пара. Для реализации этой идеи была изготовлена установка, подробное описание которой приведено в [13].

Сканирование абсорбционных спектров осуществляли при температурах от 300 до 843 К в диапазоне длин волн 200—400 нм с шагом от 0.01 нм и предельным разрешаемым спектральным интервалом 0.02 нм.

Каких-либо данных о наличии в паровой фазе над сплавами системы фосфор—олово молекулярных групп, содержащих олово, нами найдено не было. С учетом этого, процесс сублимации принимали инконгруэнтным, а паровую фазу — состоящей

практически из чистого фосфора (P_4 , P_2). В экспериментальных условиях настоящей работы давление не должно было превышать 1.5 атм, что связано с возможностью разрушения кюветы при бóльшем давлении. По этой причине исследования пара над красным фосфором ограничивали температурой 700 К, а фосфидов олова — температурой 833 К.

Температурная зависимость константы равновесия для процесса $P_4 \leftrightarrow 2 P_2$ согласно [8] описывается уравнением

$$\lg K_p = -8,069 + 1.627 \cdot 10^{-4} T + 11990/T,$$

которое можно использовать для оценки доли димеров P_2 . Расчет показывает, что парциальное давление P_{P_2} составляет при общем давлении 1 атм величины порядка $5 \cdot 10^{-5}$ атм и доля димера P_2 в паре, таким образом, оказывается пренебрежимо малой. В дальнейших расчетах считали, что паровая фаза в условиях наших экспериментов ($673 \text{ К} < T < 800 \text{ К}$, $0.1 \text{ атм} < P < 1.2 \text{ атм}$) состоит практически из четырехатомных молекул P_4 . В диапазоне длин волн 200—400 нм светопоглощение фосфора характеризуется полосой поглощения, которая расположена в УФ-области спектра ($\lambda_{\text{max}} \approx 230$ нм) [14].

Для установления зависимости между абсорбционными характеристиками и концентрацией фосфора в области его характеристического поглощения нами был выполнен предварительный градуировочный эксперимент. Были сняты спектры поглощения насыщенного пара над красным фосфором (рис. 1). При каждой температуре добивались установления равновесия, о чем судили по неизменности спектра светопоглощения во времени. Время, необходимое для достижения такого состояния, при каждой температуре составляло в среднем 25—30 часов.

По известной температурной зависимости давления насыщенного пара красного фосфора [15]: $\lg P$ (атм) = $7.9400 - 5490/T$ для каждой температуры можно оценить концентрацию молекул P_4 в паровой фазе (C_{P_4}) и сопоставить с абсорбционными характеристиками. Однако как видно из данных рис. 1, светопоглощение даже достаточно разреженных паров фосфора оказываются очень большим. В результате, определение абсорбционных характеристик пара при длинах волн, близких максимуму поглощения ($\lambda_{\text{max}} \approx 230$ нм), становится невозможным. По этой причине оценивали площадь под спектральной кривой (построенной в координатах $k=f(\lambda)$, где k — коэффициент поглощения) в таком волновом диапазоне, который характеризовался умеренной и подходящей для обработки абсорбцией (290—310 нм).

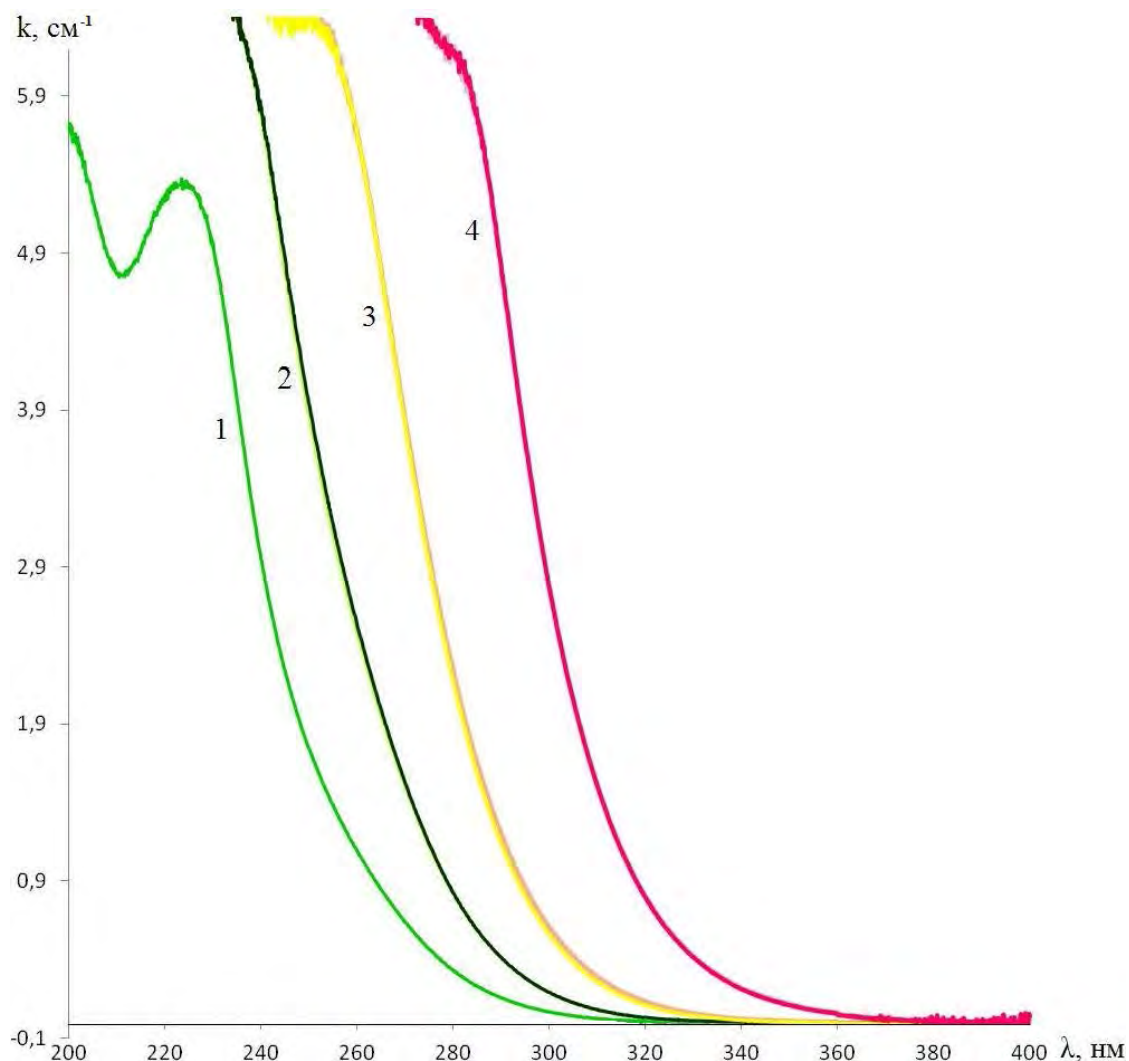


Рис. 1. Спектры паров фосфора при температурах, К:

1 — 627; 2 — 645; 3 — 663; 4 — 758

Поскольку закон Бугера—Ламберта—Бера применим для поглощения света с любой длиной волны (соответствующей данной полосе поглощения), зависимость между площадью пика S (взятой в координатах k - λ , где k — коэффициент поглощения) и концентрацией поглощающего вещества (C_{P_4}) должна иметь линейный характер. При использовании площади в интервале длин волн 290—310 нм, нами получена зависимость:

$$C_{P_4} = 3.0003 \cdot 10^{-4} S_{290-310 \text{ нм}}$$

Эта зависимость использовалась в дальнейшей работе для определения содержания фосфора в паре над сплавами системы Sn—P.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно приведенной в [5] фазовой диаграмме, сплавы концентрационного интервала 43—57 мол.%

фосфора должны представлять собой гетерофазную смесь Sn_4P_3 и Sn_3P_4 . Однако полученные в ходе настоящей работы образцы имели иной фазовый набор: $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4 + \text{SnP}_3$, а для некоторых сплавов рефлекс фазы Sn_3P_4 и вовсе отсутствовали. В области составов с более высоким содержанием фосфора (57—69 мол. % P) рентгенофазовый анализ полученных сплавов фиксировал присутствие фаз $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$, а не $\text{Sn}_3\text{P}_4 + \text{SnP}_3$, как это следовало ожидать согласно диаграмме состояния [5].

Для создания условий, еще более близких к равновесию, полученные образцы были отожжены в течение 100 часов при температуре 753 К (что немного ниже температуры солидуса). Однако и в этом случае для всех образцов в интервале концентраций от 43 до 69 мол.% фосфора была зафиксирована смесь двух фаз с участием высшего фосфида: $\text{SnP}_3 + \text{Sn}_4\text{P}_3$ (рис. 2а, б).

Исследование системы Sn—P с использованием метода дифференциального термического анализа показало следующее. Термограммы всех сплавов характеризовались наличием двух эндотермических эффектов. Для сплавов с содержа-

нием фосфора менее 43 мол.% первый эффект отвечает температуре 505 К. Этот факт указывает на вырожденный характер эвтектического превращения

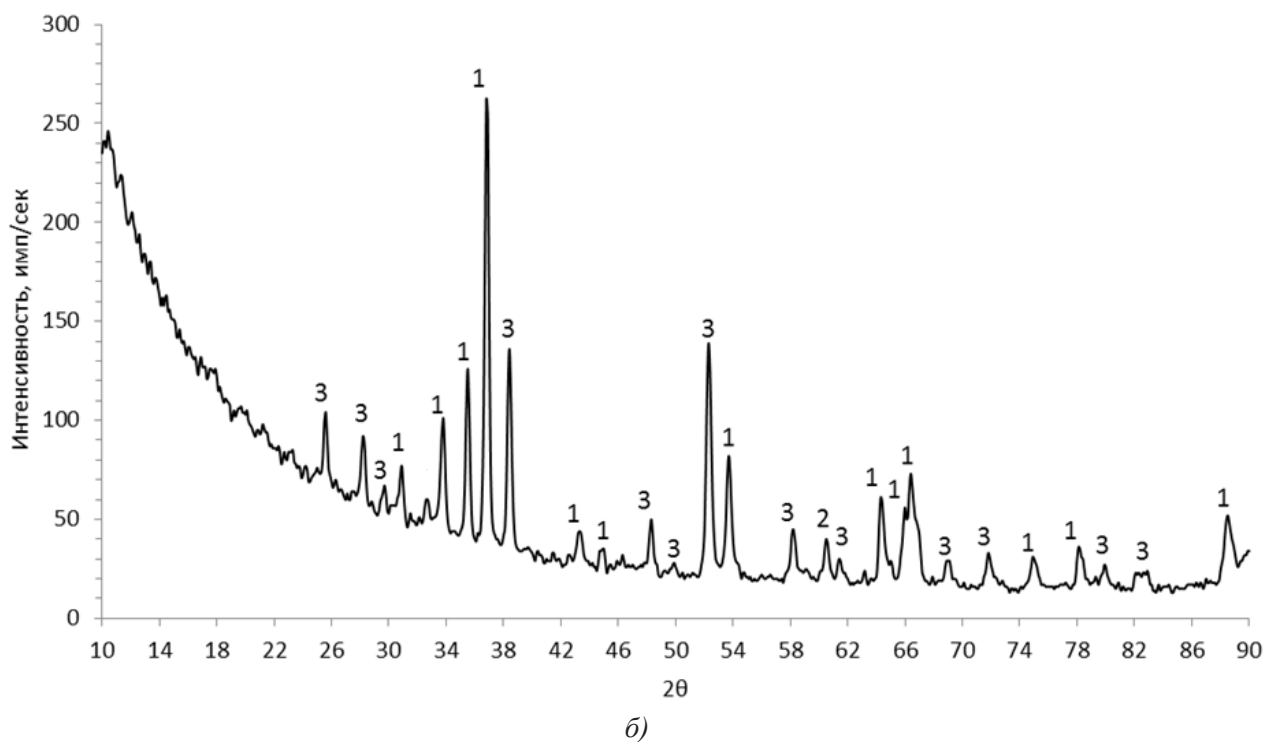
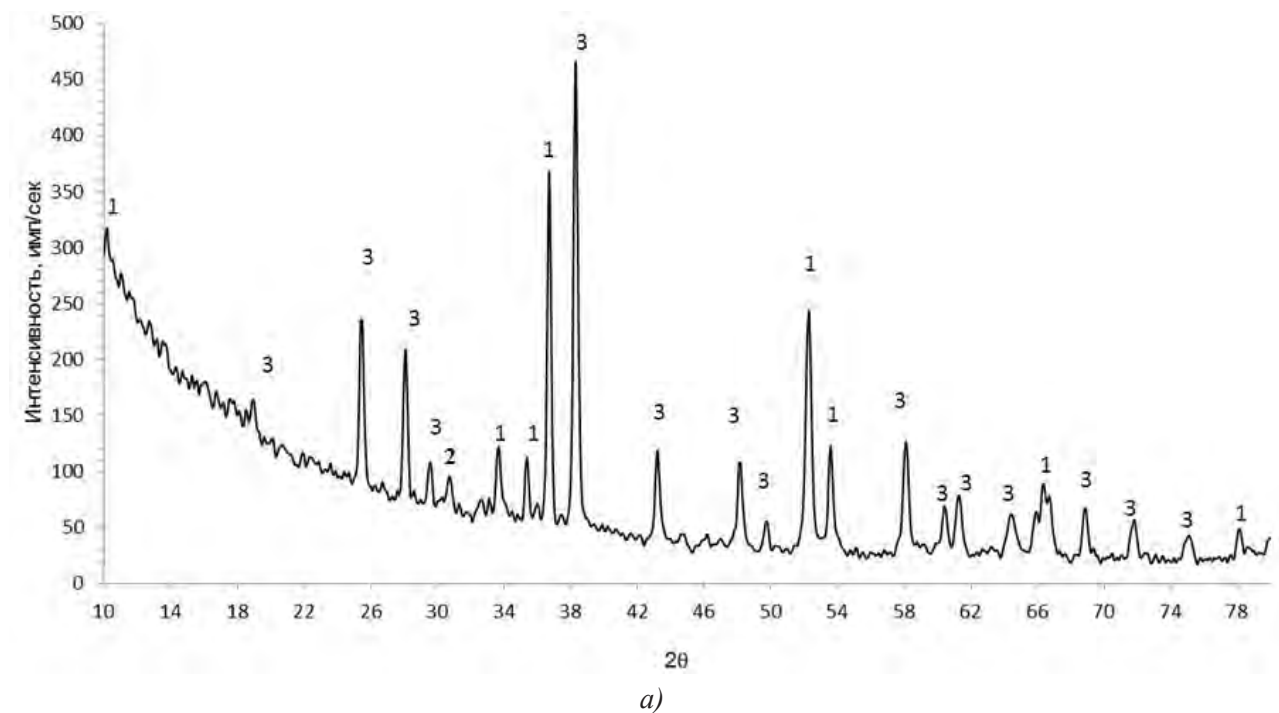
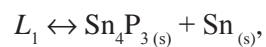
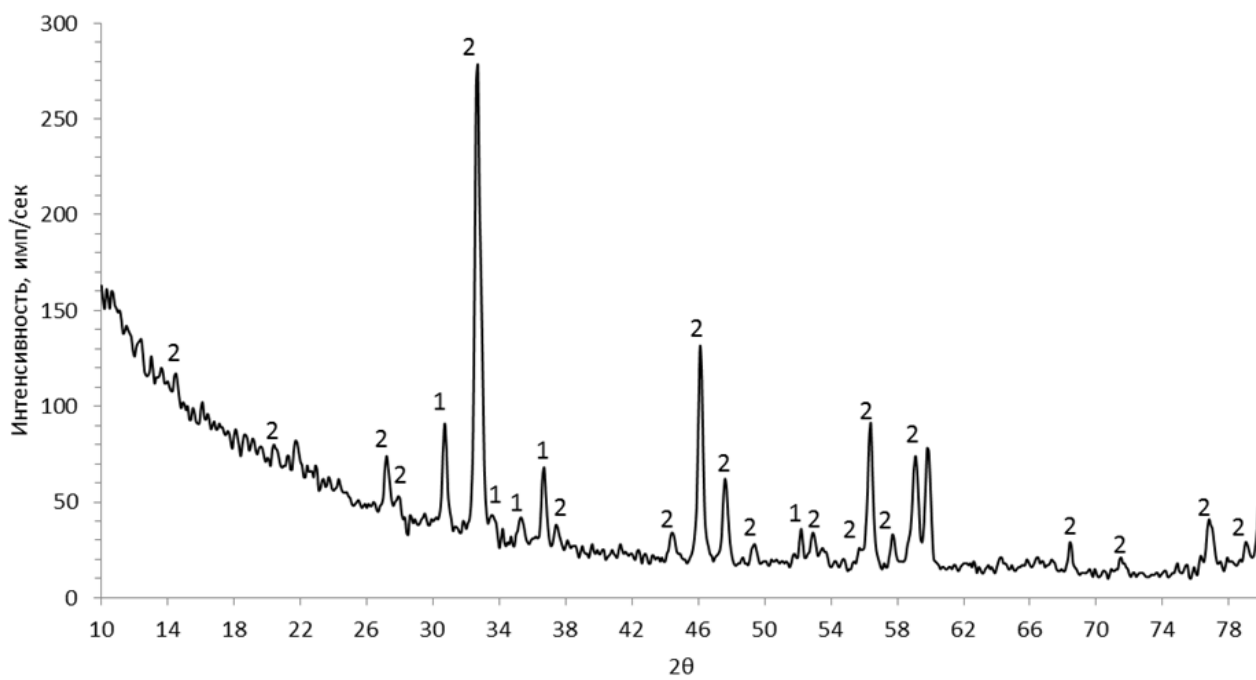
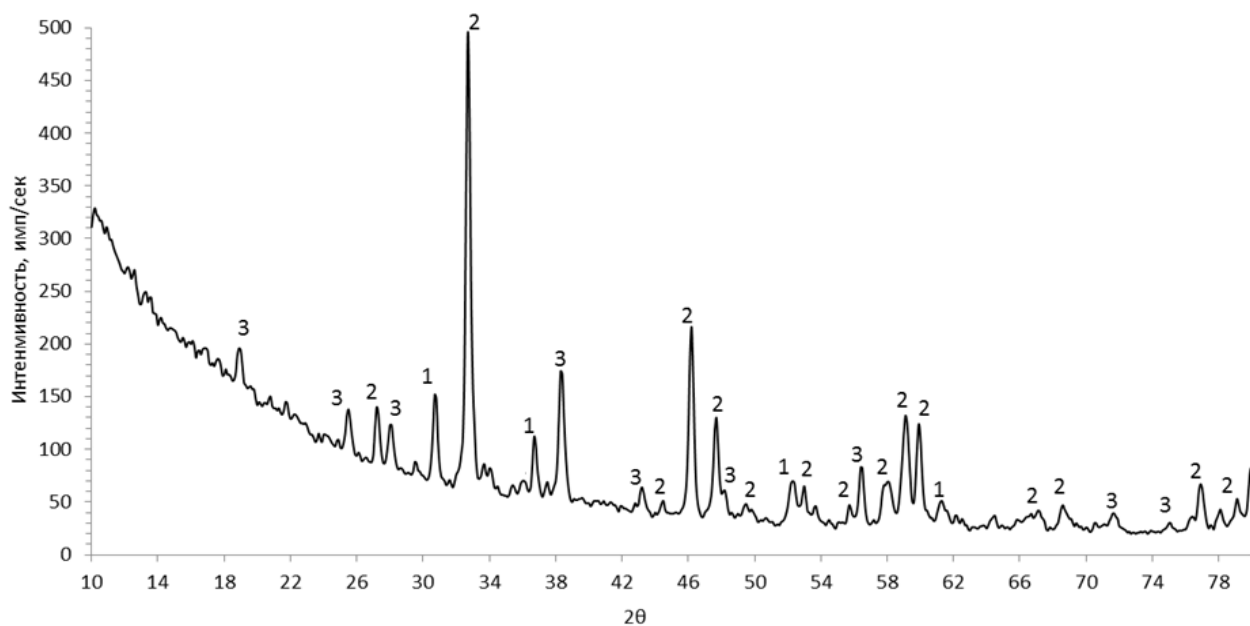


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов с валовым составом $\text{Sn}_{0.45}\text{P}_{0.55}$ (а, в) и $\text{Sn}_{0.35}\text{P}_{0.65}$ (б, г):

а, б — рентгенограммы сплавов, отожжённых при температуре 753 К. Цифрами обозначены: 1 — Sn_4P_3 , 2 — Sn_3P_4 , 3 — SnP_3



а)



б)

Рис. 2. Рентгенограммы сплавов с валовым составом $\text{Sn}_{0.45}\text{P}_{0.55}$ (а, в) и $\text{Sn}_{0.35}\text{P}_{0.65}$ (б, г):

в, г — рентгенограммы сплавов, отожжённых при температуре 623 К. Цифрами обозначены: 1 — Sn_4P_3 , 2 — Sn_3P_4 , 3 — SnP_3

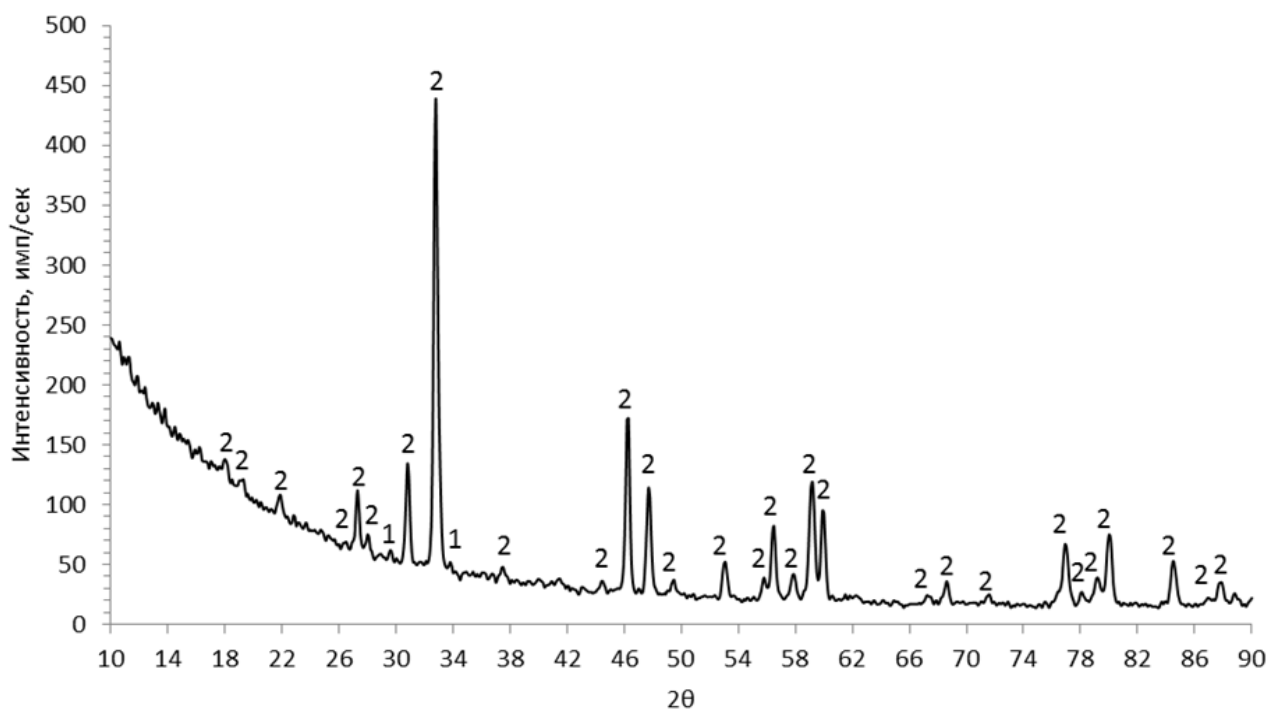
поскольку указанная температура практически совпадает с температурой плавления чистого олова.

Для более богатых фосфором сплавов (43 до 69 мол.% Р) низкотемпературный эндотермический эффект реализовался при одинаковой, но уже более высокой температуре: 824 К. Термограмма Sn_3P_4 , полученного независимым путем — двух-

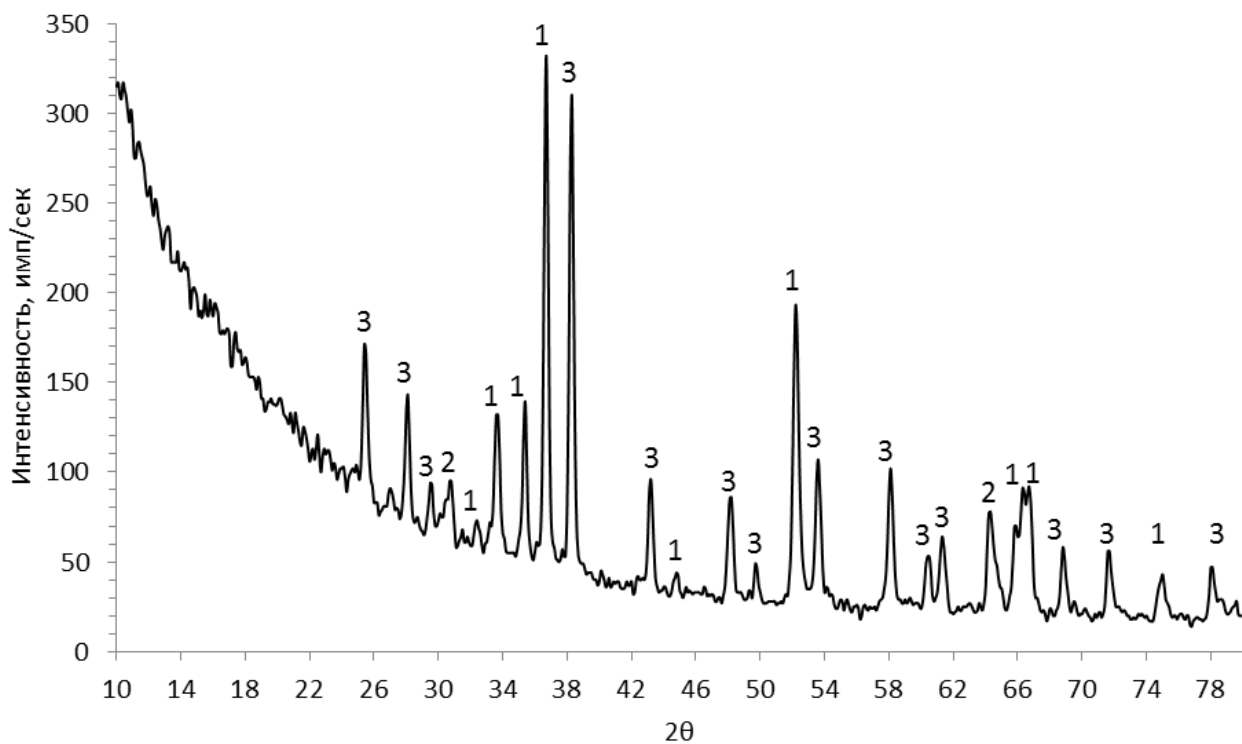
температурным синтезом при давлении пара фосфора 3.5 атм, также характеризовалась наличием эффекта при 824 К [16]. Рентгенофазовый анализ сплава сразу после термографирования показал значительное уменьшение интенсивности рефлексов фазы Sn_3P_4 , а некоторые рефлексы этой фазы вообще пропали. Более длительный отжиг образ-

ца при температуре 753 К показал, что фосфид Sn_3P_4 разлагается при этих температурах на Sn_4P_3 и SnP_3 (рис. 3а, б). Таким образом, полученные

данные не подтвердили наличие эвтектической точки $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$ на диаграмме состояния системы Sn—P.



а)



б)

Рис. 3. Рентгенограммы фазы Sn_3P_4 (а, б), отожжённой при температуре 753 К:

а — рентгенограмма до отжига; б — рентгенограмма после отжига. Цифрами обозначены: 1 — Sn_4P_3 , 2 — Sn_3P_4 , 3 — SnP_3

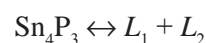
На кривых охлаждения некоторых сплавов также фиксировались еще более низкотемпературные эффекты, которые можно связать с протеканием твердофазного процесса (рис. 4а, б). Однако тепловой эффект твердофазной реакции, по-видимому, настолько мал, что не позволяет прояснить природу этого эффекта при помощи ДТА.

Рентгенофазовый анализ сплавов отожженных при более низкой температуре 623 К указал на преобладание рефлексов фазы Sn_3P_4 , причем линия 100 %-ой интенсивности также принадлежит этой фазе. На рис. 2в, г приведены дифрактограммы отожженных образцов с содержанием фосфора 55 и 65 мол.%, которые представляют собой гетерофазные смеси $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Sn}_3\text{P}_4$ и $\text{Sn}_3\text{P}_4 + \text{SnP}_3$ соответственно. Это подтверждает, что фаза Sn_3P_4 образуется по перитектоидной реакции:



Значение второго, высокотемпературного эффекта для всех исследуемых образцов было различным. Для сплавов, составы которых лежат в концентрационном интервале 32—52 мол. % фосфора, температура второго эндоэффекта одинакова и составляет 840 К. Данный эффект наблюдался также и на термограмме фосфида олова со-

става Sn_4P_3 , что подтверждает существование в системе олово—фосфор синтетического превращения:

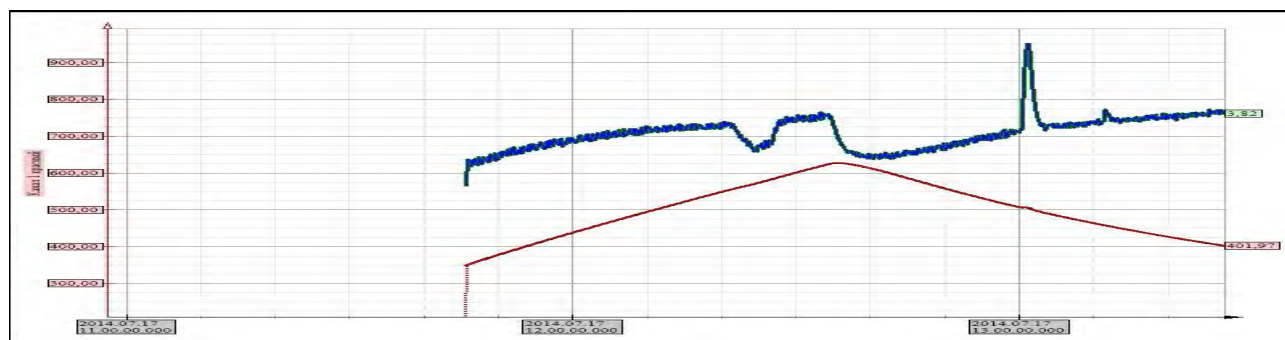


при температуре 840 К.

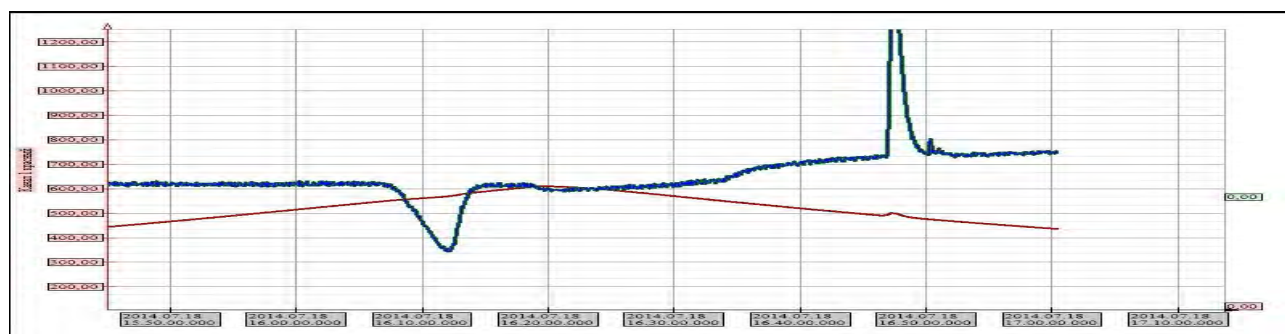
При большем содержании фосфора значения температуры второго эффекта (по-видимому, связанного с «прохождением» через линию ликвидуса) ликвидуса уменьшались, что свидетельствовало о том, что синтетическая горизонталь простирается вплоть до 52 мол. % Р. T - x проекция диаграммы фазовых состояний системы представлена на рис. 5б.

Использование оптико-тензиметрического метода позволило построить P - T проекцию диаграммы (рис. 5а). Тензиметрическое исследование сплавов с меньшим содержанием фосфора, чем у фосфида Sn_4P_3 , позволило зафиксировать линию трехфазного равновесия $\text{Sn}_4\text{P}_{3(s)} - L_1 - V$, поскольку эвтектическая точка ($L_1 - \text{Sn}_{(s)} - \text{Sn}_4\text{P}_{3(s)} - V$) лежит в области очень низких температур. Полученная зависимость в исследованном интервале температур удовлетворительно описывается уравнением:

$$\lg P_{\text{P}_4} = 12,72 - 10791/T$$



а)



б)

Рис. 4. Термограммы сплавов с валовым составом $\text{Sn}_{0,48}\text{P}_{0,52}$ (а) и $\text{Sn}_{0,45}\text{P}_{0,55}$ (б)

P-T-x ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Sn—P

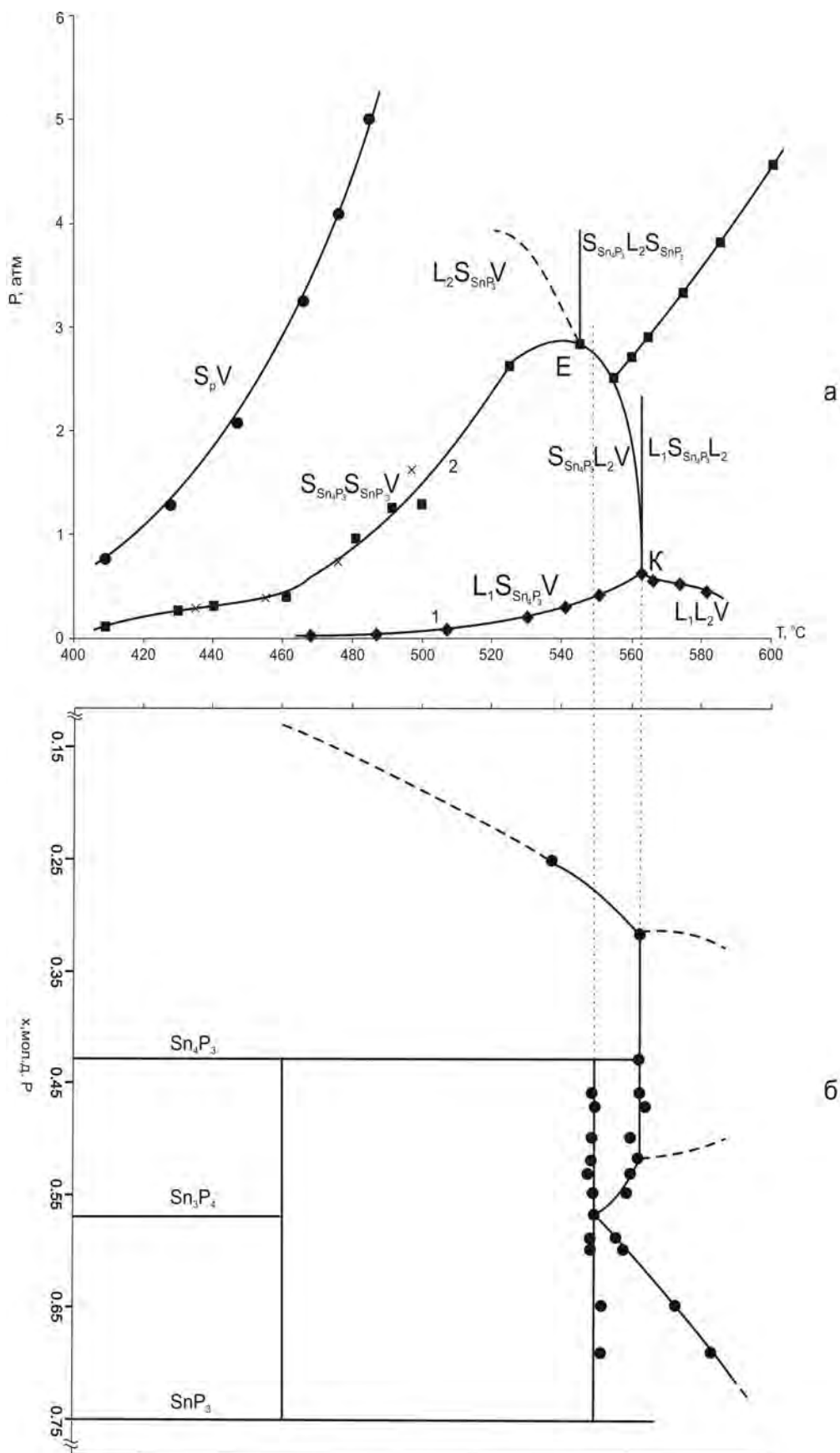


Рис. 5. Фрагмент *P-T-x* диаграммы системы Sn—P

Это зависимость неплохо согласуется с результатами, полученными в [11] при помощи весового статического метода. Вместе с тем, эти данные расходятся с результатами исследования этого же концентрационного интервала по методу точек росы [8], в котором получена гораздо более резкая

температурная зависимость давления насыщенного пара. В то же время, для одного образца состава $\text{Sn}_{0.87}\text{P}_{0.13}$ в [8] измерения были проведены прямым манометрическим методом, и эти данные хорошо коррелируют с данными настоящего исследования (см. рис. 6).

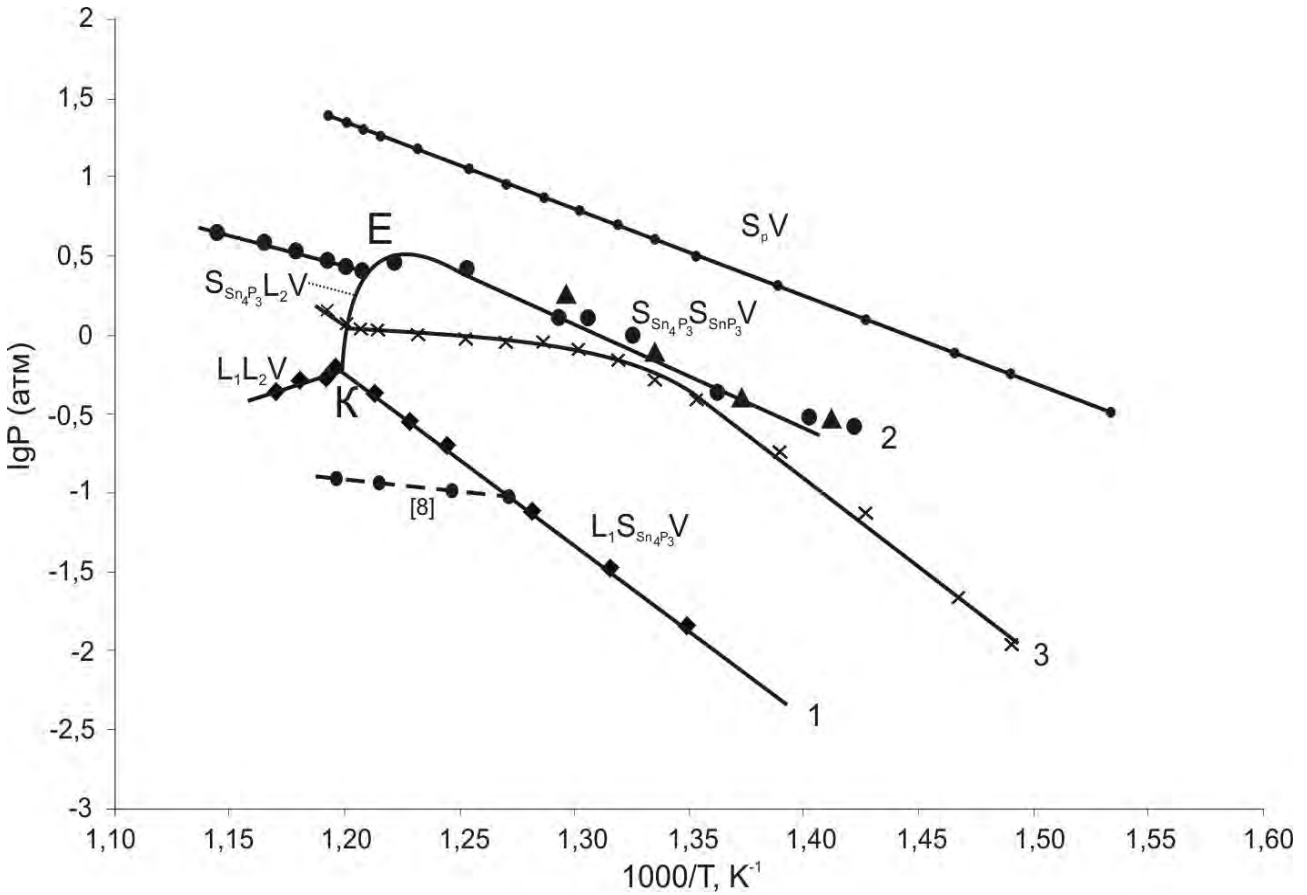
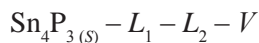
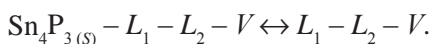


Рис. 6. Температурная зависимость давления насыщенного пара фосфора в системе Sn—P для сплавов состава: 1 — $\text{Sn}_{0.59}\text{P}_{0.41}$ (♦); 2 — $\text{Sn}_{0.47}\text{P}_{0.53}$ (▲); $\text{Sn}_{0.46}\text{P}_{0.54}$ (●); 3 — $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ (×)

Наличие в системе Sn—P синтетического четырехфазного равновесия:



приводит к появлению невариантной точки (т. К), которая имеет координаты: $T = 836 \text{ K}$ (что хорошо согласуется с данными термографического исследования), $P_{\text{P}_4} = 0.6 \text{ атм}$. При дальнейшем повышении температуры происходит смена характера равновесия:



При этом вследствие того, что с ростом температуры состав жидкости L_2 смещается в сторону большего содержания нелетучего компонента, давление в системе понижается.

Изучение температурной зависимости давления насыщенного пара для сплавов с содержанием фосфора 53 и 54 мол.% позволило оценить давление на «правой» границе области гомогенности фосфида Sn_4P_3 . Это давление соответствует равновесию (см. линию 2 на рис. 6):



(Соответствующая область T - x диаграммы рис. 5 отвечает области $\text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$)

Как видно из данных рис. 6, кривая имеет сложный характер. Прямолинейный участок, соответствующий равновесию (1), может быть описан уравнением:

$$\lg P = 11.2740 - 8519.9/T.$$

Выше температуры 818 К давление изменяется по криволинейной зависимости соответственно линии моновариантного равновесия:



Резкое изменение давления при температуре выше 828 К соответствует ликвидусу системы. Таким образом, невариантная точка *E*, отвечающая эвтектической горизонтали на *T*-*x* проекции (равновесие $L_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_{3(S)} + \text{SnP}_{3(S)}$), реализуется по данным тензиметрического исследования при 818 К и 2.8 атм.

На рис. 6 представлены также результаты исследования сплава валового состава $\text{Sn}_{0.5}\text{P}_{0.5}$, полученного однократным синтезом со скоростью охлаждения печи 0.8 К/мин [16]. По данным рентгенофазового анализа образец представляет монофосфид олова гексагональной структуры, однако присутствуют и рефлексы, отвечающие фосфидам олова Sn_4P_3 и Sn_3P_4 . Температурная зависимость давления насыщенного пара для этого образца представляет кривую, на которой можно выделить несколько участков (рис. 6). При низких температурах давление над образцом меньше, чем давление над сплавом валового состава с содержанием фосфора 50 мол. %, и описывается уравнением:

$$\lg P = 14.4370 - 10961/T.$$

Не исключено, что наличие в образце некоторого количества фосфида Sn_3P_4 может оказывать влияние на ход кривой. При температуре 758 К кривая практически достигает линии трехфазного равновесия (1), однако при 768 К наблюдается резкий излом и дальнейшее очень плавное изменение величины давления по мере роста температуры. Кривая на этом отрезке пересекает область гомогенности фазы (вероятно, Sn_4P_3). При повышении температуры до 833 К давление резко возрастает: при этом, по-видимому, достигается смена характера равновесия с появлением жидкой фазы (переход в область трехфазного равновесия 2) и последующее полное расплавление образца (в равновесии с паром остается только жидкость L_2). Интересно, что согласно данным ЛРСМА фаза SnP существует до температур, не выше 723—773 К [16]. Наличие пологого участка на кривой $P = f(T)$ можно было бы объяснить резким увеличением ширины области гомогенности Sn_4P_3 при таких температурах, что вполне может иметь место, учитывая слоистый характер структуры этого фосфи-

да. Однако для окончательного вывода необходимы дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам дифференциально-термического, рентгенофазового анализа и оптико-тензиметрического метода исследования построена *P*-*T*-*x* диаграмма системы Sn—P. Установлено, что невариантная точка *E*, отвечающая эвтектическому процессу $L_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$, реализуется при температуре 824 К и давлении 2.8 атм. Наличие синтетической $\text{Sn}_4\text{P}_3 + L_1 + L_2 + V$ приводит к появлению невариантной точки (т. К), которая имеет координаты 836 К и 0.6 атм.

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. Qian J., Xiong Y., Cao Y., Ai X., Yang H. // *Nano letters*, 2014, vol. 14, № 4, pp. 1865—1869.
3. Kim M., et al. // *Adv. Funct. Mater.*, 2009, № 19, pp. 1497—1514.
4. Kim Y., Cho J. // *Advanced Materials*, 2007, № 19, pp. 92—96.
5. Olofsson O. // *Acta Chem. Scand.*, 1970, № 24, p. 1153
6. Schmetterer C. Doctoral dissertation rer. Nat. Wien. 2009, p. 143.
7. Schmetterer C., Ganesan R., Ipser H. // *Materials reliability for electronics*, 2012, p. 71.
8. Arita M., Kamo K. // *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, vol. 26, № 4, pp. 242—250.
9. Donohue P. C. // *Inorganic Chemistry*, 1970, vol. 9, № 2, pp. 335—337.
10. Katz G., Kohn Y. A., Broder Y. D. // *Acta Crystallogr.*, 1957, № 10, 607 p.
11. Угай Я. А., Сысоева Э. А., Гончаров Е. Г. *Полупроводниковые материалы и их применение*. Воронеж, 1974, с. 83—88.
12. Ritcher A., Schmeterer C., Ipser H. // *Monatsh Chem.*, 2012, vol. 143, pp. 1593—1602.
13. Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Березин С. С., Черненко К. К. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 4, с. 417—436.
14. Xing G. C. // *Appl. Phys.*, 1990, vol. 56, pp. 271—285.
15. Несмеянов А. Н. *Давление пара химических элементов*. Москва, изд. АН СССР, 1961, 396 с.
16. Сушкова Т. П., Кононова Е. Ю., Савинова Ю. А., Дорохина Е. С., Семенова Г. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 2, с. 210—214.

P-T-x DIAGRAM OF Sn—P SYSTEM

© 2015 E. Yu. Proskurina, G. V. Semenova, A. Yu. Zavrazhnov, A. V. Kosyakov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: semen157@chem.vsu.ru

Received 05.10.2015

Abstract. Phase equilibria in the Sn—P were studied by differential thermal, X-ray diffraction and optical tensimetric research method. In order to study the temperature dependence of the vapor pressure in this study we used a optic tensimetric method, which consisted in scanning electron absorption spectra of steam at different temperatures in order to obtain quantitative information on the vapor composition. Tensimetric study of alloys allowed one to fix a three-phase $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{L}_1 - \text{V}$, $\text{L}_1 - \text{L}_2 - \text{V}$ and $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{SnP}_3 - \text{V}$ equilibrium lines. It was established that the invariant point E corresponding to the eutectic horizontal in the *T-x* projection (equilibrium $\text{L}_2 \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$), is implemented according to tensimetric studies at 818 K and 2.8 atm. The presence in the Sn—P syntectic four-phase equilibrium $\text{Sn}_4\text{P}_3 - \text{L}_1 - \text{L}_2 - \text{V}$ leads to the invariant point (p.K), which has the coordinates $T = 836$ K and $P_{p4} = 0.6$ atm.

Keywords: phase diagram, tin phosphides, *P-T-x* diagram, optic tensimetric method.

REFERENCES

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, no. 24, pp. 4139—4144. DOI: 10.1002/adma.201305638
2. Qian J., Xiong Y., Cao Y., Ai X., Yang H. *Nano letters*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 1865—1869. DOI: 10.1021/nl404637q
3. Kim M., et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, no. 19, pp. 1497—1514. DOI: 10.1002/adfm.200801095
4. Kim Y., Cho J. *Advanced Materials*, 2007, no. 19, pp. 92—96. DOI: 10.1002/adma.200600644
5. Olofsson O. *Acta Chem. Scand.*, 1970, no. 24, p. 1153. Available at: http://actachemscand.org/pdf/acta_vol_24_p1153—1162.pdf
6. Schmetterer C. Doctoral dissertation rer. Nat. Wien. 2009, p.143. Available at: http://othes.univie.ac.at/5878/1/2009—05—04_9901357.pdf
7. Schmetterer C., Ganesan R., Ipser H. *Materials reliability for electronics*, 2012, p. 71. DOI: 10.1002/9781119966203.ch4
8. Arita M., Kamo K. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 1985, vol. 26, no. 4, pp. 242—250. DOI:10.2320/matertrans1960.26.242
9. Donohue P. C. *Inorganic Chemistry*, 1970, vol. 9, no. 2, pp. 335—337. DOI: 10.1021/ic50084a032
10. Katz G., Kohn Y. A., Broder Y. D. *Acta Crystallogr.*, 1957, no. 10, 607 p. DOI:10.1107/S0365110X57002170
11. Ugaj Ja.A., Sysoeva Je.A., Goncharov E. G. *Poluprovodnikovye materialy i ih primeneniye* [Semiconductor materials and their application], Voronezh: 1974, pp. 83—88.
12. Ritcher A., Schmeterer C., Ipser H. *Monatsh Chem.*, 2012, vol. 143, pp. 1593—1602. DOI:10.1007/s00706—012—0861-y
13. Zavrazhnov A. Yu., Koseakov A. V., Sergeeva A. V., Berezin S. S., Chernenko K. K. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2015, vol. 17, № 4, pp.
14. Xing G. C. *Appl. Phys*, 1990, vol. 56, pp. 271—285.
15. Nesmejanov A. N. *Davlenie para himicheskikh jelementov* [Vapor pressure of the chemical elements]. Moscow, izd. AN SSSR Publ., 1961, 396 p.
16. Sushkova T. P., Kononova E. Ju., Savinova Ju.A., Dorohina E. S., Semenova G. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2014, vol. 16, no. 2, pp. 210—214. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_2_2014_015.pdf

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

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

Proskurina Elena Yu. — Assistant Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208610, e-mail: semen157@chem.vsu.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

P-T-x ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Sn—P

Завражнов Александр Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(915) 431126, e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

Косяков Андрей Викторович — к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(915) 5414596, e-mail: lavchukb@mail.ru

Zavrzhnov Alexander Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(915)431126, e-mail: ALZAVR08@rambler.ru

Kosyakov Andrew V. — Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7(915)5414596, e-mail: lavchukb@mail.ru