На правах рукописи

НИПАН Георгий Донатович

СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ КРИСТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И ПАРА

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 2003

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Олейников Николай Николаевич
(МГУ, Москва)

член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Балакирев Владимир Федорович
(ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург)

доктор химических наук, профессор
Скориков Виталий Михайлович
(ИОНХ РАН, Москва)

Ведущая организация: Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА, Москва)

Защита диссертации состоится 22 октября 2005 **в** 11 **часов на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

Автореферат разослан «18**» сентября**

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук **Н.Б.Генералова**

2003-А
14174

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Новейшие технологии предъявляют к материалам все более изощренные и разнообразные требования, но условие воспроизводимости свойств остается неизменно. При синтезе оно обязательно связано с получением материала заданного химического и фазового состава, а при эксплуатации – с его сохранением. Особенно важно выполнение этого условия для однофазных, гомогенных, многокомпонентных кристаллов, так как незначительное изменение состава кристалла при сохранении структуры (нестехиометрия), может заметно исказить его физические (электрические, оптические, магнитные и т.д.) характеристики.

Поскольку компоненты обладают разной летучестью, то уже для бинарных систем колебания температуры или давления способны сдвинуть химический состав кристалла. Эта опасность преодолима, если существует экспериментально построенная ***P-T-x*** диаграмма *стабильных* фазовых состояний (***P***-давление, ***T***-температура и ***x***- состав), содержащая в компактном графическом виде информацию о составах кристаллов, расплава и пара в бинарной системе при выбранных давлениях и температурах. Такая диаграмма позволяет подбирать условия синтеза и последующего отжига кристаллических фаз, получаемых как из расплава, так и из пара (оба компонента легколетучи). Однако выделить ***P-T-x*** диаграмму *стабильных* фазовых состояний для многих реальных объектов далеко не просто, так как во многих системах, в том числе и однокомпонентных, возникают *метастабильные состояния*, которые характеризуются своими фазовыми диаграммами, и у единственной диаграммы *стабильных состояний* может быть несколько связанных с ней диаграмм *метастабильных состояний.* Более того, в ряде случаев, представляет интерес получение метастабильного материала.

Таким образом, полный фазовый анализ предусматривает построение фазовых диаграмм как стабильных, так и метастабильных состояний системы. Для отдельных бинарных систем на ***T-x*** -диаграммах, приводимых в научной литературе, отмечены метастабильные состояния, но в рамках ***P-T-x*** фазовых диаграмм, т.е. с учетом давления, такие исследования не проведены.

Введение третьего компонента, создает дополнительную возможность управления свойствами кристалла с помощью нестехиометрии еще по одному компоненту и приводит к необходимости построения ***P-T-x-y*** –диаграммы, где ***y*** –вторая независимая координата состава. Эта трудоемкая экспериментальная задача осложняется отсутствием общего

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 3 567

подхода к построению фазовых диаграмм с участием пара для тройных систем и однозначного представления о протекании конгруэнтных превращений для трехкомпонентных твердых растворов. Кроме того, возникает множество вариантов диаграмм метастабильных состояний. Изучение их общего вида нецелесообразно, но можно провести анализ конкретных фазовых превращений, например, оценить условия, при которых происходит метастабильная кристаллизация из расплава.

Предел на пути усложнения химического состава при исследованиях с участием кристаллических фаз и пара – это четырехкомпонентная система, что предполагает построение ***P-T-x-y-z*** – фазовой диаграммы, где *z* – третья независимая координата состава. Такая сверхсложная задача выполнима, если эксперимент используется для проверки гипотетических моделей фазовых состояний четверной системы.

Дальнейшее увеличение числа компонентов обычно приводит к использованию приближений при топологическом описании фазовых состояний с участием пара, например, для пятерных систем - к построениям в рамках изобарно-изотермических *квази*четырехкомпонентных концентрационных диаграмм.

Цель работы. Развитие топологического прогнозирования метастабильных состояний двухкомпонентных систем в ***P-T-x*** –пространстве. Топологический анализ конгруэнтных превращений с участием кристаллических фаз переменного состава в ***P-T-x-y*** –пространстве трехкомпонентных систем. Разработка принципов топологического моделирования гетерогенных фазовых состояний в ***P-T-x-y-z*** –пространстве и гомогенных фазовых полиэдров в концентрационном ***x-y-z*** –изобарно-изотермическом пространстве для четырехкомпонентных систем.

Построение диаграмм фазовых состояний с участием кристаллов переменного состава и пара для конкретных систем **Cd – As, Cd – Ge – As, ZrO_2 – HfO_2** и **BaO – Y_2O_3**. Исследование конгруэнтных превращений с участием твердых растворов в системах **Cd – Zn - Te** и **Y_2O_3 - ZrO_2 – HfO_2**. Моделирование фазовых состояний для систем **Y – Cu – O, Ba – Cu – O** и **Y – Ba – Cu – O**. Построение изобарно-изотермической концентрационной диаграммы квазичетверной системы **Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO**.

Научная новизна. Топологически проанализированы основные случаи возникновения метастабильных состояний в двухкомпонентных системах. Показано, что метастабильное состояние в ***P-T-x*** –пространстве можно представить как упрощение полиэдров фазовых объемов и распространение их в ***P-T-x*** –область, принадлежавшую не реализующемуся объему стабильной фазы. В отдельных случаях в этой области может возникать полиэдр новой метастабильной фазы. Последовательно с помощью ***P-T, T-x-y, x-y*** –проекций, а также выборочных ***T-x-y*** -изобар, поясняемых с помощью

изотермических и политермических сечений, рассмотрены ***P-T-x-y*** – фазовые диаграммы трехкомпонентных систем для ключевых случаев: простой эвтектики, полиморфизма компонентов и образования трехкомпонентных соединений. В последнем случае проанализированы две предельных модели, когда кристаллическая фаза на основе соединения не участвует в конгруэнтных превращениях и когда она конгруэнтно сублимируется и плавится.

P-T-x –фазовая диаграмма стабильных фазовых состояний для **Cd-As** построена с учетом избыточных давлений, при которых, в отсутствие пара, образуется кристаллическая фаза на основе **CdAs**. Установлены три варианта метастабильного поведения системы, которые проявляются, если не кристаллизуется стабильная фаза $CdAs_2$. Метастабильные состояния представлены с помощью ***P-T-x*** –диаграмм. Для $CdAs_2$ и двух высокотемпературных полиморфных модификаций Cd_3As_2 рассчитаны стандартные и парциальные термодинамические функции, а также концентрационные границы областей гомогенности.

В виде ***P-T, T-x-y*** и ***x-y*** –проекций представлена экспериментально исследованная ***P-T-x-y*** –диаграмма стабильных фазовых состояний системы **Cd-Ge-As**. Определены ***P,T*** – координаты, оценены составы расплава и пара для шести нонвариантных пятифазных состояний. Установлено, что система склонна к образованию метастабильных состояний, которые возникают при кристаллизации $GeAs_2$. Рассчитаны стандартные термодинамические функции для стехиометрического $CdGeAs_2$ и оценена растворимость $CdAs_2$ в кристаллической фазе на его основе.

Проанализированы особенности конгруэнтной сублимации непрерывных твердых растворов в трехкомпонентных системах, и па примере системы **Cd-Zn-Te** проведено топологическое описание конгруэнтных превращений в ***P-T-x-y*** -пространстве.

Для квазибинарной системы ZrO_2 – HfO_2 построена ***P-T-x***- диаграмма стабильных и метастабильных состояний, позволяющая объяснить различие в поведении системы при нагревании и охлаждении.

Рассмотрены особенности сублимации флюоритоподобного твердого раствора системы Y_2O_3 - ZrO_2 – HfO_2. С помощью ***P-T-x-y*** –фазовой диаграммы очерчена область составов, для которых наблюдаются конгруэнтные: сублимация, плавление и твердофазное полиморфное превращение.

На основе непротиворечивых данных создана первая модель ***P-T-x-y-z*** -фазовой диаграммы системы **Y-Ba-Cu-O**. Предварительно построены ***P-T-x*** –экспериментальная диаграмма **BaO-Y_2O_3** и модели ***P-T-x-y***- диаграмм для **Y-Cu-O** и **Ba-Cu-O**. Оценена катионная нестехиометрия кристаллической фазы, образующейся на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

В рамках изобарно-изотермической концентрационной диграммы квазичетверной системы Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO построен концентрационный полиэдр кристаллической фазы условного состава $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$.

Практическая ценность. Построены фазовые диаграммы, позволяющие подобрать условия синтеза материалов с заданными свойствами.

Например, в работе детально исследована ***P-T-x-y*** –диаграммы система **Cd-Ge-As**. Монокристаллы **$CdGeAs_2$** обладают рекордным коэффициентом нелинейной восприимчивости и интерес к ним связан с уникальной возможностью использования в высокоэффективных преобразователях лазерных излучений, что сдерживается существенным уровнем поглощения в области прозрачности кристаллов **$CdGeAs_2$**. Ситуацию можно кардинально улучшить, если вместо кристаллов *p*-типа, которые обычно образуются из расплава близкого к стехиометрическому **$CdGeAs_2$** , использовать кристаллы *n*- типа, выращенные при низких температурах из нестехиометрического раствора- расплава. В конечном итоге, тип проводимости определяет нестехиометрия кристаллов **$CdGeAs_2$** , на которую можно влиять варьируя не только состав расплава, но и парциальные давления мышьяка и кадмия над кристаллами. Получение **$CdGeAs_2$** с наилучшими характеристиками, напрямую связано с использованием ***P-T-x-y*** –диаграммы системы **Cd-Ge-As**. Это тем более важно, что система склонна к образованию метастабильных состояний.

Точно так, используя ***P-T-x-y*** –диаграмму системы **Y_2O_3 - ZrO_2 – HfO_2** , можно рекомендовать составы твердых флюоритоподобных растворов, не разрушающихся при высоких температурах в вакууме благодаря конгруэнтной сублимации и не претерпевающих разрушающего полиморфного превращения при низких температурах.

Рассчитанные стандартные термодинамические характеристики могут быть использованы как справочные величины.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались более чем на 40 Всесоюзных, Всероссийских и Международных семинарах и конференциях включая:
XII , XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Баку-1981, Ташкент-1989; V-VIII Всесоюзное Коорд. Совещание по полупроводн.соединениям $A^{II}B^{V}$. –Душанбе-1982, Каменец-Подольский-1984, Воронеж-1987, Черновцы-1990; VIII Всесоюзная конф. по термич.анализу. Куйбышев 1982; IX, XII Всесоюзная конф.по калориметрии и хим. термодинамике. Тбилиси-1982, Горький-1988; II, IV Всесоюзная конф."Термодинамика. и полупроводн. материаловедение" Москва-1983, 1989; IX Всесоюзное совещ. по терм. анализу. Киев-1985; VI Всесоюзное совещ.по физ.-хим. анализу. Фрунзе-1988; 2-й междун. конф. "Материаловедение ВТСП". Харьков –1995; XXXI - XXXIV науч. конф.

фак. физ.-мат. и естеств. наук РУДН. Москва-1995-1998; Всерос.конф. по терм.анализу и калориметрии Казань-1996; Научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых специалистов МГИЭМ. Москва-1998; IX Научно-техническая конф."Химия,физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов" Ужгород-1998; «ФАГРАН-2002». Воронеж-2002; Ist Intern.Conf. of Mater.Sci.of chalcogenide and diamond-structure semiconductors. Chernivtsi-1994; 10th EURO CVD, Venice-1995; 5th World Congress on Superconductivity. Budapest-1996; Intern. Conf. on Phys. and Chem. of Molecular and Superconductors. MOS'96 (Karlsruhe, Germany), MOS'99 (Stockholm, Sweden); 11th Intern.Cong.on Therm.Analysis and Calorimetry, USA,1996; 14th IUPAC Conf. of Chem. Thermod. Osaka,Japan,1996; XIIIth Intern.Symp. on the Reactivity of Solids,Hamburg, Germany,1996; 5th Intern. Conf. "Mater. & Mech. of Supercond. HTSC" M^2S-*HTSC-V* 1997 Beijing. China; 16th General Conf. of the Condensed Matter Division 1997. KU Leuven (Belgium); Joint Intern. Meeting The Electrochemical Soc. and The Intern. Soc. Electrochemistry. 14th Int.Conf and EUROCVD-11 Paris 1997; 11th Intern. Conf. on Ternary & Multinary Compounds 1997. Salford (UK); IUMRS-ICA-97 The 4th IUMRS Intern. Conf. in Asia OVTA, Makuhari, Chiba, Japan, 1997; 5th MSU-HTSC V,Moscow, Russia,1998; 9th Int.Conf.on Modern Materials & Technologies, CIMTEC'98, Italy,98; NATO ASI Energetics of stable molecules and reactive intermediates. 1998. Castelo Branco, Portugal; 3rd Intern. Meet. of Pacific Rim Ceramic Societies. 1998. Kyongiu, Korea ; MRS 1998 Fall Meeting. Boston, USA; The Fifth IUMRS Intern. Conf. on Advanced Materials. IUMRS-ICAM-99. Beijing, China; VIIth Europ. Conf. on Solid State Chemistry ECSSC'99,1999. Madrid, Spain; E-MRS Fall Meeting 2002 Poland.

Публикации. Материалы диссертации представлены в 102 отечественных и зарубежных публикациях, включая 49 статей и 53 тезисов докладов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Она изложена на 248 страницах машинописного текста, содержит 12 таблицы и 82 рисунка. Список цитируемой литературы включает 243 ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснованы актуальность работы и выбор объектов, сформулированы цели и задачи исследования. Показаны научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Полиморфизм и метастабильные состояния бинарных систем в *P-T-x* фазовом пространстве.

В ***P-T-x*** -пространстве двухкомпонентных систем топологически проанализирована взаимосвязь между полиморфизмом компонентов, существованием кристаллических фаз на основе бинарных соединений и метастабильностью. Рассмотрен общий случай с взаимной растворимостью компонентов во всех агрегатных состояниях и переменным составом кристаллических фаз на основе соединений. Особое внимание уделено состояниям с участием только конденсированных фаз, обычно наблюдаемым при избыточных внешних давлениях.

1.1.Полиморфизм в однокомпонентных системах. Использовано модельное ограничение, при котором в однокомпонентной системе, наряду с жидкостью – ***L*** и паром - ***V***, существуют только две полиморфных модификации - α и γ. Рассмотрены 4 варианта поведения системы: **I** - обе кристаллические фазы сублимируются и плавятся стабильно, **II** – фаза α плавится только метастабильно, **III** – фаза γ сублимируется только метастабильно, **IV** – фаза γ сублимируется и плавится только метастабильно, т.е. целиком метастабильна. Случаи **I** и **II** обычно связывают с понятием энантиотропии, случай **III** - с полиморфизмом при высоком давлении, **IV** - с понятием монотропии.

Для описания фазовых состояний использованы ***P-T*** –диаграммы, на которых стабильные моновариантные двухфазные состояния представлены сплошными линиями, а метастабильные - штриховыми, над каждой линией указано фазовое состояние, которому она отвечает, причем метастабильные состояния взяты в скобки. Нонвариантные трехфазные состояния отмечены точками O_A - $\alpha LV($ или $\gamma LV)$, S_1 - $\alpha\gamma V$, S_2 - $\alpha\gamma L$ и **M** - (αLV) или (γLV).

Показано, что метастабильная кристаллизация в однокомпонентных системах связана с полиморфизмом: не образуется одна из кристаллических фаз, и ***P-T*** -область ее стабильного существования занимают метастабильные области трех остальных фаз.

Для двухкомпонентных систем вначале рассмотрены стабильные фазовые состояния, возникающие в результате параллельного и непараллельного полиморфизма типов I–III, а затем метастабильные состояния, реализующиеся благодаря полиморфизму всех I-IV типов и образованию кристаллических фаз на основе бинарных соединений.

1.2. Стабильный полиморфизм в двухкомпонентных системах. Кроме кристаллических фаз α и γ, на основе компонента **A**, при непараллельном полиморфизме появляется β - фаза на основе компонента **B**. Для описания фазовых состояний в двухкомпонентных системах использованы ***P-T***- и ***T-x***- проекции и характерные изобарные ***T-x*** -сечения ***P-T-x*** -диаграмм. На ***P-T***- проекции для компонента **B** использованы те же обозначения тройных точек, что и для компонента **A**, трехфазные моновариантные состояния системы **A-B** представлены жирными линиями,

нонвариантные четырехфазные точки имеют обозначение **N** и различаются с помощью подстрочных индексов. Порядок фаз для всех состояний соответствует росту содержания в них компонента **B**. На ***T-x*** -проекции указаны температуры тройных точек чистых компонентов, линии составов фаз в трехфазных состояниях (пара - *v*, ликвидуса - *l*, солидуса - α, γ, β) и точки составов фаз, связанные конодой в нонвариантных четырехфазных состояниях.

Последовательно для трех типов полиморфизма приведены ***P-T-x*** -диаграммы стабильных фазовых состояний при *параллельном полиморфизме,* когда оба компонента обладают одинаковым типом полиморфизма при неограниченной взаимной растворимости во всех агрегатных состояниях, и *непараллельном полиморфизме*, когда компонент **A** имеет две модификации, а компонент **B** только одну. При непараллельном полиморфизме разобраны многочисленные вариации двух основных случаев: одна из модификаций **A** растворяет компонент **B** неограниченно, а другая ограниченно; обе модификации растворяют **B** ограниченно. Приведена усложненная диаграмма для системы, в которой высокотемпературная γ-фаза конгруэнтно сублимирует и, вплоть до высоких давлений, растворяет оба компонента ограниченно.

1.3. Метастабильные состояния в двухкомпонентных системах.

1.3.1. Системы с полиморфизмом компонентов. Полиморфизм - одна из причин возникновения метастабильных состояний в многокомпонентных системах. На представленных ***P-T-x*** –фазовых диаграммах метастабильные моновариантные состояния, чтобы отличить их от стабильных, отмечены штриховыми линиями. Метастабильные нонвариантные состояния помечены - $\mathbf{O'_A}$ для однокомпонентных систем и **M** для бинарных систем. Обозначения сосуществующих фаз для таких состояний взяты в скобки.

При непараллельном полиморфизме компонента **A** типа IV , когда α-модификация стабильна, а γ-модификация целиком метастабильна, проанализированы случаи:

- стабильная α-фаза неограниченно растворяет компонент **B**, метастабильная γ-фаза растворяет **B**: *а* - неограниченно, *б* – ограниченно;

- стабильная α-фаза ограниченно растворяет **B**; метастабильная γ-фаза неограниченно растворяет **B**, и γ- твердый раствор плавится: *в* - конгруэнтно, *г* - инконгруэнтно;

- стабильная α-фаза и метастабильная γ-фаза ограниченно растворяют **B**.

Остальные типы полиморфизма I-III также могут приводить к появлению метастабильных состояний в бинарной системе.

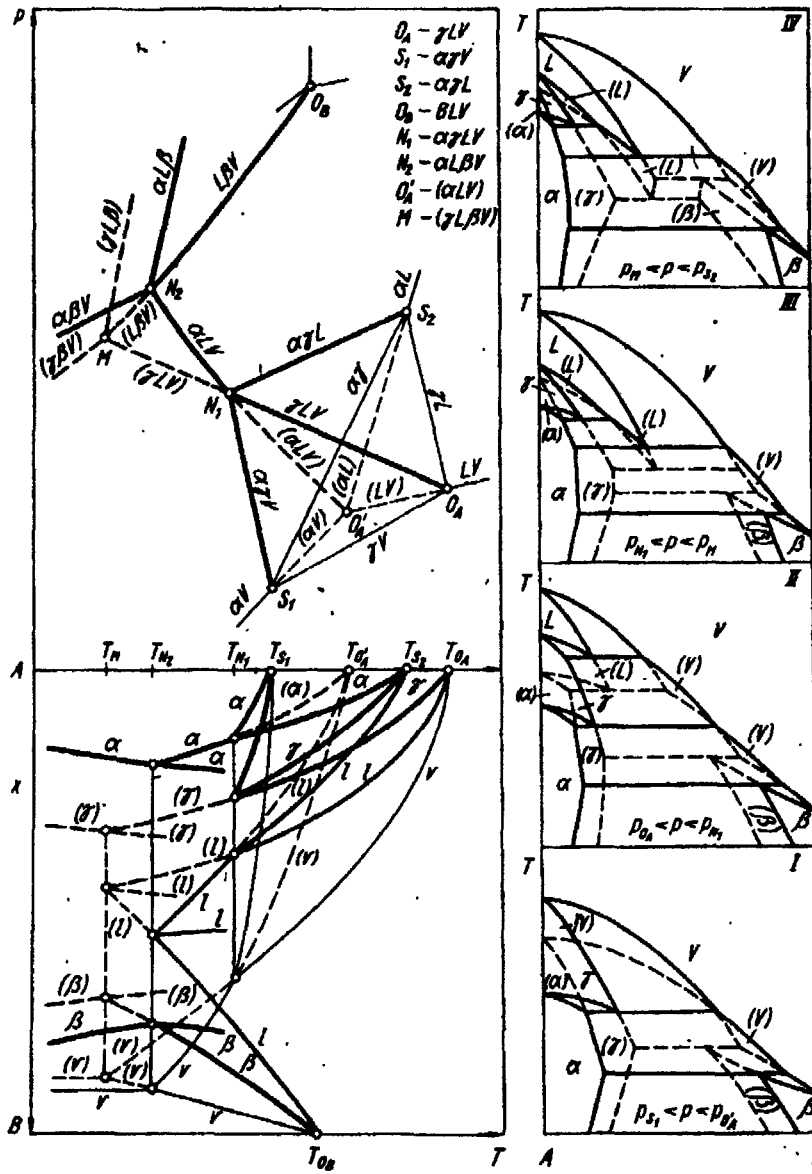

Рис.1 ***P-T-x*** –диаграмма стабильных и метастабильных фазовых состояний системы А-В при непараллельном полиморфизме типа I.

Проанализированы случаи, возникающие при наиболее сложном полиморфизме типа I:

- низкотемпературная α-модификация растворяет компонент неограниченно, а высокотемпературная γ - ограниченно,

- обе модификации ограниченно растворяют компонент **B**, при этом могут возникнуть либо два, либо три нонвариантных четырехфазных стабильных состояния.

Случай с двумя нонвариантными состояниями приведен на рис.1. Он интересен тем, что для системы характерны две диаграммы метастабильных состояний.

Если вместо $\alpha\gamma V$, $\alpha\gamma L$ и γLV возникает состояние (αLV), связывающее $\mathbf{N_1}$ и $\mathbf{O'_A}$, то γ -фаза не образуется, и вместо нее метастабильно кристаллизуется α-фаза. Система приобретает простой эвтектический вид с нонвариантным состоянием $\mathbf{N_2}$ - $\alpha L\beta V$. Соответствующие изменения фазовых состояний представлены на сечениях: выше температур трехфазного состояния αLV не образуется область γ, но возникают метастабильные области (α), (V) и (αV) на сечении I; (α), (V), (L), (αL) и (αV) - на сечении II; (α), (L) и (αL) - на сечениях III, IV.

Если же не образуется α-модификация, то метастабильно кристаллизуется γ-модификация. Возникает диаграмма метастабильных состояний с эвтектикой $(\gamma L\beta V)$. В такой системе нет однофазного объема α и стабильных областей $\alpha\gamma$, $\alpha\beta$, αL и αV, вместо них возникают метастабильные области с участием γ-фазы. Например, на сечениях I, II вместо областей α, αV и $\alpha\beta$ появляются метастабильные области (γ), (V), (β), (γV), (βV) и $(\gamma\beta)$. При давлениях, соответствующих сечению III, отсутствует также область стабильного плавления α-фазы - αL, ее место занимают (γ), (L) и область метастабильного плавления γ-фазы - (γL). Экспериментальное построение диаграмм стабильных состояний для систем такого типа (рис.1) - задача весьма сложная. Так, внесение затравки α-фазы может устранить метастабильную кристаллизацию γ-фазы, но не избавляет от метастабильности с участием α-фазы, а затравка γ-фазы препятствуют только метастабильной кристаллизации α-фазы.

1.3.2. Системы с химическим соединением. Метастабильные состояния в бинарных системах связаны не только с полиморфизмом компонентов, но и с образованием кристаллических фаз на основе соединений. Рассмотрен идеализированный случай: в системе **A-B** образуется соединение **C**, кристаллическая фаза ***C*** на основе соединения ограниченно растворяет оба компонента, компоненты и соединение не обладают полиморфизмом. Существуют четыре варианта фазового поведения ***C***: сублимируется и плавится стабильно; стабильно сублимируется, но плавится только метастабильно;

стабильно плавится, но сублимируется только метастабильно; сублимирует и плавится только метастабильно.

Рассмотрены фазовые диаграммы для всех четырех вариантов. На рис.2 изображен вариант диаграммы, когда метастабильные состояния является результатом того, что вместо стабильной фазы ***C*** в некоторых экспериментальных условиях кристаллизуется метастабильная фаза ***(D)***. Возникают четыре четырехфазных метастабильных нонвариантных состояния: $M_1(LD\beta V)$, $M_2(\alpha LDV)$, $M_3(\alpha LD\beta)$ и $M_4(\alpha D\beta V)$. В ***(p,T,x)*** пространстве образуется локализованный объем метастабильной фазы ***(D)***. Его проекции на ***p-T*** и ***T-x*** плоскости заключены между штриховыми линиями. Фазу ***(D)***, как видно из сечений, можно получить из ненасыщенного пара в области ***(DV)*** (рис.2, сечения I-III) или из переохлажденного расплава (состояния ***(LD)*** и ***(LDV)*** на сечениях II-IV), а также методом твердофазного синтеза из компонентов - при нагревании смесей, соответствующих состояниям ***(αDβ)*** на сечениях I-IV.

Дополнительно рассмотрены случаи, когда стабильная фаза ***C*** конгруэнтно сублимируется (три варианта касания фазовых объемов кристалла ***C*** и пара) и конгруэнтно плавится (три варианта касания фазовых объемов кристалла ***C*** и расплава), которые показывают, что наличие или отсутствие конгруэнтных превращений для стабильных фазовых состояний не влияет на диаграмму метастабильных состояний.

Проведенный топологический анализ показал, что, если компоненты системы обладают полиморфизмом или образуют химические соединения, то такая система склонна к образованию метастабильных состояний. Метастабильное состояние в ***P-T-x*** – пространстве возникает в результате упрощения фазовых полиэдров и распространения их в ***P-T-x*** –область, принадлежавшую не реализующемуся объему стабильной фазы. В отдельных случаях в этой области может возникать полиэдр новой метастабильной фазы. Соответственно, на ***T-x*** изобарных и ***P-x*** изотермических сечениях ***P-T-x*** –фазовой диаграммы, области существования оставшихся фаз метастабильно расширяются по сравнению со стабильными состояниями. Последнее замечание необходимо принимать во внимание при использовании непрямых экспериментальных методов (металлография, метод «закалки равновесий» и др.).

Основным инструментом исследования было представление фазовых состояний в виде геометрических образов в трехмерном пространстве ***P-T-x***. Топологический подход не требует никаких априорных сведений о термодинамике фаз и позволяет непосредственно анализировать экспериментальные данные, даже в очень сложных случаях, возникающих в многофазных гетерогенных системах.

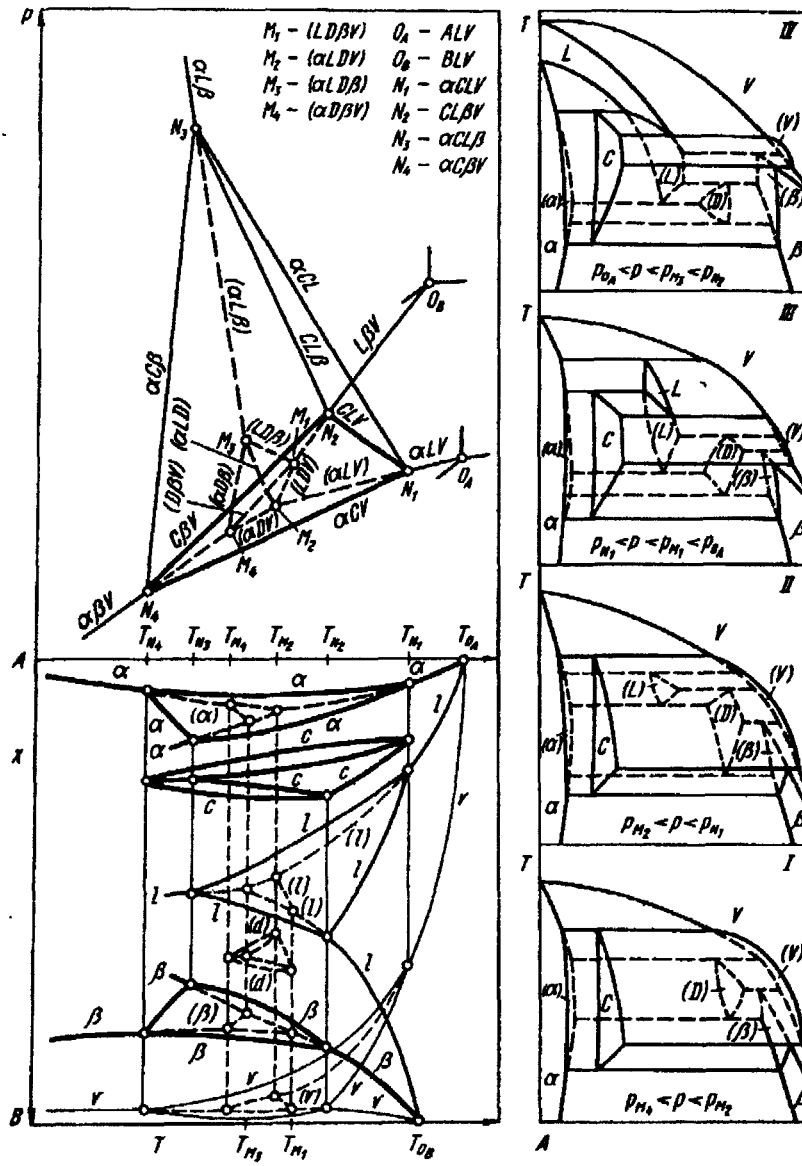

Рис.2 ***P-T-x*** –диаграммы системы **A-B** при образовании стабильной ***C*** и метастабильной ***D*** кристаллических фаз .

Глава 2. Полиморфизм и тройные соединения в трехкомпонентных системах. Рассмотрены ***P-T-x-y*** -фазовые диаграммы трехкомпонентных систем, где ***y*** - еще одна независимая координата состава. Четырехмерные диаграммы представлены ***P-T***, ***x-y*** и ***T-x-y*** проекциями в сочетании с ***T-x-y*** изобарами, позволяющими однозначно представить трехфазные, двухфазные и однофазные состояния тройной системы. ***T-x-y*** -изобары подробно проанализированы с помощью изотермических и политермических сечений.

2.1. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем при образовании тройной эвтектики. Использованы допущения, что взаимная растворимость компонентов в кристаллических фазах пренебрежимо мала, граничные бинарные системы **A-B**, **A-C** и **B-C** эвтектического типа, и в них отсутствуют конгруэнтные процессы. Фазовые состояния системы **A-B-C** усложнены реакцией ***L=VC*** конгруэнтного испарения жидкости в присутствии кристалла, отличающегося состава. На диаграмме использованы те же стандартные обозначения, что и для бинарных систем. Новый символ N_{ABC} - нонвариантное состояние ***ABCLV*** тройной системы **A-B-C**. Для таких состояний порядок фаз определен с помощью пятиугольников, связывающих составы фаз в нонвариантных состояниях.

2.2. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем при полиморфизме компонентов. Из четырех типов полиморфизма, для исследования фазовых состояний в системе **A-B-C** выбран полиморфизм типа I (обе модификации стабильно сублимируются и плавятся), как самый всеобъемлющий. Последовательно рассмотрены ***P-T-x-y*** - диаграммы при наличии двух полиморфных кристаллических модификаций у одного, двух и трех компонентов. Для упрощения использовано условие, что хотя бы одна из полиморфных модификаций образует неограниченные твердые растворы со всеми компонентами.

2.3. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем при образовании тройных соединений. Рассмотрены два крайних случая, когда фаза на основе соединения сублимирует и плавится инконгруэнтно; и когда эта фаза сублимируется и плавится конгруэнтно. Принято, что граничные бинарные системы эвтектического типа и в них отсутствуют конгруэнтные превращения. Появляются еще одна кристаллическая фаза ***S*** - на основе тройного соединения **S**, и по сравнению со случаем образования тройной эвтектики вместо одного пятифазного нонвариантного состояния образуются три N_{ABS} (***ABSLV***), N_{ACS} (***ACSLV***) и N_{BCS} (***BCSLV***).

2.3.1.Тройное соединение инконгруэнтно сублимируется и плавится.

P-T-x-y -диаграмма этого случая представлена на рис.3-5.

P-T **проекция**. Рис.3,а. При построении ***P-T*** проекции рис.3,а использованы все три

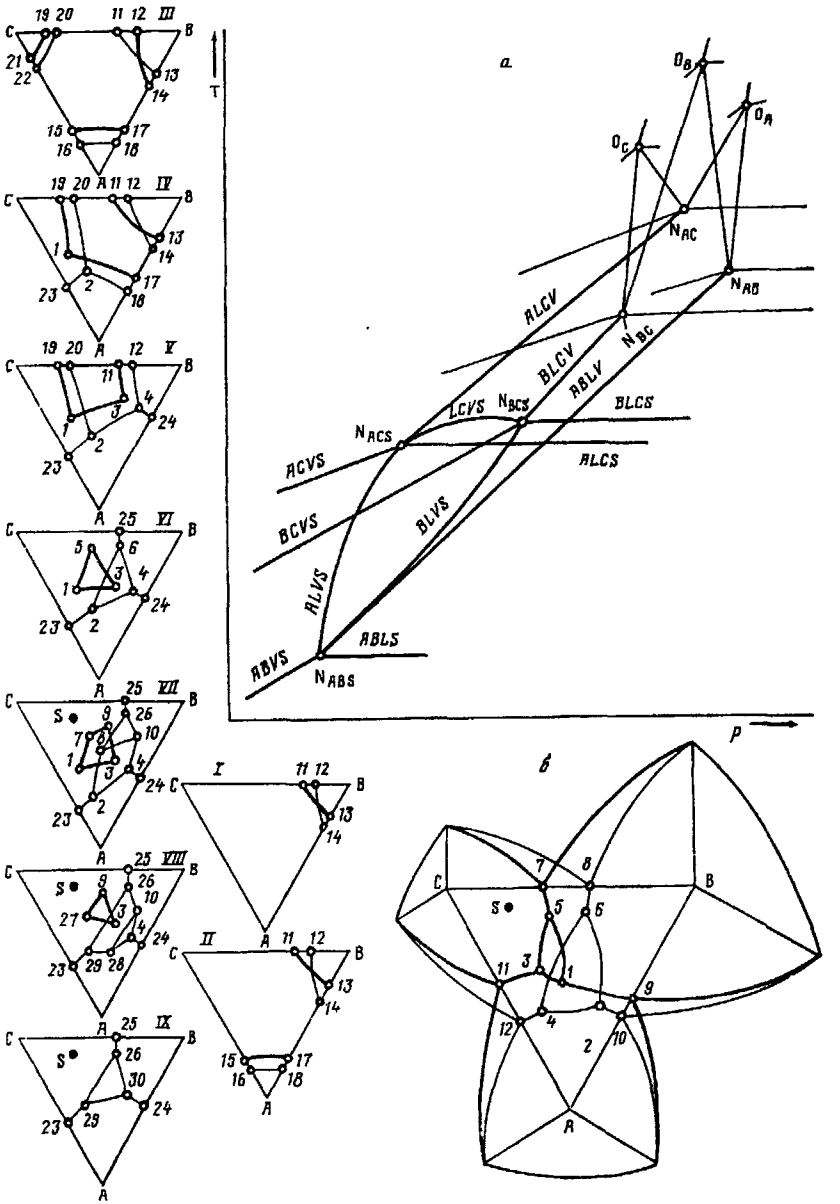

Рис.3. ***P-T-x-y*** фазовая диаграмма системы **A-B-C** при образовании инконгруэнтно сублимирующегося и плавящегося соединения **S**: а - ***P-T***, б - ***x-y*** -проекции; треугольники I-IX - изотермические сечения ***T-x-y*** -проекции

возможных типа пучков моновариантных линий тройной системы: составы фаз для ***BLCVS*** располагаются в вершинах выпуклого пятиугольника; состав ***V*** в ***ALCVS*** является вогнутой вершиной одновогнутого пятиугольника; составы ***L*** и ***V*** в ***ABLVS*** вогнутые вершины двояковогнутого пятиугольника.

x-y* проекция**. На ***x-y проекции рис.3,б кристаллические фазы на основе компонентов представляются вершинами треугольника **ABC**, а соединение – заштрихованной точкой **S**. Незаштрихованные точки – составы расплава ***L*** (1,3,5) и пара ***V*** (2,4,6) в новарантных состояниях. Линии: толстые - состав ***L***, тонкие - состав ***V*** в моновариантных состояниях.

T-x-y* проекция**. С проявлением кристаллической фазы ***S использование ***T-x-y*** призмы становится неудобным для объяснения. Использованы последовательные изотермические сечениями ***T-x-y*** проекции (рис.3, I-IX) На этих сечениях трехфазным состояниям соответствуют три линии, а четырехфазным - четыре точки. Сечения I-IX проведены в характерных интервалах: $T_{OA} < T < T_{OB}$, $T_{OC} < T < T_{OA}$, $T_{NAC} < T < T_{OC}$, $T_{NAB} < T < T_{NAC}$, $T_{NBC} < T < T_{NAB}$, $T_{NBCS} < T < T_{NBC}$, $T_{NACS} < T < T_{NBCS}$, $T_{NABS} < T < T_{NACS}$, $T < T_{NABS}$.

T-x-y* изобара**. На рис.4,а представлена ***T-x-y изобара ***p-T-x-y*** -диаграммы из интервала давлений $P_{NACS} < P < P_{NBCS}$. На ребрах **AA'**, **BB'** и **CC'** призмы **ABCA'B'C'** отмечены температуры сублимации кристаллических фаз на основе компонентов T_{AV}, T_{BV} и T_{CV}. Граням **AA'B'B**, **BB'C'C**, **AA'C'C** принадлежат ноды с точками ***13,12,14*** - составами пара в нонвариантных состояниях ***AVB, BVC*** и ***AVC***. Линии: T_{AV}***-13, 13-***T_{BV} - состав ***V*** в ***AV, BV*** бинарной системы **A-B**; T_{AV}***-14, 14-*** T_{CV} - состав ***V*** в ***AV, CV*** системы **A-C**; T_{BV}***-12, 12-*** T_{CV} - состав ***V*** в ***BV, CV*** системы **B-C**. ***T-x-y*** изобара включает в себя семь нонвариантных четырехфазных состояний **A-B-C**, для которых точки составов фаз принадлежат плоскостям параллельным граням **ABC** и **A'B'C'** Пять поверхностей ограничивают фазовый ***L***-объем, в вершинах которого находятся точки ***1-2-3-4-5-6***, девять поверхностей - ***V***-объем с вершинами ***7-8-9-10-11-12-13-14-*** T_{AV} - T_{BV} - T_{CV} -**A'-B'-C'**.

x-y* изобарно-изотермические сечения**. Рис.4, 1-7. Из-за пренебрежения фазовыми объемами ***A, B, C, S, на изобарно-изотермических сечениях они вырождаются в точки, а двухфазные области ***AB, AC, BC, AS, BS, CS*** - в линии. Характерные интервалы сечение 1-7: $T < T_{ABLS}$, $T_{ABLS} < T < T_{ABLV}$, $T_{ABLV} < T < T_{BLVS}$, $T_{BLVS} < T < T_{ALCS}$, $T_{ALCS} < T < T_{BCVS}$, $T_{BCVS} < T < T_{LCVS}$, $T_{LCVS} < T < T_{ALCV}$.

Изобарно-политермические сечения. Рис.5.1-4. Политермическое сечение 1-3 ***T-x-y*** изобары проведены через линию солидуса **S** параллельно граням: 1 - **AA'B'B**, 2- **BB'C'C**, 3 - **AA'C'C**. Политерма 4 - через ребро **CC'** и **S**.

2.3.2. Тройное соединение конгруэнтно сублимируется и плавится.

S конгруэнтно сублимируется и плавится. Выбран гипотетический случай, когда в

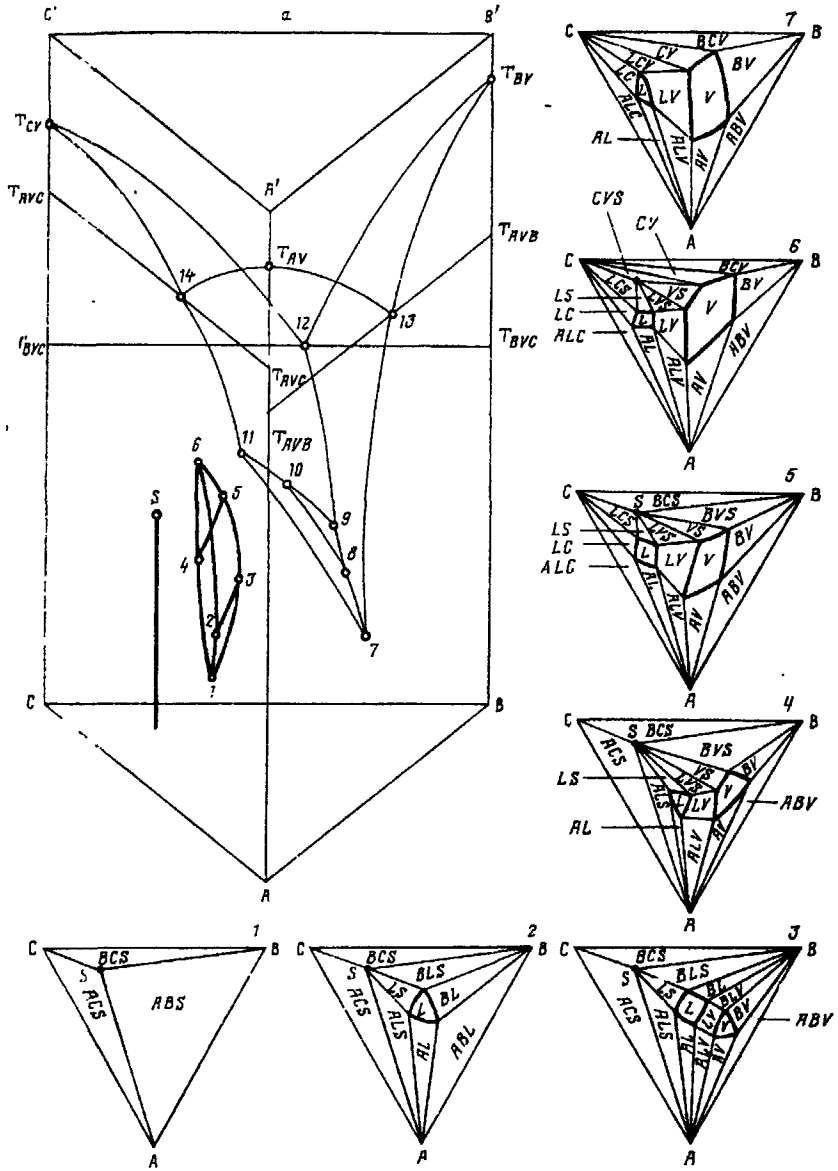

Рис.4. а - ***T-x-y*** -изобара ***P-T-x-y*** фазовой диаграммы, изображенной на рис.3, треугольники 1-7 - изотермические сечения ***T-x-y*** -изобары

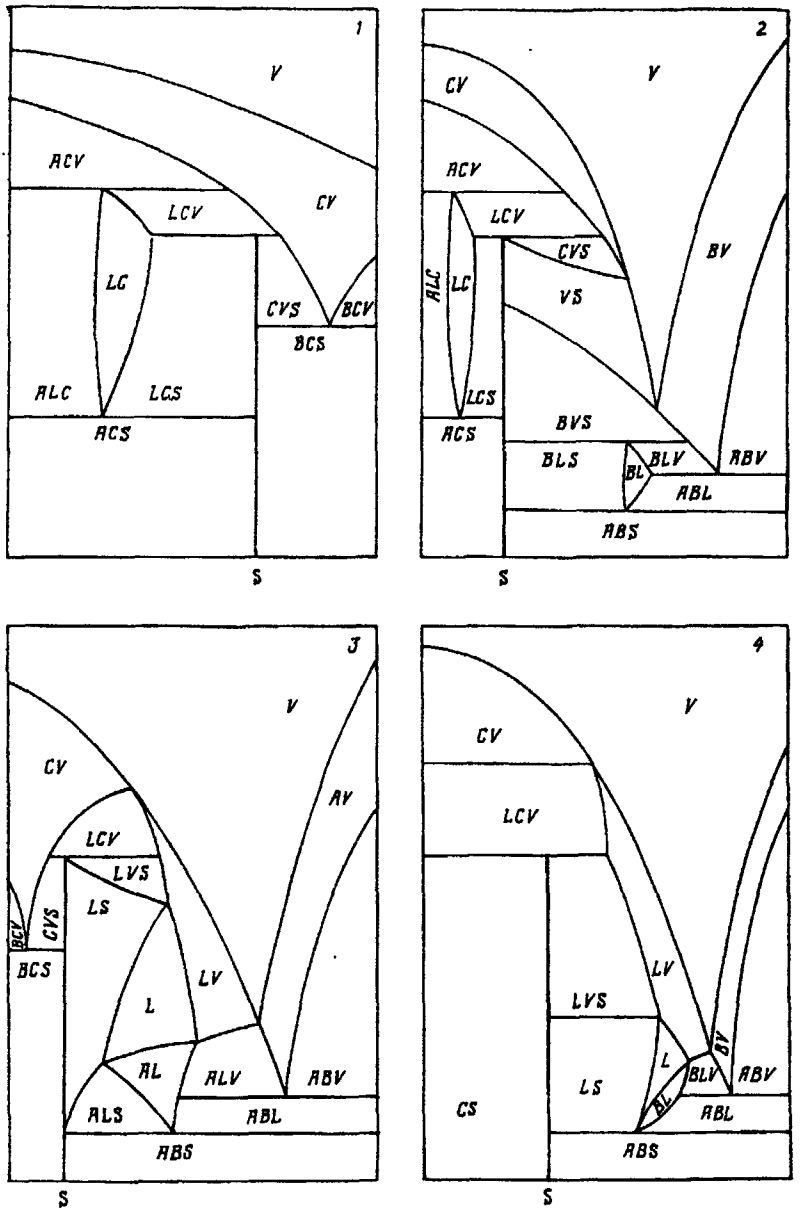

Рис.5. Политермические сечения *T-x-y* -изобары, изображенной на рис.4,а.

системе **A-B-C**, кроме того, происходят фазовые реакции ***AL=V, BL=V, SL=V*** (конгруэнтное испарение ***L*** в присутствии кристаллических фаз ***A, B*** и ***S***) и существуют температурный максимум для ***SLV***. Представлены ***P-T*** и ***x-y*** –проекции, а также набор изотермических сечений ***T-x-y*** проекции. ***T-x-y*** изобара построена при давлении, отвечающем температурному максимуму ***SLV***, и пояснена с помощью изотермических и политермических сечений.

Из широкого спектра ***P-T-x-y*** фазовых диаграмм с тройным соединением проанализированы только две, тем не менее построенные модели ключевые, с их помощью можно интерпретировать экспериментальные результаты по фазовым состояниям с участием пара для конкретных трехкомпонентных систем.

Глава 3. Экспериментальные методики и синтез образцов.

Фазовые состояния с участием насыщенного пара в многокомпонентных системах изучались методом статической тензиметрии с кварцевым манометром ложечного типа (интервалы температур и давлений: 650 – 1200 K и 0.1 – 100 кПа) и эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава паровой фазы (интервалы температур и общего давления: 1500 – 2900 K и 0.01 – 3 Па, эксперименты проводились к.х.н. Марушкиным К.Н.). Наряду с этим, при исследовании кристаллических фаз, использовались дифференциально-термический, рентгенофазовый анализы, и для сверхпроводящих материалов измерялась магнитная восприимчивость. Содержание кислорода в сверхпроводящей керамике определялось с помощью стандартных методик. Охарактеризованы приборы, которые использовались при экспериментальных исследованиях. Особое внимание уделено установке, созданной автором для проведения статических тензиметрических измерений с кварцевым нуль-манометром ложечного типа. Проверка правильного размещения измерительных манометров, калибровки термопар, точности взвешивания и определения объема реакционной камеры кварцевого манометра проводилась с помощью измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара кадмия. Полученное значение теплоты сублимации $\Delta_f H^o$**(Cd, г, 298.15)** = 113.0 ± 1.0 кДж/моль совпадает со справочными данными в пределах погрешностей эксперимента. Воспроизводимость исходной массы кадмия в экспериментах с ненасыщенным паром составила 0.0001 г. Детально описано приготовление образцов систем **Cd-As** и **Cd-Ge-As** для тензиметрических исследований.

Глава 4. Фазовые состояния в полупроводниковых системах.

4.1. Фазовые состояния в системе Cd-As. В системе с двумя легколетучими компонентами образуются стабильные кристаллические фазы S_1 , S_2 , S_3 на основе соединений Cd_3As_2 , $CdAs_2$, **CdAs** , а также S_4 –метастабильная фаза на основе $CdAs_4$. S_1

конгруэнтно сублимируется, конгруэнтно плавится и претерпевает полиморфные превращения. S_2 инконгруэнтно сублимируется и конгруэнтно плавится. S_3 инконгруэнто плавится при избыточных давлениях. В интервале составов 40-100 ат.% **As** в системе могут возникать метастабильные и даже стеклообразные состояния.

Тензиметрические исследования фазовых состояний с участием пара в интервалах температур 650-1000 К и давлений 0.1-200 кПа, в сочетании с данными ДТА при избыточных давлениях [1], позволили построить ***P-T-x*** диаграмму стабильных фазовых состояний системы **Cd-As** в интервалах температур 300-1000 К и давлений до 5 ГПа (рис.6).

P-T* проекция** (рис.6,а). Экспериментально получены линии моновариантных стабильных состояний VLS_1, S_1S_2V, $S_2S_{As}V$, S_1LV, $S_1{=}V$, LS_2V, S_2LV и $LS_{As}V$. Установлены максимальные температуры плавления фаз: S_1 - 988 К при давлении 20 кПа, S_2 - 900.5 К при давлении 60 кПа. Обнаружены максимумы давления для состояний: VLS_1 - P = 26.7 кПа при T = 983 К и S_2LV - P = 107 кПа и T = 890.5 К. Кроме того, обнаружен минимум давления для S_1LV при P = 13.3 кПа и T = 941.0 К. Определены параметры нонвариантных эвтектических состояний E_1 (S_1LS_2V) - 883 К, 14.7 кПа и E_2 ($S_2LS_{As}V$) - 892.5 К, 105 кПа, x_L (E_2) = 73.50 ат.% **As**. Показано, что в системе существует азеотроп $L{=}V$. Линии моновариантных состояний между конденсированными фазами получены методом ДТА в интервале температур 750-900 К при давлениях до 5 ГПа. Анализ экспериментальных кривых позволил заключить, что E_3E_6 отвечает состоянию $S_3S_2S_{As}$, E_3E_4 - S_3LS_2, E_3E_5 - S_3LS_{As} и E_1E_4 - S_1LS_2; а также установить координаты нонвариантных эвтектических точек E_3 ($S_3LS_2S_{As}$) - P = 2 ГПа, T = 853 К и E_4 ($S_1LS_2S_{As}$) - P = 800 МПа, T = 863 К. Построенная на основании экспериментальных данных в интервале температур 650-1000 К и давлений до 5 ГПа, ***P-T проекция (рис.6,а, жирные линии) дополнена восемью моновариантными состояниями (тонкие линии S_1S_3L, $S_1S_3S_2$, $S_1S_3S_{As}$, S_1LS_{As}, $S_1S_2S_{As}$, $S_{Cd}VL$, $S_{Cd}LS_1$ и $S_{Cd}VS_1$) и тремя нонвариантными E_5 ($S_1S_3LS_{As}$), E_6 ($S_1S_3S_2S_{As}$), E_0 ($S_{Cd}VLS_1$) экспериментально не полученными, но существование и положение которых необходимо следует из правила фаз.

На ***T-x* проекции** (рис.6,д), кроме обычно приводимых линий составов с участием кристаллических фаз, расплава и пара, приведены линия солидуса для S_3 и ветви ликвидуса, описывающие температурную зависимость состава расплава в трехфазных состояниях с участием только конденсированных фаз: E_1E_4 - для расплавов в состоянии S_1LS_2, E_3E_4 - в S_3LS_2, E_4E_5 - в S_1S_3L, E_5E_3 - в S_3LS_{As}, E_5L - в S_1LS_{As}, E_3E_2 - в LS_2S_{As} и S_2LS_{As}. На рис.6 отдельно приведены ***P-T*** проекции объемов S_3 (рис.6,б), S_1 (рис.6,в) и S_2 (рис.6,г). По ***P-T*** и ***T-x*** проекциям построена пространственная модель ***P-T-x*** фазовой

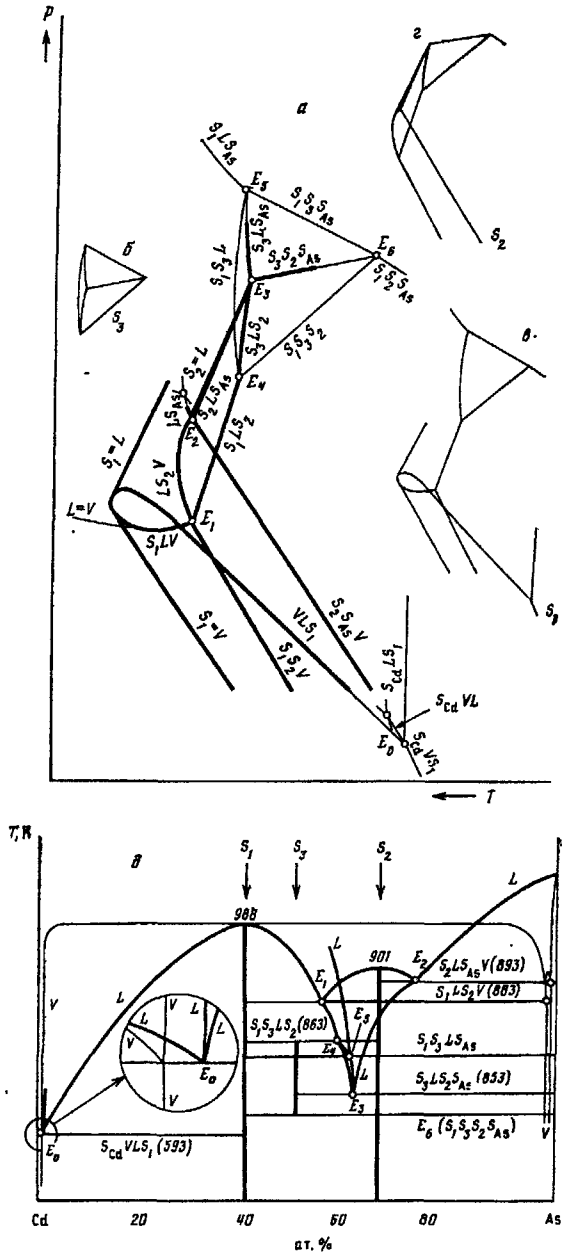

Рис.6. ***P-T*** (*а-г*) и ***T-x*** (*д*) –проекции ***P-T-x*** –фазовой диаграммы системы **Cd – As**; ***x*** – 0 - 100 ат.% **As**, ***T*** – 300 - 1000 **K**, ***P*** – 0.1 кПа - 5 ГПа.

диаграммы системы **Cd-As** и 16 характерных изобарных сечений.

Концентрационная протяженность фазовых объемов S_1 и S_2 определялась тензиметрически при исследовании дивариантных состояний VS_1, S_1V и S_2V. Для каждой экспериментальной точки (P,T) определялись сопряженные составы кристаллической и паровой фаз x_S и x_V. Вся совокупность экспериментальных точек позволила получить два взаимно однозначных множества (P,T,x_S) и (P,T,x_V), принадлежащих поверхностям солидуса и пара и, тем самым, количественно воссоздать пространственное расположение самих поверхностей, ограничивающих однофазные объемы S_1, S_2 и V.

Задача об определении граничных сопряженных составов x_S и x_V сводилась к расчету парциальных давлений над кристаллическими фазами S_1 и S_2, с этой целью предварительно определялись стандартные термодинамические функции для стехиометрических Cd_3As_2 и $CdAs_2$. Использовалось то обстоятельство, что фаза на основе Cd_3As_2 способна сублимироваться конгруэнтно (рис.6,а линия S_1=V) в соответствии с реакциями:

$$Cd_3As_2\ (кр.) = 3\ Cd\ (пар) + 1/2\ As_4\ (пар) \qquad (1)$$

$$As_4\ (пар) = 2\ As_2\ (пар) \qquad (2)$$

Из величины общего давления в моновариантном равновесии S_1=V, представляющего собой сумму парциальных давлений, и табулированных термодинамических функций As_4 и As_2, при условии конгруэнтности $p_{Cd} = 3\ (2p_{As4} + p_{As2})$, вычислялись парциальные давления p_{Cd}, p_{As4}, p_{As2} и константы равновесия реакции (1) для каждой экспериментально измеренной температуры. При использовании констант равновесия реакций (1,2) и экспериментальных величин общего давления для моноварианты S_1S_2V (рис.6,а) определялись парциальные давления и константа равновесия реакции:

$$CdAs_2\ (кр.) = Cd\ (пар) + 1/2\ As_4\ (пар) \qquad (3)$$

Парциальные давления в дивариантных состояниях VS_1, S_1V и S_2V рассчитывались из величины общего давления пара и константы газофазной реакции (2), в приближении независимости энергии Гиббса ΔG для кристаллических фаз S_1 и S_2 от состава при постоянной температуре, что позволяет использовать константы реакций (1,3). Точечные решения, для каждой экспериментальной кривой, аппроксимировались полиномами вида $T=\sum a_k x^k$, $x=\sum b_m T^m$ и $\lg p_i = c_n T^n$. С помощью этих аппроксимаций, построены изотермы и изоконцентраты парциальных давлений в пределах областей гомогенности S_1 и S_2, а также определены граничные сопряженные составы x_S и x_V для S_1 и S_2, при которых появляется или исчезает третья фаза. Максимальная ширина области гомогенности S_1 составляет ~ 0.02 ат.% (рис.7), при этом α-фаза не касается линии стехиометрического состава, т.е. до

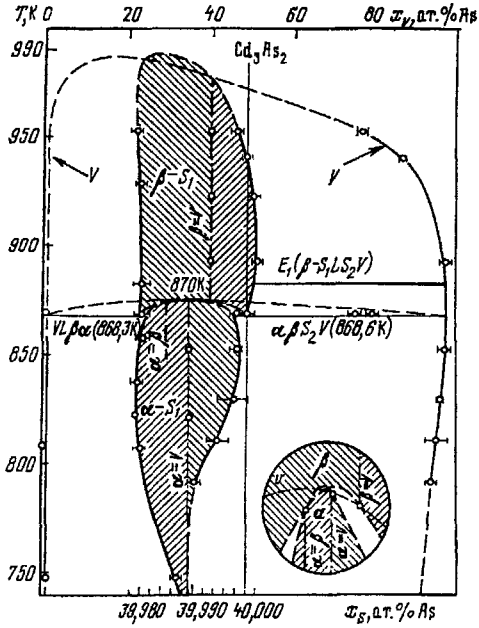

Рис.7. *T-x* –проекции областей гомогенности α-S_1($Cd_3As_{2\pm\delta}$), β-S_1($Cd_3As_{2\pm\delta}$) и линии пара для моновариантных состояний α-S_1 = *V*, β-S_1 = *V*, *VLα*, *VLβ*, *βLV*, *βS_2V*, *αS_2V*, *αβV*.

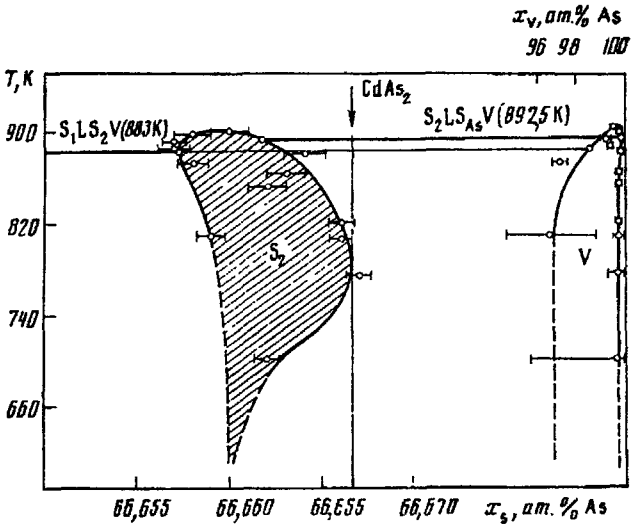

Рис.8. *T-x* –проекция области гомогенности S_2($CdAs_{2-\delta}$) и линии пара для моновариантных состояний S_1S_2V, LS_2V, S_2LV, $S_2S_{As}V$.

фазового перехода α-β стехиомегрический состав - это двухфазная смесь S_1S_2 . β-фаза заходит за эту линию лишь на 0.002 ат.% (рис.7). Полиморфный α-β переход имеет конгруэнтный характер. Максимальная ширина области гомогенности S_2 составляет ~ 0.01 ат.% (рис.8), причем линия стехиометрического состава только касается области гомогенности, а стехиометрический состав $CdAs_2$ представляет собой двухфазную смесь S_2S_{As} .

Из полученных констант равновесия реакций (1,3), при привлечении справочных данных, по II и III законам термодинамики были вычислены стандартные энтальпии реакций :

(1) α-Cd_3As_2 - Δ_rH^o(298.15 K) = 469.2 ± 5.7 кДж/моль (II) и 474.1 ± 1.7 кДж/моль (III);

(1) β-Cd_3As_2 - Δ_rH^o(298.15 K) = 467.1 ± 1.8 кДж/моль (II) и 466.7 ± 0.8 кДж/моль (III);

(3) $CdAs_2$ - Δ_rH^o(298.15 K) = 219.1 ± 0.4 кДж/моль (II) и 220.6 ± 0.1 кДж/моль (III);

при этом температурную зависимость константы равновесия реакции (1) для расчетов по II закону аппроксимировали методом наименьших квадратов в виде $\lg K_p = A-B/T$ отдельно для α-Cd_3As_2 и для β -Cd_3As_2 , так как при 853-863 К в S_1 происходит α-β полиморфное превращение. По III закону были рассчитаны стандартные энтальпии образования :

Δ_fH^o(α-Cd_3As_2 ,298.15 K) = - 59.9 ± 3.0 кДж/моль,

Δ_fH^o(β-Cd_3As_2 ,298.15 K) = - 52.6 ± 2.0 кДж/моль,

Δ_fH^o($CdAs_2$, кр.,298.15 K) = - 30.5 ± 3.0 кДж/моль

Наряду с интегральными термодинамическими величинами, определенными для фаз S_1 и S_2 стехиометрического состава, для фаз нестехиометрического состава из изоконцентрат парциальных давлений p_{Cd} и p_{As4} вычислялись активности кадмия и мышьяка , а также парциальные термодинамические функции смешения компонентов.

Система Cd-As склонна к образованию метастабильных состояний в области составов $x >$ 40 ат.% As, и при этом, вместо фазы S_2 , могут кристаллизоваться: I - S_1 с S_{As}; II - S_3 с S_{As} или III – S_1 с S_4 . При построении диаграмм метастабильных состояний была использована P-T-x -диаграмма стабильных фазовых состояний рис.6. Возникновение метастабильного состояния сопровождается упрощением полиэдров фазовых объемов L, S_1 , S_3 , S_{As} и распространением их в P-T-x –область, принадлежавшую не реализующейся объему стабильной фазы S_2 . В отдельных случаях в этой области может возникать полиэдр метастабильной фазы S_4 на основе $CdAs_4$. Рассмотрены пути образования метастабильных состояний в системе Cd-As, для каждой из мета-диаграмм I-III. Приведены сравнительные изобары (рис.9) всех трех p-T-x -диаграмм метастабильных состояний при двух выбранных давлениях, позволяющие лучше представить процессы,

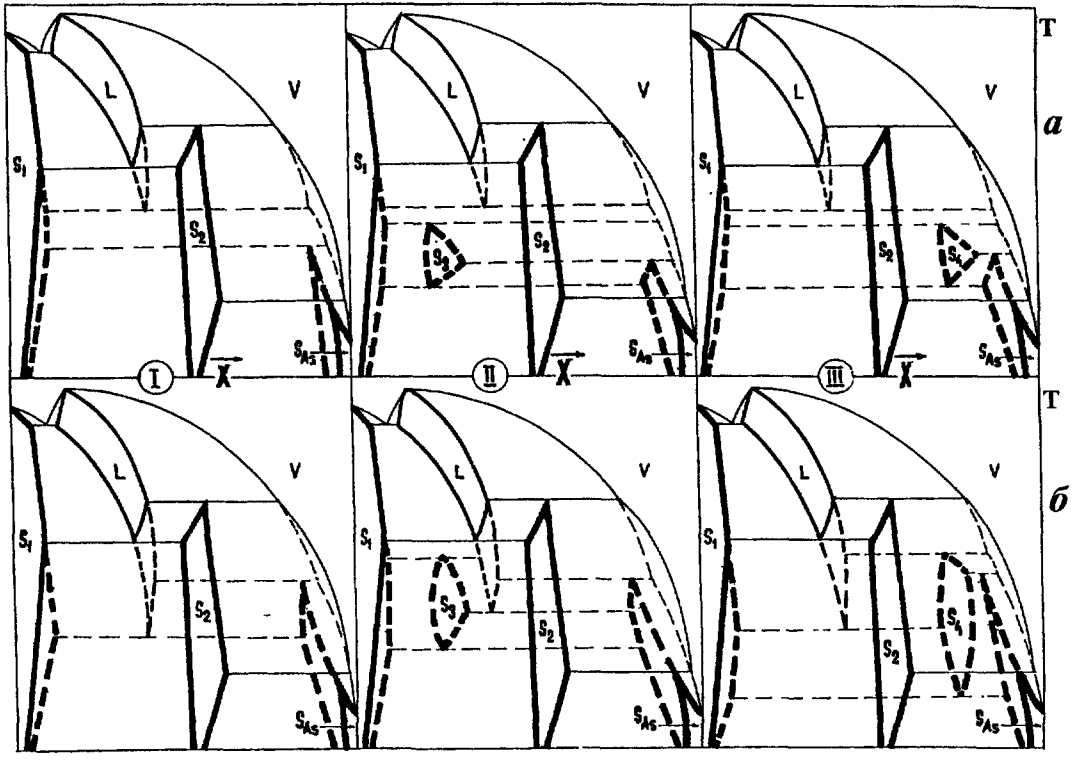

Рис.9. Сравнительные *T-x* – изобарные сечения *P-T-x* –диаграмм метастабильных состояний I-III типов: *а* - $P(E_1) < P < P(M^I, M_1^{II}, M_1^{III})$; *б* - $P(M^I, M_2^{II}) < P < P(M_2^{III})$.

происходящие при метастабильной кристаллизации в системе **Cd-As** и способы преодоления нежелательных метастабильных явлений.

4.2. Фазовые состояния в системе Cd-Ge-As. Из-за склонности системы **Cd-Ge-As** к метастабильной кристаллизации и стеклообразованию, исследования с помощью классических методов физико-химического анализа, таких как РФА и ДТА, не привели к созданию однозначной картины стабильных фазовых состояний. При построении ***P-T-x-y*** - диаграммы стабильных фазовых состояний системы **Cd-Ge-As** был использован метод статической тензиметрии, хорошо себя зарекомендовавший при изучении системы **Cd-As.** Для описания фазовых состояний в **Cd-Ge-As** (рис.10), наряду с S_{Cd} , S_{As} , L и V, использованы обозначения: S_{Ge}, S_{32}, S_{12} , S_{11} , S_{112} для кристаллических фаз на основе **Ge**, **Cd_3As_2** , **$CdAs_2$** , **GeAs**, **$CdGeAs_2$**. Предварительно подробно рассмотрена методика анализа тензиметрических кривых при исследовании трехкомпонентных систем, с помощью которой экспериментально выделено пять линий моновариантных стабильных фазовых состояний между тремя кристаллическими фазами и паром: $S_{Ge}S_{32}S_{112}V$, $S_{Ge}S_{11}S_{112}V$, $S_{32}S_{112}S_{12}V$, $S_{11}S_{112}S_{As}V$ и $S_{112}S_{12}S_{As}V$. На рис.10, кроме них схематически обозначено состояние $S_{Ge}VS_{Cd}S_{32}$, существование которого при низких температурах и давлениях неизбежно следует из правила фаз Гиббса. В соответствии с этим можно провести триангуляцию в системе **Cd-Ge-As** с образованием 6 подсистем: **Ge-Cd_3As_2-$CdGeAs_2$** , **Ge-GeAs-$CdGeAs_2$** , **Cd_3As_2-$CdGeAs_2$-$CdAs_2$**, **GeAs-$CdGeAs_2$-As**, **$CdAs_2$-$CdGeAs_2$-As** и **Ge-Cd-Cd_3As_2** (рис.11), которые можно рассматривать как независимые при отсутствии пара. В каждой подсистеме при анализе тензиметрического эксперимента совместно с существующими литературными данными определены ***P,T***– координаты нонвариантного пятифазного эвтектического состояния и оценен состав расплава :

N_1 ($S_{Ge}S_{32}S_{112}LV$) - P = 5.8 кПа, T=913 K, x^1_L - 41 ат.% **Cd**, 18 ат.% **Ge**, 41 ат.% **As**;

N_2 ($S_{32}S_{112}S_{12}LV$) - P = 8.6 кПа, T=867 K, x^2_L - 35 ат.% **Cd**, 7 ат.% **Ge**, 58 ат.% **As**;

N_3 ($S_{Ge}S_{11}S_{112}LV$) – P = 5.8 кПа, T=920 K, x^3_L - 20 ат.% **Cd**, 32 ат.% **Ge**, 48 ат.% **As**;

N_4 ($S_{112}S_{12}S_{As}LV$) – P = 37.2 кПа, T=870 K, x^4_L - 30 ат.% **Cd**, 6 ат.% **Ge**, 64 ат.% **As**;

N_5 ($S_{11}S_{112}S_{As}LV$) - P = 53.7 кПа, T=885 K, x^5_L - 18 ат.% **Cd**, 21 ат.% **Ge**, 61 ат.% **As**;

N_0 ($S_{Ge}VLS_{Cd}S_{32}$) – P ~14 Па, T~593 K. Для **N_1** и **N_2** вычислены составы пара : x^1_V - 30 ат.% **Cd**, 70 ат.% **As** и x^2_V - 3.5 ат.% **Cd**, 96.5 ат.% **As**.

Неожиданным результатом явилось то, что кристаллическая фаза на основе **$GeAs_2$** метастабильна по отношению к S_{11} , образующейся на основе **GeAs**. В ряде работ обнаружены этому косвенные подтверждения: отсутствие двухфазной области **GeAs-$GeAs_2$** [2], диссоциация **$GeAs_2$** на элементы без образования промежуточной фазы [3], существование при избыточных давлениях только **GeAs** [4] , а также отсутствие

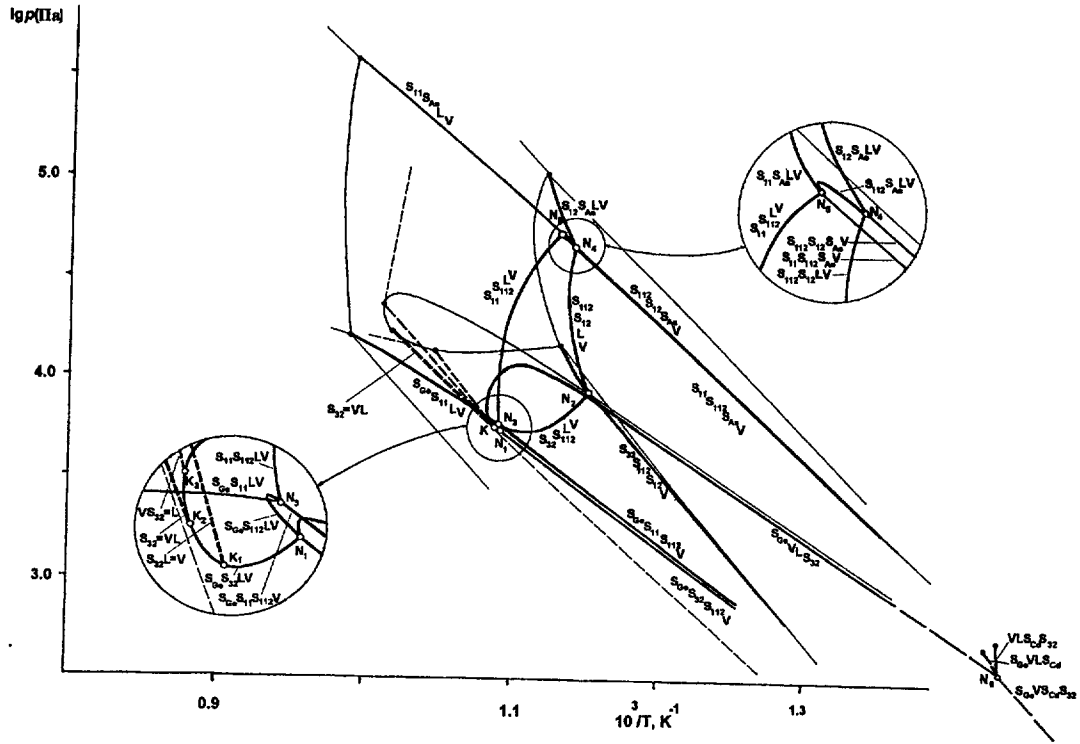

Рис.10. *P-T*-проекция *P-T-x-y* -диаграммы стабильных фазовых состояний системы **Cd –Ge –As.**

непротиворечивой ***P-T-x*** –диаграммы стабильных фазовых состояний для системы **Ge-As.** Кристаллизация метастабильной фазы на основе $GeAs_2$ навязывает системе **Cd-Ge-As** метастабильную триангуляцию и создает 3 метастабильные подсистемы (рис.11, штриховые линии): **Ge-$GeAs_2$ -$CdGeAs_2$, $GeAs_2$-$CdGeAs_2$-$CdAs_2$** и **$GeAs_2$-As-$CdAs_2$** , что с учетом метасостояний, которые возникают, если не кристаллизуется $CdAs_2$ (раздел 4.1), и метастабильной фазы $Cd_4Ge_3As_5$, образование которой при резком охлаждении было подтверждено в работе, создает громадное число вариантов диаграмм метастабильных фазовых состояний системы **Cd-Ge-As** . Тензиметрический эксперимент не подтвеждает существование стабильной трехкомпонентной кристаллической фазы вероятного состава Cd_2GeAs_4 , но указывает на то, что $CdGeAs_2$ образует ограниченный твердый раствор с $CdAs_2$. Более того, этот твердый раствор претерпевает полиморфное превращение при температурах 820-830 K. Все эти сведения позволяют объяснить сущсствующие в литературе противоречия, связанные с фазовыми состояниями в системе **Cd-Ge-As** .

Кроме проекции поверхности ликвидуса, схематически построены проекции поверхностей солидуса для S_{112} и пара на треугольник составов. Так как содержание **Ge** в паре над образцами системы **Cd-Ge-As** , по сравнению с **Cd** и **As,** пренебрежимо мало, то поверхности пара для всех фаз, кроме S_{Ge} смещены к системе **Cd-As.** Это обстоятельство позволило рассчитать парциальные давления p_{Cd} , p_{As4} , p_{As2} и составы пара x_V для моновариантных состояний $S_{Ge}VS_{Cd}S_{32}$, $S_{32}S_{112}S_{12}V$ и $S_{Ge}S_{32}S_{112}V$ из общего давления и констант реакций (1,2). Фазовое состояние $S_{Ge}S_{32}S_{112}V$ можно описать набором химических реакций:

$$CdGeAs_2\,(кр.) = Ge\,(кр.) + 1/3Cd_3As_2\,(кр.) + 1/3\,As_4\,(пар) \qquad (4)$$

и (1,2), из которых можно составить формальную реакцию:

$$CdGeAs_2\,(кр.) = Ge\,(кр.) + Cd\,(пар) + 1/2\,As_4\,(пар) \qquad (5)$$

и вычислить для нее при выбранной температуре константу. По II закону термодинамики были рассчитаны стандартная энтальпия реакции (5) и с привлечением табулированных данных стандартная энтальпия образования стехиометрического $CdGeAs_2$: Δ_rH^o**(298.15 K)** = 184.5 ±2.0 кДж/моль и Δ_fH^o**($CdGeAs_2$, кр.,298.15 K)**= - (4.5 ±3.0) кДж/моль.

4.3 Особенности сублимации твердого раствора $Cd_{1-x}Zn_xTe$. При описании фазовых состояний с участием $Cd_{1-x}Zn_xTe$ нельзя ограничиться одной координатой состава, т.е. рамками ***P-T-x***-диаграммы квазибинарной системы **CdTe - ZnTe,** так как в твердом растворе, который правильнее представлять как $(Cd_{1-x}Zn_x)_{0.5+\delta}Te_{0.5-\delta}$, наряду с отношением **Cd:Zn** (0 < x < 1), изменяется, отклоняясь от стехиометрического (1:1), отношение **(Cd+Zn):Te.** На основе существующих экспериментальных данных: проекции поверхности ликвидуса на треугольник составов, ***T-x*** -псевдобинарного сечения **CdTe -**

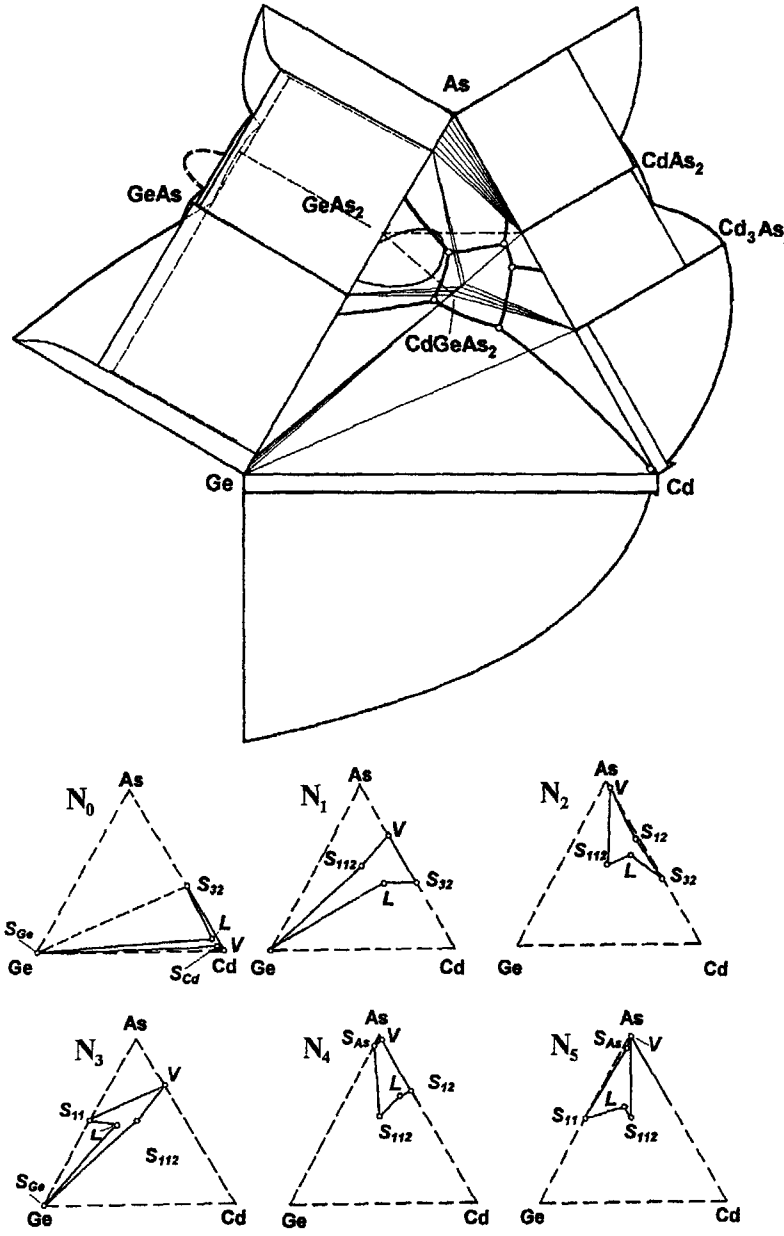

Рис.11. Субсолидусные состояний и проекция поверхности ликвидуса для системы **Cd – Ge –As.** Взаимное положение фаз в нонвариантных состояниях $N_0 - N_5$.

ZnTe, а также ***P-T-x*** - диаграмм граничных бинарных систем **Cd-Zn, Cd-Te** и **Zn-Te**, построена ***P-T-x-y*** -фазовая диаграмма системы **Cd-Zn-Te.** Для упрощения на ***P-T***-проекции кристаллические фазы на основе **Cd, Zn, Te и** $Cd_{1-x}Zn_xTe$ отмечены как S_C, S_Z, S_T и S_{CZT}.

В системе **Cd-Zn-Te** реализуется одно нонвариантное состояние перитектического типа $VLS_CS_ZS_{CZT}$ и связанные с ним моновариантные состояния VLS_CS_{CZT}, VLS_ZS_{CZT}, VLS_CS_Z, $VS_CS_ZS_{CZT}$, $LS_CS_ZS_{CZT}$; а также моновариантное состояние эвтектического типа $S_{CZT}LVS_T$. Особый интерес представляют условномоновариантные состояния $VL=S_{CZT}$, $V=S_{CZT}L$ и $S_{CZT}L=V$, возникающие благодаря параллельным конгруэнтным превращениям: сублимации $S=V$, плавлению $S=L$, испарению $L=V$ в граничных бинарных системах **Cd-Te** и **Zn-Te.**

Рассмотрены возможности конгруэнтных превращений в тройной системе **Cd-Zn-Te**, при этом, особое внимание уделено сублимации S_{CZT}. Формальный анализ, исходя из II закона Коновалова, приводит при p,T **=const** к условию: $x_s + y_s = x_v + y_v$, где x_s, y_s и x_v, y_v - мольные доли первого и второго компонента в растворе и паре соответственно, что соответствует сублимации, при которой содержание третьего компоненту в твердом растворе ($1-x_s-y_s$) тождественно его содержанию в паре ($1-x_v - y_v$). В частном случае равенство выполнимо, если $x_s = x_v$ и $y_s = y_v$, что соответствует конгруэнтной сублимации по всем компонентам. Несмотря на вырожденность, сублимация непрерывного твердого раствора в тройной системе проанализирована, начиная с последнего варианта, как наиболее наглядного и простого. Построены ***T-x-y*** – проекция и ***T-x-y*** – изобара для этого случая.

Как показывают экспериментальные данные для системы **Cd-Zn-Te**, из-за того, что давления пара при конгруэнтной сублимации S_{CT} и S_{ZT} отличаются на порядок, конгруэнтная сублимация твердого раствора S_{CZT} происходит только по теллуру.

T-x-y - проекция для случая конгруэнтных сублимации, плавления и испарения по теллуру в системе **Cd-Zn-Te** представлена на рис.12. На боковых гранях ***T-x-y*** -призмы приведены ***T-x*** -проекции ***p-T-x*** -фазовых диаграмм систем **Cd-Zn, Cd-Te** и **Zn-Te.** Области гомогенности для кристаллических фаз на основе **CdTe** и **ZnTe** преувеличены на несколько порядков, внутри этих областей штрихом обозначены линии конгруэнтной сублимации, причем конгруэнтно сублимирующие составы как для S_{CT}, так и для S_{ZT} зависят от температуры. Конгруэнтная сублимация заканчиваются при появлении расплава, чему соответствует достижение линиями $S_{CT}=V$ и $S_{ZT}=V$ точек C^S_{CT} и C^S_{ZT}, в которых пересекаются линии солидуса и пара соответствующие моновариантным состояниям SLV систем **Cd-Te** и **Zn-Te** .

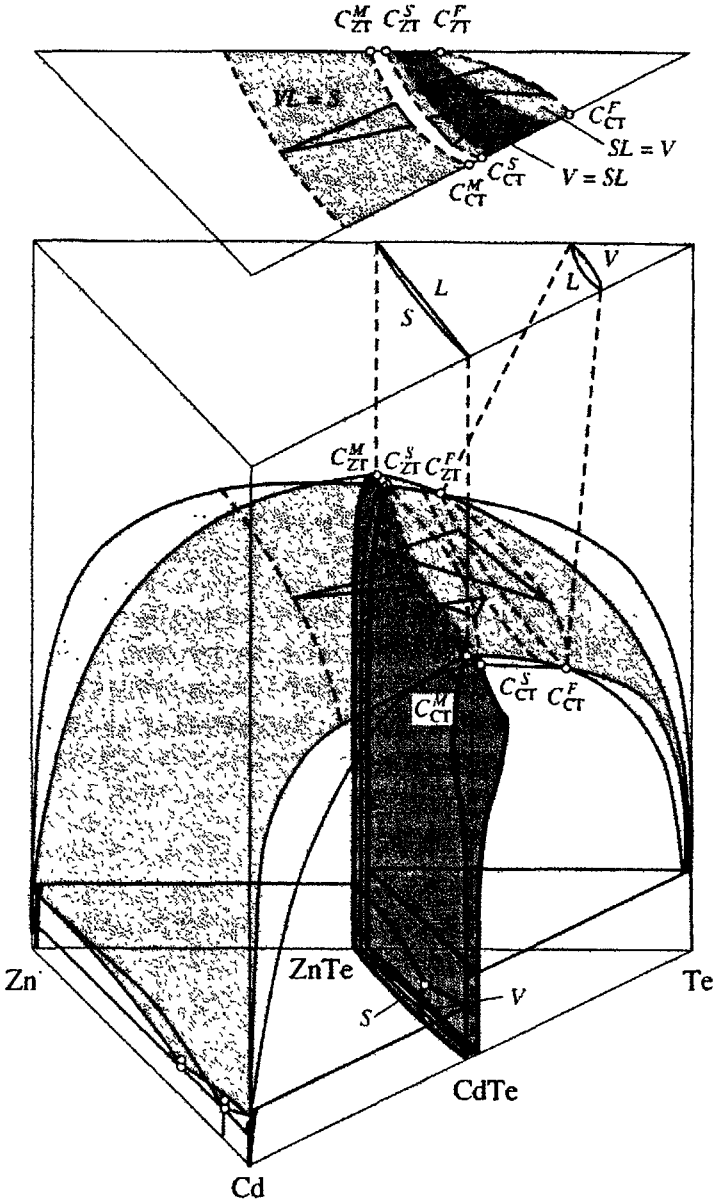

Рис.12 . ***T-x-y*** – и ***x-y*** -проекции ***P-T-x-y*** -фазовой диаграммы системы **Cd-Zn-Te** при конгруэнтной сублимации S_{CZT} по теллуру.

Состояние *SLV* системы **Cd-Zn-Te** дивариантно и на *T-x-y* (рис.12) представляется тремя поверхностями, при этом составы *S,L* и *V*, сосуществующих при фиксированном значении температуры, связаны треугольником, параллельный основанию призмы, вершины которого скользят по *V*, *L* и *S* -поверхностям, изменяя в зависимости от давления его форму. Согласно экспериментальным данным, эти поверхности солидуса S_{CZT} , ликвидуса *L* и пара *V* , имеют стационарные линии, для которых частные производные $\partial T/\partial x$ и $\partial T/\partial y$ равны нулю и которые принадлежат одной поверхности *T(x,y)*. Все пересечения поверхностей солидуса S_{CZT} , ликвидуса и пара на *T-x-y* – проекции чисто геометрические и не соответствуют каким либо конгруэнтным превращениям.

Состояние *V=SL* представлено двумя штриховыми линиями состава (нижняя - S_{CZT}, верхняя - *V*), соединяющими точки C^S_{CT} и C^S_{ZT} , и единственной линией расплава, значительно отличающаяся от них по составу, и также обозначенная штрихом. На рис.12 линии связаны между собой, образуя при фиксированной температуре треугольник. Совершенно аналогично на *T-x-y* - проекции (рис.12) представлены состояния *VL=S* (штриховые линии *L* и *S*, связывающими точки C^M_{CT} - C^M_{ZT} , и сопутствующая линия пара *V*) и *SL=V* (штриховые линии *L* и *V* , связывающими точки C^F_{CT} - C^F_{ZT} , и сопутствующая линия солидуса *S*). Поверхности, образованные нодами, связывающими составы фаз в этих состояниях, спроецированы на треугольник составов, при этом проекции *V=SL* и *SL=V* перекрываются.

При выполнении условия $x_s + y_s = x_v + y_v$ состояние *S=V* на изобарно- изотермической *x-y* -диаграмме тройной системы представляется двумя точками, отвечающими составам твердого раствора и пара с тождественным содержанием третьего компонента рис.13. Соответственно на *T-x-y* -изобарах и *p-x-y* -изотермах *S=V* -состоянию отвечают две линии (штриховые линии *T-x-y* -диаграммы на рис.13), а на *T-x-y* - (рис.12) и *p-x-y* - проекциях *p-T-x-y* фазовой диаграммы - две поверхности, которые ограничиваются линиями при появлениb третьей фазы, и возникает, описанное выше состояние *V=SL*.

Глава 5. Фазовые состояния в оксидных системах.

5.1. Фазовые состояния в системе ZrO_2 - HfO_2 . Для компонентов квазибинарной системы ZrO_2 - HfO_2 наблюдается параллельный полиморфизм, и каждая из трех изоморфных кристаллических модификаций (моноклинная, тетрагональная и кубическая) образуют непрерывные твердые растворы S_M , S_T и S_K . Несмотря на многочисленные исследования системы, отсутствовали сведения о моновариантных фазовых состояниях с участием полиморфных модификаций, расплава и пара, а также оставался открытым вопрос о стабильном существовании кубической модификации как для чистых диоксидов циркония и гафния, так и для их твердого раствора.

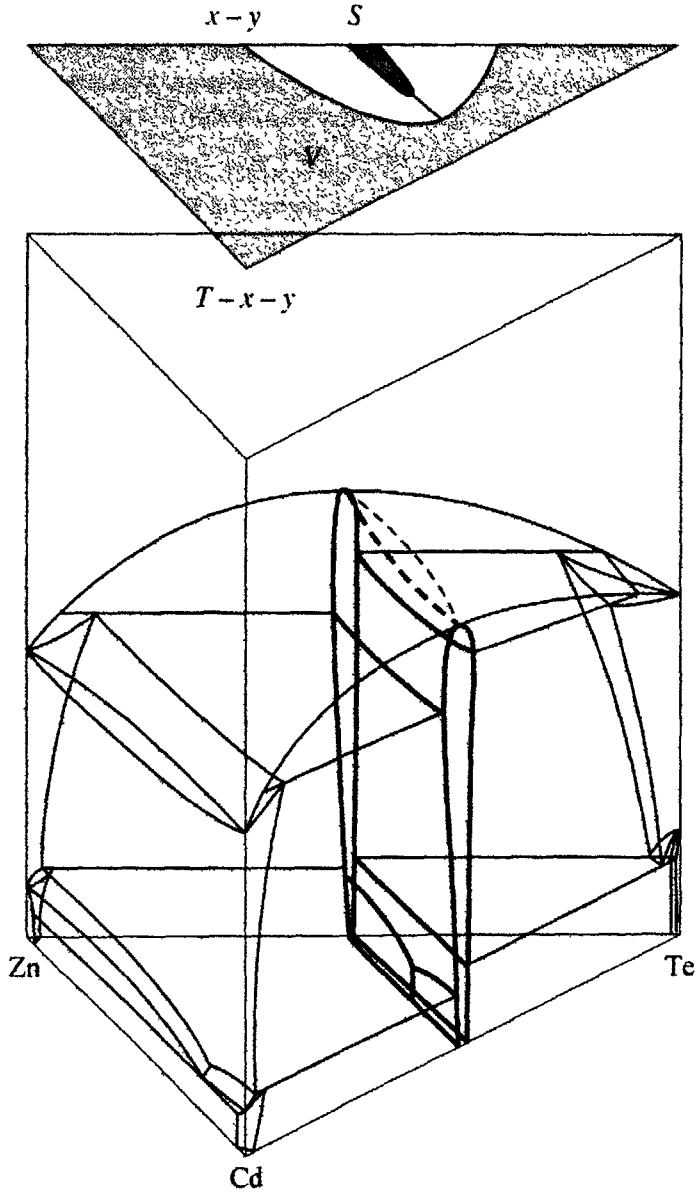

Рис.13 *T-x-y* -изобара и ее *x-y* –сечение для интервала давлений $P(C^F_{CT}) < P < P(E_{CT})$ *P-T-x-y* -фазовой диаграммы при конгруэнтной сублимации S_{CZT} по теллуру.

Построена фазовая диаграмма ***P-T-x*** стабильных и метастабильных фазовых состояний системы ZrO_2 - HfO_2 (рис.14), согласно которой, кубическая модификация стабильно существует только при избыточном внешнем давлении в отсутствии насыщенного пара, однако, способна сосуществовать с паром метастабильно. Общая ***P-T-x*** - диаграмма позволила проанализировать и объяснить аномальные, на первый взгляд, явления, наблюдаемые в системе, и, тем самым, отойти от практики построения на основе выборочных результатов идеализированных диаграмм стабильных состояний. На рис. 14. верхний индекс обозначает принадлежность к однокомпонентной системе (1 - ZrO_2, 2 - HfO_2), отсутствие индекса — принадлежность к квазибинарной системе ZrO_2 - HfO_2. Символами $N^{1,2}_{1\text{-}4}$ и $M^{1,2}$ отмечены стабильные и метастабильные нонвариантные трехфазные состояния. Обозначения для метастабильных состояний взяты в скобки.

Положение линий $S_M^{1,2}V$, $S_T^{1,2}V$, $L^{1,2}V$, соответствующих конгруэнтным сублимации и испарению компонентов, а также ***P,T,x*** –координаты моновариантных трехфазных стабильных состояний S_MS_TV и S_TLV, определены на основе масс-спектральных экспериментов и справочных данных. Линии стабильных состояний между конденсированными фазами и линии метастабильных состояний приведены схематично, но на основании имеющихся экспериментальных результатов.

Согласно диаграмме (рис.14) можно получить S_K -модификацию в метастабильном состоянии при низких температурах в отсутствие избыточного внешнего давления Далее, при незначительном увеличении температуры она сначала превращается в S_T-модификацию в метастабильном состоянии, а затем необратимо переходит в S_M стабильную модификацию. Соответственно трехфазные метастабильные точки $M^{1,2}$, в которые приходят линии сублимации метастабильных кубических модификаций диоксидов ($S_K^{1,2}V$), соединены линиями составов моновариантного трехфазного метастабильного состояния (S_TS_KV). Проведенный анализ показывает, что кубическая форма ZrO_2, HfO_2 и их твердых растворов может существовать не только при высоких температурах и избыточных давлениях, но и при низких температурах с паром в отсутствие стабильной моноклинной модификации.

5.2. Фазовые состояния в системе Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2. Благодаря непараллельному полиморфизму, в системах Y_2O_3 - ZrO_2, Y_2O_3 - HfO_2 и Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 образуются твердые растворы **YSZ, YSH** и **YSZH** с кубической структурой флюоритного типа, способные не только стабильно сосуществовать с насыщенным паром, но и конгруэнтно сублимироваться. При этом концентрационные области **YSZ** и **YSH**. не распространяются до чистых ZrO_2 и HfO_2, образующих кубическую полиморфную модификацию при избыточном давлении, а фазовый объем **YSZH** на ***T-x-y*** –диаграмме непрерывно

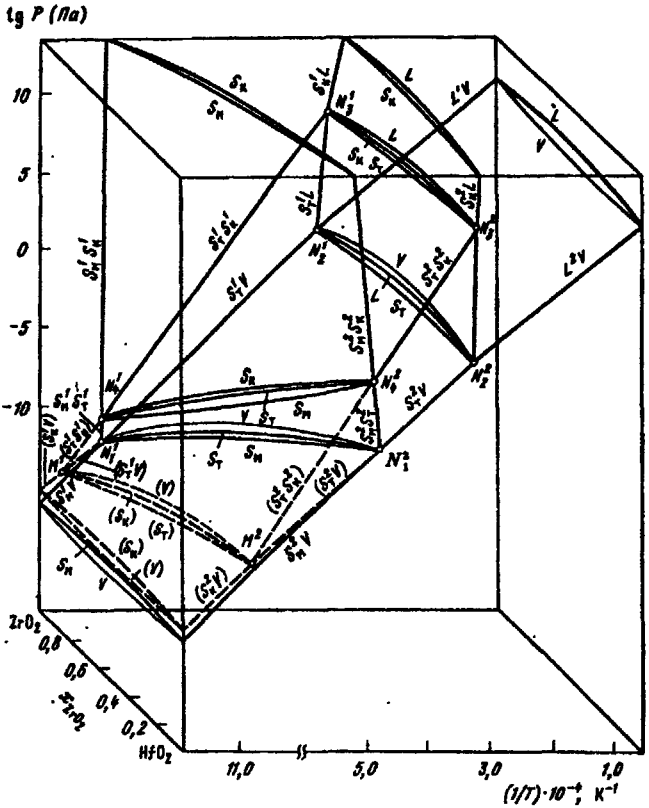

Рис.14. *P-T-x* -диаграммы стабильных и метастабильных фазовых состояний системы $ZrO_2 - HfO_2$.

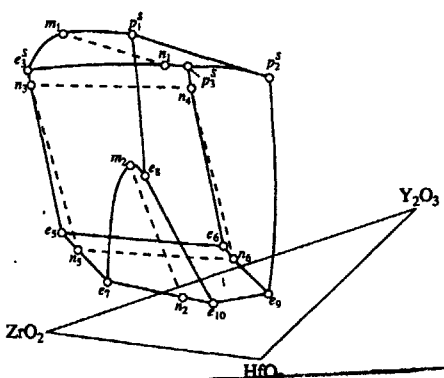

Рис.15. *T-x-y* проекция *F* -фазового объема твердого раствора YSZH .

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 300 акт

простирается между *T-x* -гранями Y_2O_3 - ZrO_2 и Y_2O_3 – HfO_2, не касаясь *T-x* -грани ZrO_2 - HfO_2 (рис.15). YSZH с высоким содержанием ZrO_2 склонны к образованию δ - ромбоэдрической фазы, образующейся на основе $Zr_4Y_3O_{12}$, которая нарушает гомогенность твердого раствора.

На основе *p-T-x*- диаграмм ZrO_2 - HfO_2, Y_2O_3 - ZrO_2 и Y_2O_3 - HfO_2 построена *p-T-x-y* фазовая диаграммы системы Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2, представленная в виде *p-T*, *x-y*, *T-x-y* - проекций и *T-x*- сечений. На *p-T* –проекции (рис.16) для твердых растворов используются обозначения: *M, T*, *F* - моноклинный, тетрагональный и кубический (YSZH) на основе ZrO_2 (HfO_2); *δ* - кубический на основе $(Zr,Hf)_3Y_4O_{12}$; *C, H* - кубический и гексагональный на основе Y_2O_3. Четыре линии E_1E_2, P_1P_2, E_3P_3 и E_5E_6 моновариантных четырехфазных состояний тройной системы *CLHV, FCLV, TLFV* и *MTVF* связывают соответствующие нонвариантные состояния бинарных систем Y_2O_3 - ZrO_2 и Y_2O_3 - HfO_2. Изменение состава *F*-твердого раствора в *FCLV*, *TLFV* и *MTVF* представлено $p_1^Sp_2^S$, $e_3^Sp_3^S$ и e_5e_6 ребрами *F*-полиэдра на *T-x-y* проекции (рис.15). *F* -модификация конгруэнтно плавится в присутствии пара отличающегося состава, т.е. существует гетероазеотроп *F=LV* (штриховая линия M_1N_1 на рис.16). При этом непрерывный ряд конгруэнтно плавящихся составов YSZH начинается с YSZ-состава, а заканчивается составом *F*-твердого раствора в условноновариантном четырехфазном состоянии *TF=LV* (точка N_1 на *p-T*, рис.16), не достигая YSH, который плавится по перитектической реакции. Соответственно на *T-x-y* -проекции штриховая линия состава *F*- твердого раствора при конгруэнтном плавлении m_1n_1 касается линий $e_3^Lp_3^L$ и $e_3^Sp_3^S$ в точке n_1 (рис.15). Появление при температурах ниже 1600 °C δ-фазы, ограниченно (до 15 - 20 мол.%) растворяющей HfO_2 усложняет картину. Возникает нонвариантное состояние *MδFCV* (точка E_{10} на рис.16 и вершина e_{10} -состав *F* на рис.15) с участием четырех кристаллических фаз и пара. *MδFCV* (рис.16) связано тремя линиями моновариантных состояний - E_7E_{10}, E_8E_{10} и E_9E_{10} с соответствующими нонвариантными состояниями бинарных систем: *MδFV* (E_7), *δFCV* (E_8) для Y_2O_3 - ZrO_2 и *MFCV* для Y_2O_3 - HfO_2 (E_9). На *T-x-y*-проекции (рис.15) возникают новые ребра *F*-полиэдра e_7e_{10}, e_8e_{10} и e_9e_{10}, соответствующие изменению состава *F*-фазы в указанных состояниях. На *p-T*-проекции, рис.16 в нонвариантной точке E_{10} берут начало еще две моновариантных линии: вертикальная *MδFC*, соответствующая существованию четырех кристаллических фаз при избыточном внешнем давлении, и *MδCV*, уходящая в сторону низких температур и давлений, при которых не существует *F*-фаза. Конгруэнтный характер твердофазного превращения F <=> δ в системе Y_2O_3 - ZrO_2 сохраняется и для тройной системы

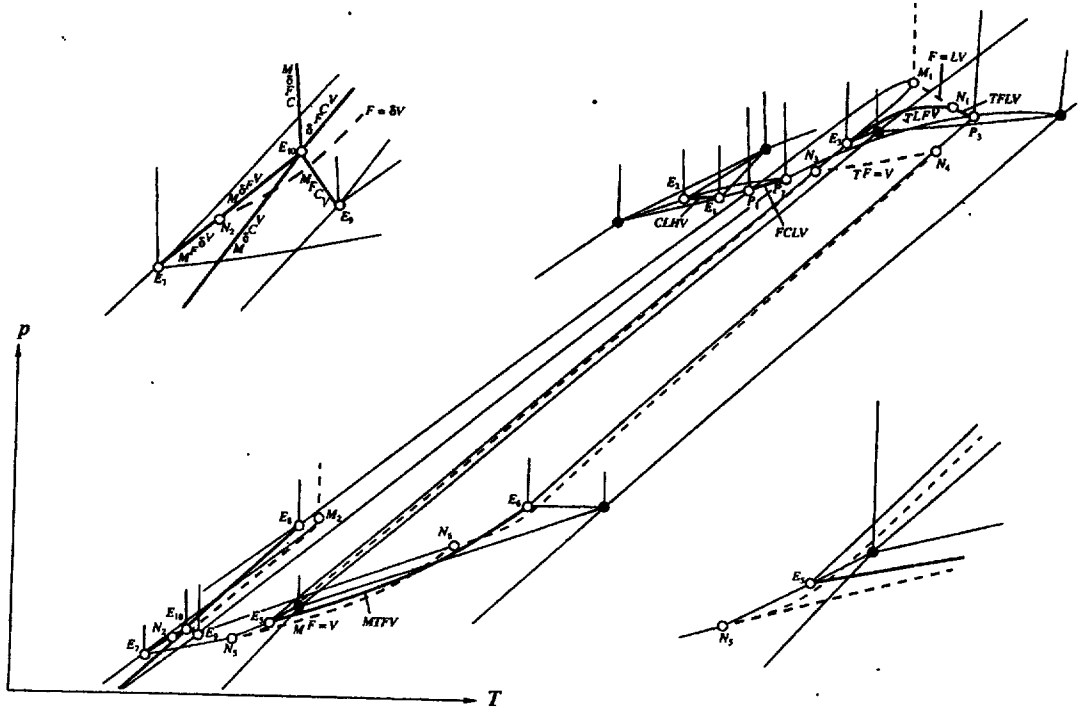

Рис.16. ***P-T-x*** –проекция ***P-T-x-y*** диаграммы стабильных фазовых состояний системы Y_2O_3 - ZrO_2 –HfO_2

Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2. Гетероазеотропу δ=FV на p-T-проекции (рис.16) отвечает штриховая линия M_2N_2 , при этом в условноновариантной точке N_2 изменяется порядок фаз моновариантного состояния с $MF\delta V$ на $M\delta FV$. На T-x-y-проекции (рис.15) по поверхности $e_7e_8e_9$ F-фазы, отвечающей состоянию δFV, проходит штриховая линия m_2n_2 конгруэнтного превращения δ = F. YSZH способен конгруэнтно сублимировать в широком интервале составов, что является следствием конгруэнтной сублимации YSZ и YSH . Точки условнонвариантных трехфазных состояний квазибинарных систем Y_2O_3 - ZrO_2 (N_3 , N_5) и Y_2O_3 - HfO_2 (N_4 , N_6) связаны штриховыми линиями N_3N_4 , N_5N_6 условномоновариантных (гетероазеотропных) трехфазных состояний TF=V, MF=V тройной системы. На T-x-y-проекции F-полиэдра (рис.15) им соответствуют ребра n_3n_4 и n_5n_6 , которые вместе с линиями конгруэнтной сублимации граничных бинарных растворов YSZ и YSH ограничивают поверхность $n_3n_4n_6n_5$ конгруэнтной сублимации F = V в тройной системе, проецирующуюся в штриховой контур $N_3N_4N_6N_5$ на p-T-плоскости (рис.16). Вероятно, что для YSZH, кроме конгруэнтной сублимации по Y_2O_3 , наблюдается конгруэнтная сублимация по ZrO_2 и HfO_2 , из-за близких величин общего давления над YSZ и YSH. Результаты топологического исследования позволяют выбрать составы, для которых YSZH сохраняется при высоких температурах в вакууме благодаря конгруэнтной сублимации и не претерпевает разрушающего полиморфного превращения при низких температурах.

5.3 Фазовые состояния в системе Y-Ba-Cu-O. Стремительное развитие тематики оксидных ВТСП привело к накоплению обширного, и часто противоречивого материала, по большей части связанного с фазой S_{123}, образующейся на основе соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. При описании стабильных состояний с участием S_{123} выяснилось, что сделать это в рамках квазитройных систем Y_2O_3–BaO–CuO или Y_2O_3–BaO–Cu_2O сложно, из-за инконгруэнтной сублимации оксидов меди и кислородной нестехиометрии S_{123}.

На основе непротиворечивых экспериментальных данных, при широком использовании концепция твердых растворов (образующиеся в системе Y-Ba-Cu-O двойные и тройные оксиды, являются фазами переменного состава) топологически построена первая модель P-T-x-y-z -диаграммы стабильных фазовых состояний системы. Предварительно, на основе P-T-x –диаграммы системы Cu-O созданы модели P-T-x-y – диаграмм для Y-Cu-O и Ba-Cu-O, а также на основе экспериментальных данных построена P-T-x –диаграмма системы Y_2O_3 –BaO.

Из большого числа тройных оксидов, синтезированных разными экспериментаторами, при построении P-T-x-y-z -диаграммы выбраны три стабильные фазы S_{123} , S_{211} (Y_2BaCuO_5) и S_{143} ($YBa_4Cu_3O_w$). Фазы S_{247} , S_{124} , S_{125} и S_{126} на диаграмме

не представлены и рассматриваются как полиморфные модификации тройного оксида S_{123}, для которых содержание **CuO** в значительной степени зависит от давления кислорода и в меньшей степени от температуры. При более детальном подходе эти фазы можно рассматривать как ограниченные твердые растворы **CuO** в орторомбических модификациях S_{123} условных составов $Y_2Ba_4Cu_6O_{13}$ и $YBa_2Cu_3O_7$. Фазы S_{385}, S_{132}, S_{143}, S_{152}, S_{163}, S_{184}, судя по всему, являются фиксированными составами твердого раствора, в котором содержание **BaO** возрастает с падением давления кислорода, и который также претерпевает полиморфные превращения. Условно он обозначен как S_{143}.

Из 19 шестифазных стабильных состояний с участием 4 кристаллических фаз, расплава и кислорода (в этих случаях представляет собой насыщенный пар), отмеченных на *P-T*-проекции нонвариантными точками, в 5 нонвариантных состояниях участвует S_{123}: $S_{Cu2O}S_{CuO}S_{011}S_{123}LV$, $S_{Cu2O}S_{CuO}S_{123}S_{211}LV$, $S_{Cu2O}S_{011}S_{012}S_{123}LV$, $S_{Cu2O}S_{012}S_{123}S_{211}LV$ и $S_{011}S_{012}S_{123}S_{211}LV$, где S_{011} и S_{012} кристаллические фазы на основе $BaCuO_2$ и $BaCu_2O_2$. Шестое состояние $S_{CuO}S_{011}S_{123}S_{211}LV$ – гипотетическое использовано для создания замкнутых объемов при топологических построениях. В изотермических условиях, когда допустимо варьирование парциальным давлением кислорода в рамках концентрационной *x-y-z*-диаграммы (проекция *P-x-y-z*-изотермы на тетраэдр составов, рис.17), полиэдр S_{123} представляет собой шестивершинный пятитигранник. Его вершины образованы составами S_{123} в состояниях $S_{Cu2O}S_{CuO}S_{011}S_{123}V$, $S_{Cu2O}S_{CuO}S_{123}S_{211}V$, $S_{Cu2O}S_{011}S_{012}S_{123}V$, $S_{Cu2O}S_{012}S_{123}S_{211}V$, $S_{011}S_{012}S_{123}S_{211}V$ и $S_{CuO}S_{011}S_{123}S_{211}V$ при фиксированной температуре, а грани обращены к 5 сосуществующим с S_{123} и O_2 конденсированным фазам. Упрощение *P-T-x-y-z* -диаграммы до *P-T-x* –диаграммы возможно, если для S_{123} –фазы, при исследовании состояния кристалл-пар, фиксировано отношение между катионами в пределах полиэдра гомогенности, при этом стехиометрическое и нестехиометрические соотношения **Y:Ba:Cu** - равноправны. Катионная нестехиометрия S_{123} оценена методами РФА, ДСК, ДТА и вакуумного термогравиметрического анализа (ВТГА). Проанализировано ее влияние на магнитную восприимчивость. Рентгеновские исследования S_{123} –фазы, сопровождаемые определением содержания кислорода в твердом растворе с помощью потенциометрического титрования, показывают, что, для образцов синтезированных на воздухе, область гомогенности S_{123} в системе $YO_{1.5}$ –**BaO** – **CuO** не выходит за пределы окружности радиусом в 2.5 мол.% с центром в точке стехиометрического состава. Отжиг в токе кислорода при температуре синтеза сжимает область гомогенности, и любая вариация содержания иттрия при сохранении соотношения **Ba:Cu**=2:3 ведет к образованию второй фазы. Для образцов с нестехиометрией по меди или содержащих сверхстехиометрический барий при синтезе на воздухе увеличивается

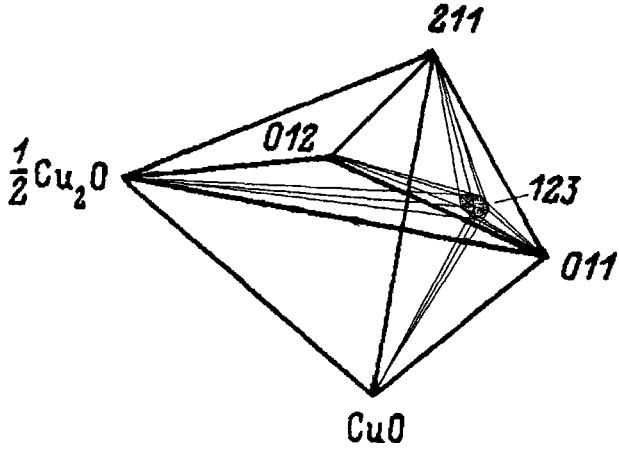

Рис.17. Фрагмент *P-x-y-z* диаграммы $YO_{1.5}$ –BaO - $CuO_{0.5}$ – CuO с концентрационным полиэдром S_{123}.

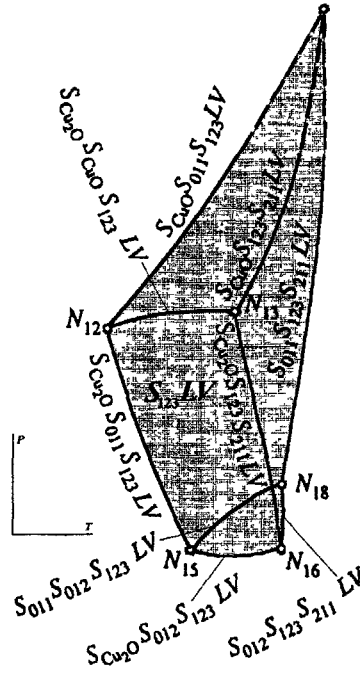

Рис.18. Полиэдр кристаллизации S_{123} из расплава в присутствии кислорода.

температурный интервал перехода в свехпроводящее состояние. Кислородный отжиг в случае меди сжимает этот интервал.

Исследования растворимости оксидов в S_{123} методами ДСК в интервале 1073 –1273 К в токе аргона, и ВТГА в интервале 363 - 1173 К в вакууме не противоречат данным РФА, однако, не могут количественно характеризовать дивариантное стабильное фазовое состояние кристалл – насыщенный пар, так как выполнены в открытых системах. Для изучения поведения S_{123} -фазы с катионной нестехиометрией в закрытой системе в равновесии с кислородом использован метод статической тензиметрии. Поведение образца состава $\mathbf{YBa_2Cu_{2.87}O_{6.5}}$ в интервалах температур 700 – 1320 К и давлений 0.1 –100 кПа в экспериментах с напуском кислорода в реакционный объем и экспериментах, где измеряемое давление создавалось самим сложным оксидом, принципиально не отличаются. Дополнительно введенный кислород не поглощается. Гомогенное сосуществование S_{123} с кислородом наблюдается до 1170 К, при этой температуре появляется еще одна конденсированная фаза. На тензиметрических кривых фиксируется перегиб при 870 К, что связано с существованием полиморфного перехода. Орторомбическая модификация S_{123} с указанным дефицитом меди существует при кислородных индексах 6.5- 6.2 (до 870 К) , а тетрагональная – при 6.2 – 5.95 (от 870 К до 1170 К). Температура 1170 К не является температурой инконгруэнтного плавления S_{123} , более того, в системе **Y-Ba-Cu-O** полиэдр расплава, из которого в присутствии кислорода, происходит кристаллизации фазы S_{123}, представляет собой шестивиршинный пятигранник (рис.18), что определяется участием S_{123} в шести нонвариантных состояниях совместно с расплавом и кислородом (см. стр.37). В изобарических условиях, при парциальных давлениях кислорода близких к атмосферному, в результате пересечения трех моновариантных состояний $S_{CuO}S_{011}S_{123}LV$, $S_{CuO}S_{123}S_{211}LV$ и $S_{011}S_{123}S_{211}LV$ образуется поверхность кристаллизации S_{123}. Температуры и составы расплава в эвтектическом и перитектических состояниях, определяющих поверхность кристаллизации, зависят от давления и условно вписываются в рамки квазитройной системы $\mathbf{YO_{1.5}}$ **–BaO – CuO**. Методом ДТА на воздухе исследована T-x-y – изобарическая микродиаграмма вблизи состава со стехиометрическим соотношением катионов 123. Использование нестехиометрических составов S_{123} позволило объяснить ряд противоречий связанных с плавлением этой фазы.

5.4. Изобарно-изотермическая диаграмма системы $\mathbf{BiO_{1.5}}$-SrO-CaO-CuO и концентрационный полиэдр фазы 2212. В квазичетверном приближении на основе экспериментальных данных построена изобарно-изотермическая диаграмма стабильных фазовых состояний системы $\mathbf{BiO_{1.5}}$**-SrO-CaO-CuO** при p_{O2} =21.3 кПа и T=1173 К,

представленная на рис.19,*а*. Область составов, обогащенных висмутом и представляющих в этих условиях расплав, не рассматривалась. Основным методом исследования являлся рентгенофазовый анализ. Сверхпроводящие свойства образцов определяли при измерении действительной компоненты диамагнитной восприимчивости.

Исходя из принципов однозначного соответствия и непрерывности в *x-y-z* концентрационном пространстве четверной системы в изобарно–изотермических условиях стабильные состояния могут быть представлены : четырехфазные - тетраэдрами, вершинами которым служат составы кристаллических фаз; трехфазные, в зависимости от присутствия твердых растворов ***S***, - треугольником (***S*** отсутствуют), - четырехгранником (один ***S***), - пятигранником-пирамидой (два ***S***) и пятигранником-призмой (три ***S***); двухфазные - отрезком (***S*** отсутствуют), - треугольником (один ***S***) и четырехугольником (два ***S***); однофазные состояния (концентрационный объем, в котором существует фаза в пространстве составов) - многогранником.

Кроме фазы **2212** (условный состав $\mathbf{Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}}$), представляющей главный интерес, и отмеченной точкой, на диаграмме (рис.19, *а*) приведены твердые растворы S_{11} - $\mathbf{(Sr,Ca)CuO_2}$, S_{21} – $\mathbf{(Sr,Ca)_2CuO_3}$, S_{35} – $\mathbf{(Sr,Ca)_3Cu_5O_8}$, S_{22} – $\mathbf{Bi_2(Sr,Ca)_2O_5}$, S_{23} – $\mathbf{Bi_2(Sr,Ca)_3O_6}$, S_{26} – $\mathbf{Bi_2(Sr,Ca)_6O_9}$, S_{2201} – $\mathbf{Bi_2(Sr,Ca)_2\ CuO_{6+x}}$ и S_{4805} – $\mathbf{Bi_4(Sr,Ca)_8Cu_5O_{19}}$. Стабильное существование фазы **2223**($\mathbf{Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}}$) в этих условиях не обнаружено.

Построение изобарно-изотермической *x-y-z* диаграммы определило следующий этап исследований в системе $\mathbf{Bi_2O_3}$-**SrO-CaO-CuO**. Было определено положение фазового объема **2212** в концентрационном пространстве составов. Экспериментально установлено, что он находится в следующих концентрационных интервалах, мол.%: 28.5 - 33.6 $\mathbf{BiO_{1.5}}$, 17.4 - 31.2 **SrO**, 8.7 – 17.4 **CaO** , 27.3 – 31.2 **CuO**; и стехиометрическая точка **2212** лежит на поверхности фазового объема.

Форма и положение концентрационного полиэдра **2212** уточнены при анализе *x-y-z* - диаграммы (рис.19, *а*). Вершинами полиэдра являются нонвариантные составы фазы **2212**, принимающие участие в 16 четырехфазных стабильных состояниях. Поскольку **2212** сосуществует с 10 кристаллическими фазами, то к каждой из них обращена одна грань полиэдра. Таким образом, фаза **2212** при данных изобарно-изотермических условиях может быть представлена выпуклым шестнадцативершинным десятигранником (рис.19,*б*). Число ребер полиэдра, по которым изменяется состав **2212** в моновариантных трехфазных состояниях, изменяется для граней от 3 до 7 и определяется числом четырехфазных состояний с участием **2212** и фазы, к которой обращена грань полиэдра. Измерения магнитной восприимчивости показали, что температура перехода в сверхпроводящее состояние для составов из объема гомогенности **2212** колебется в пределах 75-85 К.

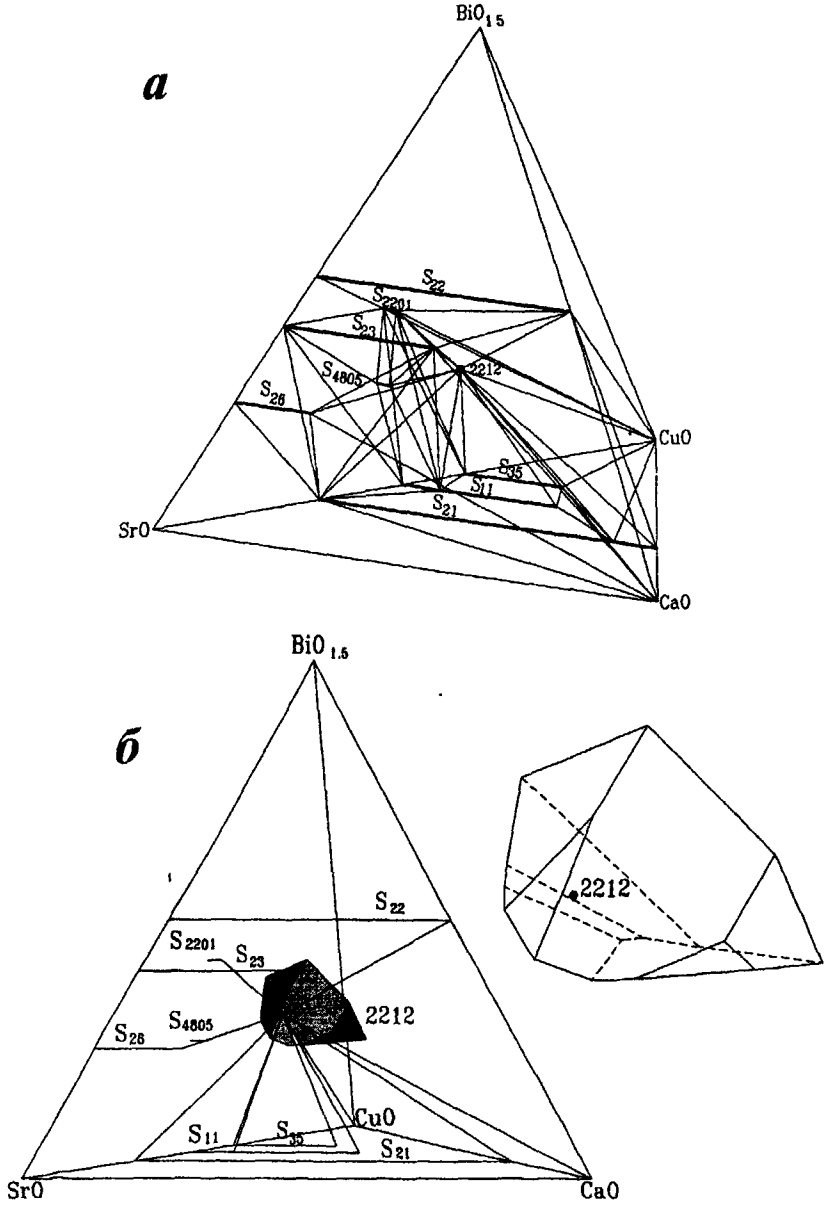

Рис.19. Изобарно-изотермическая *x-y-z* –фазовая диаграмма **$BiO_{1.5}$ –SrO-CaO-CuO** (*а*), концентрационный полиэдр фазы **2212** (*б*).

При использовании концентрационного полиэдра создана модель инконгруэнтного плавления фазы **2212** в изобарических условиях на основе следующих предположений:

- расплав обогащен Bi_2O_3 и распространяется только как один концентрационный объем,
- не происходит реакций между кристаллическими фазами без участия расплава,
- после полного плавления **2212** , из 10 кристаллических фаз остаются **CaO, 21** и **26**.

С позиций топологического моделирования в первый момент плавления на полиэдре **2212** отсекается вершина и появляется новая треугольная ***L***-грань обращенная к расплаву. Полиэдр трансформируется в восемнадцативершинный одиннадцатигранник. С ростом температуры ***L***-грань, перемещаясь по полиэдру **2212**, отсекает от него слой за слоем до полного исчезновения **2212** в состоянии **2212-CaO-21-26**. Выделено 15 этапов плавления фазы **2212**. В процессе плавления отдельно схематически рассмотрено появление и исчезновение фазы **2223** при обязательном присутствии фазы **2212** и расплава.

Выводы

1. Развита методика топологического прогнозирования метастабильных состояний двухкомпонентных систем в ***P-T-x*** –пространстве. В рамках ***P-T-x*** –пространства метастабильные состояния возникают как результат упрощения полиэдров стабильных фазовых объемов и их распространения в область пространства, принадлежавшего не реализующейся стабильной фазе. Возможно возникновение полиэдра метастабильной фазы, не имеющей стабильной основы. Систематизированы случаи возникновения метастабильных состояний в двухкомпонентных системах, связанные с полиморфизмом компонентов и образованием соединений.

2. Построены ***p-T, T-x-y*** и ***x-y*** –проекции, а также выборочные ***T-x-y*** изобары, поясняемые с помощью изотермических и политермических сечений, для ключевых ***P-T-x-y*** – фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, которые характеризуются: существованием единственной тройной эвтектики; наличием двух полиморфных модификаций у одного, двух или трех компонентов; образованием трехкомпонентных соединений. Для трехкомпонентных соединений проанализированы две предельных модели, когда кристаллическая фаза на основе соединения инконгруэнтно сублимируется и плавиться и когда она конгруэнтно сублимируется и плавится.

3. Для системы **Cd-As** в интервалах температур 300 – 1000 K и давлений 0.1 кПа – 5 ГПа построена ***P-T-x*** –диаграмма стабильных фазовых состояний, объединяющая состояния с участием насыщенного пара с состояниями, в которых принимают участие только конденсированные фазы. При избыточных давлениях, в системе образуется кристаллическая фаза на основе **CdAs**, не существующая с паром стабильно, но способная сосуществовать с ним метастабильно. Приведены с помощью ***P-T-x*** –диаграмм три

варианта метастабильного поведения системы, которые проявляются, если не кристаллизуется стабильная фаза $CdAs_2$. В одном из вариантов вместо нее образуется метастабильная фаза $CdAs_4$. Из данных по измерению давления насыщенного пара рассчитаны стандартные энтальпии образования для стехиометрических Cd_3As_2 и $CdAs_2$, для кристаллических фаз на основе Cd_3As_2 и $CdAs_2$ определены парциальные термодинамические функции смешения компонентов и концентрационные границы областей гомогенности.

4. Экспериментально исследована в интервалах температур 650 – 1200 K и давлений 0.1 – 100 кПа ***P-T-x-y*** –диаграмма стабильных фазовых состояний системы **Cd-Ge-As**, представленная в виде ***P-T, T-x-y*** и ***x-y*** –проекций. Для шести нонвариантных пятифазных состояний, образующихся в системе, определены ***P,T*** –координаты и оценены составы расплава. Выяснено, что противоречивые сведения о системе, являются результатом образования метастабильных состояний, которые возникают при кристаллизации $GeAs_2$. Рассчитана стандартная энтальпия образования для стехиометрического $CdGeAs_2$ и оценена растворимость $CdAs_2$ в кристаллической фазе на его основе.

5. Особенности конгруэнтной сублимации непрерывных твердых растворов в трехкомпонентных системах рассмотрены аналитически. На примере системы **Cd-Zn-Te** проведено топологическое описание конгруэнтных превращений в ***P-T-x-y*** -пространстве.

6. С помощью ***p-T-x***- диаграммы стабильных и метастабильных фазовых состояний объяснены аномальные полиморфные превращения, проявляющиеся в квазибинарной системе $ZrO_2 – HfO_2$.

7. В системе Y_2O_3 - ZrO_2 – HfO_2 в рамках проекций ***P-T-x-y*** –фазовой диаграммы проанализированы особенности сублимации флюоритоподобного твердого раствора. Выделена область составов, для которых наблюдаются конгруэнтные сублимация и плавление твердого раствора, и при этом раствор не подвержен разрушающему низкотемпературному твердофазному превращению.

8. Разработаны принципы топологического моделирования гетерогенных фазовых состояний в ***P-T-x-y-z*** –пространстве. На основе непротиворечивых данных созданы первые модели ***P-T-x-y***- диаграмм **Y-Cu-O, Ba-Cu-O** и первая модель ***P-T-x-y-z*** -фазовой диаграммы системы **Y-Ba-Cu-O**. Экспериментально построена ***P-T-x*** –диаграмма квазибинарной системы $BaO-Y_2O_3$. С использованием классических методов физико-химического анализа оценена катионная нестехиометрия кристаллической фазы **123**, образующейся на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Тензиметрические исследования **123** с дефицитом меди, позволили подтвердить однофазность материала при варьировании парциального

давления кислорода. Построены концентрационный полиэдр для фазы **123**, находящейся в субсолидусных состояниях, и полиэдр расплава, из которого кристаллизуется **123.**

9. Изложены основы построения гомогенных фазовых полиэдров в *x-y-z* – концентрационном изобарно-изотермическом пространстве четырехкомпонентных систем. В рамках изобарно-изотермической концентрационной диаграммы квазичетверной системы Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO построен концентрационный полиэдр кристаллической фазы **2212** условного состава $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$.

Данная работа выполнена при поддержке международных грантов ISF (MEA 000), INTAS (93-1707, 93-1707ext , 99-1456) и грантов Российского фонда фундаментальных исследований (96-03-33517, 98-03-32702, 99-03-32807).

Цитируемая литература.

1. Clark J.B., Pistorius C.W.F.T. Stable and metastable equilibria near the melting curves of $CdAs_2$ and $ZnAs_2$ to the high pressures// High Temp. – High Press., 1973, V.5, p.319-326.
2. Stohr H., Klemm W. Z. anorgan. Und allgem.Chem., 1940, Bd. 244, 205/ Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов//М.:Металлургиздат, 1962, Т.1, 608 с.
3. Wadsten T. Studies on the thermal decomposition of phosphides and arsenides of silicon and of germanium//Thermochimica Acta, 1977, V.21, p.285-290.
4. Donohue P.C. and Young H.S. Synthesis, structure, and super conductivity of new high pressure phases in the systems Ge-P and Ge-As//J.of Solid State Chemistry, 1970, V.1, p.143-149.

Основные результаты диссертации отражены в следующих статьях:

1. Нипан Г.Д., Лазарев В.Б. Гринберг Я.Х. p-T-x диаграмма системы Cd-As// Журн. неорган. химии, 1982, Т.27, №7, с.1788-1791.
2. Nipan G.D.,Greenberg J.H., Lazarev V.B. p-T-x phase diagram and homogeneity range of $CdAs_2$. //Thermochimica Acta, 1985, V.92, p.599-602.
3. Nipan G.D., Greenberg J.H. Lazarev V.B. p-T-x phase relationships in the Cd-As system// Mat.Res.Bull., 1985,V.20, №9, p.1115-1122.
4. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б Низкотемпературный фазовый переход в Cd_3As_2. //Журн.физ.химии, 1986, Т.60, №3, с.727.
5. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Тотрова Г.А., Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Термодинамические свойства $CdAs_2$ в интервале 8-300 К// Журн.физ.химии.1986, Т.60, №11, с.2884-2887.
6. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Геометрическая модель p-T-x фазовой диаграммы системы Cd-As// Изв.АН СССР, Неорган.материалы. 1987, Т.23, №9, с.1423-1428.

7. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Метастабильные состояния в системе Cd-As// Изв.АН СССР, Неорган.материалы.1987, Т.23, №10, с.1596-1601.

8. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б Тензиметрическое исследование р-Т-х фазовых равновесий в системе кадмий-мышьяк. Экспериментальные результаты// Деп.ВИНИТИ, 3854-В88, 1988, 107с.

9. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование сублимации Cd_3As_2.// Журн.физ.химии. 1989, Т.63, №2, с.325-328.

10. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Тензиметрическое исследование термодинамических свойств $CdAs_2$// Изв.АН СССР, Неорган.материалы, 1989, Т.25, №3, с.357-359.

11. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Зельвенский М.Я Тензиметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в диарсениде кадмия// Журн.физ.химии. 1989, Т.63, №4, с.1042-1047.

12. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б., Зельвенский М.Я Тензиметрическое сканирование отклонения от стехиометрии в Cd_3As_2 // Изв.АН СССР, Неорган.материалы, 1989, Т.25, №12, с.1947-1953

13. Нипан Г.Д. р-Т-х-у фазовая диаграмма трехкомпонентной системы для случая простой эвтектики //Журн.неорган.химии1990, Т.35, №11, с.2932-2940.

14. Нипан Г.Д., Саныгин В.П., Квардаков А.М., Волков В.В., Филатов А.В. О кислородной нестехиометрии $YBa_2Cu_3O_X$.// Журн.неорган.химии, 1991, Т.36, №2, с.291-296.

15. Нипан Г.Д. р-Т-х-у фазовая диаграмма трехкомпонентной системы при полиморфизме компонентов //Журн.неорган.химии, 1991, Т.36, №4, с.1030-1040.

16. Нипан Г.Д. р-Т-х-у фазовая диаграмма трехкомпонентной системы при образовании тройного соединения// Журн.неорган.химии, 1991, Т.36, №11, с.2895-2909.

17. Нипан Г.Д., Гринберг Я.Х., Лазарев В.Б. Полиморфизм и метастабильные состояния бинарных систем в р-Т-х фазовом пространстве./ Термодинамика и материаловедение полупроводников. Под ред.Глазова В.М.//М:Металлургия, 1992, с.272-317.

18. Нипан Г.Д., Марушкин К.Н., Лазарев В.Б. Фазовые состояния системы ZnO_2-HfO_2 //Докл.РАН, 1992, Т.327, №4-6, с.528-531.

19. Марушкин К.Н., Нипан Г.Д., Фазовые равновесия в системе ZnO_2-HfO_2 //Журн.неорган.химии, 1993, Т.38, №4, 696-701.

20. Марушкин К.Н., Нипан Г.Д., Лазарев В.Б. р-Т-х фазовая диаграмма системы BaO-Y_2O_3 // Изв.РАН. Неорган. материалы, 1994, Т.30, №4, с.505-509.

21. Нипан Г.Д., Николаева Л.Н. Тензиметрическое исследование системы Ge-Cd_3As_2-$CdGeAs_2$// Журн.неорган.химии, 1994, тТ.39, №6, с.1008-1013.

22. Нипан Г.Д., Николаева Л.Н. Тензиметрическое исследование системы Cd-Ge-As. Экспериментальные результаты// Деп.ВИНИТИ. №789-В94, 1994, 50с.

23. Нипан Г.Д., Николаева Л.Н. Фазовые равновесия в системе Cd_3As_2-$CdGeAs_2$-$CdAs_2$// Изв.РАН. Неорган.материалы, 1994, Т.30, №8, с.1017-1022.

24. Нипан Г.Д. Геометрическая модель p-T-x-y-z фазовой диаграммы системы Y-Ba-Cu-O // Изв.РАН. Неорган. материалы, 1994, Т.30, №9, с.1162-1168.

25. Марушкин К.Н, Нипан Г.Д., Новый взгляд на природу полиморфизма 123// Изв.РАН. Неорган. материалы, 1995. Т.31,№4, 504-511

26. Marushkin K.N., Nipan G.D., Lazarev V.B. Thermodynamics and (p,T,x) phase diagram of (barium oxide+diyttrium trioxide)// J.Chem. Thermodynamics. 1995, 27, 465-474.

27. Kol'tsova T. N., Nipan G. D., Orekhov Yu. F., Tistchenko E. A., Vedernikov N. F. Structure and superconducting properties of $YBa_yCu_3O_{7-\delta}$ and $YBa_2Cu_zO_{7-\delta}$ compounds // Proceedings of international summer school on high-Tc "ISSHTS".1995. Eger, Hungary.V.2. Contr.Papers.P.8-10.

28. Кольцова Т. Н., Нипан Г. Д., Орехов Ю. Ф., Тищенко Э.А., Ведерников Н. Ф. Влияние медной нестехиометрии на структуру сверхпроводящие свойства $YBa_2Cu_zO_{7-\delta}$ // Неорган. материалы, 1996. Т. 32. №2. С.194-197.

29. Кольцова Т. Н., Нипан Г. Д. Влияние катионной нестехиометрии на свойства $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ // Журн. Неорган.химии,. 1996.Т. 41. № 12. С. 1944-1947.

30. Nipan G. D., Kol'tsova T. N., Tishechenko E. A., Manca P. $Y_xBa_yCu_zO_{7-\delta}$ solid solutions // J. Low Temperature Physics, 1996, V. 105, N° 5/6. P. 1427-1432.

31. Кольцова Т. Н., Нипан Г. Д., Орехов Ю. Ф., Тищенко Э.А., Ведерников Н. Ф. Исследование твердых растворов состава $YBa_yCu_3O_{7-\delta}$ // Неорган. материалы, 1997,Т. 33. № 6. С. 728 -731.

32. Кольцова Т. Н., Нипан Г. Д., Орехов Ю. Ф., Тищенко Э.А., Ведерников Н. Ф. Твердые растворы состава $Y_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: магнитные и рентгенографические исследования// Неорган. материалы, 1997.Т. 33. №6. С. 732 -736.

33. Хорошилов А.В., Нипан Г.Д. Катионная нестехиометрия $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ вблизи температуры плавления// Журн.неорган.химии, 1997, Т.42, № 8, 1276-1282.

34. Gavrichev K.S., Khoroshilov A.V., Nipan G. D., Manca P. DSC study of $Y_aBa_bCu_cO_{7-\delta}$ homogeneity in the region 1050-1300K// J.Thermal Analysis, 1997,Vol.48 , p. 1039-1050.

35. Никифорова Г.Е. Изобарно-изотермичекская диаграмма системы $BiO_{1.5}$-SrO-CaO-CuO // Доклады РАН, 1997, Т.356, №3, с.354-356.

36. Nipan G. D., Kol'tsova T. N., Gavrichev K. S., Manca P. $Y_xBa_yCu_zO_{7-\delta}$ solid solutions and oxygen treatment // Chemical vapor deposition. Proceedings, 14th Intern. Conf. and EUROCVD-11, 1997, Vol.97-25. P. 1498-1505.

37. Kol'tsova T. N., Nipan G. D., Vedernikov N. F., Tishchenko E. A.,Orekhov Yu.F. Influence of oxygen partial pressure on properties 12z solid solutions // Superlattices and Microstructures, 1997, V. 22. №4, P. 617-621.

38. Marushkin K.N., Nipan G. D., Gus'kov V.N., Gavrichev K.S. The polymorphism of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123):a new approach// J.Solid State Ionics, 1997, 101-103, p.605-609.

39. Никифорова Г.Е., Нипан Г. Д. Фазовые равновесия в системе Bi_2CuO_4-Sr_2CuO_4-Ca_2CuO_3 //Журн.неорган.химии, 1998.Т.43.№5,с.837-841.

40. Нипан Г. Д., Кольцова Т. Н. Влияние условий синтеза на свойства растворов $Y_xBa_yCu_zO_{7-\delta}$ // Журн.неорган.химии, 1998, Т. 43. № 6, С. 908-913.

41. Nikiforova G.E, Nipan G. D., New approach to the phase transformations in the system Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO // Inst. Phys. Conf. Ser. No 152: Section I: Novel Materials and processes. Paper presented at the 11th Int. Conf. on Ternary Multinary Compounds ICTMC - 11, Salford. 8-12.09, 1997, P.1025-1028.

42. Nikiforova G.E, Nipan G. D. Phase equilibria in the system $BiO_{1.5}$-SrO-CaO-CuO// Computational materials science, 1999, Vol.14, p.185-189.

43. Никифорова Г.Е., Нипан Г. Д Концентационный полиэдр и модель плавления $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ //Доклады РАН, 1999. Т.365, №1, с.64-68.

44. Нипан Г.Д. Особенности сублимации флюоритоподобного твердого раствора YSZH системыY_2O_3-ZrO_2-HfO_2 // Известия РАН, Неорган.материалы, 1999,Т.35, №10, с.1252-1258.

45. Зиборов А.А., Петров В.С., Нипан Г.Д., Горичев И.Г., Бежаева З.И. Кинетическая модель термического разложения высокотемпературных сверхпроводников $Y_xBa_yCu_zO_n$ в вакууме //Материалы электронной техники, 1999, №4, с.70-74.

46. Нипан Г. Д., Кольцова Т. Н. Нестехиометрия и инконгруэнтное плавление YBCO //Неорган. Материалы, 2000, Т. 36, № 5, С.571-576.

47. Нипан Г. Д., Кольцова Т. Н., Очертянова Л. И., Бельский Н. К. Из истории открытия оксидных ВТСП // Журн.неорган.химии, 2000, Т. 45, № 9, С. 1445-1447.

48. Nipan G. D *p-T-x-y* Phase Diagram of the Cd-Zn-Te System //Russian Journal of Physical Chemistry, 2001, Vol.75, Suppl.1. pp.94-99.

49. Гуськов В. Н. Нипан Г. Д., Кольцова Т. Н. *p-T-x* фазовые равновесия в системе Cd-Zn-Te // Неорган. материалы, 2003, Т. 39, № 4, С. 415-421.

Принято к исполнению 16/09/2003
Исполнено 17/09/2003

Заказ № 361
Тираж: 110 экз.

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

2003-A
14174
14174