

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**Брежнев Николай Юрьевич**

**СИСТЕМЫ Ga—S и In— Se: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  
ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ и T-x-ДИАГРАММЫ**

Специальность 1.4.1. Неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Завражнов А.Ю.

Воронеж – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ .....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРНЫМИ ВАКАНСИЯМИ В СИСТЕМАХ А(III) – В(VI) И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЭТИХ СИСТЕМ.....	14
1.1. Твердые фазы со стехиометрическими вакансиями.....	14
1.2. Полупроводниковые фазы со стехиометрическими дефектами в системах А(III) – В(VI) и их особые свойства .....	16
1.3. Система Ga-S. Различные варианты отображения фазовой диаграммы системы Ga-S .....	24
1.3.1. Диаграмма системы Ga-S .....	24
1.3.2. Структуры системы Ga-S: GaS и Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	29
1.4. Система In – Se. Проблемы, связанные с исследованием фазовой диаграммы в этой системы.....	33
1.4.1. Диаграмма состояния системы In – Se.....	34
1.4.2. Структуры системы In – Se .....	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ И СЕЛЕНИДА ИНДИЯ.....	45
2.1. Особенности используемых в работе структурных методов исследования. Метод порошковой рентгеновской дифракции. Электронная микроскопия ТЕМ и электронная дифракция SAED. Высокотемпературные синхротронные исследования.....	45
2.1.1. Рентгеновская порошковая дифрактометрия .....	45

2.1.2. Электронная микроскопия ТЕМ.....	46
2.1.3. Дифракция по выделенной области электронов (SAED).....	48
2.1.4. Высокотемпературные синхротронные исследования .....	52
2.2. Классический вариант ДТА и особенности используемого варианта ДТА .....	55
2.3. ХТА как статический вариант ТА. Вариант с использованием лазерного излучения .....	63
2.4. Оптическая тензиметрия (спектрофотометрия) при помощи метода вспомогательного компонента. Основные идеи метода и варианты его использования для исследования фазовых равновесий с участием конденсированных фаз в системах Ga – S и In – Se .....	71
2.5. Спектральные исследования для определения ширины запрещенной зоны полупроводниковых соединений.....	76
<b>ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ga – S: ИХ МЕСТО НА Т-х-ДИАГРАММЕ, СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....</b>	<b>78</b>
3.1. $\gamma$ -Ga <sub>2+<math>\delta</math></sub> S <sub>3</sub> – высокотемпературная кубическая фаза со структурой дефектного сфалерита .....	79
3.1.1 Отжигиво-закалочные эксперименты и подтверждение существования $\gamma$ -Ga <sub>2+<math>\delta</math></sub> S <sub>3</sub> при помощи рентгеновского фазового анализа .....	79
3.1.2. Результаты исследований медленного охлажденных и закаленных от 905 °С образцов ( $x_S = 59.0$ мол. %) при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ/SAED).....	83
3.1.3. Результаты <i>in situ</i> исследований сплава системы Ga – S с $x_S = 58.0$ мол. % с помощью синхротронного рентгеновского излучения.....	89

3.2. $\beta$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – высокотемпературная гексагональная фаза со структурой дефектного вюрцита и фаза $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ( <i>P6<sub>1</sub></i> ) как один из вариантов упорядочения вюрцитоподной модификации.....	93
3.2.1. Приблизительная оценка областей существования гексагональных фаз $\beta$ - и $\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> в ходе порошковых рентгеновских исследований образцов, закаленных от температур свыше 920 °С .....	93
3.2.2. Результаты <i>in situ</i> исследований сплава системы Ga – S с $x_S = 59.7$ мол. % при помощи синхротронного рентгеновского излучения: образование вюрцитоподобной фазы $\beta$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	100
3.3. Уточненная <i>T-x</i> -диаграмма системы Ga – S как результат комплексного рассмотрения структурных данных и результатов дополнительных термических исследований .....	102
3.4. Спектральные исследования сульфидов галлия .....	116
РЕЗЮМЕ ПО ГЛАВЕ 3 .....	120
ГЛАВА 4. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ In – Se ПО РАЗЛИЧНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА, И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗ В ДАННОЙ СИСТЕМЕ.....	122
4.1. Данные рентгенофазового анализа. Обнаружение и подтверждение структур системы In – Se.....	122
4.2. Данные ДТА по системе In-Se .....	128
4.3. Исследование системы In-Se при помощи ХТА .....	134
4.4. Результаты оптических тензиметрических исследований селенидов индия.....	141
4.4.1. Спектрофотометрическое исследование паров InCl <sub>3</sub> .....	141
4.4.2. Спектрофотометрическое исследование равновесия паров хлоридов индия с некоторыми конденсированными фазами системы In –Se.....	148

4.4.3. Дополнительные возможности спектрофотометрии с парами вспомогательного компонента при изучении T-x-диаграммы системы In – Se ..	154
РЕЗЮМЕ ПО ГЛАВЕ 4 .....	157
ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	158
ВЫВОДЫ.....	166
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169

## **ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ**

ТА – термический анализ;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

ХТА – хроматотермографический анализ;

РФА – рентгеновский фазовый анализ;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

MSSIM – (mean structural similarity index) средний индекс структурного подобия;

SSIM – индекс структурного подобия;

SAED – (Selected area electron diffraction) электронная дифракция на избранных участках;

ГЦК – гранецентрированная кубическая (структура);

ПГ – пространственная группа.

ВК – вспомогательный компонент

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при формировании полупроводниковых материалов значительное внимание уделяется регулированию концентрации точечных дефектов, в том числе вакансий, с целью управления свойствами материала. Однако среди потенциально перспективных полупроводников существуют такие, структуры которых предполагают разупорядочение в одной или нескольких подрешетках за счет несоответствия стехиометрии структурному типу – и заполнение определенных позиций в этих структурах оказывается существенно меньшим 100 %. Незаполненные позиции называются стехиометрическими вакансиями, а содержащие их соединения – «дефектными». Стехиометрические вакансии способны упорядочиваться. В результате возникают «дочерние» фазы с более низкой симметрией при сохранении исходного структурного мотива.

Фазы с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями считаются перспективными при создании материалов с выдающимися термоэлектрическими, радиационно-стойкими, каталитическими и другими свойствами, которые обусловлены большой концентрацией структурных вакансий. В настоящей работе основное внимание сконцентрировано на исследовании представителей именно таких веществ в полупроводниковых системах A(III) – B(VI), для которых известны сесквихалькогениды ( $Me_2Ch_3$ ,  $Me = Ga, In; Ch = S, Se, Te$ ) со структурами как сфалерита, так и вюрцита и в которых доля вакансий в катионной подрешетке (стехиометрических вакансий) достигает почти  $1/3$ . Однако об условиях получения сфалерито- и вюрцитоподобных соединений  $A_2^III B_3^{VI}$  известно очень мало. В таких веществах часто происходит упорядочение вакансий с перестройкой в более низкосимметричные структуры. Об условиях же выделения однофазных образцов с наиболее перспективными высокосимметричными структурами имеются лишь обрывочные данные. Более того, для систем A(III) – B(VI)

имеются серьезные расхождания между литературными источниками, касающимися даже общего вида  $T$ - $x$ -диаграмм, хотя последние совершенно необходимы для задач воспроизводимого синтеза. В связи с этим требуется подробное исследование диаграмм состояний систем A(III) – B(VI) на предмет выявления соединений со структурами, содержащими стехиометрические вакансии, поиск путей воспроизводимого синтеза, а также последующий – выходящий за рамки данной работы – поиск способа стабилизации этих структур. Настоящая работа сконцентрирована на системах Ga – S и In – Se. Такой выбор из множества систем A(III) – B(VI) определяется тем, что в системе In – S реализуются преимущественно другие (шпинелеподобные) «дефектные» структуры, в системе Ga – Se все фазы с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями, вероятно, метастабильны, а «дефектные» теллуриды индия и галлия уже подробно описаны в литературе.

**Цель работы** состоит в определении структур, *соответствующих известным и новым твердым соединениям* в системах Ga – S и In – Se и в определении областей стабильности, отвечающих фазам с этими структурами на уточняемых  $T$ - $x$ -диаграммах.

Для достижения цели были поставлены и решались следующие **задачи**:

1. Выявление структур дефектных сульфидов галлия и селенидов индия на основании результатов применения комплекса дифракционных методов к исследованию как закаленных сплавов заявленных систем, так и равновесных образцов, находящихся при определенных температурах (до 1010 °C).
2. Проведение подробного термического анализа для верификации  $T$ - $x$ -диаграмм систем Ga – S и In – Se. Развитие метода хроматотермографического анализа как варианта *статического* термического анализа и метода вспомогательного компонента в



спектрофотометрическом исполнении с целью получения более детальных представлений о системе In – Se, для которой имеются затруднения в достижении равновесных состояний.

3. Сравнение данных термического анализа, выводов структурных исследований и результатов спектрофотометрического исследования по методу вспомогательного компонента (для системы In – Se) для получения внутренне согласованных данных о фазовых диаграммах систем и областях, в которых реализуются конкретные структуры в заявленных системах.

4. Соотнесение выявленных структур с частично пересмотренными и детализированными  $T$ - $x$ -диаграммами систем Ga – S и In – Se. Разработка на этой основе рекомендаций для воспроизводимого прямого синтеза дефектных фаз различных структур и составов в указанных системах и проверка пригодности этих рекомендаций.

### **Научная новизна:**

При использовании нескольких независимых методов структурного исследования (HRTEM, SAED, высокотемпературная дифракция с использованием синхротронного рентгеновского излучения) доказано, что обнаруженная в ходе термических исследований высокотемпературная фаза, реализующаяся в диапазоне температур 878 – 922 °С, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру  $F\bar{4}3m$  с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Уточнен состав этой фазы, обозначаемой далее, как  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub> ( $\delta \approx 0,06$ ).

Установлено, что при температурах свыше 912°С при небольшом избытке галлия (до ~1,5 мол. %) относительно стехиометрии Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $P6_3mc$ ), другая –производная от нее, дочерняя фаза со структурой

более низкой симметрии ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $P6_1$ ). Впервые вюрцитоподобная ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $P6_3mc$ ) и сфалеритоподобная ( $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>) дефектные структуры (с неупорядоченными вакансиями) получены в равновесных условиях и исследованы *in situ* при помощи синхротронного рентгеновского излучения.

Впервые получена фазовая диаграмма системы Ga–S, в которой определены области существования перечисленных выше всех трех высокотемпературных сесквисульфидов галлия и еще одной модификации сесквисульфида галлия ( $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $Cc$ ), стабильной при комнатной температуре.

На основании полученных результатов выработаны и применены рекомендации для прямого воспроизводимого синтеза дефектных сульфидов галлия с заданными структурами и составами. На примере сравнения полученных значений оптической ширины запрещенной зоны для прямозонных и непрямозонных переходов в выделенных при комнатной температуре сульфидах галлия продемонстрирована взаимосвязь между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами дефектных фаз.

Для исследования системы In – Se, в которой затруднено достижение равновесных состояний, модернизированы и применены два статических метода: спектрофотометрия равновесного с конденсированной фазой пара со вспомогательным компонентом и хроматотермографический анализ как статический вариант термического анализа. Применение новых и классических структурных и термических методов дало возможность:

*a)* – впервые показать сосуществование двух близких по составу и структуре модификаций In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>: известной фазы с моноклинной структурой  $P2_1$  ( $\alpha$ -In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>) и другой полиморфной модификации со другой моноклинной структурой  $P2_1/m$  ( $\beta$ -In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>), которая характеризуется большим содержанием селена и более высокой температурой инконгруэнтного плавления по сравнению с  $\alpha$ -In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>;

*б)* – установить температурные и концентрационные условия существования

различных сесквиселенидов индия ( $\sim\text{In}_2\text{Se}_3$ ), часть из которых реализуется в структурах со стехиометрическими вакансиями; в) – выявить отсутствие стабильных фаз с содержанием селена от 55,1 до 59,5 мол.% Se.

С помощью оптического тензиметрического исследования в присутствии вспомогательного компонента уточнена диаграмма состояния системы In – Se.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Теоретическая значимость работы определяется установлением соответствия между структурами твердых промежуточных фаз и местом этих фаз на диаграмме состояний исследуемых систем, а также значительным уточнением этих диаграмм. Новые подходы, примененные нами при развитии метода вспомогательного компонента (уточнение линии ликвидуса) и при развитии статического способа термического анализа (хроматотермографический способ с использованием лазерного излучения) должны найти свое применение при исследовании фазовых диаграмм других систем.

Практическая значимость работы состоит в определении условий, позволяющих воспроизводимо синтезировать «дефектные» твердые сульфиды галлия и селениды индия, которые могут быть перспективными при создании материалов новой техники.

### **Методология и методы исследования**

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса современных физико-химических методов анализа, в том числе и взаимодополняющих друг друга. Исследования синтезированных образцов осуществляли следующими методами: рентгеновская дифрактометрия, синхротронные исследования, просвечивающая электронная микроскопия,

дифференциальный термический анализ, хроматотермографический анализ, оптико-тензиметрический (спектрофотометрический) анализ, спектральные исследования.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Условия прямого воспроизводимого синтеза соединений системы Ga – S с дефектными структурами определяются новой  $T$ - $x$ -диаграммой, на которой, в частности, определены области существования четырех «дефектных» фаз из семейства сесквисульфидов галлия.
2. Высокотемпературная модификация сульфида галлия  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>, реализующаяся вблизи состава 59,3 мол. % S при температурах 878 – 922 °C, имеет кубическую сфалеритоподобную ( $F\bar{4}3m$ ) структуру со стехиометрическими вакансиями.
3. Две *другие* высокотемпературные ( $t > 912$  °C) модификации Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеют структуры на основе дефектного *вюрцита* ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $P6_3mc$  и  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $P6_1$ ); они образуются при избытке галлия относительно идеальной формулы Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и разделены гетерогенными областями с предполагаемой точкой конгруэнтного превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta$  по дистектоидной реакции.
4. Частично перестроенная при использовании комплекса классических и развитых в работе новых методов – хроматотермографического анализа с лазерным источником света и оптической тензиметрии со вспомогательным компонентом –  $T$ - $x$ -диаграмма системы In – Se, которая, в частности, включает в себя:
  - а) – две близкие по составу фазы ( $\alpha$ - и  $\beta$ -In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>) с близкими, но различающимися моноклинными структурами ( $P2_1$  и  $P2_1/m$ ) и
  - б) – высокотемпературную ( $t > 750$  °C) фазу  $\delta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, которая должна иметь структуру  $P6_3mc$  с вакансиями в подрешетке индия.

### **Апробация работы**

Материалы были представлены и обсуждены на 13 симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» 2020, (Новосибирск, 2020), IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2021), XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России RCST-2022 (Казань, 2022), 5 Центрально- и Восточноевропейской конференции по термическому анализу и калориметрии (СЕЕС-ТАС5) и 14 Средиземноморской конференции по калориметрии и термическому анализу (Рим, Италия 2019), Всероссийской конференции с международным участием «Термодинамика и материаловедение»: и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием (Санкт-Петербург, 2018).

### **Публикации**

По теме научно-квалификационной работы опубликовано печатных работ: 3 статей в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в зарубежных рецензируемых изданиях, всего 5 статей в журналах Web of Science, 11 публикаций в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

### **Личный вклад автора**

Экспериментальная часть диссертационной работы, обработка и анализ результатов выполнены Брежневым Николаем Юрьевичем самостоятельно. Данные по электронной дифракции получены и обработаны в сотрудничестве с работниками Инновационного центра «Сколково» и ИОНХ РАН. Обоснование и интерпретация полученных результатов, формулирование задач исследования, выводов и положений, выносимых на защиту, выполнены совместно с научным руководителем.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРНЫМИ ВАКАНСИЯМИ В СИСТЕМАХ А(III)–В(VI) И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЭТИХ СИСТЕМ

## 1.1. Твердые фазы со стехиометрическими вакансиями

Один из вариантов поиска новых перспективных материалов для новой техники связан со стабилизацией фаз, которые не закаливаются или не сохраняют закаленные структуры при хранении в обычных условиях. Предотвращение распада таких метастабильных (при комнатной температуре) фаз может осуществляться несколькими способами. Наиболее часто используется легирование определенными примесями, что может приводить к расширению области существования фазы в сторону меньших температур (термодинамический аспект стабилизации). При этом, даже если фаза остается метастабильной при комнатной температуре, введенная примесь часто способствует радикальному снижению скорости распада вплоть до его полного прекращения (кинетический аспект стабилизации). Известные примеры такой стабилизации связаны, в основном, с сохранением при комнатной температуре высокосимметричных модификаций высокотемпературных фаз. Так, при растворении оксидов редкоземельных или щелочноземельных элементов в диоксиде циркония [1-5] или гафния [6] удавалось стабилизировать кубические (флюоритоподобные) или – при меньших концентрациях – тетрагональные модификации этих оксидов. При этом наиболее устойчивой при комнатной температуре является моноклинная модификация  $Zr(Hf)O_2$  [2, 6]. Наиболее известными из стабилизированных кубических фаз являются т.н. YSZ-структуры – твердые растворы иттрия в диоксидах циркония или гафния [1, 2, 5, 6]. В последнее время возрастает интерес и другим оксидным системам с участием редкоземельных элементов, в которых также реализуются высокотемпературные кубические структуры [7-9]. Наконец, из

перспективных оксидов следует выделить высокотемпературную кубическую  $\delta$ -фазу оксида висмута (III) [10-12].

Описанный выше подход используется не только в отношении оксидов. Так, легирование фторидов ряда редкоземельных элементов фторидами щелочноземельных элементов – по аналогии с одним из способов получения флюоритоподобных оксидов – используется для получения нехарактерных для лантаноидов кубических структур  $\text{LnF}_3$  с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  [13]. Введение в структуру SiC примеси азота (в форме  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) приводит к повышению устойчивости кубической модификации карбида кремния относительно других полиморфных форм этого карбида [14].

Рассмотренные выше стабилизированные структуры приобретают перспективные свойства (высокая ионная проводимость, каталитическая активность, селективность и работоспособность материалов в полупроницаемых мембранах и т.д.) за счет формирования высоких концентраций вакансий в твердых растворах, получаемых при гетеровалентном замещении [3, 9]. Однако наиболее выражено перечисленные свойства проявляются в таких структурах, где огромная концентрация вакансий присутствуют изначально даже без легирования [10-12]. Так, уже упоминавшийся оксид  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  имеет “дефектную” флюоритоподобную структуру, в которой часть позиций в анионной подрешетке статистически заселяется атомами кислорода, а другая часть – до 25 % от общего числа анионных позиций – остается вакантной [15].

Все обсуждавшиеся выше соединения характеризуются высокой долей ионной связи и являются широкозонными полупроводниками, практически изоляторами. Гораздо менее известно о стабилизации бинарных фаз с преобладанием ковалентной связи. Рассматриваемые далее в этой работе подобные соединения в системах A(III) – B(VI), обладающие, по аналогии с

$\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , большой концентрацией структурных вакансий, могут быть потенциальными кандидатами на создание перспективных полупроводниковых материалов ( $\Delta E_g$  от 1.0 до 2.5 эВ).

## 1.2. Полупроводниковые фазы со стехиометрическими дефектами в системах А(III) – В(VI) и их особые свойства

Среди всех двойных соединений типа  $A_x^{\text{III}}B_y^{\text{VI}}$  наибольший интерес представляют дефектные соединения, относящиеся в основном к типу  $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$  и кристаллизующиеся в сфалеритоподобной или вюрцитоподобной структуре. Эта группа соединений является наиболее изученной. В работах [16-18] впервые было установлено, что соединения халькогенидов галлия, таллия, а также  $\text{In}_2\text{Te}_3$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$  кристаллизуются в структуре цинковой обманки, где атомы галлия или индия занимают только 2/3 мест в катионной подрешетке. Важно заметить, что в отличие от обычных полупроводников, обладающих различной концентрацией дефектов в зависимости от способа получения и обработки, соединения  $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$  обладают природными дефектами, обусловленными особенностями их кристаллохимии. Стехиометрические вакансии принципиально отличаются от термически активируемых дефектов Шоттки и Френкеля. Стехиометрические вакансии сохраняются и при температуре абсолютного нуля. Кроме того, концентрация стехиометрических вакансий может превышать концентрацию термически активируемых вакансий на много порядков, что позволяет надежно исследовать их специфические особенности. Исследования показывают, что стехиометрические вакансии необходимо рассматривать как структурный компонент кристалла и формулу соединений с собственными дефектами правильнее записывать в виде  $A_{0,66(6)}^{\text{III}}\nu_{0,33(3)}B^{\text{VI}}$ , где  $\nu$  — стехиометрическая вакансия в катионной подрешетке, образованной атомами А.



В 1954 г. было выдвинуто предположение [19] о полупроводниковом характере таких соединений. В одной из первых работ по исследованию фотоэлектрических свойств веществ такого типа [20] было показано, что все исследованные соединения с дефектной тетраэдрической структурой, оказались полупроводниками, а ширина их запрещенной зоны имела промежуточную величину между значениями этого параметра для соединений  $A_2B_6$  и  $A_3B_5$  в соответствующих изоэлектронных рядах, но все остальные параметры таких соединений резко отличаются от характеристик изоэлектронных соединений  $A_3B_5$  и  $A_2B_6$ , что связано с описанной выше спецификой соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$  — со структурными дефектами.

Для многих соединений в системах  $A_2^{III}B_3^{VI}$  наблюдаются достаточно интересные преобразования различных полиморфных фаз, близких к точному составу  $A_2B_3$ . Большинство соединений, стехиометрически находящихся возле области сесквихалькогенида, можно разделить на две условные группы — т.н. «материнские» и «дочерние» структуры. Материнскими структурами условно называются кристаллы, изначально обладающие достаточно высокой симметрией (сфалеритоподобные и вюрцитоподобные структуры), содержащие значительное количество неупорядоченных структурных вакансий в катионной подрешетке. Внутри таких структур возможно упорядочение вакансий, что обычно приводит к понижению симметрии и изменению пространственной группы кристалла (происходит возникновение «дочерней» структуры»). Зачастую образующиеся модификации различаются только наличием упорядочения (например, для соединений  $Al_2S_3$ ,  $Ga_2S_3$ ), причем зачастую упорядочение имеет достаточно сложный характер.

Возвращаясь к работам [17,18], необходимо отметить, что дальнейшие исследования модификаций  $Ga_2S_3$  и  $In_2Te_3$ , продолженные в работах [21,22], показали, что в системах типа  $A_2(III)B_3(VI)$  возможно образование

кристаллических структур с упорядоченным распределением дефектов и катионов. Для системы Ga–S подобным соединением может являться гексагональная модификация, принадлежащая к пространственной группе  $P6_1$ . Для системы In–Te было выдвинуто два варианта различных сверхструктур от сфалеритоподобной структуры – нормальный сфалерит с упорядочением вакансий, описываемый объёмцентрированной орторомбической структура пространственной группы  $Immm$ , или энантиоморфный флюорит с возможным упорядоченным расположением атомов индия, имеющий более высокосимметричную тетрагональную структуру пространственной группы  $P4_2mst$  или  $P4_2nm$ [23].

Подобные сверхструктуры обнаружены и в системе Ga-Te [24-26]. Наличие сверхструктурных рефлексов на рентгеновских дифрактограммах было трактовано как возможное появление орторомбической ( $a = 0,417$ ,  $b = 2,360$ ,  $c = 1,252$  нм) и гексагональной ( $a = 0,832$ ,  $c = 3,065$  нм) элементарных ячеек. Наиболее вероятной было показано образование именно гексагональной ячейки, что связано с нестабильностью кубической модификации при комнатной температуре. В одной из последних работ [26] появление сверхструктурных отражений было объяснено с локальными смещениями атомов теллура вокруг структурных вакансий в подрешетке галлия, которые могут приводить к изменению симметрии кристаллической структуры.

Единственное на данный момент исключение составляет селенид индия  $In_2Se_3$ , одна из модификаций которого имеет лишь гексагональную вюрцитоподобную структуру (пространственная группа  $P6_3mc$ ) [27]. Однако, тригональные структуры, существующие в данной системе ( $R\bar{3}m$ ), можно считать упорядоченными, дочерними относительно материнской структуры вюрцитоподобной  $In_2Se_3$ .

Наконец, существует еще один тип соединений с дефектами —  $A_3B_4$  — который имеет представителей, кристаллизующихся в структурах, сходных с кристаллической решеткой искаженной шпинели. Наиболее известным представителем этого типа среди халькогенидов металлов III группы являются фазы  $In_{3-x}S_4$ . Установлено, что  $In_2S_3$  кристаллизуется в трех модификациях: низкотемпературной  $\alpha$  – форме, имеющей тетрагональную решетку  $I4_1/amd$  ( $a = 7.61 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 32.24 \text{ \AA}$ ) [28]. Высокотемпературная  $\beta$  – форма существует при температуре выше  $420 \text{ }^\circ\text{C}$ . Именно эта фаза (которую обозначают  $In_{3-x}S_4$  [29,30]) и кристаллизуется в шпинелеподобной решётке ( $a = 10,72 \text{ \AA}$ ). Этот подтипа данной структуры в литературе носит обозначение  $C-In_{3-x}S_4$ . В этой модификации, которая также часто (и менее корректно) обозначается как  $\beta-In_2Se_3$ , содержит разупорядоченные вакансии в катионной подрешетке расположены.  $\alpha$  – форма, которая также называется  $T-In_2S_3$ , имеет упорядоченные вакансии. Две эти формы обладают, к примеру, различной фотокаталитической активностью [31,32]. Третья модификация [33] является слоистой, ее пространственная группа определена как  $P\bar{3}m1$ ,  $a = 3.8044(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 8.877(3) \text{ \AA}$ .

Для указанной системы кубическую структуру  $In_{3-x}S_4$  с неупорядоченным набором вакансий можно считать «материнской», а две «дочерние» структуры  $\alpha$ - и  $\gamma-In_2S_3$  образуются вследствие упорядочения структурных вакансий.

Высокотемпературные высокосимметричные соединения являются обладают рядом интересных свойств, обусловленных, прежде всего, наличие именно структурных вакансий. Часть позиций в подрешетке металла может быть заселена примесными атомами. Если бы структурные вакансии в таких соединениях оставались неупорядоченными, то можно было бы ожидать появления перспективных свойств в таких материалах за счет:

а) – изменения состава фазы в широких пределах при заселении этих вакантных позиций примесными атомами при легировании (что может быть важным при создании магнитных материалов);

б) – сохранения высокой симметрии фаз (при успешной стабилизации сфалеритоподобных или вюрцитоподобных структур);

в) – возможности подстраивания параметров решеток фаз пленки и подложки при создании гетероструктур.

Основные физико-химические свойства таких соединений для некоторых из структур представлены в табл.1.1.

**Таблица 1.1.** Некоторые физико-химические и физические свойства соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$

Соединение	Модификация	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Микротвердость, кг/мм <sup>3</sup> (нагрузка 30 г)	$T_{пл}$ , °С	Тип проводимости	Подвижность носителей тока, см <sup>2</sup> /В*с	$\Delta E_{опт}$ (при 300 К)
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$\alpha$	2,5		1130	n		4,1
Al <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$\alpha$	3,9		980	n		3,1
Al <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		4,5		895	n		2,2
Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$\beta$	3,63	500	1250	n	28	2,5-2,7
Ga <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$\alpha$	4,92	316		p	10	1,75
	$\beta$			1020			1,90
Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	$\alpha$	5,57	237	790	p	50	1,35
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$\beta$	4,63	280	1050	n		1,1 (непр.) 2,03 (пр.)
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$\alpha$	5,48	40		n	125	1,2
	$\beta$			890			1,0
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	$\alpha$	5,79			n	10	1,16
	$\beta$	5,73	166	667		50	1,04

В ряде работ [34-36] изучали отклонения от стехиометрических соотношений в соединениях типа  $A_2^{III}B_3^{VI}$ . Для  $In_2Te_3$  и  $Ga_2Se_3$  наблюдалась значительная растворимость сверхстехиометрических атомов металлов, но без возникновения примесной проводимости. Для объяснения этого явления в этих работах было выдвинуто следующее предположение: в отличие от обычных тетраэдрических фаз, в которых отклонение от стехиометрии приводит к образованию вакансий, в дефектных соединениях атомы сверх существующей стехиометрии внедряются в неионизованном состоянии.

При исследовании эффекта Холла и термо-ЭДС сесквиселенида галлия [37] было найдено, что в нем преобладает дырочная проводимость, которая сохраняется при нагревании до температуры  $1000^\circ C$ . Для объяснения факта неизменности знака постоянной Холла и дифференциальной термо-ЭДС вплоть до высокой температуры авторы предположили, что подвижность дырок в этом веществе больше, чем подвижность электронов. В обычных полупроводниках обычно это соотношение подвижностей обратное. Однако сейчас накопилось много экспериментальных фактов, подтверждающих, что большая подвижность дырок по сравнению с электронами характерна для многих халькогенидов сложного состава.

Исследование механизма рассеяния носителей тока в  $In_2Te_3$  [36,38] показало, что в основном процесс рассеяния электронов определяется вакантными катионными узлами. При упорядочении структуры авторы наблюдалось сокращение подвижности и увеличение теплопроводности, что ими было объяснено уменьшением длины свободного пробега электронов и увеличением длины свободного пробега фононов. Введение примесей в  $In_2Te_3$  даже в очень больших количествах порядка 1 % не влияло на концентрацию носителей тока. Приведенные в табл. 29 значения ширины

запрещенной зоны для соединений  $A_2(III)B_3(VI)$  получены оптическим или фотоэлектрическим методом. Детальное изучение оптических свойств, исследование спектра поглощения  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  показало, что в них отсутствует тонкая структура края поглощения, связанная с возникновением экситонных состояний в кристаллах [39]. Большое количество дефектов в этих соединениях затрудняет образование экситонов и их миграцию по решетке. Большое число дефектов в соединениях этого типа служит, по-видимому, причиной характерных свойств, присущих этим соединениям: малой теплопроводности и низкой подвижности носителей тока. Это вызвано большим дополнительным рассеянием носителей тока и фононов на нейтральных катионных вакантных узлах. Слабое влияние примесей на свойства сближает эти соединения со стеклообразными полупроводниками, в которых большая часть элементов, введенных в качестве примесей, не меняет электрических свойств. В работе [40] предполагается, что в полупроводниках типа  $A_x^III B_y^{VI}$  образуются нейтральные комплексы с участием собственных вакантных узлов решетки, и это является причиной малой чувствительности к примесям. Эти соединения характеризуются устойчивостью типа проводимости. Легирование не меняет знака носителей тока. В жидком состоянии подобные соединения сохраняют полупроводниковые свойства.

Некоторые физические свойства высокосимметричных соединений были рассмотрены в работе [32]. В частности, отмечается значительное снижение тепловой проводимости кристалла  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , легированного оловом, по причине сильного рассеяния фононов на стехиометрических вакансиях. Найденная подвижность в чистом сесквителлуриде индия оказалась

достаточно низкой при сравнении с изоэлектронными бинарными соединениями, что было объяснено преобладанием рассеяния электронов.

Наночастицы кубической модификации  $\text{In}_2\text{S}_3$  люминесцируют в видимом спектре. Синтез наночастиц  $\text{In}_2\text{S}_3$  в присутствии ионов других тяжелых металлов позволяет получить высокоэффективные синие, зеленые и красные люминофоры, которые можно использовать в проекторах и приборных дисплеях [31]. Кроме того, сульфид индия обладает превосходным коэффициентом фотопоглощения, фотоэлектрической чувствительностью, и хорошей подвижностью носителей заряда. Легирование кубической модификации ионами лантаноидов позволяет материалу улавливать фотоны с низкой энергией и преобразовывать их в излучение видимого или ультрафиолетового спектра [41].

Соединения с высокой концентрацией структурных вакансий могут обладать и высокой радиационной стабильностью. Например, в работе [42] были представлены результаты измерений индуцированной рентгеновским излучением проводимости в  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  в зависимости от интенсивности падающего излучения, и был сделан вывод, что кристаллы  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  могут быть использованы в качестве рабочих элементов детекторов для рентгеновской дозиметрии в достаточно широком диапазоне интенсивностей.

Было проведено несколько исследований с целью измерения и улучшения электрических и тепловых свойств  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{InSe}$ . [43-45] В работах [44, 46] изучались термоэлектрические свойства как чистого  $\alpha(2\text{H})\text{-In}_2\text{Se}_3$  n-типа, так и  $\alpha(2\text{H})\text{-In}_2\text{Se}_3$  с включениями Ag или Cu. Добротность  $(ZT)\alpha(2\text{H})\text{-In}_2\text{Se}_3$  достигла  $\sim 0,25$  при 884 К, что в основном объясняется низким  $\kappa$  (порядка  $\sim 0,27$  Вт/(К\*м) при 884 К). Благодаря включению Ag или Cu соответствующие образцы показали повышенную удельную электропроводность, что привело к увеличению  $ZT$  на 0,63 при 884 К или 0,55 при 846 К соответственно. Однако исследователи отметили, что

легированные Ag или Cu образцы относились не к структуре  $\alpha(2H)\text{-In}_2\text{Se}_3$ , а скорее к  $\text{In}_5\text{AgSe}_8$  или  $(\text{In}_2\text{Se}_3)_{9,91}(\text{Cu}_2\text{Se})_{0,09}$  в случае меди. Подобная методика была применена и для синтеза  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ , и была получена величина  $ZT \sim 0,2$  при 673 К, причем такая низкая величина получается главным образом из-за очень низкого коэффициента теплопроводности (например,  $\sim 0,15$  Вт/К\*м при 673 К) [43].

В работе [47] исследовали термоэлектрические свойства поликристаллических образцов InSe n-типа, а также InSe, легированных Sn. Рентгеноструктурный анализ показал, что синтезированные легированные и нелегированные образцы кристаллизовались в структуре  $\beta\text{-InSe}$ . Оценки термоэлектрических свойств показали, что легирование Sn немного увеличило  $S^2\sigma$  и уменьшило коэффициент теплопроводности  $\beta\text{-InSe}$ ; таким образом, увеличенная максимальная  $ZT$  для легированного оловом  $\beta\text{-InSe}$  составила 0,66, что представляет собой улучшение на 57% по сравнению с нелегированным моноселенидом индия.

В недавних работах исследовались и термоэлектрические характеристики [32,48], и фононное рассеивание [49]. Интересные оптические свойства проявляют как сами сесквиалькогениды, так и их смеси [50]. Кроме того, в ряде случаев возможно использования подобных соединений как катализаторов [51,52] для синтеза наноструктур.

### **1.3. Система Ga – S. Различные варианты отображения фазовой диаграммы системы Ga-S**

#### *1.3.1 Диаграмма системы Ga-S.*

Несмотря на то, что большинство бинарных систем, составленных из нерадиоактивных *s*- и *p*-элементов, достаточно хорошо исследовано, в литературных источниках нет единого мнения относительно общей формы ряда Т-х диаграмм состояния систем А(III)–В(VI), в результате чего, к



примеру, направленный синтез соответствующих промежуточных фаз оказывается трудным, а порой и невозможным. Для описываемой системы, Ga-S, на данный момент все еще существуют разногласия в исследованиях, касающиеся количества и состава присутствующих в ней твердых фаз.

Информация о системе Ga-S, исходя из литературных данных, согласуется лишь относительно, несомненно, существующих фаз GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, плавящихся конгруэнтно при температуре выше 950° С и 1100° С соответственно, а также расположенной между ними эвтектической горизонтали. В работах [53] и [54] указанные выше фазы рассматриваются как единственные в данной системе (рис. 1.1). В других же работах [55-57] кроме фаз GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> упоминаются также фазы Ga<sub>2</sub>S и Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, плавящиеся инконгруэнтно (рис. 1.2), причем последняя «существует» начиная с комнатной температуры и до ~ 900°С. Однако в работе, написанной в то же самое время [58], никаких упоминаний о данных фазах не делается.

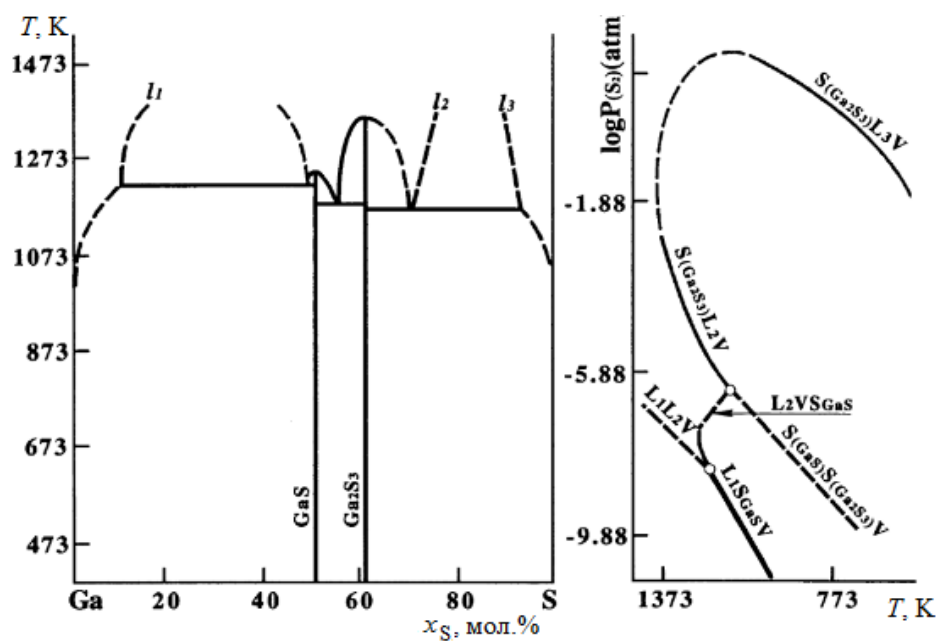


Рис. 1.1. T-x диаграмма системы Ga-S по данным [53,54]

Однако, несмотря на достаточно большой срок, прошедший с момента исследования [55], диаграмма состояния именно из этой работы публикуется

в современных справочниках. Это можно объяснить как подробным характером исследования [55], так и подтверждением информации о данных фазах ( $\text{Ga}_2\text{S}$  и  $\text{Ga}_4\text{S}_5$ ) в других, независимых исследованиях [59].

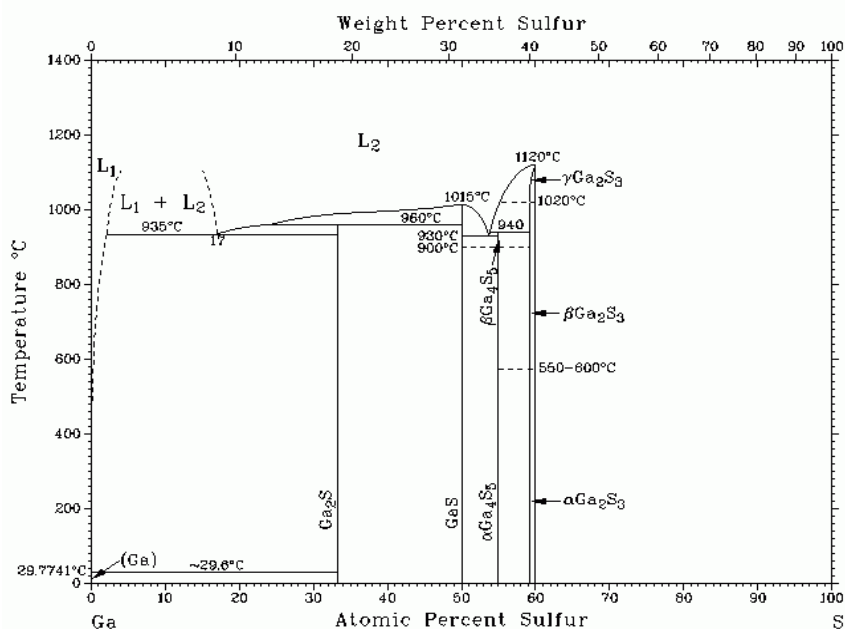


Рис. 1.2.  $T$ - $x$  диаграмма системы Ga-S по данным [55]

Однако сомнительность части результатов [55] проявляется в отсутствии каких-либо структурных подтверждений для фаз  $\text{Ga}_2\text{S}$  и  $\text{Ga}_4\text{S}_5$  [60], в связи с чем необходимо проведение более точного исследования.

Для указанной системы частично была исследована и  $P$ - $T$ -диаграмма [58]. Хотя для системы Ga-S и характерны низкие значения давлений насыщенных паров, в данной работе использовался метод вспомогательного компонента (о котором будет сказано далее), каковым был водород. По данным [58] была построена следующая  $P$ - $T$ -диаграмма (рис. 1.3).

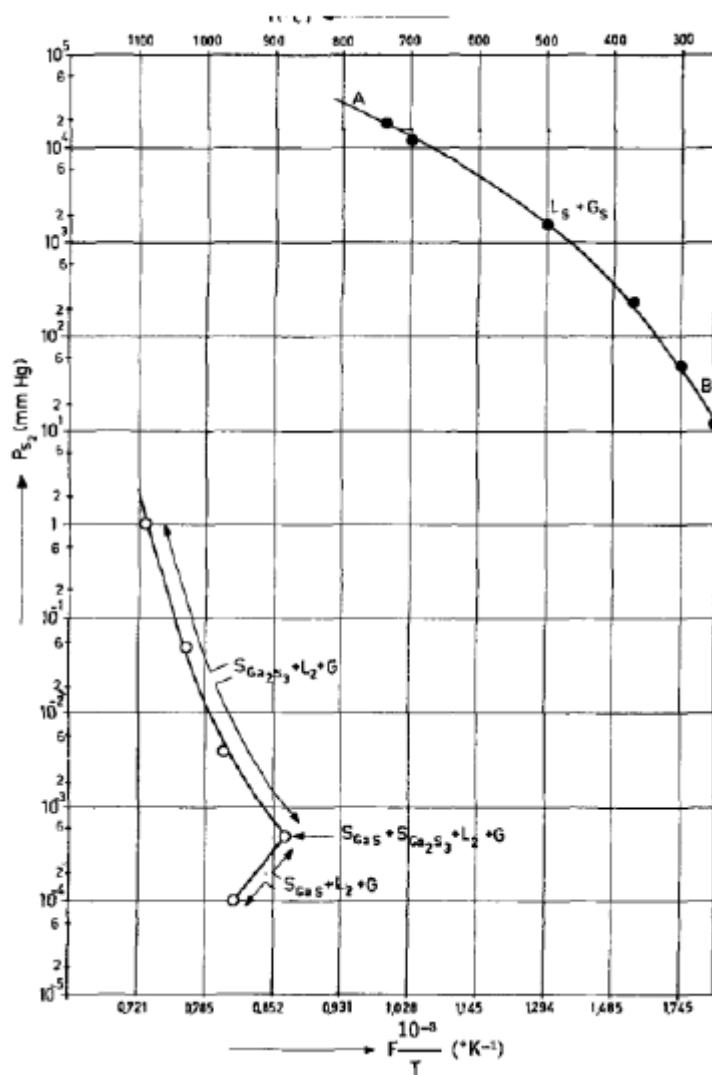


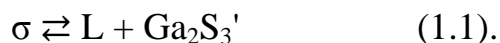
Рис. 1.3. P-T диаграмма системы Ga-S по данным [58]

Хотя данные, представленные на рисунке, и не подтверждают существование фазы  $Ga_4S_5$ , и показывают лишь существование  $GaS$  и  $Ga_2S_3$ , видно, что исследование выполнено лишь частично, и обнаружение фаз с иными стехиометрическими соотношениями требует дополнительных исследований.

Существование фазы, промежуточной по составу между  $GaS$  и  $Ga_2S_3$ , описывается авторами работ группы М. Pardo [61-65]. Однако эти данные необходимо дополнительно уточнить по причине того, что приготовление исследуемых образцов в данных работах было проведено не моностадийно:

синтез образцов с общим составом  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  с последующим их легированием металлическим галлием, что может привести к увеличению ошибки в указанной стехиометрии.

Наиболее новое представление о диаграмме состояния данной системы было дано в работе [66]: было проведено исследование фазовой Т-х-диаграммы системы Ga–S в концентрационной области 48.0–60.7 мол. % S при температурах до 1150 °С. Данные дифференциального термического анализа сопоставлялись с как результатами метода хроматотермографического анализа (ХТА), так и с данными высокотемпературного рентгенофазового анализа. В высокотемпературной части Т-х-диаграммы в достаточно узкой области составов (59.0–60.7 мол. % S) обосновывается существование по меньшей мере трех различных по составу фаз ( $\sigma$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3'$ ). Наибольший интерес представляет  $\sigma$ -фаза с содержанием серы около 59.0 мол. % S, существующая в узком температурном интервале (877–922 °С), которая распадается при температуре около 922 °С по перитектической реакции:



Результаты высокотемпературных рентгеновских исследований, проводимых в данной работе, показали, что при температурах, меньших ~ 877 °С, в системе Ga – S реализуется две промежуточные фазы – гексагональный слоистый GaS и моноклинный  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Итоговая диаграмма состояния системы Ga – S показана на рис. 1.4.

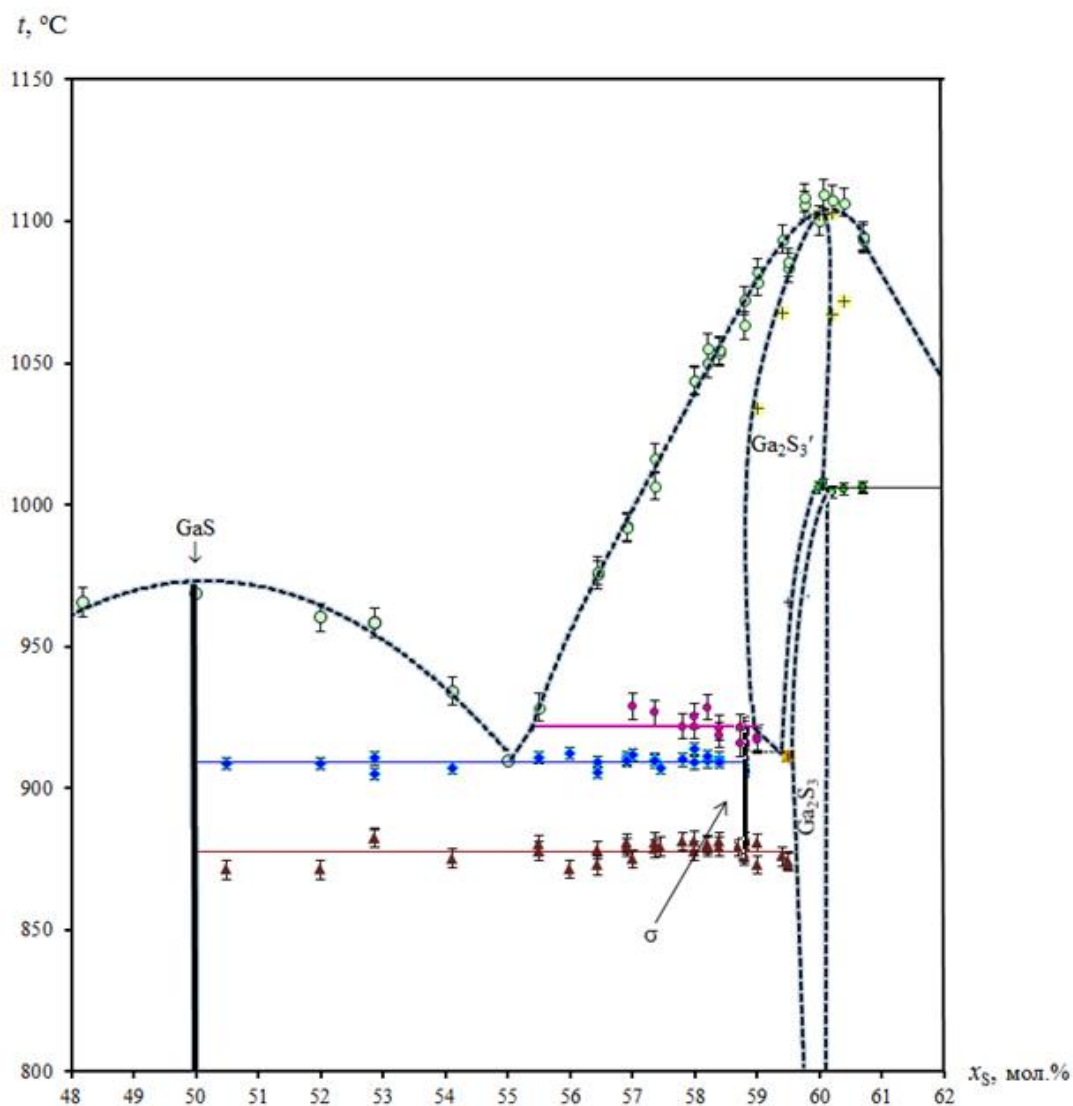


Рис. 1.4.  $T$ - $x$  диаграмма системы Ga-S по результатам работы [66].

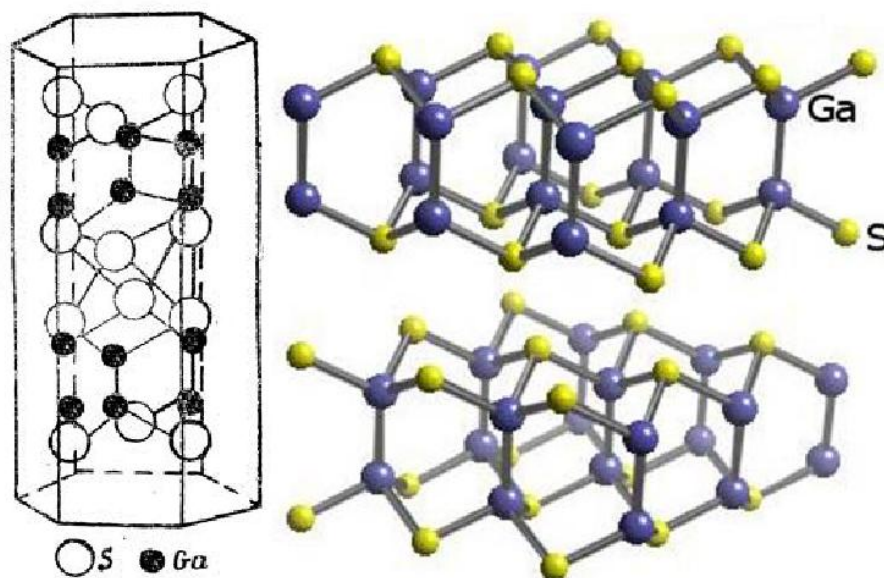
Данные результаты достаточно хорошо коррелируют с результатами [61-65], но, в то же время, не определяют структуры высокотемпературных модификаций сульфидов галлия с высоким содержанием серы ( $\sigma$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3'$ ).

### 1.3.2 Структуры системы Ga-S: GaS и $\text{Ga}_2\text{S}_3$

Для соединения GaS тип структуры и размеры ячейки были определены на монокристаллах в работе [21]. Структура GaS является отдельным типом, кристаллизуется в гексагональной слоистой решетке, пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$  и имеет следующие параметры:  $a$  — 3,585 Å;  $c$  = 15,50 Å. Соединение имеет диамагнитные свойства. Это позволило авторам работы

[21] предположить существование ионов  $\text{Ga}_2^{4+}$  и приписать соединению удвоенную формулу  $\text{Ga}_2\text{S}_2$  со связями  $\text{Ga—Ga}$ , подобно связям  $\text{Hg—Hg}$  в моногалогенидах ртути. В структуре  $\text{GaS}$  каждый атом галлия тетраэдрически окружен тремя атомами серы на расстоянии  $2,34 \text{ \AA}$  ( $\text{Ga—S}$ ) и одним атомом галлия на расстоянии  $2,46 \text{ \AA}$  ( $\text{Ga—Ga}$ ). Расстояние  $\text{Ga—S}$ , равное  $2,34 \text{ \AA}$ , близко значению суммы ковалентных радиусов галлия и серы ( $1,26 + 1,04 = 2,30 \text{ \AA}$ ), что указывает на ковалентный характер связи в соединении. Структура  $\text{GaS}$  содержит два плотноупакованных слоя атомов галлия с координационным числом 4 и два плотноупакованных слоя атомов серы с координационным числом 3 и последовательностью атомов в слое  $\dots\text{S—Ga—Ga—S}\dots$

Связи между слоями типа связи Ван-дер-Ваальса, в то время как внутри слоев связи ковалентные. Расположение атомов в каждом слое соединения  $\text{GaS}$ , как и чередование слоев, нормальное (рис. 1.5).



**Рис. 1.5.** Элементарная ячейка  $\beta\text{-GaS}$  и расположение слоев в этой структуре

Кристаллическую структуру  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  исследовали в ряде работ. Было установлено, что  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в трех модификациях. Кроме того, в

работе [21] сначала были найдены модификации  $\text{Ga}_2\text{S}_8$ , но позднее в образцах, отжигавшихся в течение нескольких дней при  $1000^\circ\text{C}$ , были обнаружены сверхструктурные линии, которые были расшифрованы и отнесены к третьей модификации  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . При первых исследованиях было установлено, что структура  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  дефектная, типа структуры сфалерита, с переходом кубической неупорядоченной, метастабильной модификации в высокотемпературную гексагональную модификацию типа вюртцита, также неупорядоченную, существующую при температуре выше  $550\text{--}600^\circ\text{C}$ . Имеется еще одна высокотемпературная, упорядоченная сверхструктура с гексагональной решеткой и утроенными периодами. Таким образом, по данным [21] установлены следующие модификации  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (рис.1.6):

1) Низкотемпературная неупорядоченная, неустойчивая, кубическая модификация  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  с дефектной структурой типа структуры сфалерита с периодом  $a = 5,17\text{ \AA}$ . Переход  $\gamma \rightarrow \beta$  происходит при  $550\text{--}600^\circ\text{C}$ .

2) Высокотемпературная неупорядоченная, неустойчивая, гексагональная модификация  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  с дефектной структурой типа структуры вюртцита с периодами:  $a = 3,678\text{ \AA}$ ,  $c = 6,018\text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,636$ .

3) Высокотемпературная, устойчивая модификация  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , с упорядоченной сверхструктурой, гексагональной решеткой и утроенными по сравнению с  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  периодами  $c$ :  $a = 6,38\text{ \AA}$ ;  $c = 18,09\text{ \AA}$ ;  $c/a = 2,8$

В этой структуре, как и в структуре вюртцита, атомы серы находятся в гексагональных плотноупакованных слоях перпендикулярно оси  $c$ . Атомы Ga расположены в тетраэдрических позициях, занятых металлом в вюртците, но шесть из этих мест в ячейке пустые. Вакансии эквивалентны позициям вдоль оси  $c$ .

Рентгенографическое исследование порошков и кристаллов  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , проведенное в работах [67, 68], привело авторов к заключению, что  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$

имеет моноклинную ячейку со следующими параметрами:  $a = 11,14 \text{ \AA}$ ;  $b = 6,41 \text{ \AA}$ ;  $c = 7,038 \text{ \AA}$  и  $\beta = 121,22^\circ$ .

Отклонения от идеальной, типа вюртцита, структуры  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  вызваны главным образом тетраэдрическим окружением вакансий. Наличие вакансий в структуре вызывает сжатие тетраэдров серы вокруг этих вакансий, что ведет к отклонению от идеальной плотной упаковки атомов серы. Наиболее выгодное расположение вакансий — параллельно оси  $c$ , которая является одной из ромбоэдрических осей, что вызывает сжатие в этом направлении, в результате чего скорее образуется моноклинная ячейка, нежели ромбоэдрическая. Эти представления отличаются от предположений, высказанных Ханном и Франком [21].

При исследовании фазовых равновесий в системе Ga—S найдено [55], что  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  — фаза переменного состава. Область гомогенности узкая ( $\sim 1$  ат.%) и направлена в сторону избытка галлия.

В этой же работе принято следующее обозначение модификаций:  $\alpha$  — низкотемпературная,  $\beta$  и  $\gamma$  — высокотемпературные. Температура перехода  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3 \rightarrow \gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  равна  $1015^\circ \text{ C}$ .

Согласно уже упомянутой группе работ [61-65], для существующих модификаций  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  вводятся следующие обозначения:  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  — моноклинная, пространственная группа  $Cc$ ;  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  — гексагональная, пространственная группа  $P6_1$  ( $P6_5$ );  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  — гексагональная вюртцитоподобной, пространственная группа  $P6_3mc$ ;  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  — кубическая сфалеритоподобная, пространственная группа  $F\bar{4}3m$  (рис. 1.6).



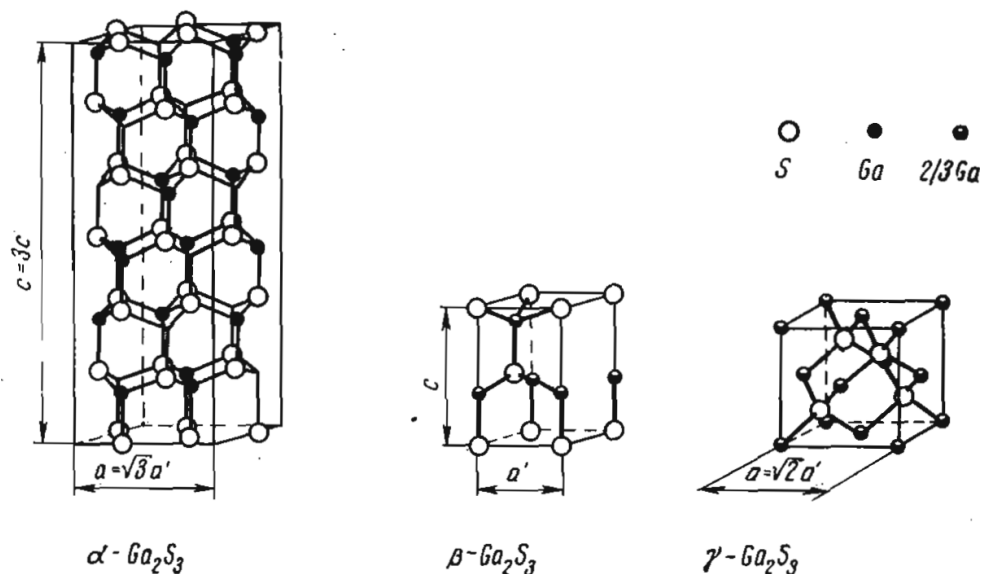


Рис. 1.6. Структуры трёх модификаций Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

#### 1.4. Система In – Se. Проблемы, связанные с исследованием фазовой диаграммы в этой системы

Изучение диаграммы состояния системы In-Se, несмотря на предполагаемое сходство с ближайшими аналогичными системами (Ga-Se, In-S), затруднено рядом факторов. Во-первых, в данной системе на сравнительно небольшом концентрационном отрезке (50-60 мол. % S) реализуется целый ряд близко лежащих друг к другу по стехиометрии промежуточных соединений, что делает задачи точного указания границ областей существования/сосуществования, а также точного синтеза и определения структурного типа, очень непростыми. Во-вторых, большинство промежуточных соединений склонны к перитектическому распаду, причем температуры их превращения могут быть очень близкими, что налагает определенные скоростные условия на проведение термических экспериментов в этой системе. В-третьих, часть из промежуточных соединений представлена целым рядом полиморфных модификаций, что

дополнительно усложняет поиск фазовых взаимоотношений и точное построение диаграммы состояния.

#### 1.4.1 Диаграмма состояния системы In – Se

На текущий момент существует несколько различных диаграмм состояния системы In-Se, различающихся друг от друга в области составов от 50 до 60 мол. % Se. Разница наблюдается как для низкотемпературных, так и для высокотемпературных зон. На рис. 1.7 представлена наиболее типичная из описываемых в литературе [69,70] фазовых диаграмм данной системы.

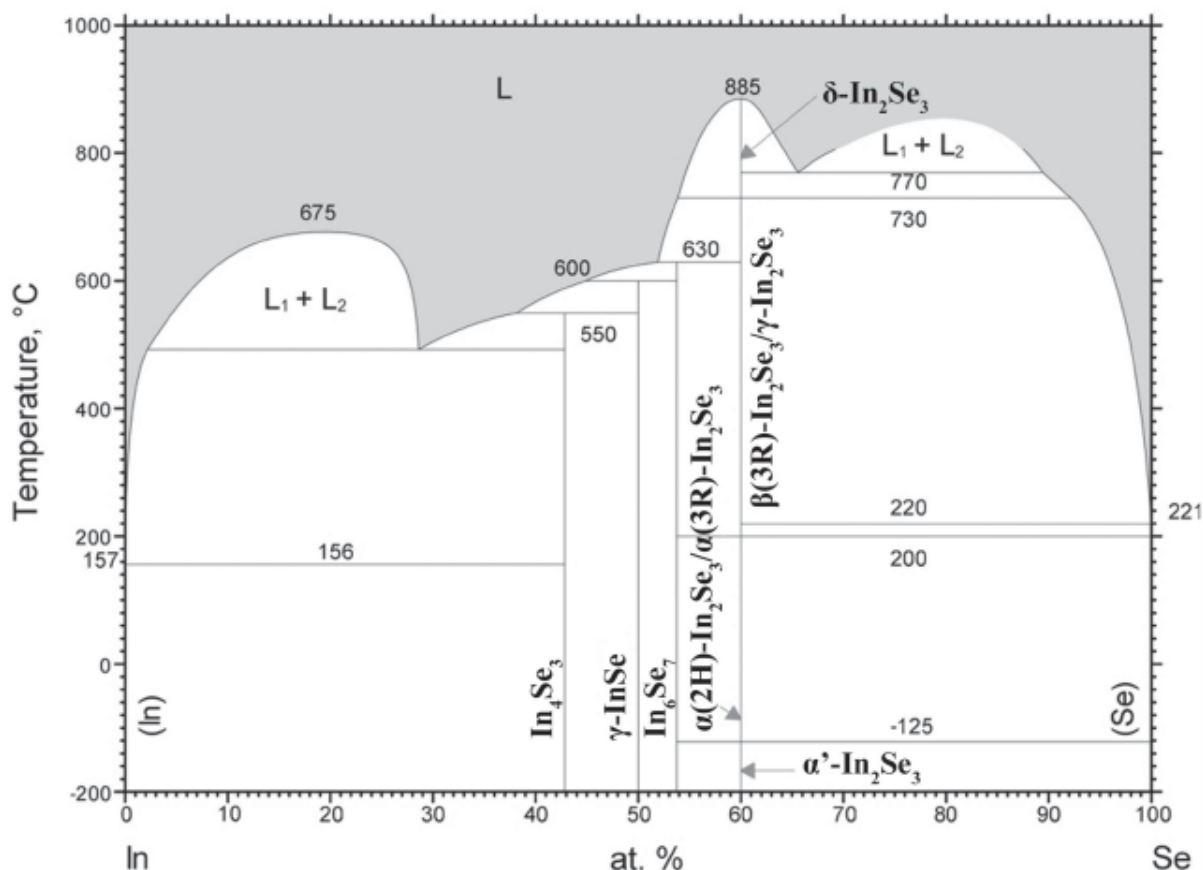


Рис. 1.7.  $T$ - $x$  диаграмма системы In-Se по данным [69]

Как видно из указанной диаграммы, основными соединениями индия и селена являются  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}$ ,  $\text{In}_6\text{Se}_7$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . В частности, последнее упомянутое соединение,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , обладает как минимум пятью полиморфными модификациями.

В ряде работ указывается еще более сложный характер данной диаграммы состояния. Например, в работах [71] и [72] выделяются также фазы  $\text{In}_9\text{Se}_{11}$  и  $\text{In}_5\text{Se}_7$  (рис. 1.8). Однако соединения указанной стехиометрии на текущий момент не являются подтвержденными структурно, в отличие от описанных выше.

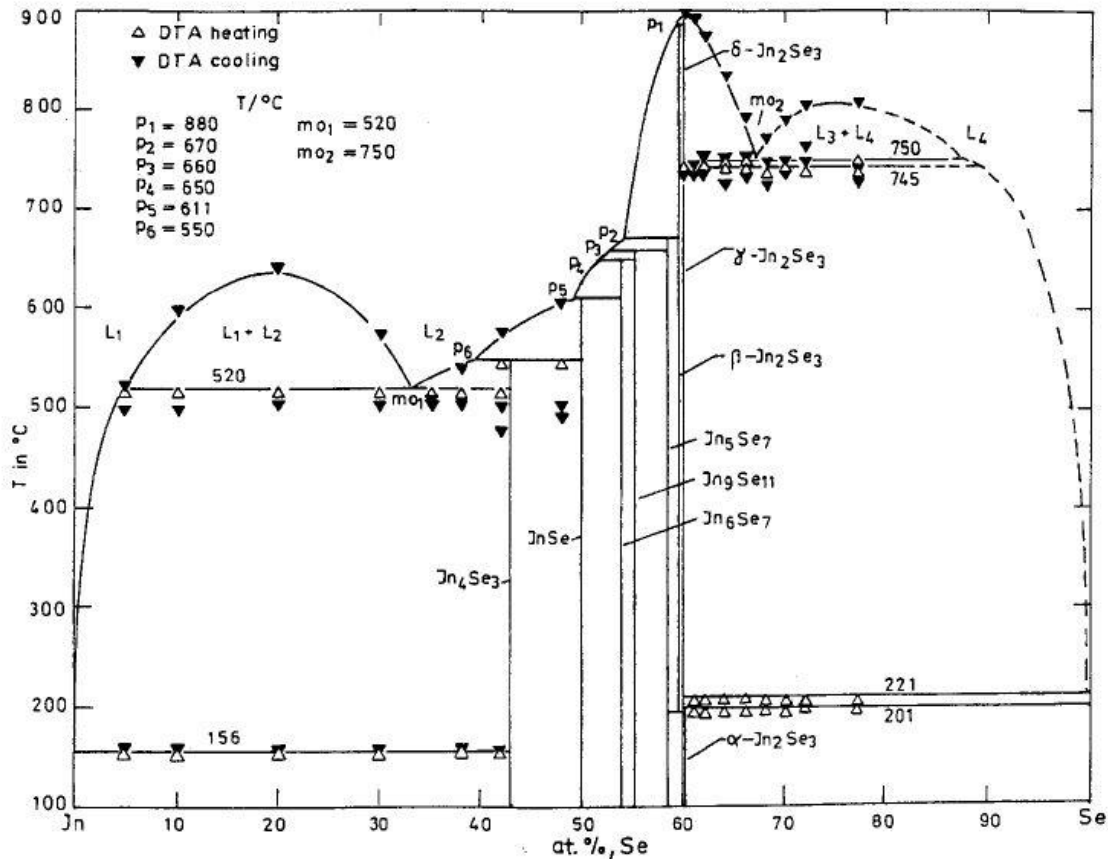


Рис. 1.8.  $T$ - $x$  диаграмма системы In-Se по данным [71]

На рис. 1.9 представлена еще одна диаграмма данной системы [73]. Указывается, что моноселенид индия правится конгруэнтно (в отличие от остальных диаграмм), фаза  $\text{In}_6\text{Se}_7$  по стехиометрии сдвинута в более богатую селеном область (и описывается как  $\text{In}_5\text{Se}_6$ ). Также имеются дополнительные трехфазные равновесия на  $550^{\circ}\text{C}$ , и имеется полиморфная модификация  $\text{In}_6\text{Se}_7$ .

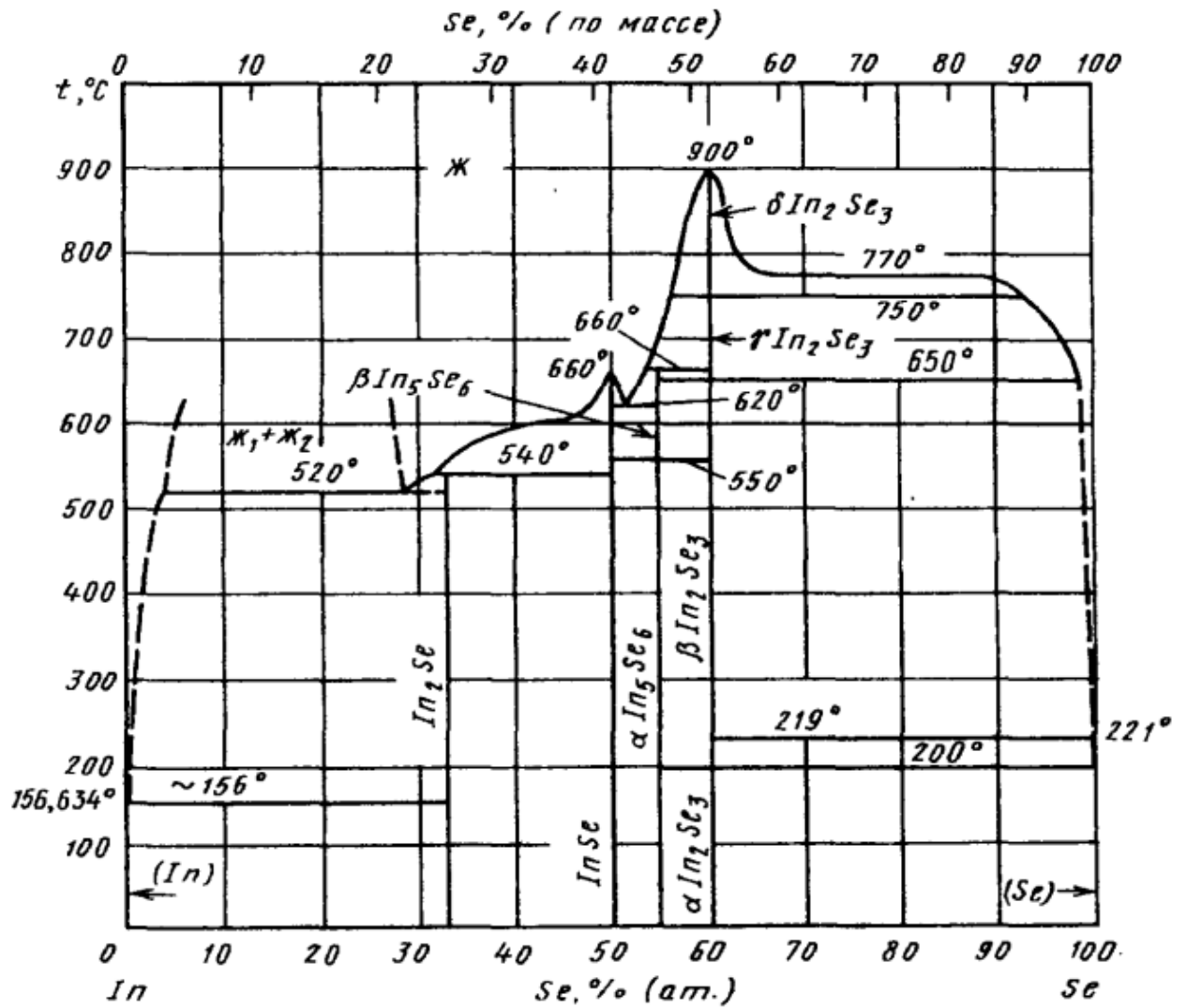


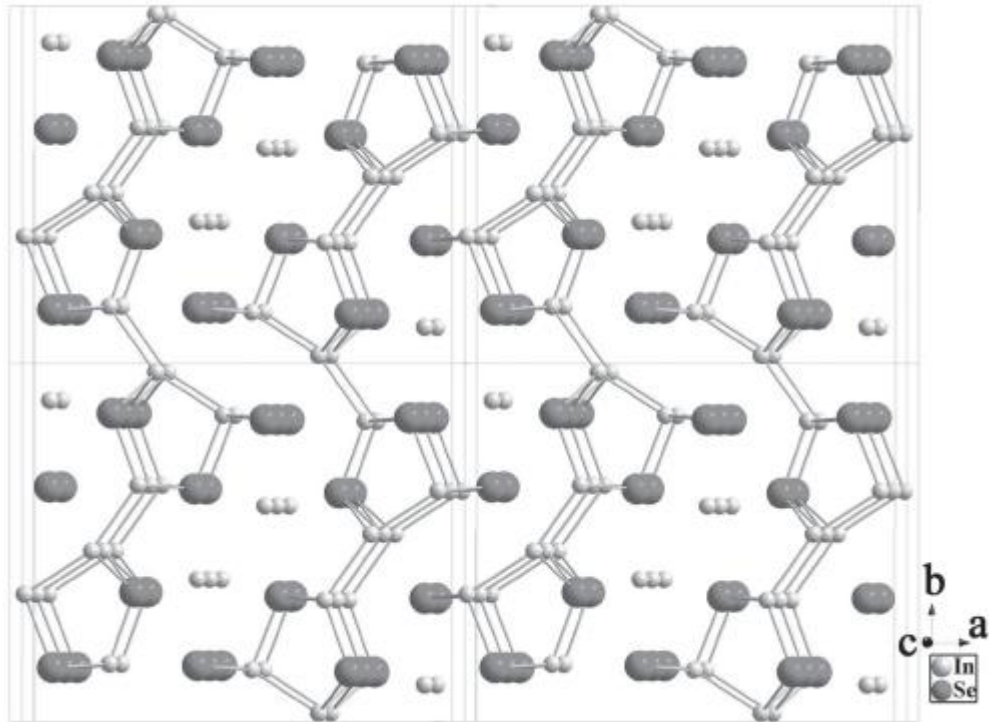
Рис. 1.9. Т-х диаграмма состояния системы In-Se по данным [73]

В ряде работ получена шестая полиморфная модификация  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , названная к-фазой [74,75]. Кроме того, в недавних работах была обнаружена фаза  $\text{In}_3\text{Se}_4$  [76], полученная оригинальным способом, и описанная структурно. Рассмотрим основную информацию о существующих соединениях в системе In-Se.

#### 1.4.2. Структуры системы In – Se

$\text{In}_4\text{Se}_3$ . Кристаллическая структура фазы  $\text{In}_4\text{Se}_3$  была определена как ромбическая (пространственная группа  $P_{nm}$ ) несколькими исследовательскими группами [77-80] с основными параметрами решетки  $a =$

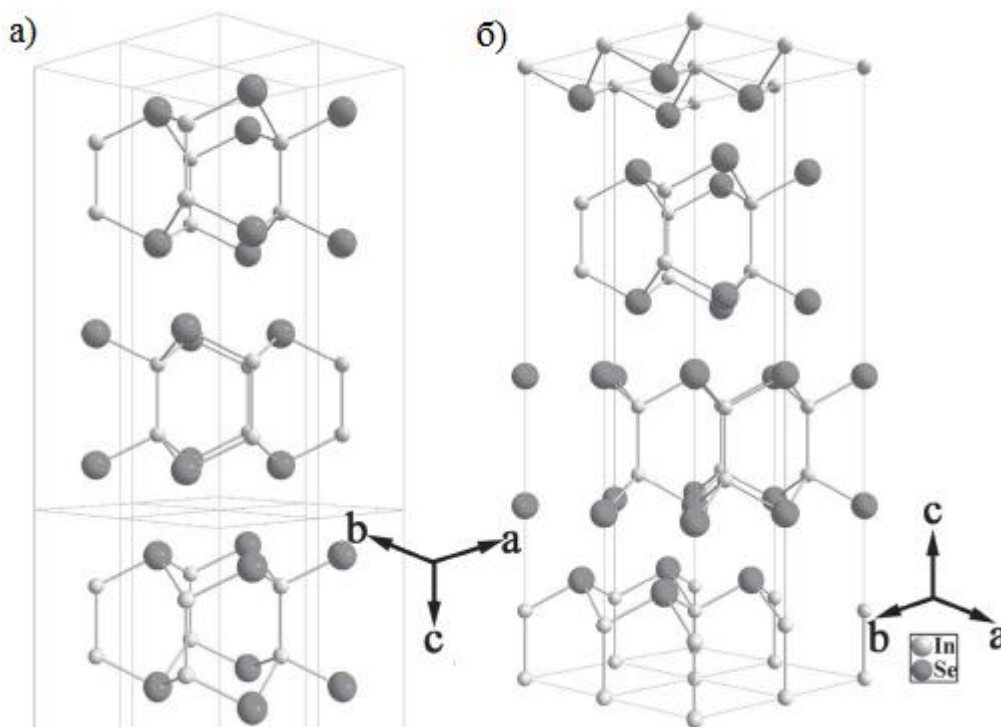
15,3 Å,  $b = 12,18$  Å,  $c = 4,05$  Å и  $a = 15,297$  Å,  $b = 12,308$  Å,  $c = 4,081$  Å соответственно (рис. 1.10).



**Рис. 1.10.** Кристаллическая структура  $\text{In}_4\text{Se}_3$

Данная структура является слоистой. Кластеры  $(\text{In}_3)^{5+}$  связаны с ионами селена ковалентной связью в плоскости  $bc$ , в то время как слои связаны между собой Ван-дер-Ваальсовой связью вдоль оси  $a$ . Несколько атомов индия формируют длинную цепь вдоль оси  $c$ , что было определено в некоторых работах [78, 81].

*InSe.* Моноселенид индия представлен двумя основными модификациями: гексагональный  $\beta\text{-InSe}$  (рис. 1.11а) и ромбоэдрический  $\gamma\text{-InSe}$  (рис. 1.11б). Последовательность слоев для  $\beta\text{-InSe}$  выглядит как АВАВ, для  $\gamma\text{-InSe}$  – АВСАВС. Внутри слоев содержатся цепи  $\text{Se-In-In-Se}$  с практически ковалентными связями, тогда как отдельные слои также, как и в  $\text{In}_4\text{Se}_3$  связаны Ван-дер-Ваальсово.



**Рис. 1.11.** Кристаллические структуры: а)  $\beta$ -InSe и б)  $\gamma$ -InSe

Данные рентгеновской дифракции  $\beta$ -InSe позволяют отнести данную структуру к пространственной группе  $P6_3/mmc$  с параметрами решетки  $a=4,048 \text{ \AA}$ ,  $c=16,93 \text{ \AA}$  по данным [79] и  $a=4,005 \text{ \AA}$ ,  $c=16,640 \text{ \AA}$  по данным [82,83].

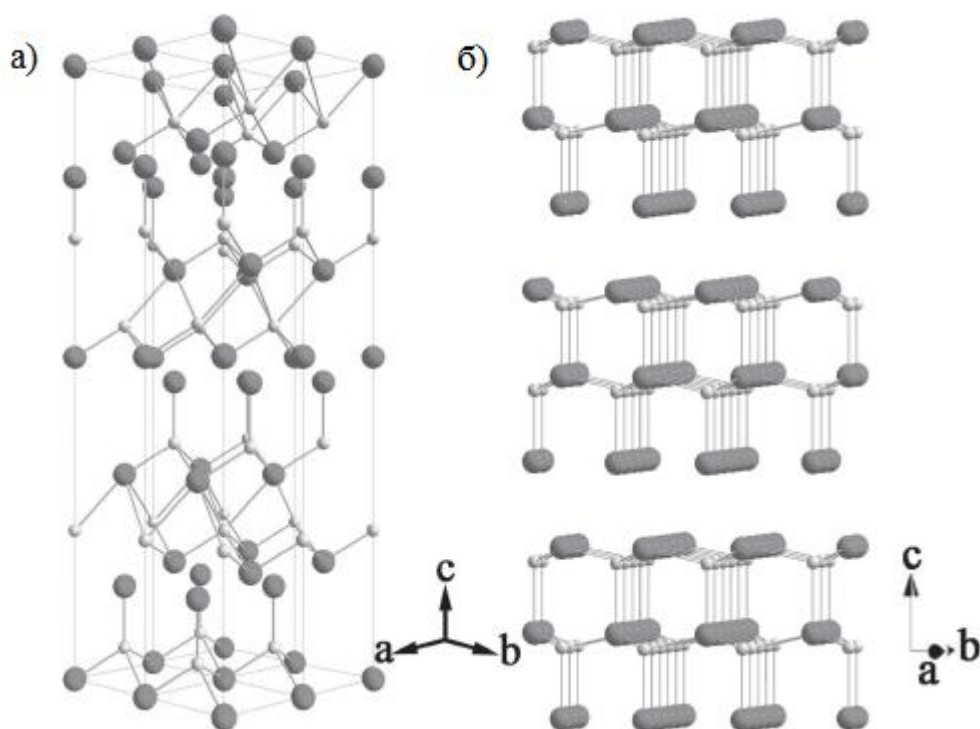
Для  $\gamma$ -InSe параметры кристаллической решетки равны  $a=4,0046 \text{ \AA}$ ,  $c=24,960 \text{ \AA}$ , пространственная группа –  $R3m$ . Указанные параметры совпадают по результатам многих исследований [84-89].

$In_6Se_7$ . Структура  $In_6Se_7$  была определена в работе [90] как моноклинная, с пространственной группой  $P2_1$  и следующими параметрами решетки:  $a=9.430 \text{ \AA}$ ,  $b=4.063 \text{ \AA}$ ,  $c=18.378 \text{ \AA}$ ,  $\beta=109,34^\circ$ . В более поздней работе [91] параметры решетки и пространственная группы были уточнены ( $P2_1/m$ ;  $a=9.433 \text{ \AA}$ ,  $b=4.064 \text{ \AA}$ ,  $c=17.663 \text{ \AA}$ ,  $\beta=100,92^\circ$ ).

Наибольший интерес в системе In-Se представляют фазы, находящиеся вблизи составов порядка 60 мол. % Se.

$In_2Se_3$ . Сесквиселенид индия – наиболее сложное соединение из всех представленных селенидов индия. Как уже было сказано выше,  $In_2Se_3$  представлен целым рядом полиморфных модификаций:  $\alpha$  (2Н и 3R),  $\beta$  (3R и 2Н),  $\gamma$ ,  $\delta$  и к.

Полиморфная модификация  $\alpha$ - $In_2Se_3$  представлен двумя структурами. Низкотемпературная (2Н) относится к пространственной группе  $P6_3/mmc$  с параметрами ячейки  $a = 4,025 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,235 \text{ \AA}$  [82, 83, 92]. Данная модификация устойчива до температуры  $-125^\circ\text{C}$ . Тригональная модификация 3R- $\alpha$ - $In_2Se_3$  по разным источникам относят к пространственным группам  $R3m$  и  $R\bar{3}m$  с параметрами примерно  $a = 4,052 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,765 \text{ \AA}$  [83,93-95]. Данное соединение стабильно при комнатной температуре, и распадается выше  $200^\circ\text{C}$ . Модели обеих структур представлены на рис. 1.12а и 1.12б соответственно.

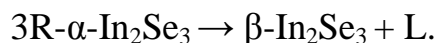


**Рис. 1.12.** Кристаллические структуры: а) 2Н- $\alpha$ - $In_2Se_3$  и б) 3R- $\alpha$ - $In_2Se_3$

Для 3R характерной последовательностью слоев является АВАВ, для 2Н-АВСАВС. В обоих случаях присутствует цепь Se-In-Se-In-Se [96].

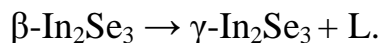
Согласно [71], температура распада низкотемпературной 2Н-модификации близка к  $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Реакция распада не уточняется, но, судя по предложенной диаграмме, возможен перитектоидный/дистектоидный переход.

На диаграммах состояния наблюдаются некоторые рассогласования относительно температур реакции разложения  $3\text{R}-\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  (диапазон  $198\text{-}211\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Характер распада – перитектический, фаза, вероятнее всего, разлагается по следующей реакции:



Фаза  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ , устойчивая в интервале температур  $200\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , сходно с  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  может образовывать две модификации – тригональную (3R) и гексагональную (2H). На текущий момент основной является тригональная модификация, так как она была подтверждена как рентгеновской дифракцией, так и просвечивающей электронной микроскопией: пространственная группа  $R\bar{3}m$ , параметры  $a = 4,05\text{ \AA}$ ,  $c = 29,41\text{ \AA}$  [94,96,97]. Пример структуры 3R показан на рис. 1.13а. Основное отличие данной фазы от  $3\text{R}-\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  в том, что атомы селена занимают октаэдрические позиции вместо тетраэдрических для  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ .

При температурах выше  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  данная фаза переходит в  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ , предполагается перитектический тип по реакции



Гексагональная модификация упоминается лишь однажды. Согласно авторам [97], такая фаза получается в результате нагрева фазы  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  свыше  $687\text{ }^{\circ}\text{C}$ , не доходя до  $807\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Параметры решетки в данной работе были определены как  $a = 4,0157\text{ \AA}$ ,  $c = 19,194\text{ \AA}$ .



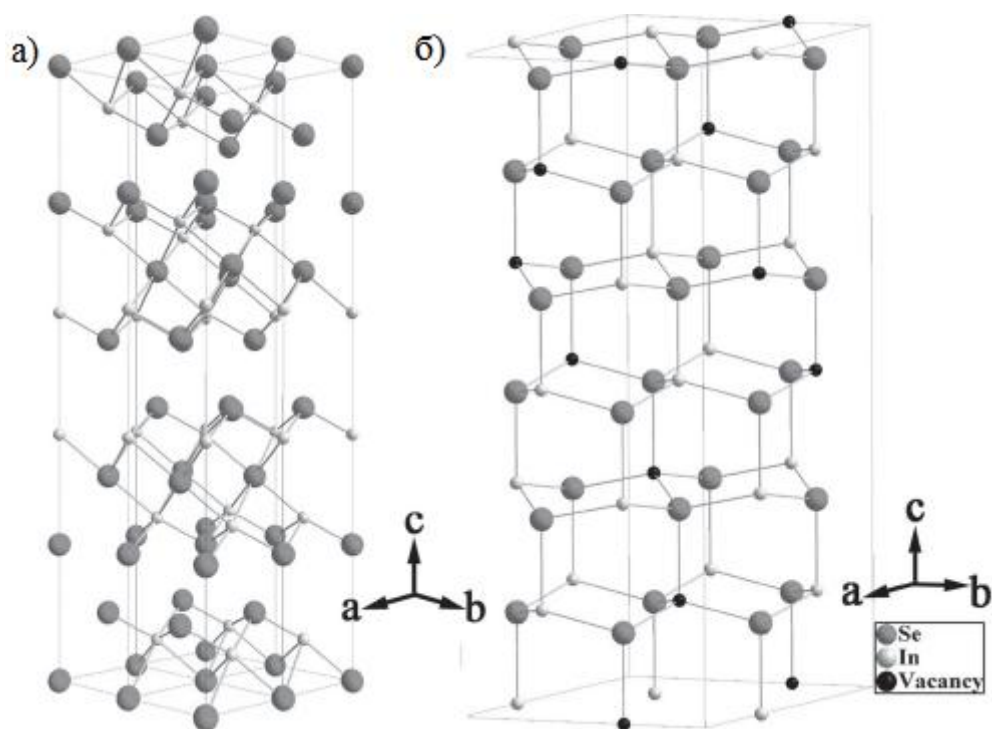


Рис. 1.13. Кристаллические структуры: а)  $\beta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  и б)  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$

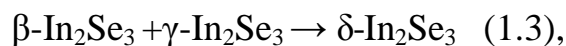
Полиморфная модификация  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  по литературным данным может быть образована путем дальнейшего нагревания  $\beta(3R)$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  при более высоких температурах, таких как  $350^\circ\text{C}$  [94],  $520^\circ\text{C}$  [82] и  $650^\circ\text{C}$  [97]. Ранние исследования данной фазы выявили следующие параметры решетки:  $a = 7,11 \text{ \AA}$  и  $c = 19,30 \text{ \AA}$ . [98,99] Дальнейшие исследования [82] показали, что  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  – гексагональной структуры, с параметрами  $a = 7,133 \text{ \AA}$  и  $c = 19,58 \text{ \AA}$ , с возможной пространственной группой  $P6_1$  или  $P6_5$ , что согласуется с результатами, полученными другими исследователями [100,101]. Данные результаты были подтверждены и ПЭМ [94,97]. В работе [95] было показано, что в фазе  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  существуют структурные вакансии по одной из винтовых осей, а сама фаза является вюрцитоподобной структурой с дефектами, в которой  $1/3$  часть атомов металла заменена на структурные вакансии. На рис. 1.13б показана предлагаемая модель кристаллической структуры дефектной вюрцитоподобной структуры для  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

В ряде работ [82,94] данная фаза существует одновременно с  $\beta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ , находясь по составу левее от точного стехиометрического состава, однако в работах [73] и [97] данная фаза появляется как следующая по температуре относительно фазы  $\beta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Существует несколько возможных предположения о распаде фазы  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ , но наиболее вероятным из них является перитектический распад по следующей реакции:



Фаза  $\delta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  существует при еще более высоких температурах – от 730 до 890 °С. [82,94] Параметрах решетки  $\delta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  при 760 °С равны  $a = 4,014 \text{ \AA}$  и  $c = 9,64 \text{ \AA}$ . Более новые данные [100] выявили сходные параметры решетки ( $a = 4,0181 \text{ \AA}$  и  $c = 9,646 \text{ \AA}$ ) с пространственной группой  $P3m1$ . Данная фаза является наиболее высокотемпературной из всех структурно подтвержденных фаз, появляясь при температуре 730-745°С по реакции

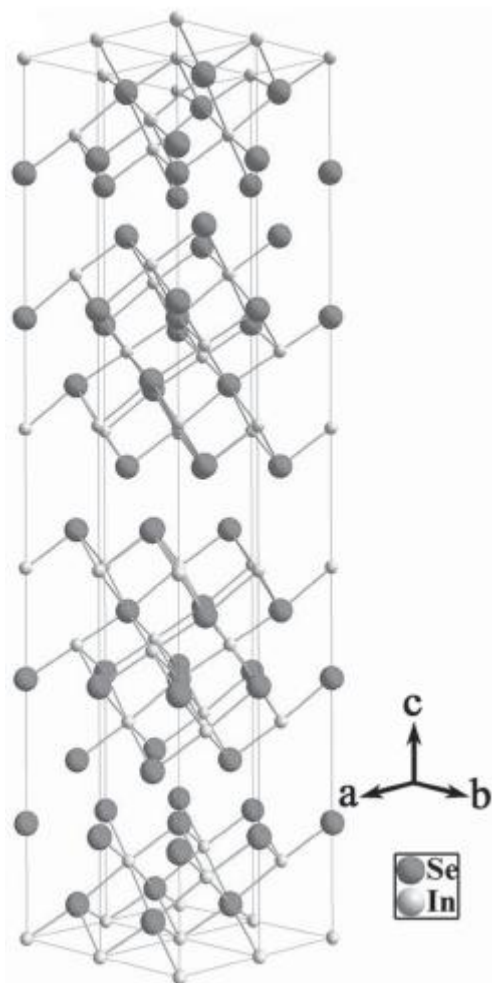


а при 890-895°С плавясь конгруэнтно.

В ряде работ в тонких пленках была обнаружена новая гексагональная структура  $\kappa$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Подобная структура впервые была получена осаждением в тонких пленках путем термического совместного испарения и вакуумного отжига [74]. Также был определен один из параметров решетки ( $c = 19,9 \text{ \AA}$ ). Дальнейшие исследования при помощи ПЭМ и РФА позволили уточнить параметры решетки  $\kappa$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $a = 8,09 \text{ \AA}$  и  $c = 19.85 \text{ \AA}$ ) [75]

$\text{In}_3\text{Se}_4$ . В сравнительно недавно опубликованных работах появилось свидетельство о контролируемом сольвотермическом синтезе и определении параметров новой слоисто-структурированной тригональной структуры –  $\text{In}_3\text{Se}_4$  [102-104] Были найдены параметры решетки ( $a = 3,964 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $c = 39,59 \pm 0,02 \text{ \AA}$ )

и пространственная группа ( $R\bar{3}m$ ), определенная с помощью ПЭМ и синхротронного рентгеновского анализа. Структура, предлагаемая авторами, указана на рис. 1.14.



**Рисунок 1.14.** Кристаллическая структура  $\text{In}_3\text{Se}_4$

Заметно, что  $\text{In}_3\text{Se}_4$  является слоистой структурой со слоями, состоящими из атомов Se-In-Se-In-Se-In-Se, и каждая элементарная ячейка построена из трех таких слоев. Структура оказывается по расположению атомов сходной с  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  – атомы индия расположены в центре октаэдров, окруженные шестью соседними атомами Se. Также с помощью синхротронных исследований было показано, что  $\text{In}_3\text{Se}_4$

остаётся стабильным до  $900^{\circ}\text{C}$  и, следовательно, обладает высокой термической стабильностью, которая намного выше, чем у других слоистых селенидов индия.

Для  $\text{In}_9\text{Se}_{11}$  и  $\text{In}_5\text{Se}_7$  нет известных данных, связанных с отнесением указанных фаз к конкретным структурам (в одной из работ по исследованию диаграмм фаз  $\text{In}_5\text{Se}_7$  описывается как кубическая, но бездоказательно).

Из приведенного выше становится очевидно, что система характеризуется чрезвычайной сложностью фазовых взаимодействий, наличием у существующих фаз полиморфных модификаций. На текущий момент существует несколько различных построений данной диаграммы состояния, для некоторых фаз не выполнено соотнесение с конкретными структурами. Для имеющихся структур до сих пор не ясно точное расположение их на диаграмме состояния. Кроме того, не исключено и образование метастабильных и неравновесных состояний, достаточно характерных для систем подобного рода.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ И СЕЛЕНИДА ИНДИЯ

**2.1. Особенности используемых в работе структурных методов исследования. Метод порошковой рентгеновской дифракции. Электронная микроскопия ТЕМ и электронная дифракция SAED. Высокотемпературные синхротронные исследования.**

### **2.1.1. Рентгеновская порошковая дифрактометрия**

Данный метод анализа позволяет качественно и количественно находить различные фазы в их смеси на основе анализа дифракционной картины, создаваемой при облучении исследуемого образца рентгеновскими лучами, а также, при известном типе решетки, определить основные ее параметры. [105]

Данный метод является прямым, так как дает сведения непосредственно о структуре вещества; для анализа требуется сравнительно небольшое количество вещества; исследование возможно провести без разрушения образца; метод позволяет оценить количество фаз в смеси.

Так как кристаллы, из которых состоит исследуемый образец, очень малы, то в исследуемом объеме образца их количество оказывается равным порядку десятков миллионов, и среди них наверняка найдутся такие кристаллиты, которые будут удовлетворять условию дифракции. Условие дифракции рентгеновских лучей (уравнение Вульфа – Брэгга) имеет вид:

$$d \sin \theta = n\lambda ;$$

где  $d$  – период решетки,  $\theta$  – угол, при котором наблюдается дифракционный максимум,  $n$  – порядок отражения ( $n = 1, 2, 3$ ),  $\lambda$  – длина волны.

Отраженные разными микрокристаллами лучи различной интенсивности фиксируются детектором. Рассчитав полученную таким путем дифрактограмму, получают сведения о межплоскостных расстояниях в кристалле. Значение межплоскостных расстояний для каждого вещества строго индивидуально, поэтому полученная дифрактограмма однозначно характеризует исследуемое вещество. В смеси же нескольких веществ каждое из них дает свою картину рентгеновской дифракции независимо от других. Итоговая дифрактограмма смеси представляет собой сумму (наложение) ряда рентгенограмм отдельных веществ. Идентификация фазового состава образца обычно основана на визуальном или компьютерном сопоставлении его дифрактограммы с экспериментальной или рассчитанной дифрактограммой стандартного образца (сравнивают значения углов  $2\theta$  и относительные интенсивности пиков).

В данном исследовании измерения проводились на установках Empyrean Series II фирмы PANalytica, где в качестве источника рентгеновского излучения использовалась Cu рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт ( $\lambda(\text{Cu } K_{\alpha 1}) = 0.1541$  нм,  $\lambda(\text{Cu } K_{\alpha 2}) = 0.1544$  нм), шаг съемки  $0.02^\circ$ , анализируемый диапазон углов  $2\theta$  -  $10-95^\circ$ , время экспозиции в каждой точке – не менее 0,2 с. Высокотемпературный рентгеновский анализ выполняли на дифрактометре Thermo ARL X'TRA в режиме непрерывного вакуумирования, что позволяло вести исследования при температурах до  $800^\circ\text{C}$  с аналогичным режимом получения дифрактограмм. Для идентификации фазового состава использовалась картотека ICDD издания 2008г.

### **2.1.2. Электронная микроскопия ТЕМ**

В основе электронной микроскопии лежит явление корпускулярно–волнового дуализма, в соответствии с которым элементарные частицы могут вести себя электромагнитные волны. Но длина электронной волны гораздо

меньше, чем эта величина для фотонов видимого света, что позволяет получать значительно большее увеличение, чем в линейной оптике. Благодаря этому различные виды электронной микроскопии (ЭМ) позволяют проводить исследование микроструктуры твёрдых тел.

Существует два главных типа ЭМ [106] Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) – подвид ЭМ, в котором тонко сфокусированный пучок электронов сканирует малую часть площади поверхности образца, что позволяет получить её изображение с высоким разрешением. Электронный луч при взаимодействии с поверхностью вещества даёт разные эффекты, такие как отражение, генерация вторичных электронов и поглощение электронов образцом, которые используются для получения основной информации. Кроме того, происходит генерация Оже-электронов, катодоллюминесцентного и рентгеновского излучения, которые используют для получения дополнительной информации (химический состав сканируемой области). Для сканирования поверхности используют тонкий пучок электронов, который получается благодаря системе линз и диафрагм, с возможностью отклонения на небольшие углы. В результате получают изображение поверхности с высоким разрешением. В РЭМ требования к подготовке образцов не слишком строгие по причине того, что образец не должен быть прозрачным для электронного луча, однако он должен проводить ток. При исследовании диэлектриков необходимо нанесения проводящего материала, в качестве которого, как правило, используют золото.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ или ТЕМ) – вторая разновидность электронной микроскопии. Основа данного подвида микроскопии состоит в том, что образец просвечивается потоком электронов с энергией 50–200 кэВ. При этом информацию о структуре вещества несут электроны, которые отклоняются на небольшие углы относительно исходного

пучка. При этом образец должен быть крайне тонким, чтобы его было возможно просветить насквозь.

Основной сложностью в ТЭМ является подготовка образца, так как электронный пучок должен пройти через него без существенного ослабления. Для этого используют механическую обработку (например, растирание с отбором необходимых по размеру фракций), химическую и электрохимическую полировку. Способ подготовки зависит как от применяемого прибора, так и от свойств исследуемого материала. В результате ТЭМ позволяет получить изображения с разрешением порядка 1 Å, на котором можно видеть расположение атомов в образце.

В данной работе применялась просвечивающая микроскопия высокого разрешения (HRTEM).

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) проводились в ТЕМ Лаборатории «Микроанализ» в Сколково на 200 кВ микроскопе фирмы FEI (Теснаі G2 F20 S TWIN Lens) с точечным разрешением 130 пм и информационным пределом 80 пм. Подготовка вещества состояла в измельчении образца до мелкого порошка с последующим ультразвуковым диспергированием в инертном растворителе (безводный пропанол-2), осаждения крупных частиц и отбора жидкости с мелковзвешенной фракцией порошка. Затем на медную опорную сетку наносилась капля взвеси, сетка высушивалась на воздухе 15 минут и вводилась в устройство. Для ТЕМ-исследований были выбраны фрагменты кристаллов с толщиной от единиц до сотен нм. Результаты обрабатывались с помощью программы *Gatan Microscopy Suite Software 2.1*.

### **2.1.3. Дифракция по выделенной области электронов (SAED)**

SAED – кристаллографический экспериментальный метод, обычно выполняемый с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Это частный случай дифракции электронов,



используемый в основном в материаловедении и физике твердого тела в качестве одного из наиболее распространенных экспериментальных методов, и может использоваться для определения ориентации кристалла, измерения констант решетки или исследования ее дефектов [107].

В просвечивающем электронном микроскопе тонкий кристаллический образец освещается параллельным пучком электронов, ускоренных до энергии в сотни килоэлектронвольт. При этих энергиях даже металлические образцы прозрачны для электронов, если образец достаточно тонкий (обычно менее 100 нм). Из-за корпускулярно-волнового дуализма высокоэнергетические электроны ведут себя как волны с длиной волны в несколько тысячных нанометра. Поскольку расстояние между атомами в кристаллах примерно в сто раз больше, электроны дифрагируют на кристаллической решетке, действуя как дифракционная решетка. Из-за дифракции часть электронов рассеивается под определенными углами (дифрагированные лучи), в то время как другие проходят через образец, не меняя своего направления (пропущенные лучи). Чтобы определить углы дифракции, электронный пучок, обычно падающий на атомную решетку, можно рассматривать как плоскую волну, которая передается каждым атомом в виде сферической волны. После отклонения магнитной линзой микроскопа каждый набор первоначально параллельных лучей пересекается в задней фокальной плоскости, образуя дифракционную картину. Проходящие лучи пересекаются прямо по оптической оси. Дифрагированные лучи пересекаются на определенном расстоянии от оптической оси (соответствующем межплоскостному расстоянию плоскостей, дифрагирующих лучи) и под определенным азимутом (соответствующим ориентации плоскостей, дифрагирующих лучи). Это позволяет сформировать узор из ярких пятен, типичных для SAED.

SAED называется "выбранным", потому что он позволяет пользователю выбрать область образца, из которой будет получена дифракционная картина. Для этой цели имеется отверстие в выбранной области, расположенное под держателем образца. Это металлический лист с несколькими отверстиями разного размера, которые можно вставить в луч. Пользователь может выбрать отверстие соответствующего размера и расположить его так, чтобы пропускать только часть луча, соответствующую выбранной области. Таким образом, результирующая дифракционная картина будет отражать только область, выбранную апертурой. Это позволяет изучать небольшие объекты, такие как кристаллиты в поликристаллическом материале, с помощью широкого параллельного пучка.

SAED широко используется в исследованиях материалов из-за его относительной простоты и высокой информационной ценности. После того, как образец подготовлен и исследован в современном просвечивающем электронном микроскопе, устройство позволяет проводить обычную дифракционную съемку в считанные секунды. Если изображения интерпретируются правильно, их можно использовать для идентификации кристаллических структур, определения их ориентации, измерения характеристик кристаллов, изучения дефектов кристаллов или текстур материалов. Характер результирующего дифракционного изображения, а также последующий анализ зависят от того, дифрагирует ли луч на одном монокристалле или на большом количестве по-разному ориентированных кристаллитов, например, в поликристаллическом материале.

#### *Точечная дифракционная картина*

Если SAED берется из одного или нескольких монокристаллов, на дифрактограмме отображается регулярный рисунок из ярких пятен. Поскольку дифракционную картину можно рассматривать как

двумерную проекцию обратной кристаллической решетки, ее можно использовать для измерения постоянной решетки, в частности расстояний и углов между кристаллографическими плоскостями. Параметры решетки обычно различны для различных материалов и их фаз, что позволяет идентифицировать исследуемый материал или, по крайней мере, различать возможных кандидатов [108].

Если образец наклонен против электронного пучка, условия дифракции выполняются для другого набора кристаллографических плоскостей, что приводит к различному расположению дифракционных пятен. Это позволяет определить ориентацию кристалла, которую можно использовать, например, для настройки ориентации, необходимой для конкретного эксперимента, для определения разориентации между соседними зернами или двойниками кристаллов. Поскольку разные ориентации образцов обеспечивают разные проекции обратной решетки, они дают возможность восстановить трехмерную информацию, потерянную в отдельных проекциях. Серия дифрактограмм с различным наклоном может быть получена и обработана с помощью дифракционной томографии для восстановления неизвестной кристаллической структуры.

SAED также может использоваться для анализа дефектов кристаллов, таких как дислокации или дефекты укладки.

#### *Кольцевая дифракционная картина*

Если освещенная область охватывает много различно ориентированных кристаллитов, их дифракционные картины накладываются друг на друга, образуя изображение концентрических колец. Кольцевая дифрактограмма типична для поликристаллических образцов, порошков или наночастиц. Диаметр каждого кольца соответствует межплоскостному расстоянию плоской системы, которая присутствует в образце. Вместо информации об отдельных зернах или ориентации образца, эта

дифрактограмма предоставляет больше статистической информации, к примеру, общую кристалличность или текстуру. Текстурированные материалы характеризуются неравномерным распределением интенсивности по окружности кольца, несмотря на кристалличность, достаточную для создания гладких колец.

Однако, существует и ряд недостатков. Проходящий луч часто бывает слишком сильным, и его необходимо затенять с помощью ограничителя луча, чтобы защитить камеру. Ограничитель луча обычно также затеняет часть необходимой информации. По направлению к центру колец интенсивность фона постепенно растет, снижая контрастность дифракционных колец. Современное аналитическое программное обеспечение позволяет свести к минимуму такие нежелательные особенности изображения и вместе с другими функциональными возможностями улучшает читаемость изображения, что помогает при интерпретации изображения.

#### **2.1.4. Высокотемпературные синхротронные исследования.**

Синхротрон — это циклический ускоритель заряженных частиц, представляющий собой электровакуумную установку с приблизительно кольцевой вакуумной камерой, в которой частицы (электроны или позитроны), подталкиваемые продольными импульсами электрического поля, ускоряются до скорости близкой к скорости света, а стоящие у них на пути мощные постоянные магниты своим магнитным полем направляют их движение по замкнутой траектории [109].

Генератором синхротронного излучения могут быть любые релятивистские заряженные частицы: электроны, позитроны, протоны и т. п.. Синхротронное излучение легких частиц, электронов и позитронов, при равных условиях ускорения, значительно интенсивнее, чем у протонов, так как, благодаря малой массе, их скорость приближается к скорости света уже в самом начале процесса ускорения и далее может рассматриваться как

практически постоянная. В наши дни большинство синхротронов, используемых для генерации синхротронного излучения, работает на электронах. Каждый раз, пролетая через поле поворачивающего магнита, ультрарелятивистские электроны из-за силы Лоренца получают центростремительное ускорение и неизбежно генерируют синхротронное излучение, которое в дальнейшем используется для необходимых исследований.

Эксперименты с использованием рентгеновского синхротронного излучения проводились в НИЦ «Курчатовский институт» на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения, канал K1.3b. Порошок исследуемого вещества вводился в кварцевый капилляр (внутренний диаметр – десятые доли мм, толщина стенок – сотые доли мм, длина – около 30 мм). Капилляр с веществом вакуумировался, отпаивался и помещался в печь резистивного нагрева с узкой сквозной щелью для прохождения рентгеновского излучения. Внутри печи аккуратно, почти до касания с образцом, помещалась хромель-алюмелевая термопара. Узкий двумерный детектор Dectris Pilatus 300K-W был установлен на расстоянии около 20 см за образцом: уточнение этого расстояния было произведено благодаря измерению дифракции на самом исследуемом образце при комнатной температуре. Время измерения каждой дифрактограммы – 30 минут, общее время выхода на требуемую температуру – около 5 часов, что должно было обеспечить равномерный прогрев области внутри печи.

При относительно высокой энергии рентгеновского излучения, составляющей 18055 эВ (что соответствует длине волны 0.68670 Å), стенки капилляра слабо поглощают падающее на образец излучение и не мешают формированию дифракционной картины. Это дает возможность ведения таких исследований *in situ*, которые исключаются в традиционных HT-XRD

экспериментах в случае заметных давлений пара над веществом. В нашем случае это позволило расширить температурный диапазон исследования до ~1000 °С.

## **2.2. Классический вариант ДТА и особенности используемого варианта ДТА**

Дифференциальный термический анализ (ДТА) – метод, основанный на сопоставлении температуры образца с температурой некоторого вещества сравнения, называемого эталоном, в процессе заданного заранее изменения температуры. Температуры исследуемого образца и эталона должны быть одинаковыми до начала фазовых превращений, таких, как плавление, разложение или изменение кристаллической структуры, происходящих в образце. В течение этих превращений температура образца либо отстает от температуры эталона (эндотермический процесс), либо обгоняет ее (экзотермический процесс) [110-112].

При использовании метода ДТА исследуемый образец и эталон в большинстве случаев помещают в одном и том же металлическом блоке, который нагревают или охлаждают с постоянной скоростью. В каждый из контейнеров с веществом вводят одинаковые виды термопар. При этом существуют два различных способа регистрации температуры:

- 1) Дифференциальный вариант записи (метод Курнакова);
- 2) Запись в координатах «разность температур – температура» (метод Ле-Шателье – Саладена) [112].

Дифференциальная запись позволяет увидеть на термограммах отчетливые отклонения кривой при разности температур между изучаемым веществом и другим веществом или пространством печи вплоть до десятых и даже сотых долей градуса. Подобный вариант записи осуществляется с помощью двух термопар одного типа, причем данные термопары соединяются между собой с помощью одноименных проволок из пары, так что возникающие термотоки будут направлены навстречу друг другу. Равенство температур (Термо-ЭДС) двух термопар покажет на

дифференциальной записи прямую линию, параллельную оси времени (базовая линия). При обнаружении в образце процесса, который сопровождается каким-либо тепловым эффектом, наблюдается резкое отклонение от базовой линии. Температуру данного теплового эффекта условно принимают равной либо  $T_1$  (температура начала отклонения от базовой линии), либо  $T_2$  (температура максимального отклонения от базовой линии). Более правильно выбрать в качестве температуры теплового эффекта именно  $T_1$ , однако на практике часто трудно точно установить это значение. Поэтому обычно температуре теплового эффекта, не отвечающего невариантному равновесию, приписывают значение  $T_2$ . Величину пика на зависимости  $\Delta T = f(T)$  можно также значительно усилить аппаратно и таким образом зарегистрировать весьма малый тепловой эффект. Очевидно, что этот вариант метода ДТА достаточно точен и чувствителен.

Только лишь дифференциальная запись не является полноценной, так как, обнаруживая даже самые незначительные термические эффекты, она не может точно определить их температуры. Поэтому одновременно ведут две записи: простую – для определения температур тех или иных эффектов, и дифференциальную – для увеличения чувствительности установки.

Метод Ле-Шателье – Саладена [110,112] отличается от метода Курнакова [112] тем, что исследовательскую и сравнительную термопары не соединяют, а ведут запись “простого” сигнала от каждой термопары. “Дифференциальную” температуру вычисляют как разность температур между термопарами:

$$\Delta T = T_{\text{в исследуемом сосуде}} - T_{\text{в сосуде сравнения}} \quad (2.1).$$

В настоящее время более удобным является именно данный метод, так как благодаря значительному распространению компьютеров появилась возможность синхронизировать показания термопар.



Метод ДТА является довольно универсальным методом, и области его применения довольно многообразны. Комбинация методов ДТА и ТГА позволяет разделять тепловые эффекты, отвечающие процессам с изменением массы, и эффекты без изменения массы (например, полиморфные превращения).

Метод ДТА является очень удобным для исследования фазовых диаграмм, однако в ряде опытов его применение затруднено или невозможно. Примерами подобных случаев могут служить возникновения метастабильных состояний или процессы, связанные со стеклованием.

Метод был выбран в качестве одного из основных термических методов исследования в текущей работе. Была применена компьютеризированная установка с механизмом обратной связи, позволяющая регулировать скорость изменения температуры в широком диапазоне при нижнем пределе  $<1$  °С/мин, что отличает ее от промышленных установок. Это позволило различать стабильные и метастабильные состояния, и получать данные, отвечающие равновесным состояниям систем.

В качестве важнейшего узла такой установки был взят терморегуляторы ТРМ-101-ИС. Роль приборов для записи данных отвелась терморегуляторам ТРМ-200. В табл. 2.1 приведены основные характеристики сконструированной установки, в которой для регулирования температуры использован представленный в виде блок-схемы следующий механизм обратной связи (рис. 2.1).

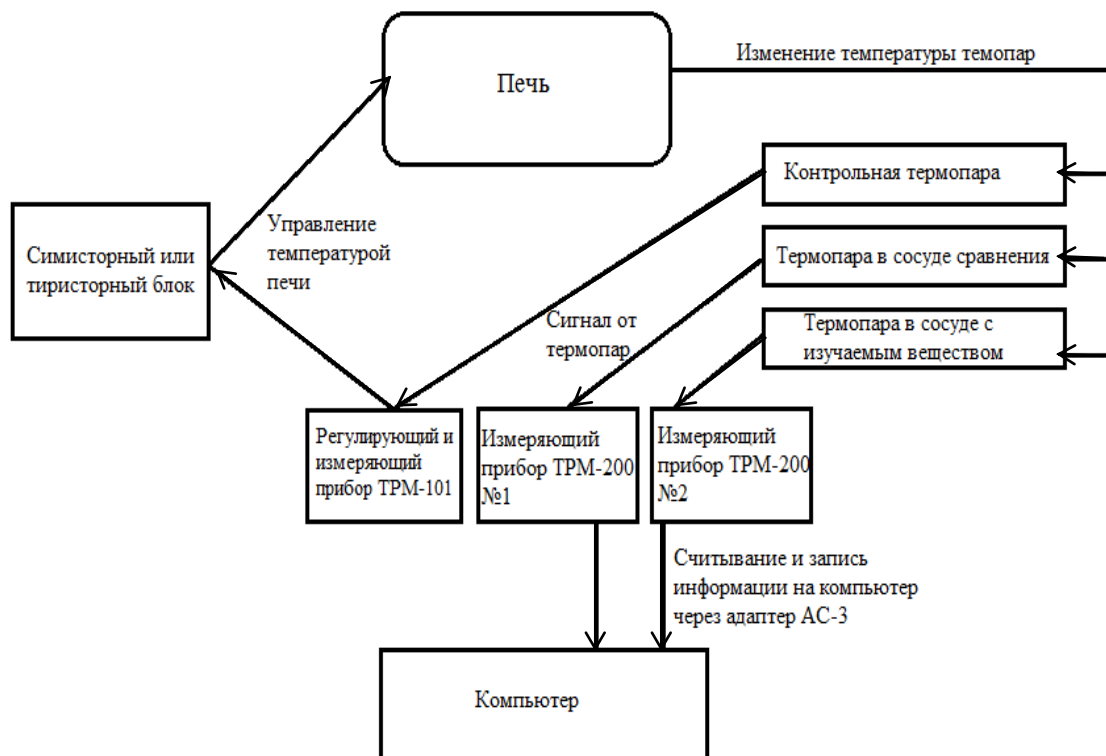


Рис. 2.1. Блок-схема установки для ДТА.

Управление установкой осуществлялось вручную с помощью кнопок управления на лицевой стороне прибора ТРМ-101. Необходимые параметры для оптимального линейного режима изменения температуры (коэффициенты для ПИД – регулирования) определялись при запуске внутренней программы автонастройки прибора.

**Таблица 2.1.** Основные характеристики используемой в работе установки дифференциального термического анализа

	Температурные режимы (°С) эксплуатации:	-100 – 1300 (по паспорту ТРМ-101); -200 – 1300 (по паспорту ТРМ-2000); 150 – 920 (используемые в эксперименте)
1	Макс. мощность печи, кВт	~2 ( $R \approx 7$ Ом)
2	Тип термопар	Нихросил-нисил; сечение $\varnothing = 0,6$ мм
3	Частота опроса каждого прибора (частота регистрации температуры), с	1
4	Разрешающая способность прибора при регистрации температуры, °С	0,1
5	Минимальная скорость линейного изменения температуры, К/мин	0,23 при $100 \leq T < 400$ °С; 0,47 при $400 \leq T < 600$ °С; 0,94 при $600 \leq T \leq 1000$ °С; 1,87 при $T > 1000$ °С
6	Получение дифференциального сигнала	Алгебраическое, т.е. вычисляется разность температур между термопарами, одна из которых погружена в реперное, а другая – в исследуемое вещество
7	Масса вещества, помещаемого в сосуды Степанова	1,0 – 1,5 г
8	Характеристики сосуда Степанова для исследуемого или эталонного вещества	Кварцевое стекло, внешний диаметр 12 мм, толщина стенок < 1 мм, длина (высота) – 15 мм, глубина отверстия для термопары – не менее $\frac{2}{3}$ от высоты сосуда; масса загружаемого вещества – от 0,4 до 2,0 г, вакуумирован до $P \leq 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.
9	Характеристики сосуда сравнения	Конус из плавленного кварцевого стекла с центральным отверстием для термопары
10	Характеристики блока Берга	Цилиндр из нержавеющей стали, $d = 42$ мм с тремя отверстиями для сосудов Степанова

Можно отметить, что минимальная скорость нагревания или охлаждения оказалась зависимой от абсолютных значений регистрируемой температуры (что не было указано ни в каких приложениях к прибору). Ниже приводятся (таблица 2.2) соответствующие данные, найденные экспериментальным путем.

**Таблица 2.2.** Минимальные скорости нагрева в измерениях ДТА

Температурный интервал, °С	Минимальная скорость нагревания $w$ , °С/мин
100–400	0,23
400–600	0,47
600–1000	0,94
> 1000	1,87

Для учета систематической погрешности при регистрации температуры проводилась калибровка по эффекту плавления германия квалификации “о.с.ч.” (938,0 С) и вводилась постоянная поправка к показаниям прибора.

В соответствие с рекомендациями Берга [112], для определения температур фазовых переходов в состояниях, близких к неинвариантным равновесиям, использовали следующую процедуру.

1. Линейной зависимостью аппроксимировали точки, принадлежащие зависимости  $\Delta T=f(T)$  до начала эффекта и такую же аппроксимацию проводили для точек, соответствующих расплавлению вещества.

2. Температуру эффекта находили, опуская перпендикуляр из точки пересечения этих прямых на ось абсцисс.

Это позволяет перейти к непосредственному достижению одной из задач работы – уточнению фазовой диаграммы системы Ga-S на концентрационном участке от 48,0 до 60,7 мол. %.

В наших экспериментах мы использовали металлический галлий (Ga-0, чистота: 99,99%, ГОСТ 12797-77) и гранулированную серу (ОСЧ-15-3, чистота: 99,99%, Российский национальный стандарт ТУ 6-09-2546-77). Для синтеза сплавов системы Ga-S стехиометрические взвешенные количества чистого галлия и серы помещали в кварцевую трубку, которую вакуумировали до давления  $10^{-4}$  Па и герметизировали. Этот реактор помещали в горизонтальную двухзонную печь, после чего сторона ампулы, содержащая галлий, нагревалась до 1423 К. Затем противоположную часть реактора, первоначально содержащую серу, постепенно нагревали (в течение 2-3 ч) до той же температуры. Ампула встряхивалась для лучшей гомогенизации расплава. Для кристаллизации образца в слиток после выключения печи эту ампулу помещали в немного наклонное положение. Порошкообразные образцы массой от 0,6 до 2,0 г помещали в кварцевые сосуды Степанова, которые вакуумировали и герметизировали. Термографические эксперименты проводились при различных скоростях нагрева (0,9; 1,9 и 3,7 К/мин). Также использовался режим охлаждения, но только лишь с целью подтверждения количества эффектов.

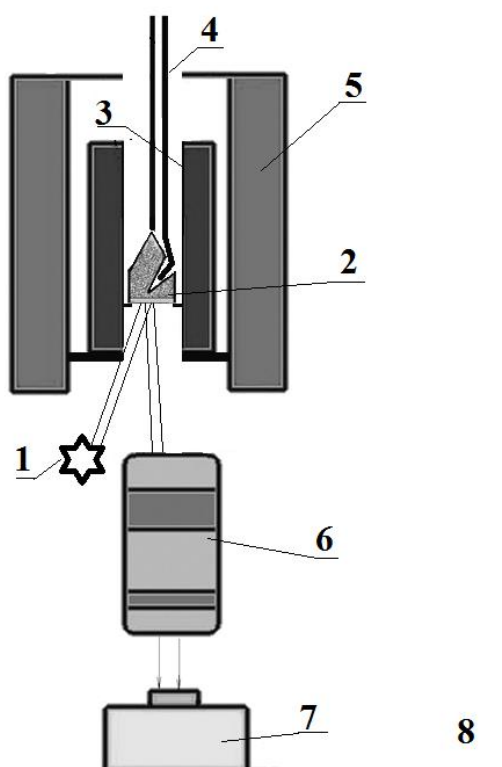
Для изучения фазовой диаграммы системы In-Se на обозначенном концентрационном участке сплавы были получены путем прямого синтеза из элементов (использовали In, Se чистоты не менее 99,99%). Для синтеза, рассчитанные на общую массу сплава 1 – 1,5 г навески веществ помещались в кварцевую ампулу, которая была вакуумирована до остаточного давления  $10^{-4}$  Па и запаяна. Сплавление осуществлялось в течение 4-х часов при 950°C в муфельной печи SNOL 7,2/1100 с частично открытыми нагревательными элементами, что позволило обеспечить быстрый и равномерный нагрев

синтезируемых образцов. После синтеза ампула охлаждалась до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Измельчение сплава производилось вручную в фарфоровой ступке. Полученный порошок переносился в изготовленные из кварца сосуды Степанова, которые далее вакуумировались. Термографические эксперименты производились при целом комплексе скоростей скоростях нагревания (от 0,5 до 10 К/мин). Снизу измерения были ограничены 150°C, так как при меньших температурах скорость нагрева оказывается заметно нелинейной. Верхняя температура была ограничена 920°C.

### 2.3. ХТА как статический вариант ТА. Вариант с использованием лазерного излучения

Хроматотермографический метод исследования (ХТА) как новый термический метод статического исследования систем был предложен в работе [113]. Основой данного подхода является сравнение цифровых изображений поверхности исследуемого вещества, помещенного в цилиндрическую вертикальную установку нагрева, с помощью различных методов обработки.

Стандартная установка для хроматотермографии, описанная в работах, представлена на рис. 2.2. Она представляет собой цилиндрическую печь, в которую помещен блок из нержавеющей стали. Внутри блока находится особый оптический сосуд из кварцевого стекла, заполненный исследуемым веществом.

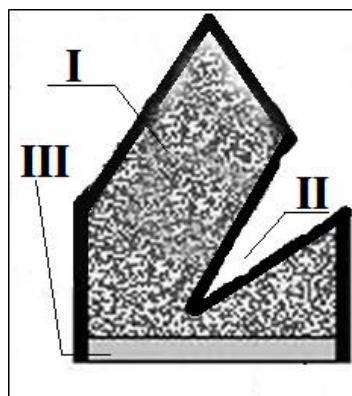


**Рис. 2.2.** Схема установки хроматотермографического анализа: 1 – источник света, 2 – кварцевый сосуд с веществом, 3 – блок из нержавеющей стали, 4 – термопары, 5 – цилиндрическая печь, 6 – объектив, 7 – цифровая камера, 8 – порт для передачи информации на компьютер.

На освещенный образец направлена специальная цифровая камера INFINITY 1-3С с функцией передачи данных на компьютер, производящая съемку через заданный временной промежуток. Разрешение камеры составляет  $2048 \times 1536$  пикселей, Специальное программное обеспечение INFINITY ANALYZE принимает сигнал камеры и в автоматическом режиме производит сохранение фотографий в различных форматах по выбору. Преимущественным форматом является JPG максимального качества, так как именно этот формат пригоден для изучения выбранными нами критериями сравнения, речь о которых пойдет ниже. Данный формат позволяет хранить цветные изображения в аддитивной цветовой модели RGB, где для представления информации о цвете и яркости для каждого пикселя записывается по отдельности яркость каждого цветового канала. Глубина цвета в формате JPG равна 8 битам, поэтому значения яркости цветов могут принимать значения от 0 до 255. Средний размер одного изображения составляет примерно 1,5 Мб. Применяемый объектив, Юпитер-37А, имеет фокусное расстояние 135 мм и светосилу 3,5, что позволяет получать изображение в масштабе, практически равном 1:1. Это позволяет практически полностью заполнить поле кадра изображением поверхности.

Особый, хроматотермографический сосуд из кварцевого стекла, в котором находится изучаемый образец, показан на рис. 2.3. Главное отличие от термографического сосуда для ДТА (сосуд Степанова) – наличие плоской оптической поверхности, которая необходима для наблюдения за фазовыми превращениями исследуемого вещества. Сосуд изготавливается либо путем приваривания круглого куска плоского оптического кварца к кварцевому цилиндру, либо аккуратным уплощением дна кварцевой ампулы с помощью отполированного бруска графита.





**Рисунок 2.3.** Схема оптического сосуда для хроматотермографии: I – исследуемое вещество, II – углубление для термопары, III – оптическая поверхность.

По сравнению с описанной в работах установкой на настоящий момент было решено модернизировать установку. Основная работа проводилась в двух направлениях:

- 1) увеличение аппаратной точности получаемой температуры образца;
- 2) усиление степени освещенности поверхности образца для получения более четкой картины фазовых переходов.

В связи с увеличением точности получаемой от образца и регулировки температуры было решено заменить прибор Термодат-17 Е6-А-F на ТРМ-151-01 (что позволило как увеличить точность получаемой температуры, так и увеличить частоту опроса с 1,2 до 0,3с), а также произвести замену термопар с хромель-алюмелевых на более стойкие нихросил-нисилловые (что сделало возможным проводить эксперименты при температурах до 1125-1150°C). Мощность трубчатой печи была увеличена с ~2 кВт до 3,2 кВт.

В качестве источника освещения при начальных исследованиях использовалась галогеновая лампа, но в настоящей сборке установки было отдано предпочтение лазерным модулям Komoloff G-80 и RL-1000, что позволяет исключительно точно направить пучок монохроматического излучения на образец. Основные характеристики данных источников света представлены в табл. 2.3.

**Таблица 2.3.** Минимальные скорости нагрева в измерениях ДТА

	Komoloff G-80	Komoloff RL-1000
Длина волны, нм	532	650
Сила выхода лазера, мВт	>80	>1000
Стабильность силы	4ч,<5%	8ч
Время разогрева, мин	15	-
Диаметр луча на апертуре, мм	3	25
Округлость луча,%	90	100
Расхождение луча, мрад	<1,5	-

**Критерии обработки цифровых изображений. Критерий MSSIM.**

Индекс среднего структурного подобия MSSIM (англ. mean structural similarity index measurement) – критерий обработки цифровых изображений и видеофайлов, предложенный в ряде работ [114-118]. Данный критерий способен оценивать качество снимков, полученных из исходных путем какого-либо преобразования (зашумление, компрессия, искажения).

MSSIM является трехфакторным критерием: он характеризует сходство картинок  $A$  и  $B$  по освещенности (Luminance), контрасту (Contrast) и структуре (Structure) [116,118]. Численно он имеет следующий вид:

$$MSSIM = \frac{1}{v} \cdot \sum_{\eta=1}^v SSIM(X_{\eta}, Y_{\eta}), \quad (2.2)$$

где  $X$  и  $Y$  – сравниваемые изображения,  $v$  - число блоков,  $\eta$  (от 1 до  $v$ ) – текущий номер блока,  $SSIM(X_{\eta}, Y_{\eta})$  – простой индекс структурного подобия [118]:

$$SSIM(x, y) = \frac{(2\mu_x\mu_y + c_1)(2\sigma_{xy} + c_2)(\sigma_{xy} + \frac{c_2}{2})}{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + c_1)(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + c_2)(\sigma_x\sigma_y + \frac{c_2}{2})}; \quad (2.3)$$

где  $x, y$  – сравниваемые части изображений  $X$  и  $Y$ ,  $\mu_x$  – среднее  $x$ ,  $\mu_y$  – среднее  $y$ ,  $\sigma_x^2$  – дисперсия  $x$ ,  $\sigma_y^2$  – дисперсия  $y$ ,  $\sigma_{xy}$  – ковариация  $x$  и  $y$ ,  $c_1 = (0,01*L)^2$ ,  $c_2 = (0,03*L)^2$ ,  $L$  – динамический диапазон пикселей ( $2^8-1$ ).

Из формулы (2.3) становится заметно, что критерий MSSIM является блочным, и применим не к целому изображению, а к отдельным частям – равным блокам двух сравниваемых изображений. После применения выводится общее значение для всего сравнения. Значения критерия MSSIM находятся в пределах  $[0;1]$ , причем значение, равное 1 получается только в том случае, если сравнивается одно и то же изображение. Таким образом, чем ближе сравниваемое изображение к оригиналу, тем ближе значение критерия к 1.

Применение этого метода позволяет построить зависимость подобию изображений друг другу от температуры. Возможно построение нескольких видов графиков зависимости MSSIM от температуры:

1) Зависимость типа « $MSSIM_{(N+1/N)} - T$ » ( $N$  – порядковый номер изображения от начала эксперимента). Для подобного рода зависимости применяется сравнение каждого предыдущего изображения с каждым последующим;

2) Зависимость типа « $MSSIM_{(N/1)} - T$ », в которой все полученные снимки по очереди сравниваются с первым полученным (реперным) снимком.

При нагреве в области, где нет фазового перехода, изображения подобны друг другу, и график зависимости не претерпевает резких изменений. Во время фазового превращения происходит резкое изменение структуры поверхности вещества, что даёт пик или резкий излом на графике

зависимости значения MSSIM от температуры в сторону большего или меньшего сходства. MSSIM является одним из современных и совершенных критериев обработки цифровых изображений на данный момент. В данной работе основная обработка данных по экспериментам ХТА с лазерным излучением проводилась именно этим критерием.

**Критерий RGB.** Первым предложенным методом обработки цифровых изображений в описываемом методе ХТА был предложен расчет по среднему значению яркости каждого из полученных изображений в цветовой палитре RGB, что и дало название этому методу. Выбор указанной аддитивной цветовой модели для анализа обусловлен несколькими факторами:

- 1) Аппаратная поддержка всех современных устройств для регистрации неподвижных изображений использует именно такую цветовую схему;
- 2) Выбор основных цветов данной палитры обусловлен особенностями физиологии восприятия цвета сетчаткой человеческого глаза, и, следовательно, обработка фотографий подобным критерием практически идентична непосредственному наблюдению невооруженным глазом за изменениями, происходящими в веществе.

Каждое полученное изображение сканируется по среднему значению яркости отдельно по каждому каналу – красному, зеленому и синему. Далее строится график зависимости среднего значения яркости для каждого из трех каналов от температуры.

Например, в ранней работе [84] с помощью критерия RGB исследовалось вещество  $\text{HgI}_2$ , которое имеет хорошо различимое невооруженным глазом полиморфное превращение из красной модификации  $\alpha\text{-HgI}_2$  в желтую ( $\beta\text{-HgI}_2$ ) при температуре 130-140°C, что очень хорошо определилось с помощью RGB-критерия.

Кроме отмеченного способа обработки, возможно также использование зависимости доли каждого из цветов от температуры, рассчитанное по следующей формуле:

$$x_R = \frac{\sum I_R}{\sum (\sum I_{R,G,B})}, x_G = \frac{\sum I_G}{\sum (\sum I_{R,G,B})}, x_B = \frac{\sum I_B}{\sum (\sum I_{R,G,B})}; \quad (2.4)$$

где  $I$  – доля цвета канала (0...255) в абсолютных значениях,  $x$  – доля цвета, %.

Однако в ряде случаев результаты, полученные с помощью данного критерия обработки, оказываются не совсем убедительными. В той же работе [114] рассматривается система CsCl, где критерий RGB показал себя неубедительно, что, скорее всего, связано с малоокрашенностью переходов в данном соединении.

Применительно к новой конструкционной модели с лазерным излучением в качестве основного источника данный способ обработки будет использоваться лишь как дополнительный проверочный по двум причинам:

- 1) малоокрашенность исследуемых соединений;
- 2) использование монохроматического излучения, а, значит, и сильная преобладающая доля одного из каналов (красный или зеленый).

**Методика приготовления образцов для хроматотермографического эксперимента.** Для проверки применимости лазерного излучения была приготовлен оптический сосуд, содержащий CsCl(х.ч.), вакуумированный до остаточного давления  $10^{-2}$  Па. Ряд составов системы In-Se, исследуемых в данной работе, был получен прямым синтезом из элементов (In и Se чистоты не менее 99,99%). Для синтеза одиночного состава рассчитанные на общую массу сплава 3 г навески веществ (с точностью до 0,0001г) помещались в кварцевую ампулу, которая вакуумировалась до остаточного давления  $10^{-4}$  Па и запаивалась. Сплавление осуществлялось в течение 4-х часов при  $920^{\circ}\text{C}$ .

После синтеза происходило охлаждение образцов до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Измельчение сплавов производилось в фарфоровых ступках. Полученный порошок количественно переносился в оптические сосуды, которые также вакуумировались до давления порядка  $10^{-4}$  Па. Подготовленный сосуд устанавливался в металлический блок – держатель из нержавеющей стали и помещался внутрь печи.

Для исследования были выбраны следующие составы системы In-Se: 37 мол.%Se, 50,2 мол.% Se, 57,0 мол.% Se, 58,5 мол.% Se, а также 60,05 мол.% Se. Выбор состава 37 мол.% Se обусловлен количеством эффектов, и является вторым проверочным составом после CsCl; 50,2 мол.%Se – для уточнения и отделения линии ликвидуса от перитектического распада моноселенида индия; 57,0 мол.% Se и 58,5 мол.% Se – для уточнения линии перитектического распада фазы  $\text{In}_6\text{Se}_7$ , а также проверки возможности существования фаз  $\text{In}_9\text{Se}_{11}$  и  $\text{In}_5\text{Se}_7$ ; 60,05 мол.% Se – для поиска возможных полиморфных превращений между сесквиселенидами индия, и уточнении температуры конгруэнтного плавления.

Сам эксперимент проводился как в динамическом режиме нагрева со скоростью 4 и 6 К/мин для хлорида цезия и всех указанных выше составов, так и в режиме изотермических получасовых выдержек на температурах, соответствующих возможным фазовым превращениям, для составов 37 мол.%Se, 50,2 мол.% Se. Скорость получения изображений была увеличена с 1 кадр в минуту до 6 кадров в минуту для получения более точных сведений. По окончании эксперимента полученные фотографии обрабатывались критериями MSSIM и RGB, и сопоставлялись с температурой, при которой был получен каждый кадр. Итогом экспериментов стали графики зависимости указанных критериев от температуры.

## **2.4. Оптическая тензиметрия (спектрофотометрия) при помощи метода вспомогательного компонента (ВК). Основные идеи метода и использования ВК для исследования фазовых равновесий с участием конденсированных фаз в системах Ga – S и In – Se**

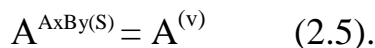
Оптический тензиметрический (спектрофотометрический) метод основан на получении подробных данных о концентрации и давлении через изучение абсорбционных спектров в ультрафиолетовом и видимом диапазонах равновесного пара в некоторой системе с насыщенным/ненасыщенным паром. Подобный метод исследования имеет некоторые преимущества по сравнению с проверенным методом нуль-манометрии:

- 1) гораздо меньшее время- и трудозатраты при подготовке спектрофотометрического эксперимента;
- 2) точное определение состава пара при наличии в нем более чем одной молекулярной формы;
- 3) исследование систем с суммарным равным количеством веществ в паровой фазе для левой и правой частей стехиометрического уравнения для исследуемого равновесия.

Исследование равновесного пара в указанном методе возможно при температурах до 850°C.

В системах с трудно достигаемыми равновесиями и/или с образованием множественных метастабильных состояний становится возможным применить метод вспомогательного компонента. Внедрение в систему некоторого дополнительного компонента позволяет заменить исходное равновесие новым.

Пусть имеется некоторая фаза вида  $A_x(\text{III})B_y(\text{VI})$ . Чтобы исследовать область ее существования при помощи наблюдений за паровой фазой, необходимо перевести один из компонентов в паровую фазу:



В случае, если таковая фаза является малолетучей, можно заменить указанное равновесие сходным, но с участием вспомогательного компонента, который переводит компонент  $A$  в более удобную для исследования форму:



Обмен вещества между различными конденсированными фазами может достигаться за счет прохождения реакции (2.6) преимущественно в прямом или в обратном направлении. Состояние равновесия достигается в результате химического переноса вещества. Это позволяет получать равновесный образец исследуемой бинарной системы, а корректное определение температурных зависимостей величин  $K_P^\#$  для серии различных составов в состоянии равновесия дает возможность извлекать информацию о фазовой диаграмме некоторой системы. Величина  $K_P^\#$  связывает парциальные давления паров в состоянии равновесия согласно выражению (2.7):

$$K_P^\# = \frac{(p(AC_n))^c}{(p(C))^n} \quad (2.7),$$

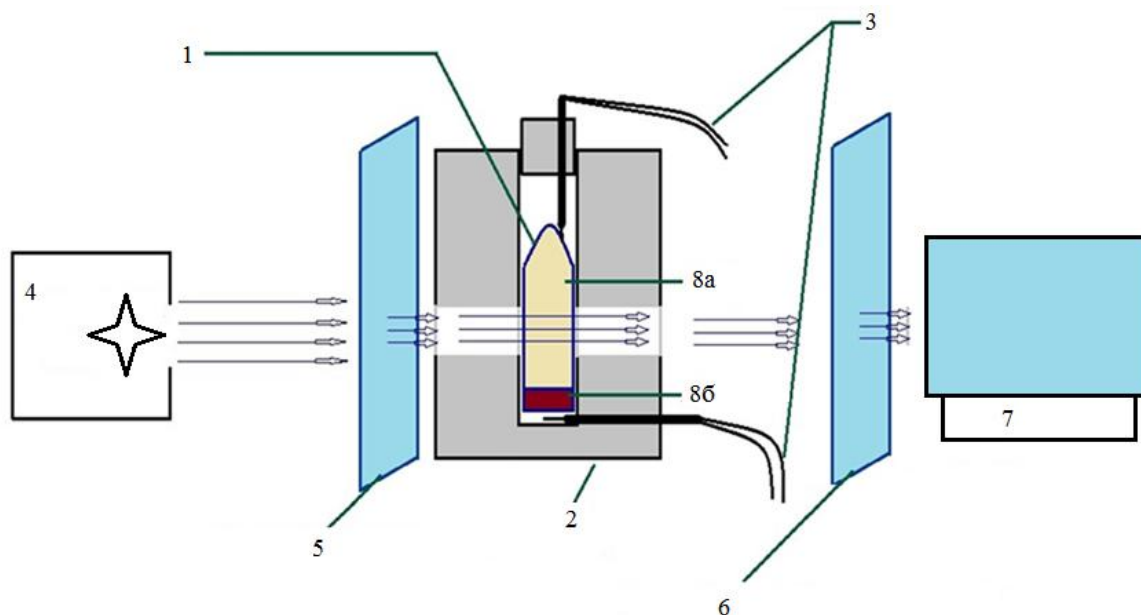
и действует аналогично обычной константе равновесия, однако такая «псевдоконстанта» зависит как от температуры ( $T$ ), так и от состава ( $x$ ) равновесной с паром конденсированной фазы [119-121].  $K_P^\#$ - $T$ -диаграмма состояния по виду очень похожа на стандартные  $P$ - $T$ -диаграммы состояния. Анализ такой диаграммы помогает определить фазовые взаимоотношения в исследуемой системе.



Схема установки для спектрофотометрического исследования показана на рис. Исследуемый образец находится в герметичной оптической кварцевой кювете, имеющей форму параллелепипеда ( $25 \times 10 \times 10$  мм), которая, в свою очередь, помещена в цилиндрический блок с вертикальным каналом для расположения в нем кюветы, и прорезями для прохождения светового потока. Кювета нагревается при помощи цилиндрической печи, и по сути является местом протекания реакций. При нагревании и изотермической выдержке в кювете устанавливается равновесие с участием паровой фазы. Изготовление кюветы происходит из стандартной кюветы для фотометрических исследований, к которой с открытой стороны приплавляется трубка из кварцевого стекла, служащая для введения навесок веществ, и убирающаяся после вакуумирования. Нагрев печи, регулировка температур, и их фиксация производятся терморегулятором ТРМ-100 с хромель-алюмелевыми термопарами. Основные характеристики ТРМ-100 были приведены в п.2.1.

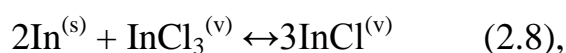
Для получения спектров в установке используется комплексный монохроматор МДР-41, позволяющий сканировать спектры от 200 до 25000 нм с минимальным шагом 0,01 нм и предельным разрешаемым спектральным интервалом 0,02 нм.

Основные части установки – печь и монохроматор МДР-41 – закреплены на оптической рельсе, и разнесены между собой на некоторое расстояние с целью избегания перегрева оптических узлов, а также минимизаций искажения спектров тепловым излучением.



**Рисунок 2.4.** Установка для высокотемпературных спектрофотометрических исследований пара: 1–кювета; 2–печь со стальным блоком; 3–хромель-алюмелевые термопары; 4–источник излучения; 5–конденсор; 6–монохроматор; 7–МДР-41 с детектором; 8 а) – паровая фаза в кювете; б) – конденсированная фаза в кювете.

В качестве исследуемого равновесий для системы In–Se было выбрано равновесие следующего вида:



с соответствующей константой  $K_P^\#$  вида (2.9):

$$K_P^\# = \frac{p(\text{InCl})^3}{p(\text{InCl}_3)} \quad (2.9).$$

В равновесии (2.8) индий в твердой фазе соответствует индию, находящемуся в составе твердых фаз системы In–Se. Так как при высоких температурах пары хлоридов селена сильно диссоциируют, ожидалось, что селен из твердой фазы будет инертен по отношению к паре хлоридов индия.

Работа по исследованию фазовых равновесий в системе In – Se проводилась в два этапа. На первом этапе проводились исследования паров трихлорида индия  $\text{InCl}_3$ , а также анализ уже существующих данных о характеристических пиках для монохлорида индия  $\text{InCl}$  [97]. В результате этой части работы были получены коэффициенты молярной экстинкции  $\varepsilon_\lambda$  ( $\lambda$  – длина характерной полосы поглощения) для трихлорида индия. Полученные данные позволили перейти ко второму этапу – исследованию равновесия селенидов индия с парами хлоридов индия – и получить из снятых спектров величины парциальных давлений паров  $\text{InCl}_3$  и  $\text{InCl}$ , и  $K_p^\#$ . Финальный анализ зависимостей величины  $K_p^\#$  от температуры осуществлялся для различных сплавов системы In–Se.

## 2.5. Спектральные исследования для определения ширины запрещенной зоны полупроводниковых соединений

Вычисление оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$ , как одного из важнейших параметров полупроводниковых соединений, также входило в рамки работы. Для нахождения данного параметра в сульфидах галлия различной стехиометрии была применена съемка спектров диффузного отражения.

Вычисление  $E_g$  из этих спектров основано на приближении, что для тонкой пленки наблюдаемый коэффициент отражения  $R(h\nu)$  определяется преимущественно поглощением той части луча, которая проходит в пленку и отражается от подложки [122]:

$$R = R' + R''e^{-2d\alpha} \quad (2.10),$$

где  $R'$  – коэффициент отражения от внешней границы,  $R''$  – коэффициент отражения от границы пленка/подложка;  $\alpha$  – показатель поглощения пленки. Если угол падения мал, то даже в случае диффузного отражения оптический путь прошедшего луча примерно равен удвоенной толщине пленки  $2d$ . Наконец, если собственной дисперсией коэффициентов отражения пренебречь, то обе величины,  $R'$  и  $R''$  можно исключить, полагая, что в докраевой области  $\alpha = 0$ , причем  $\sup R = R' + R''$ , а в закраевой  $\alpha \rightarrow \infty$ , причем  $\inf R = R'$ . Тогда, понимая верхнюю и нижнюю грани величины  $R$  как ее наблюдаемые наибольшее и наименьшее значения, имеем

$$\frac{R_{\max} - R_{\min}}{R - R_{\min}} = e^{2d\alpha}. \quad (2.11).$$

Это делает возможным применить функцию

$$Y(h\nu) \equiv \ln [(R_{\max} - R_{\min})/(R(h\nu) - R_{\min})] = 2d\alpha(h\nu) \quad (2.12)$$

для нахождения спектральной зависимости показателя поглощения. Поскольку дисперсия  $\alpha$  в области края описывается уравнениями

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \sqrt{(E_g - h\nu) / h\nu} \quad (2.13),$$

а также

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0(h\nu_{ph}) * (E_g - h\nu)^2 \quad (2.14)$$

соответственно для прямого и непрямого разрешенных переходов (во втором случае  $\alpha_0$  – функция энергии фононов) [93], определенные участки спектра должны спрямляться в координатах

$$(Yh\nu)^2 = f(h\nu) \text{ и } Y^{1/2} = f(h\nu) \quad (2.15).$$

Исследования проводились на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650 с углом падающего света  $8^\circ$  в диапазоне длин волн от 900 до 190 нм. Образцы готовились следующим образом: Сульфидные образцы растирались в тонкий порошок, смешивались с эпоксидной основой, прозрачной в необходимой для эксперимента области (от 300 до 900 нм), после чего добавлялся отвердитель. Подготовленные таким образом образцы наносились на ситаловую пластину, а после затвердевания они снимались с ситаловой подложки. Каждый образец представлял собой пластинки до 3 мм толщиной и имел форму искаженного прямоугольника  $\sim 20 \times 40$  мм, но с ровной гладкой поверхностью.

### ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ga – S: ИХ МЕСТО НА $T$ - $x$ -ДИАГРАММЕ, СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Как уже отмечалось выше, несмотря на тщательные исследования, проведенные авторами работы [66], описание областей устойчивости фаз системы Ga – S и соответствующих фазовых равновесий, нельзя считать удовлетворительным по причине отсутствия структурных данных по высокотемпературным фазам. К примеру, обнаруженную в [66]  $\sigma$ -фазу, так и не удалось выявить при закаливании или исследовать непосредственно (*in situ*) в области ее существования при высоких температурах (~880–920 °C). Кроме того, даже при помощи термических методов анализа не была достаточно подробно исследована еще более высокотемпературная область, расположенная на  $T$ - $x$ -диаграмме над т.н.  $\sigma$ -фазой [123] и, вероятно, отвечающая областям существования других высокотемпературных модификаций Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Таким образом, основными задачами данной части работы являются:

- 1). Получение прямых структурных доказательств существования  $\sigma$ -фазы с  $x_S \approx 59.0$  мол. % при выделении этой модификации в рентгеновски чистом виде. Отметим, что в дальнейшем  $\sigma$ -фазу для согласования с международными базами структурных данных мы будем обозначать как  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>.
- 2). Выделение и структурная идентификация более высокотемпературных по сравнению с упомянутой модификацией фаз ( $\alpha$ -,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $T > 920$  °C) и определение областей их существования на фазовой диаграмме системы Ga – S.
- 3). Уточнение  $T$ - $x$ -диаграммы системы Ga – S при помощи комплекса независимых термических и структурных методов исследования таких в температурных и концентрационных областях, где возможны равновесия связанные с полиморфными модификациями сесквисульфида галлия. Речь

идет о концентрационной области от 55 до 61 мол. % S и диапазоне температур 870 –1120 °С. Именно в этой области ожидали обнаружить или подтвердить существование ряда новых высокотемпературных фаз ( $T > 870$  °С).

### **3.1. $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub> – высокотемпературная кубическая фаза со структурой дефектного сфалерита**

#### **3.1.1. Отжигово-закалочные эксперименты и подтверждение существования $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub> при помощи рентгеновского фазового анализа**

Первоочередная из поставленных задач по системе Ga – S связана с необходимостью получения прямых доказательств существования предположительно обнаруженной в [66] одной из высокотемпературных фаз рассматриваемой системы –  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>. Согласно косвенным данным [66], эта модификация существует при температурах от 878 до 922 °С и имеет содержание серы ~ 59 мол. %. Для решения поставленной задачи нами проводились структурные исследования при использовании нескольких методов. Часть из них была связана с исследованием образцов, полученных при закаливании, при помощи порошковой рентгеновской дифракции.

В первую очередь для такого эксперимента готовили сплав системы Ga – S с содержанием серы 59.5 мол.%. Полученный образец количественно переносили в тонкостенную кварцевую ампулу (диаметром ~ 12 мм и толщиной стенок ~ 1 мм). Ампулу вакуумировали, отпаивали и нагревали вместе с веществом в горизонтальной цилиндрической однозонной печи резистивного нагрева при температуре 1120 °С для полного расплавления образца. Далее медленно, в течение 2-3 ч, охлаждали сплав до  $905 \pm 5$  °С, после чего в течение 24 ч выдерживали образец при этой температуре для образования ожидаемой фазы по (предположительно) перитектической реакции:



Температура отжига ( $905 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) выбиралась по причине наиболее точного попадания в область стабильности фазы  $\gamma-Ga_{2+\delta}S_3$ . После отжига ампулу с веществом закаливали, сбрасывая ее ледяную воду. Закаленные слитки имели светло-коричневый цвет [124,125].

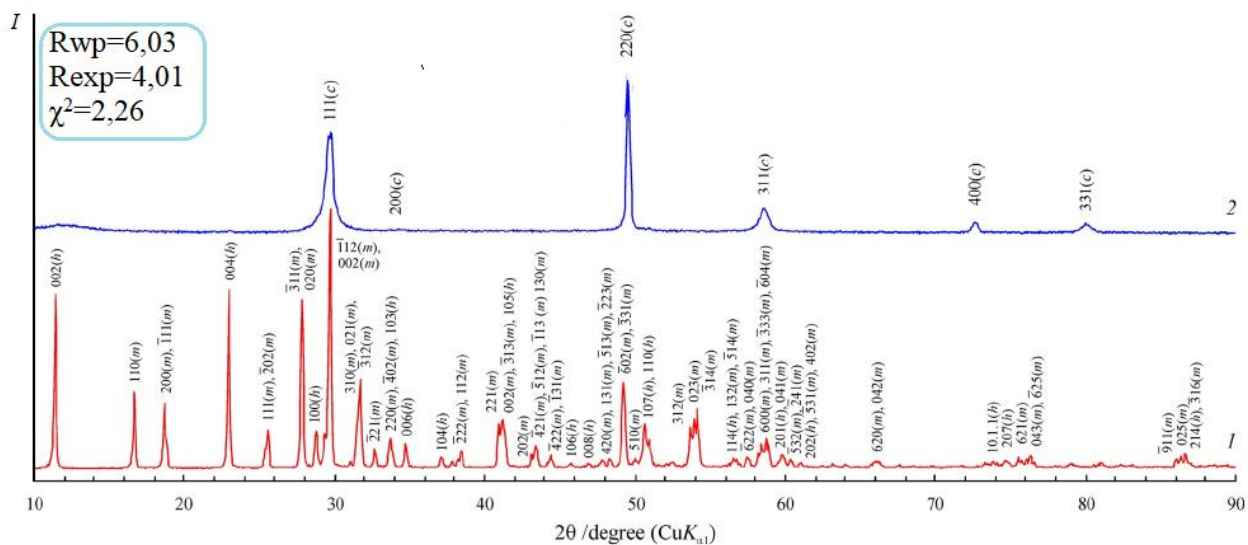
В другом, сравнительном эксперименте такого же сплава с аналогичной термообработкой ( $905 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , 24 ч) закаливание не проводили, а ампулу с веществом охлаждали в режиме выключенной печи. В этом случае получались образцы, которые имели другой, ярко-желтый цвет.

Порошковые рентгеновские дифрактограммы закаленного и «отпущенного» (медленно охлажденного) образцов представлены на рис. 3.1. Линия 1 на рис. 3.1 относится к образцу, медленно охлажденному в режиме выключенной печи, а линия 2 – к веществу, закаленному в ледяной воде. Разница между соответствующими дифрактограммами видна очень четко. На линии 1 заметно множество пиков, которые указывают на наличие двух фаз в составе образца: большая часть отражений соответствует моноклинному  $\alpha'$ - $Ga_2S_3$  (пространственная группа  $Cc$ ), оставшаяся часть – гексагональному моносulfиду  $GaS-2H$  (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ). Рассчитанные параметры кристаллической решетки этих соединений приведены в табл. 3.1.

---

<sup>1</sup> Далее будет показано, что  $Ga_2S_3$  в левой части уравнения (3.1) отвечает модификации  $\beta-Ga_2S_3$ .





**Рис. 3.1.** Порошковые дифрактограммы образцов системы Ga-S: 1 – образец 59,0%S, охлажденный в режиме выключенной печи; 2 – 59,0% S, закаленный от 905°C. **Обозначение:** при индексах  $hkl$  в скобках указано следующее соотношение с фазами: (m) – моноклинный  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, (c) – кубический  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>, (h) – гексагональный GaS-2H.

На кривой 2 рис. 3.3. видны только редкие широкие пики. Эти дифракционные максимумы полностью согласуются с данными работы [64], в которой впервые описан сульфид Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой; при этом, к сожалению, в этой работе условия синтеза и термообработки не указывались. Авторы [64] сообщали о сфалеритоподобной структуре данного сульфида (пространственная группа –  $F\bar{4}3m$ ) с неупорядоченными вакансиями в подрешетке галлия. Рассчитанный нами параметр решетки оказался равным 5,2104(2) Å, что близко к такому значению, указанному в [64] (5,17 Å).

Таблица 3.1. Твердые фазы в системе Ga – S

Обозначение фазы и ее состав (мол.%S)	Пространственная группа, символ Пирсона	Тип структуры	Методы исследования	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\alpha'$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (60,0–60,1)	<i>Cc, mC20</i>	–	РФА	11,14	6,41	7,04
GaS-2H (50,0)	<i>P6<sub>3</sub>/mmc, hP8</i>	–	РФА	3,59	15,47	
$\gamma$ -Ga <sub>2+<math>\delta</math></sub> S <sub>3</sub> (59,0)	<i>F<math>\bar{4}3m</math>, cF6<sub>2/3</sub></i>	ZnS, сфалеритоподобная	РФА, ПЭМ/SAED	5,2104 (рентген) 5,217 (ПЭМ)		
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (59,0–60,0)	<i>P6<sub>3</sub>mc, hP3<sub>1/3</sub></i>	ZnS, вюрцитоподобная	РФА, ПЭМ/SAED	3,682	6,031	
$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (59,0–60,0)	<i>P6<sub>1</sub>(P6<sub>5</sub>), hP30</i>	–	РФА, ПЭМ/SAED	6,3883 (рентген) 6,3674 (ПЭМ)	18,0808 (рентген) 17,9671 (ПЭМ)	

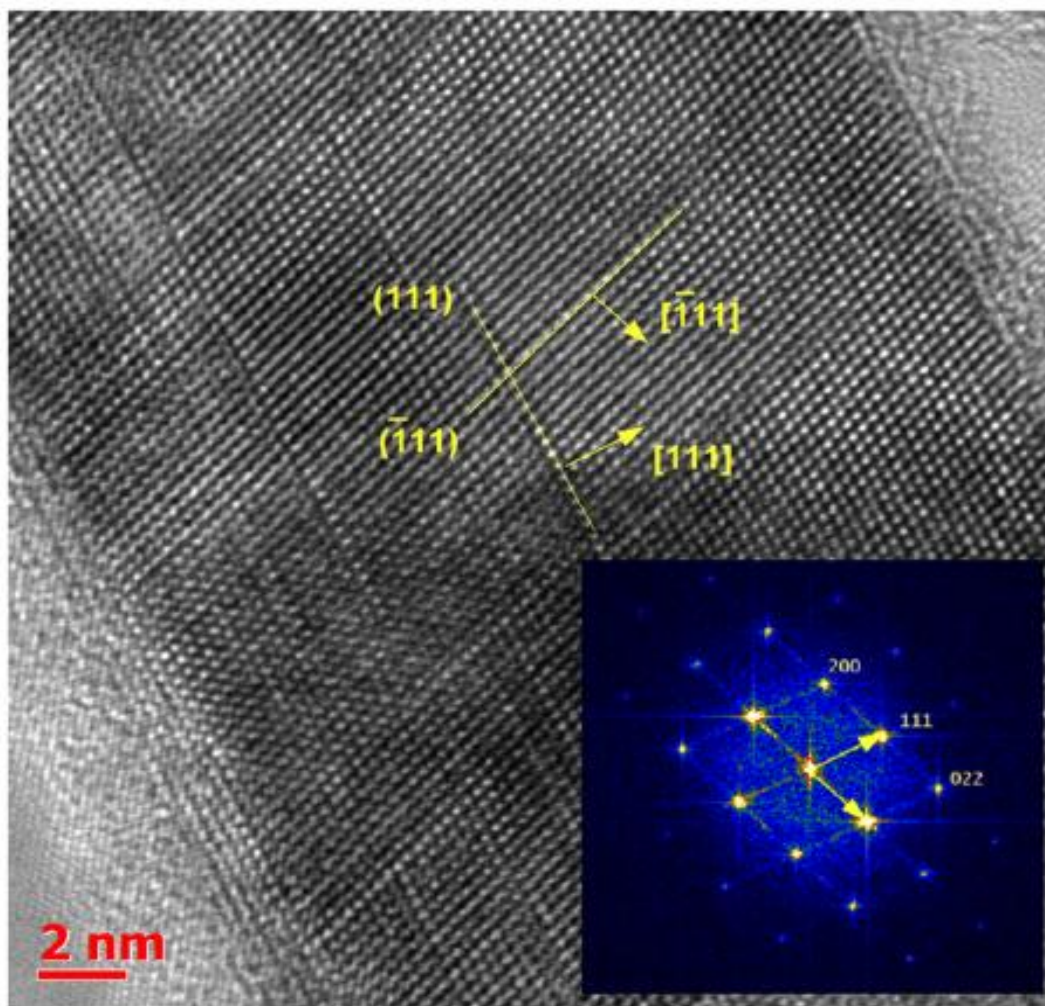
Таким образом, в отжигово-закалочном эксперименте удалось получить рентгеновски чистый образец высокотемпературной кубической модификации сульфида галлия с содержанием серы 59,0 мол. %. Это образец, а также сплавы с близким содержанием серы (58,0, 58,5, 59,5, ... мол. %), содержащие кубическую фазу (с небольшой примесью GaS-2H для составов около 58 мол. % S), использовались и в других структурных исследованиях. Следует отметить, что отсутствие разрешенных отражений 200, 222 и 420 в экспериментальной дифракционной картине таких образцов не противоречит приведенной интерпретации о структуре с ПГ  $F\bar{4}3m$ , поскольку эти отражения также очень слабы в расчетной дифракционной картине, смоделированной для той же структуры.

### 3.1.2. Результаты исследований медленно охлажденных и закаленных от 905 °С образцов ( $x_S = 59.0$ мол. %) при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ/SAED)

Данные исследований ПЭМ, а также электронной дифракции выбранной области находятся в полном согласии с результатами рентгеноструктурного анализа, а также дополняют эти результаты [126]. На рис. 3.2 представлена ПЭМ высокого разрешения, на котором находится изображение нанокристаллического фрагмента в закаленном образце, на рис. 3.3 показана дифракция электронов выбранной области (SAED) для этого фрагмента. Как последовательность отражений, наблюдаемых в SAED, так и оптическая дифракционная картина, представленная на вставке на рис. 3.2 и полученная в виде Фурье-преобразования первичного изображения, однозначно доказывает наличие ГЦК-структуры с параметром решетки, близким к 5.217 Å для кристалла, отсканированного на рис. 3.2 вдоль зоны  $\{01\bar{1}\}$ . Таким образом, можно охарактеризовать структуру  $\gamma$ -Ga<sub>2+δ</sub>S<sub>3</sub> как сфалеритоподобную кубическую с дефицитом катионов галлия, соответствующего кристаллографической формуле Ga(4c)<sub>2/3</sub>v(4c)<sub>1/3</sub>S(4a). Положения катионообразующего компонента: 4c ( $\bar{4}3m$ ) (1/4, 1/4, 1/4) заняты примерно на 2/3. Это означает, что примерно 1/3 позиций галлия не заселены, причем эти вакансии распределяются стохастическим образом. Положения 4a ( $43m$ ) (0, 0, 0) полностью заняты серой.

Наличие слабых характерных для сфалеритоподобных ГЦК структур отражений 200 в экспериментах SAED (см. рис. 3.3) весьма показательно. Эти обычно слабые отражения иногда называют “химически чувствительными” для структур такого рода. Для сравнения, на дифракционных картинах кубического GaAs с хорошо известной структурой  $F\bar{4}3m$ , аналогичное отражение 200 почти не наблюдается структура из-за

небольшой разницы в электронных плотностях очень близко расположенных в ПС атомов галлия (элемент №31) и мышьяка (элемент №33). Однако оно отчетливо прослеживается на изображениях локальной электронной дифракции (рис. 3.3).



**Рис. 3.2.** ПЭМ высокого разрешения фрагмента кристаллита закаленного образца  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  (59,0 мол. % S) вдоль  $[01\bar{1}]$ , а также изображение преобразования Фурье (в углу).

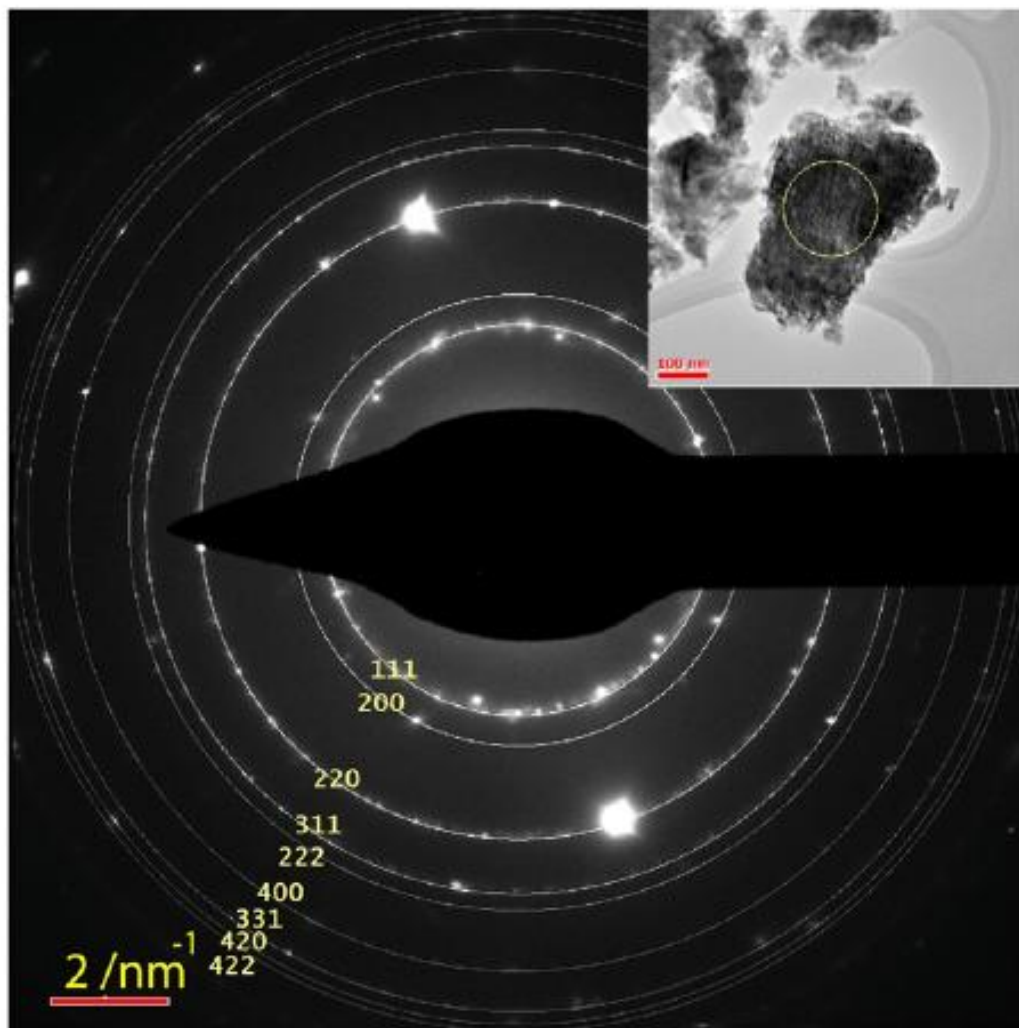


Рис. 3.3. SAED фрагмента кристаллита закаленного образца  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  (59,0 мол. %S).

Следует отметить, что SAED-изображения характеризуются более высокой чувствительностью по сравнению с той, которую обеспечивают рентгеновские порошковые дифрактограммы (особенно, в области малых углов). Более того, на таких изображениях можно получить отражения от отдельных зерен с правильной ориентацией. Как следствие, сигналы от слабых отражений могут быть многократно усилены. Обработка электронно-дифракционной картины рис. 3.3. с использованием программы Gatan Microscopy Suite Software 2.1 показала, что параметр решетки равен  $a=5.217(5)\text{\AA}$ , что хорошо согласуется с данными порошковой рентгеновской дифракции. Следует обратить внимание на отсутствие нерелевантных отражений *между* окружностями, относящимися к отражениям 200 и 220, а

также на область, свободную от отражений внутри окружности 111 с наименьшим радиусом. Этот факт является достаточно убедительным доказательством отсутствия каких-либо других фаз, кроме кубической  $\gamma$ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ .

Несмотря на то, что кубическая структура сохраняется после закалки, изображения ПЭМ показывают – наряду с регулярной структурой – локальные 2D-дефекты в зернах фазы  $\gamma$ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ . Эти дефекты наблюдаются на рис. 3.2 вдоль плоскостей {111} при отсутствии видимого нарушения атомной упаковки слоев. Они проявляются также в виде шипообразных полосок на вставке Фурье этого рисунка. На рис. 3.2 также можно увидеть частично аморфизованные фрагменты, вероятно, приводящие к расширению отражений, особенно для отражений 111. Следует также отметить, что все эти особенности характерны не только для анализируемой здесь группы кристаллитов, но и для других фрагментов образца, исследованных с помощью ПЭМ. В общей сложности было исследовано несколько десятков подобных SAED-изображений. 2D плоскости дефектов {111} в  $\gamma$ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ , впервые наблюдаемые с атомным разрешением, могут быть полезны для понимания низкой теплопроводности таких кристаллов как перспективных термоэлектрических приемников [32].

ПЭМ и SAED-изображения группы кристаллов в образце, который был получен без закаливания, но имел аналогичный предыдущему состав, представлен на рис. 3.4 и рис. 3.5. Электронно-дифракционная картина SAED (рис. 3.5) демонстрирует значительно отличающийся набор отражений по сравнению с представленными для закаленного образца, что указывает на присутствие моноклинной фазы  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Чтобы доказать это, мы повернули наблюдаемые отражения вокруг нулевой точки и получили круговое электронное дифракционное изображение, представленное в правом нижнем квадранте рис. 3.5а. На рис. 3.5б приводится профиль радиальной интенсивности кругового изображения верхнего рисунка (рис. 3.5а) как

функции радиус-вектора длины  $r = |\mathbf{r}|$ , равного обратному межплоскостному расстоянию  $1/d$ . Важно, что интенсивности пиков на таком графике могут значительно отличаться от интенсивностей отражений на порошковой рентгеновской дифракционной картине из-за использования очень небольшого количества вещества.

На полученной таким образом дифракционной картине имеется два независимых набора отражений, которые ожидаются для фаз  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и GaS-2H в соответствии с реакцией эвтектоидного разложения образца  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub> (см. уравнение 3.3, [66]). Мольное соотношение фаз по правилу рычага для состава 59,0 % S должно составлять 9:1, и содержание гексагональной фазы GaS-2H прогнозируется достаточно малым по сравнению с моноклинным сесквисульфидом  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Тем не менее, в случайно выбранных из сплава группах кристаллитов, фаза моносульфида галлия прослеживается вполне четко (рис. 3.5).

Еще одним доказательством присутствия GaS-2H являются изображения ПЭМ высокого разрешения вместе с Фурье-образом (рис. 3.4). Анализ этого рисунка позволяет однозначно сказать о присутствии пластинчатого нанокристалла гексагональной структуры моносульфида галлия GaS-2H с уникальными для него рефлексами 100 и 110, которые соответствуют межплоскостным расстояниям  $d_{100} = 3,11 \text{ \AA}$  и  $d_{110} = 1,81 \text{ \AA}$ .

Вместе с тем, на изображении не было обнаружено даже следов кубической фазы, которая разлагается без закаливания. В частности, для кубической фазы вдоль оси симметрии  $\bar{3}$  [111] должны проявляться отражения для  $d_{220} = 1,85 \text{ \AA}$ , но они на рисунке отсутствуют.



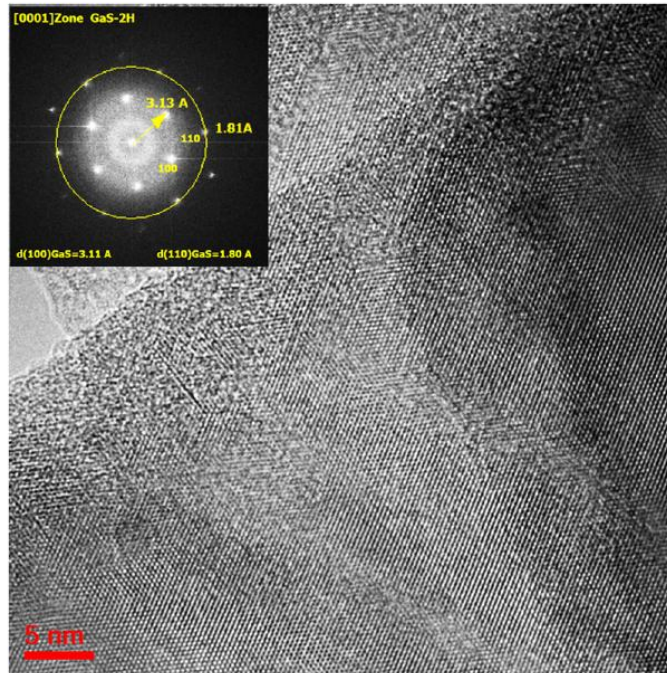


Рис. 3.4. ПЭМ высокого разрешения нанокристалла GaS-2H вдоль [0001].

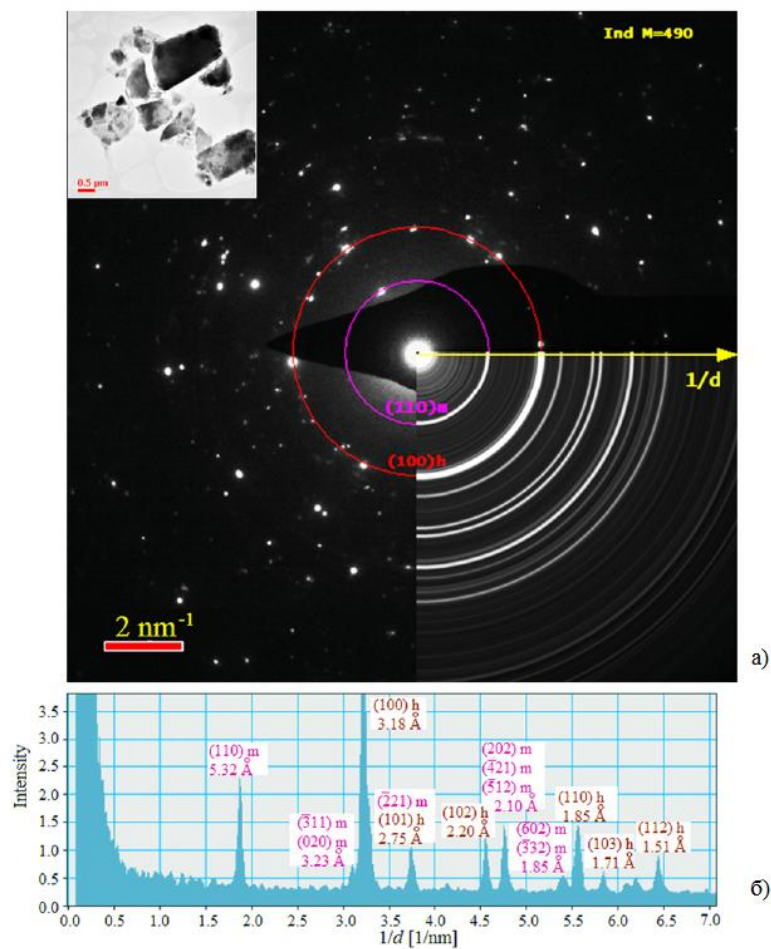


Рис. 3.5. а) SAED гетерофазного незакаленного образца состава 59,0 мол. % S и б) профиль радиальной интенсивности для данного SAED.



Таким образом, удалось доказать, что фаза  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  действительно образуется при высоких температурах и разлагается при относительно медленном охлаждении по эвтектоидной реакции с образованием  $\text{GaS-2H}$  и  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , которые сосуществующие друг с другом вплоть до комнатной температуры.

### **3.1.3. Результаты *in situ* исследований сплава системы Ga – S с $x_S = 58.0$ мол. % с помощью синхротронного рентгеновского излучения**

Вместе с тем, полученные результаты еще не являются абсолютно строгим доказательством существования фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  как стабильной относительно других фаз (хотя при некоторых  $P$ ,  $T$ ,  $x$ ), поскольку в ходе закаливания эта кубическая модификация, в принципе, может образовываться в результате распада какой-то другой фазы, закалить которую не удастся. Чтобы получить убедительные доказательства того, что именно кубическая фаза с содержанием серы  $\sim 59,0$  мол. % S может существовать и сосуществовать с соседними фазами в равновесных состояниях при температурах  $878 - 922$  °C, была проведена серия *in situ* высокотемпературных экспериментов [127]. В этих опытах при помощи синхротронного рентгеновского исследовали сплав с  $x_S = 58.0$  мол. % при нагревании вплоть до  $1000$  °C. Пониженное содержание серы в выбранном сплаве ( $58,0$  мол. % S) в сравнении с образцом для эксперимента ПЭМ ( $59,0$  мол. % S) задавали, чтобы гарантировать образование искомой фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  в определенном диапазоне температур. Действительно, в диапазоне температур  $910\text{-}922$ °C этот сплав должен точно содержать обсуждаемую высокотемпературную фазу при контакте с расплавом  $L_2$  (см. пунктир на линии ac на фрагменте  $T$ - $x$ -диаграммы согласно [66] – рис. 3.6).

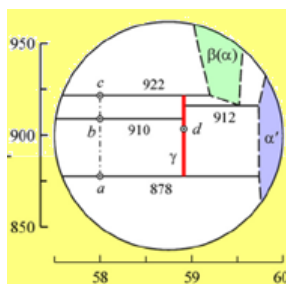
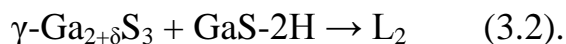


Рис. 3.6. Вставка высокотемпературной области  $T$ - $x$  диаграммы системы Ga –S [66].

Напомним, что суть эксперимента с использованием синхротронного излучения состояла в том, в нем использовался заполненный исследуемым порошком вакуумированный тонкостенный капилляр из кварцевого стекла. Этот капилляр располагался в печи, через небольшое отверстие в которой проходило синхротронное рентгеновское излучение. Высокая мощность синхротронного пучка приводила к тому, что часть излучения проходила насквозь через капилляр, что давало возможность исследовать рентгеновскую дифракцию вещества в таком закрытом сосуде. Регулированием и удержанием требуемой температуры в печи создавали условия, при которых образец оказывался в состоянии равновесия, причем это состояние могло поддерживаться сколь угодно долго (часы или сутки). Исследование равновесий при различных температурах осуществляли в пошаговой схеме «нагрев – стабилизация температуры  $T_1$  – сканирование дифрактограммы – нагрев – стабилизация температуры  $T_2$  – сканирование дифрактограммы...». После достижения максимальной температуры, некоторые эксперименты продолжали в режиме пошагового охлаждения.

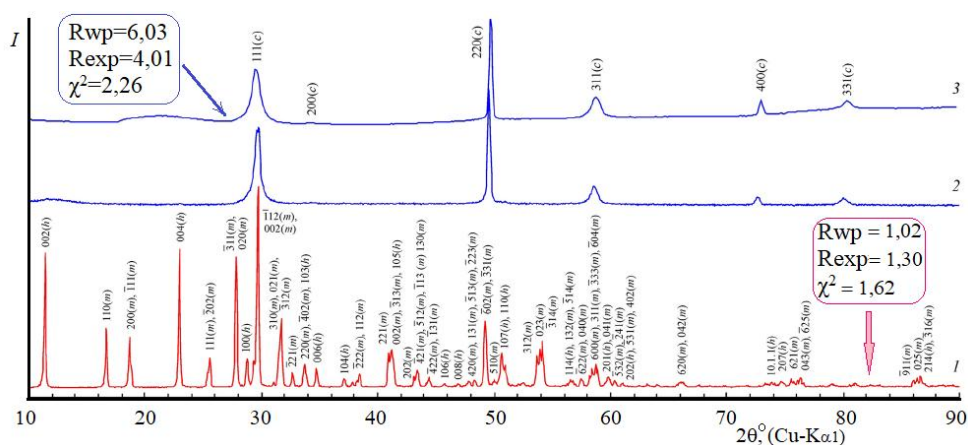
Высокотемпературные синхротронные исследования подтвердили образование кубической модификации  $\gamma$ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  при температуре около  $880^\circ\text{C}$ , согласно реакции (3.3). Действительно, нагрев образца до такой температуры приводил к исчезновению пиков, характерных для моноклинного  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , и появлению редких отражений структуры типа сфалерита. Кроме того, на дифрактограммах, соответствующим

температурам от 880 до 910 °С все еще прослеживались пики, характерные для примеси гексагональной фазы *монос*ульфида GaS-2H (ср. с отрезком *ab* рис. 3.6). При нагревании свыше 910 °С эти отражения исчезали, что хорошо коррелирует с превращением, обратным эвтектической реакции [66]:



Очевидно, что для исследуемого состава моносульфид галлия в этой реакции расходовался полностью, в то время как фаза  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  оставалась в избытке и продолжала формировать дифракционную структуру. При этом жидкая фаза  $\text{L}_2$  практически не повлияла на качество дифракционной картины, давая лишь умеренное гало на малых углах. Это обеспечило получение отражений, характерных *только* от монокристаллической фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  (отрезок *bc* рис. 3.6) в диапазоне температур 910 – 922 °С).

Полученная дифракционная картина (линия 3 на рис. 3.7) приводится в сравнении с предыдущим рентгеновским дифракционным экспериментом, и повторяет результат предыдущих структурных исследований качественно, но показала немного меньший параметр решетки  $a = 5,15 \text{ \AA}$ . Уменьшение на 1% рассчитанного параметра решетки, вероятно, вызвано небольшой погрешностью рентгеновской камеры из-за сложности настройки высокотемпературного синхротронного эксперимента.



**Рис. 3.7.** Порошковые дифрактограммы образцов системы Ga-S: 1 – образец 59,0%S, охлажденный в режиме выключенной печи; 2 – 59,0% S, закаленный от 905°С; 3 – 58,0% S, изученный *in situ* с использованием синхротронного излучения при 918°С

Таким образом, в описанных выше экспериментах удалось не только подтвердить существование высокотемпературной сфалеритоподобной фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ , но и доказать, что именно она присутствует на фазовой диаграмме системы Ga – S в области температур 878 – 922 °С.

### 3.2. $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – высокотемпературная гексагональная фаза со структурой дефектного вюрцита и фаза $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (P6<sub>1</sub>) как один из вариантов упорядочения вюрцитоподной модификации

#### 3.2.1. Приблизительная оценка областей существования гексагональных фаз $\beta$ - и $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в ходе порошковых рентгеновских исследований образцов, закаленных от температур свыше 920 °С

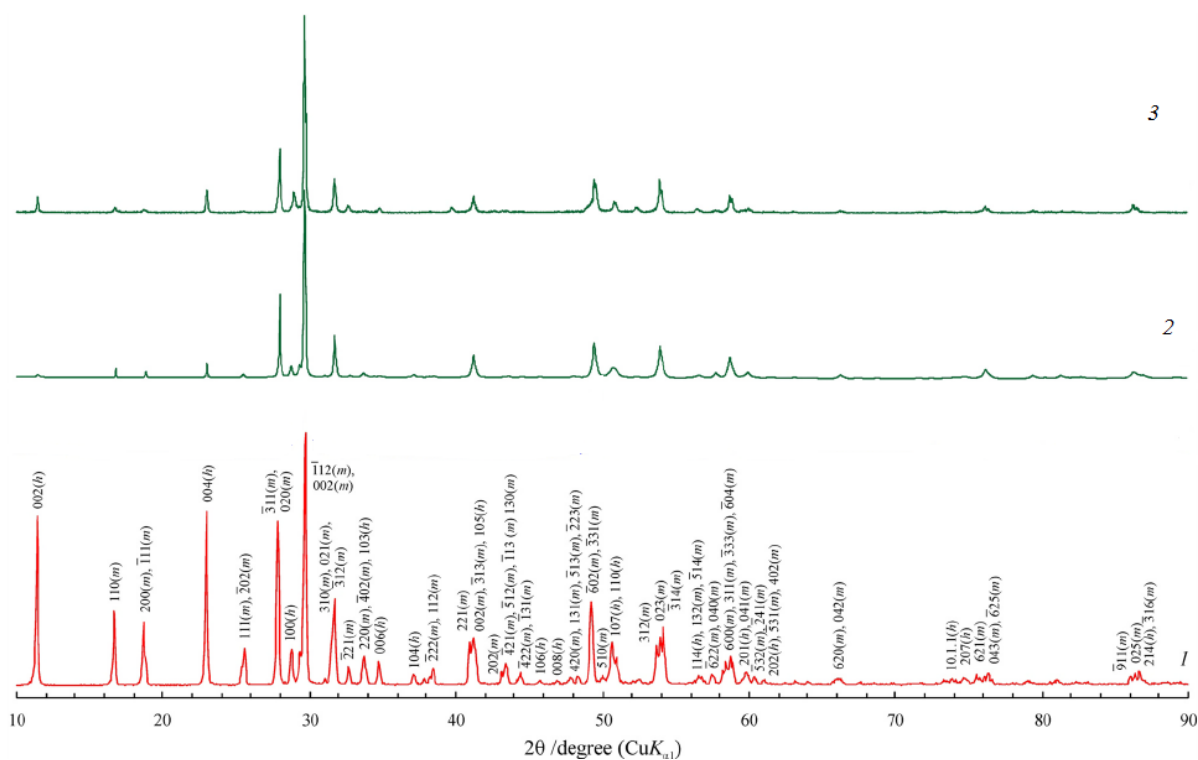
##### *Гексагональная фаза $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в интервале температур 912 – 1100 °С.*

Вторая часть РФА связана с вопросом о фазовых взаимоотношениях в системе Ga–S в области составов 58-60 мол. % S при температурах, превышающих предел существования кубической фазы  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>. Результаты термического анализа, которые будут показаны далее, косвенно свидетельствуют в пользу существования высокотемпературных фаз, и область их существования должна быть немного смещена от состава Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в сторону галлия.

Для структурного подтверждения этой фазы были проведены закалочные эксперименты, методика которых была идентична той, что использовалась для получения кубического  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>. Отличие состояло лишь в более высоких температурах отжига. В результате закаливания сплавов от температур 925, 985 и 1045 °С мы получили три коричневато-желтых образца, которые исследовались в рентгеновских порошковых экспериментах при комнатной температуре.

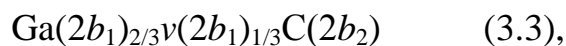
Порошковые дифрактограммы, полученные для всех трех указанных температур, были практически идентичны друг другу (рис. 3.8). Более того, они были несколько похожи на дифракционные картины низкотемпературной моноклинной модификации  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с гетерофазной примесью GaS-2H (рис. 3.8, кривая 1). Однако несколько важных деталей продемонстрировали принципиальное отличие этих дифрактограмм от порошкограмм фазы  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В дифракционных картинах закаленных образцов вблизи углов ~

41°, 51° и особенно 54,0° и 59° можно увидеть отчетливые одиночные пики вместо двух-трех близко расположенных дифракционных пиков, ожидаемых для моноклинной  $\alpha'$ -фазы. Наиболее удовлетворительная интерпретация полученных данных такая, что закаленные образцы представлены двумя гексагональными высокотемпературными фазами: фазой  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [63] со структурой вюрцита и его дочерней сверхструктурой – гексагональной модификацией, описанной в [63] как  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Соответствующая расчетная рентгенограмма для образца, закаленного после отжига при 1045°C, показана на рис. 3.8, кривая 3.



**Рис. 3.8.** Порошковые дифрактограммы образцов системы Ga-S: 1 – образец 59,0 мол.% S, охлажденный в режиме выключенной печи; 2 – 58,0% S, отожженный и закаленный от температуры 1045°C; 3 – теоритическая дифрактограмма для сравнения с п.4, состав: 50%  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 12,5%  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 12,5% GaS-2H, 25%  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$ S<sub>3</sub>.</sub>

Вюрцитоподобная фаза  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (пространственная группа P6<sub>3</sub>mc), как и сфалеритоподобная фаза  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$ S<sub>3</sub>, должна включать до 1/3 неупорядоченных вакансий в катионной подрешетке:</sub>



где позиции Вайкоффа  $2b$  ( $3m$ ) ( $1/3, 2/3, z$ ) характеризуются координатами:  $z_1 = 0, z_2 = 3/8$ .

Эта неупорядоченная высокотемпературная  $\beta$ -фаза может рассматриваться как родительская по отношению к "дочерним" сверхструктурам, обозначенным в литературе как  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Например, в [62] фаза  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (пространственная группа  $P6_1$  ( $P6_5$ )) была описана как упорядоченная сверхструктура, полученная из неупорядоченного  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Теоретическое преобразование  $\beta \rightarrow \alpha$  происходит из-за трехслойного упорядочения вакансий галлия вдоль оси  $[001]$  в структуре  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Такое упорядочение вакансий галлия требует изменения симметрии от группы  $P6_3mc$  до подгруппы  $P6_1$  и иного выбора элементарной ячейки с новыми параметрами решетки для  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ :

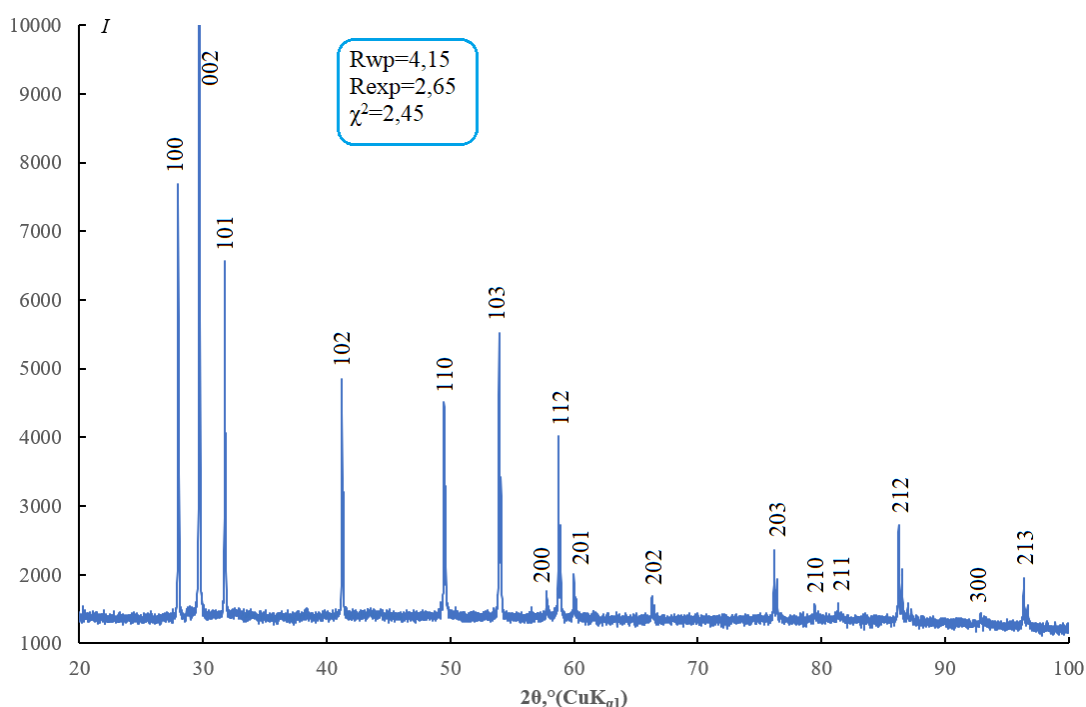
$$a_\alpha = \sqrt{3}a_\beta, c_\alpha = 3c_\beta \quad (3.4).$$

На дифракционных картинах это приводит к характерным слабым отражениям в диапазоне углов до  $28^\circ$  (кривая 2, рис. 3.8).

Другой дочерней «сверхструктурой» по отношению к  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  фазе является низкотемпературная моноклинная фаза  $\alpha'$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (пр. гр.  $Cc$ ), в которой упорядочение вакансий  $v_{\text{Ga}}$  лежит вдоль вектора  $[110]$  базовой структуры вюртцита. Упорядочение вновь приводит к понижению симметрии до подгруппы  $Cc$  группы  $P6_3mc$  и образованию двух катионных и трех анионных подрешеток семейства  $4a$  (1) хуз. Так, для образца, полученного быстрой закалкой от  $985^\circ\text{C}$ , основная фаза  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  составляет более 50 об. %, дочерняя «сверхструктура» – фаза  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  – порядка 12.5 об. % (рис. 3.8, кривые 2, 3). Присутствие других фаз определяется в количествах:  $\sim 25$  об. %  $\gamma$ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  и менее 12.5 об. %  $\text{GaS-2H}$ .  $\gamma$ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  на дифрактограммах проявляется в вариации самого сильного пика на  $29.5^\circ$  за счет мощного рефлекса 111, а примесная фаза  $\text{GaS-2H}$ , имеющая большой параметр  $c$ , видна по характерным малоугловым пикам 002 и 004 на  $12^\circ$  и

23.5°. Появление двух последних фаз не вызывает удивления. В частности, фаза  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  могла получиться за счет прохождения при быстром охлаждении температурного интервала 878 – 922 °С, в котором эта фаза является устойчивой и выделяется при распаде метастабильных в таких условиях  $\alpha$ - или  $\beta\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ .

Для температур в диапазоне от 922 до 950°С при помощи закалки удалось получить и дифрактограммы, которые описывают чистую модификацию  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (рис. 3.9).

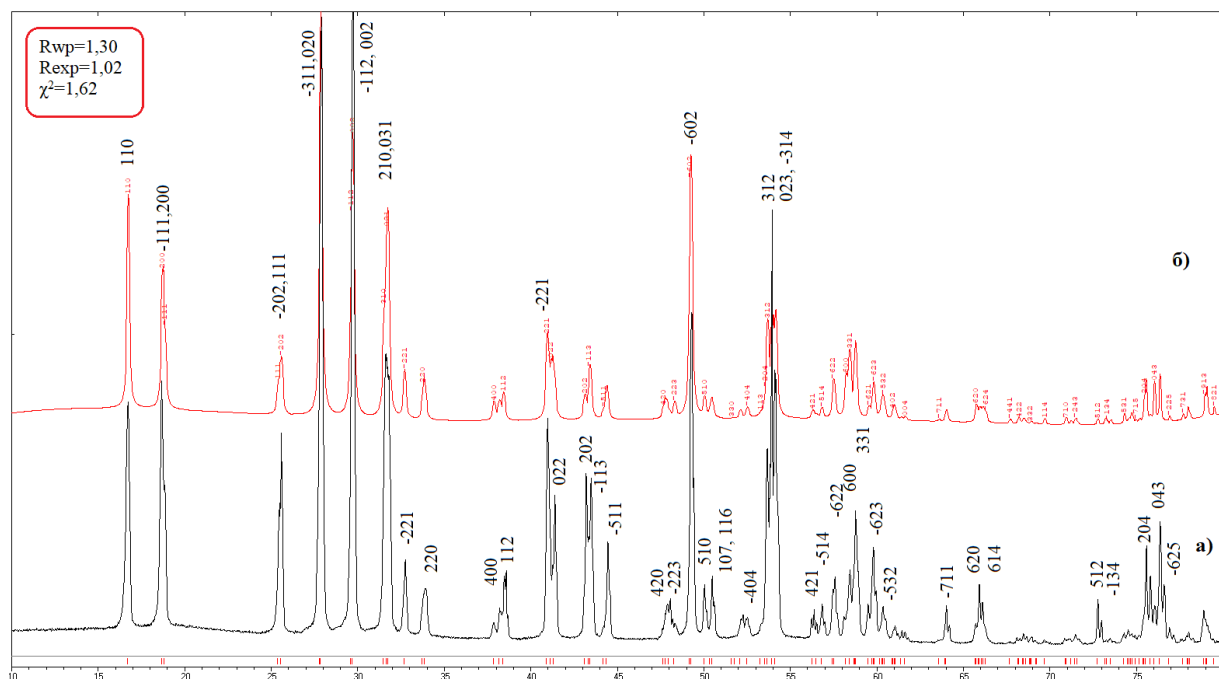


**Рис. 3.9.** Дифрактограмма образца системы Ga-S состава 59,3 мол. % S, закаленного от температуры 935°С.

Таким образом, показано, что в высокотемпературной области ( $t > 870$  °С) в системе Ga – S, помимо фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ , существуют и другие полиморфные модификации  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , которые метастабильны при комнатных температурах и обычно разлагаются при охлаждении. Тем не менее, присутствие сразу двух полиморфов в эксперименте, не позволило на этом этапе прояснить картину в отношении самой высокотемпературной части исследуемой фазовой диаграммы.

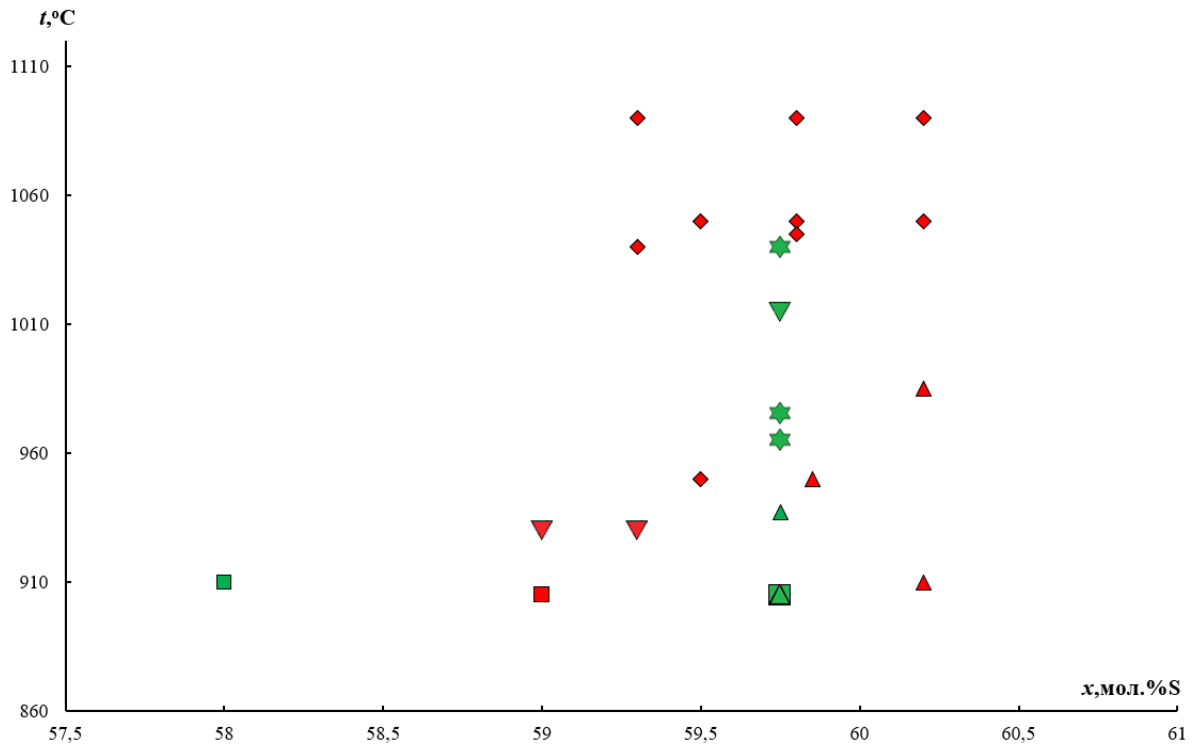






**Рис. 3.11.** Дифрактограммы образцов системы Ga-S: а – образец 60,2%S, закаленный от температуры 985°C, б – дифрактограмма по литературным данным для сравнения с а).

Рассчитанные параметры решеток фаз  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> сведены в табл. 3.1, а сводные данные по результатам РФА представлены на рис. 3.12. Предварительно можно заметить, что фаза  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> должна иметь достаточно существовать в достаточно широкой области составов – от ~59,0 до 60,2 мол. % S, реализуясь в интервале от 950 до 1150 °С.



**Рис. 3.12.** Общие результаты рентгеновских исследований отожженных и закаленных образцов (красный цвет) и данные высокотемпературных исследований с использованием синхротронного излучения (зеленый цвет): ▲, ▲ –  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ◆, ◆ –  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ▼, ▼ –  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ■, ■ –  $\gamma$ -Ga<sub>2+δ</sub>S<sub>3</sub>; наложение фигур – смесь соответствующих фаз.

### 3.2.2. Результаты *in situ* исследований сплава системы Ga – S с $x_S = 59.7$ мол. % при помощи синхротронного рентгеновского излучения: образование вюрцитоподобной фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$

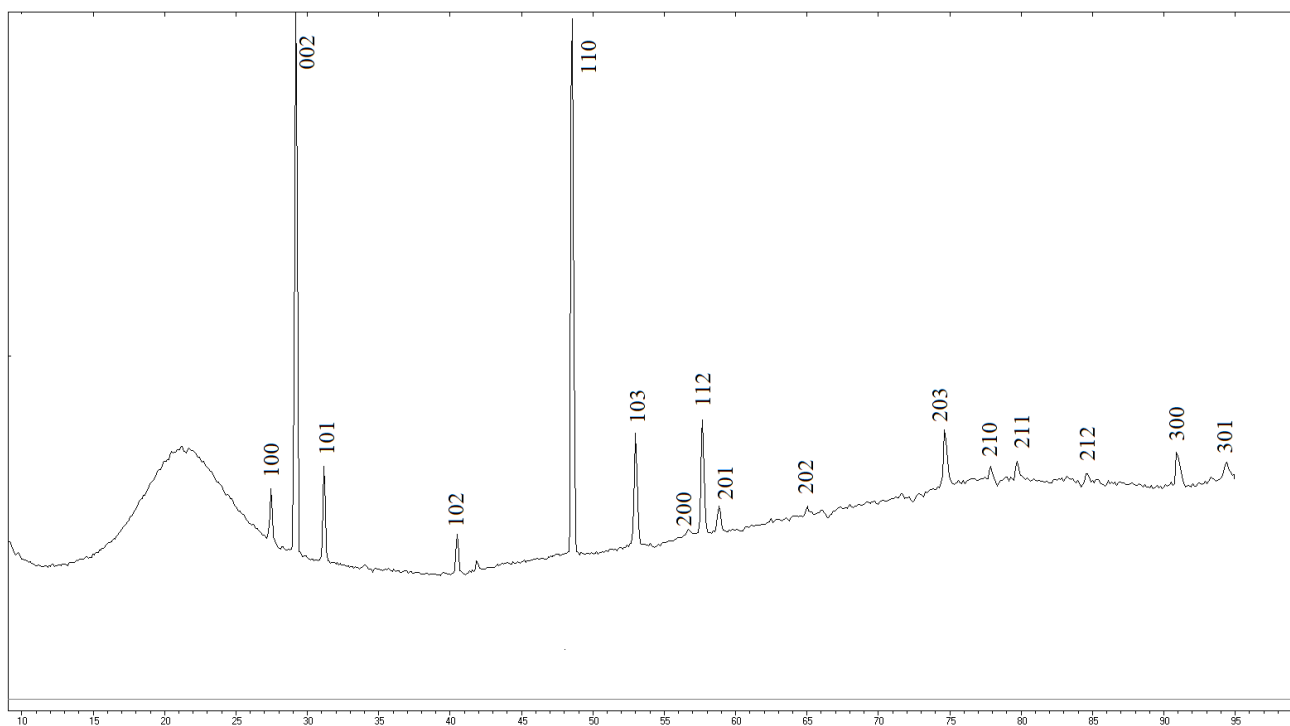
Для точного подтверждения существования и структуры вюрцитоподобной модификации  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , также была проведена серия синхротронных экспериментов, в ходе которых порошок сплава Ga – S с содержанием серы 59,7 мол. % исследовался в равновесных условиях при температурах 905, 937, 950, 965, 1015 °C (режим «нагрев – термостатирование – съемка», а также при 975 °C (режим «охлаждение от 1015 °C – термостатирование – съемка»).

Анализ дифрактограмм выявил, что для всех температур, при которых производилось термостатирование, кроме 1015 °C, в образцах преобладает низкотемпературная моноклинная модификация  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  (что и ожидалось). Для образца с термостатированием при 905 °C по некоторым рефлексам (002,  $2\theta=11,4^\circ$  и 004,  $2\theta=22,9^\circ$ ) была установлена небольшая (1-2 об. %) примесь фазы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  с кубической сфалеритоподобной структурой. Эта примесь не обнаруживалась на дифрактограмме, соответствующей 937 °C, которая содержала только рефлексы от моноклинной структуры  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ .

Для большинства указанных температур основной является моноклинная модификация  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , что является ожидаемым. Однако для выдержки при 905 °C по некоторым рефлексам можно определить очень небольшую (порядка 1-2 об. %) примесь сфалеритоподобной структуры  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ . Образцы, с термостатированием при 950, 965 и 975 °C демонстрировали, наряду с моноклинной, небольшие количества вюрцитоподобной модификации  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . При этом с ростом температуры ее количество этой фазы немного увеличивается (до 4 об. %). И, наконец,

образец, выдержанный при 1015 °С отвечает практически чистой вюрцитоподобной модификации,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис.3.13).

Отметим, что если при температурах 950, 965 и 975 °С моноклинная  $\alpha'$ -фаза преобладала, то при 1015 °С она исчезает полностью. Это дает основание предполагать, что при переходе от температуры 975 к 1015 °С происходит некоторое превращение, связанное с полным распадом низкотемпературной модификации  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



**Рис. 3.13.** Дифрактограмма образца системы Ga-S состава 59,75% S, изученная *in situ* с использованием синхротронного излучения при 1015°С.

### 3.3. Уточненная $T$ - $x$ -диаграмма системы Ga – S как результат комплексного рассмотрения структурных данных и результатов дополнительных термических исследований

*Данные дифференциального термического анализа.* Основной задачей термического анализа в данной части работы являлось уточнение положения на  $T$ - $x$ -диаграмме системы Ga – S областей существования  $\alpha$ -,  $\alpha'$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -полиморфных модификаций  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . С учетом приведенных выше данных, можно считать доказанным факт присутствия этих модификаций на фазовой диаграмме данной системы [128,129].

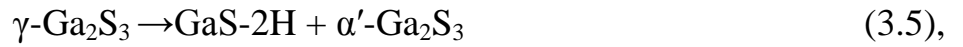
В первую очередь проанализируем данные, полученные в ДТА-экспериментах в режимах нагревания (скорости от 1 до 4 К/мин). Всего было исследовано около 30 образцов девятнадцати различных составов. Удобно будет описать фазовые превращения, фиксируемые на термограммах, на важнейшие концентрационные области, чтобы проследить в динамике процесс перехода от одних эффектов и фаз к другим.

**Область 56-59 мол. % S.** На данном температурном интервале происходила фиксация существования фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ . Типичная термограмма, подтверждающая существование этой фазы, представлена на рис. 3.14.

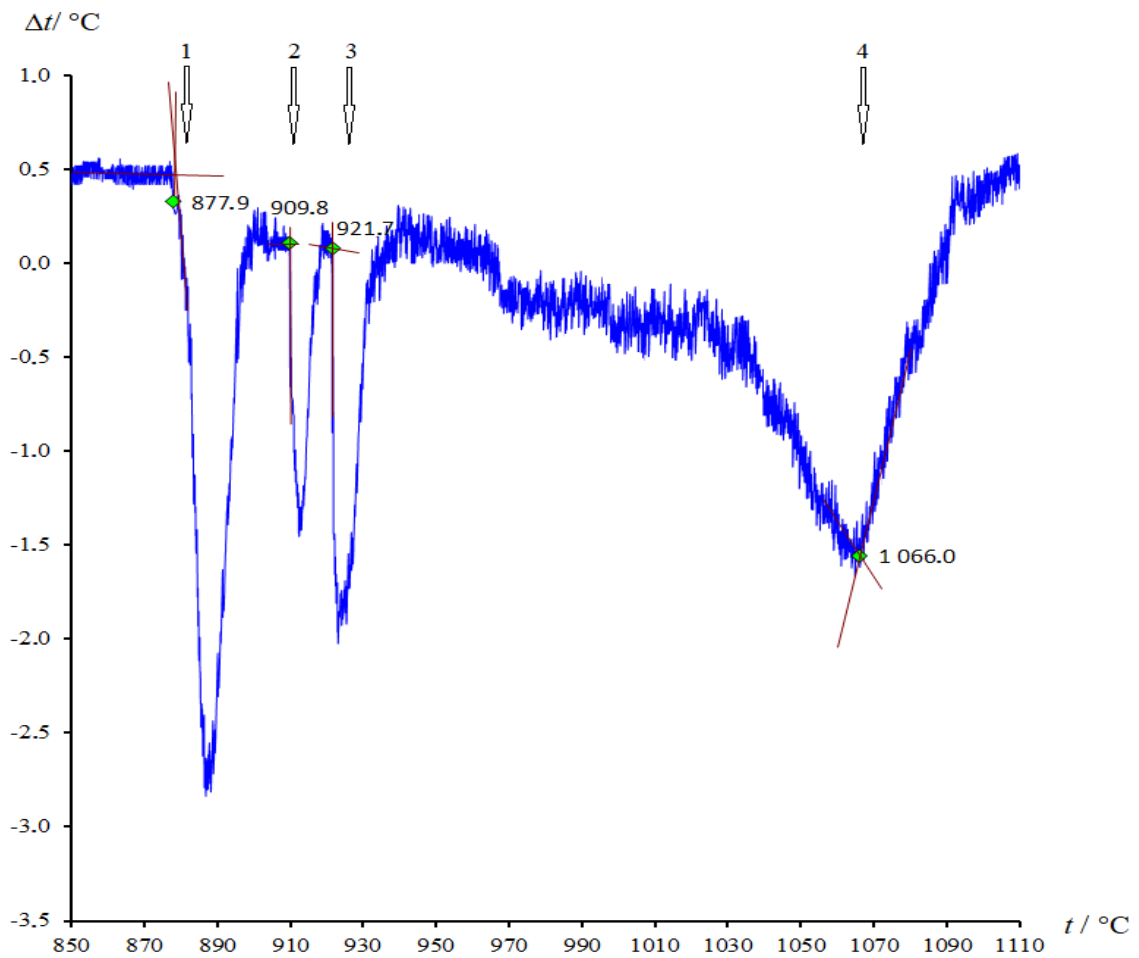
Температуры фазовых превращений, представленные на последнем рисунке, совпадают с результатами [66] с точностью до нескольких десятых градуса. Погрешности, если они получались ниже, чем полученные при помощи численных методов, принимали равной  $\pm 2\text{K}$ , что является стандартной погрешностью хромель-алюмелевых и нихросил-нисиловых термопар.

Чтобы быть стабильной относительно других фаз, фаза  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  должна образовываться в узком диапазоне температур от 878 до 922 °С. При

охлаждении ниже 878 °С эта фаза разлагается по эвтектоидному типу на GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(3.5),



причем обе фазы имеют практически стехиометрический состав. При нагревании выше 922 °С происходит перитектическое плавление (3.6):

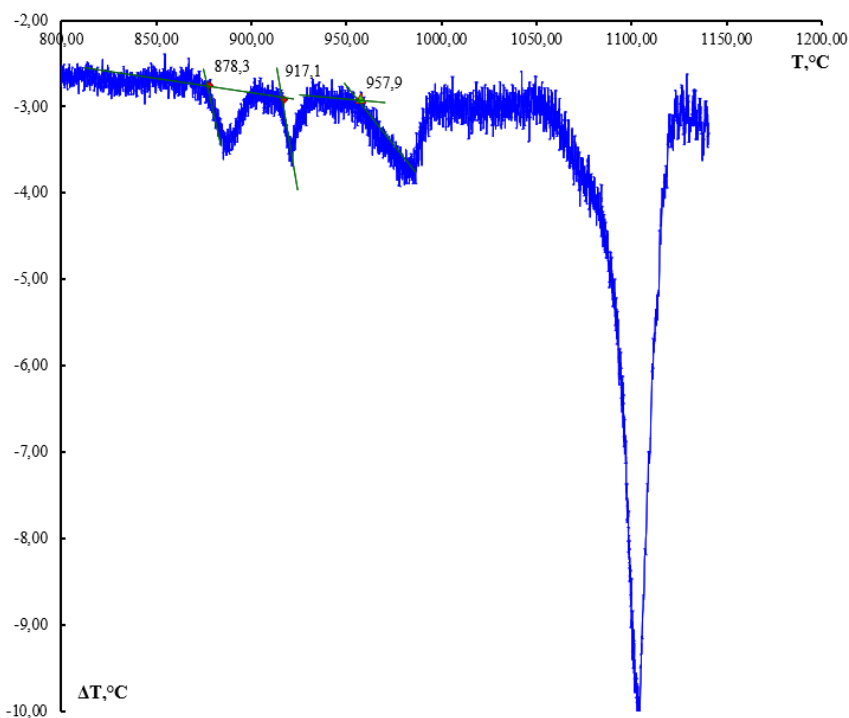


**Рис. 3.14.** Дифференциальная кривая для состава 58,8 мол. % S, скорость нагрева 2,0 К/мин. Превращения: 1 – эвтектоидное, 2 – эвтектическое, 3 – перитектическое, 4 – ликвидус.

**Область 59-59,5 мол. % S.** Данный участок диаграммы не является особенно примечательным, однако можно сказать об исчезновении эффекта на 910°С, отвечающего эвтектике, расположенной между GaS-2H и  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ .

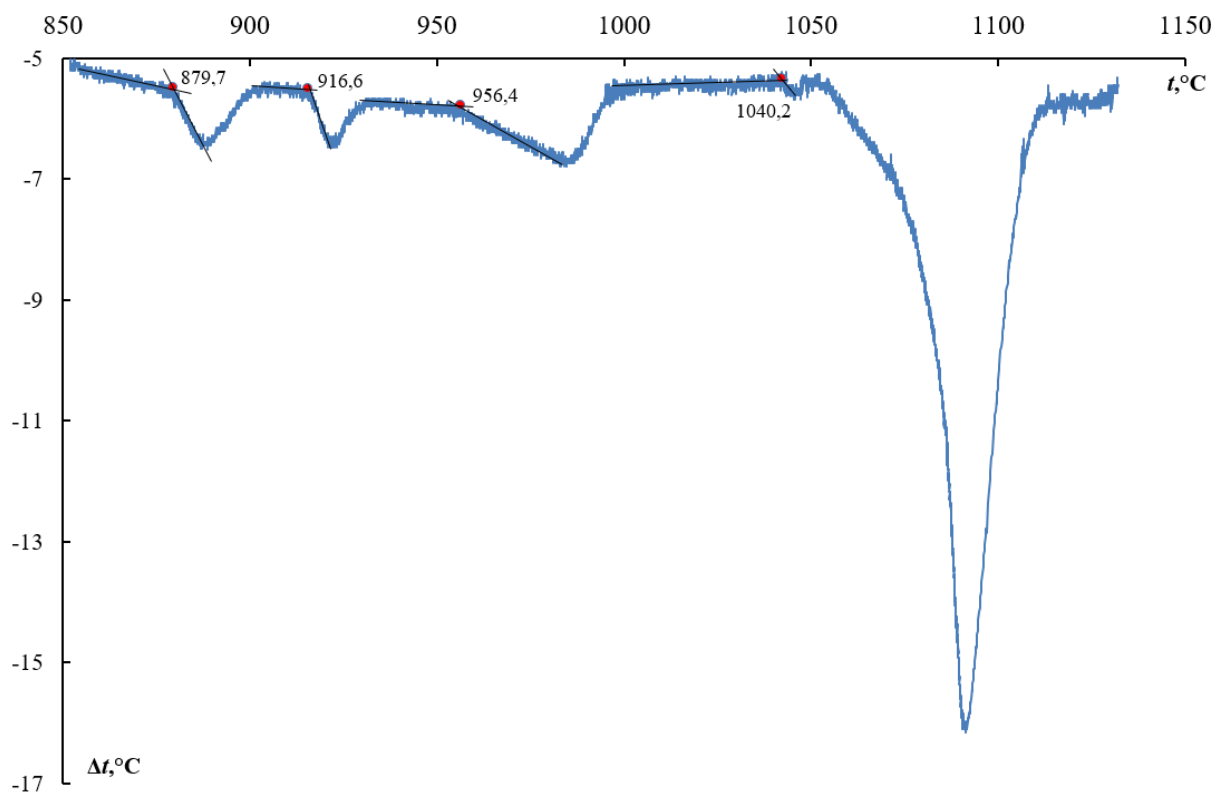
Кроме того, происходит небольшое понижение температуры эффекта, ранее находившегося на  $922^{\circ}\text{C}$ , до  $916\text{-}917^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о смене природы данного эффекта, и возникновении нового превращения.

**Область 59,5-59,8 мол. % S.** На данном участке появляется дополнительный эффект, по температуре расположенный на  $955\text{-}960^{\circ}\text{C}$  площадь которого растёт с ростом мольной доли серы в исследуемых образцах. Данный эффект может быть связан с появлением  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Пример подобной термограммы изображен на рис. 3.15. Кроме того, для состава 59,8 % появляется небольшой эффект на  $1040^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.16), который может свидетельствовать о распаде данной фазы.



**Рис. 3.15.** Дифференциальная кривая для состава 59,7 мол. % S, скорость нагрева  $4,0\text{ К/мин}$ .





**Рис. 3.16.** Дифференциальная кривая для состава 59,8 мол. % S, скорость нагрева 4,0 К/мин.

**Состав 59,9 мол. % S.** Указанный состав интересен среди остальных тем, что все вышеупомянутые эффекты (878, 917, 950°C) с термограммы пропадают, но появляется эффект, отвечающий примерной температуре 982°C.

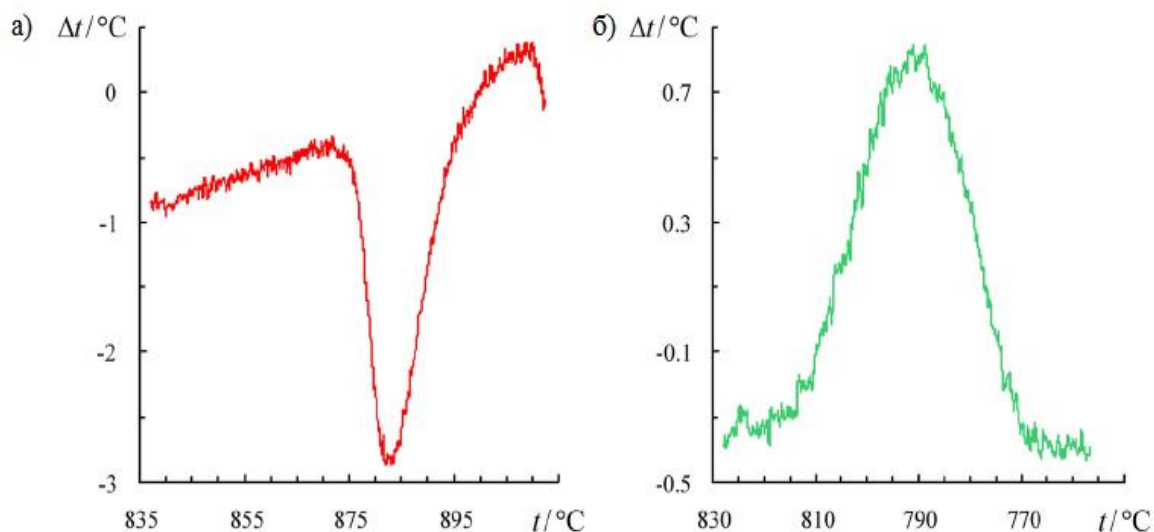
**Область 60-60,7 мол. % S.** Все термические эксперименты, проведенные в данной области, показали наличие мощного эффекта на 1002°C, который, вероятнее всего, связан с перитектическим распадом фазы  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Для составов 60,4, 60,6 и 60,7 мол. % S также выявлено возможное наличие эффекта вблизи температур 1050-1060°C, которое может быть объяснено существованием купола расслоения для составов с сильным избытком серы относительно стехиометрии сесквиселенида галлия.

Для проверки эффектов, полученных на различных скоростях при нагревании, был проведен ряд дополнительных экспериментов с использованием такой же методики ДТА, но проведенных в режиме охлаждения. Данный подход к постановке эксперимента не определяет

точные значения температур эффектов по причине возможного переохлаждения, или образования метастабильных состояний, однако у него есть и преимущества:

- 1) эффекты на кривых охлаждения отображаются более явно, чем на медленном нагревании, и по этой причине становится возможно количественное сопоставление числа эффектов, полученных при нагревании и охлаждении, что помогает избавиться от шумов и погрешностей на дифференциальных термических кривых нагревания;
- 2) количественное сопоставление площадей одинаковых эффектов на термограммах нагревания/охлаждения поможет выявить полноту протекания превращений в системах.

Рассмотрим указанные преимущества на примере сфалеритоподобной фазы в системе Ga-S. Распад кубической фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  при охлаждении подтверждается кривыми ДТА охлаждения, а также сравнением площадей пиков кривых нагревания и охлаждения. Нагревание велось со скоростью 3.7 К/мин до температуры 910 °С, которая попадает в область существования  $\gamma$ -фазы, затем начинали охлаждение с той же скоростью. Эндоэффект на кривой нагревания (рис. 3.17а.) соответствует образованию фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  по реакции, обратной (3.6). Экзоэффект на кривой охлаждения (рис. 3.17б) с началом ок. 820 °С нельзя объяснить иначе как протеканием реакции (3.5) эвтектоидного распада фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  с заметным запаздыванием по температуре из-за переохлаждения. При этом площади пиков эндо- и экзоэффекта близки (30.11 и 31.74 К<sup>2</sup> соответственно), что указывает на полноту протекания реакции (3.5) в переохлажденном состоянии. Таким образом, при умеренном переохлаждении  $\gamma$ -фаза **полностью** распадается (обычно – при 820 °С), а продуктами ее распада являются сосуществующие при более низких температурах – вплоть до комнатной – сульфиды  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  и GaS-2H.



**Рис. 3.17.** Часть дифференциальной термограммы а) – режим нагрева и б) – режим охлаждения образца состава 59,0 мол. % S, скорости 3,7К/мин.

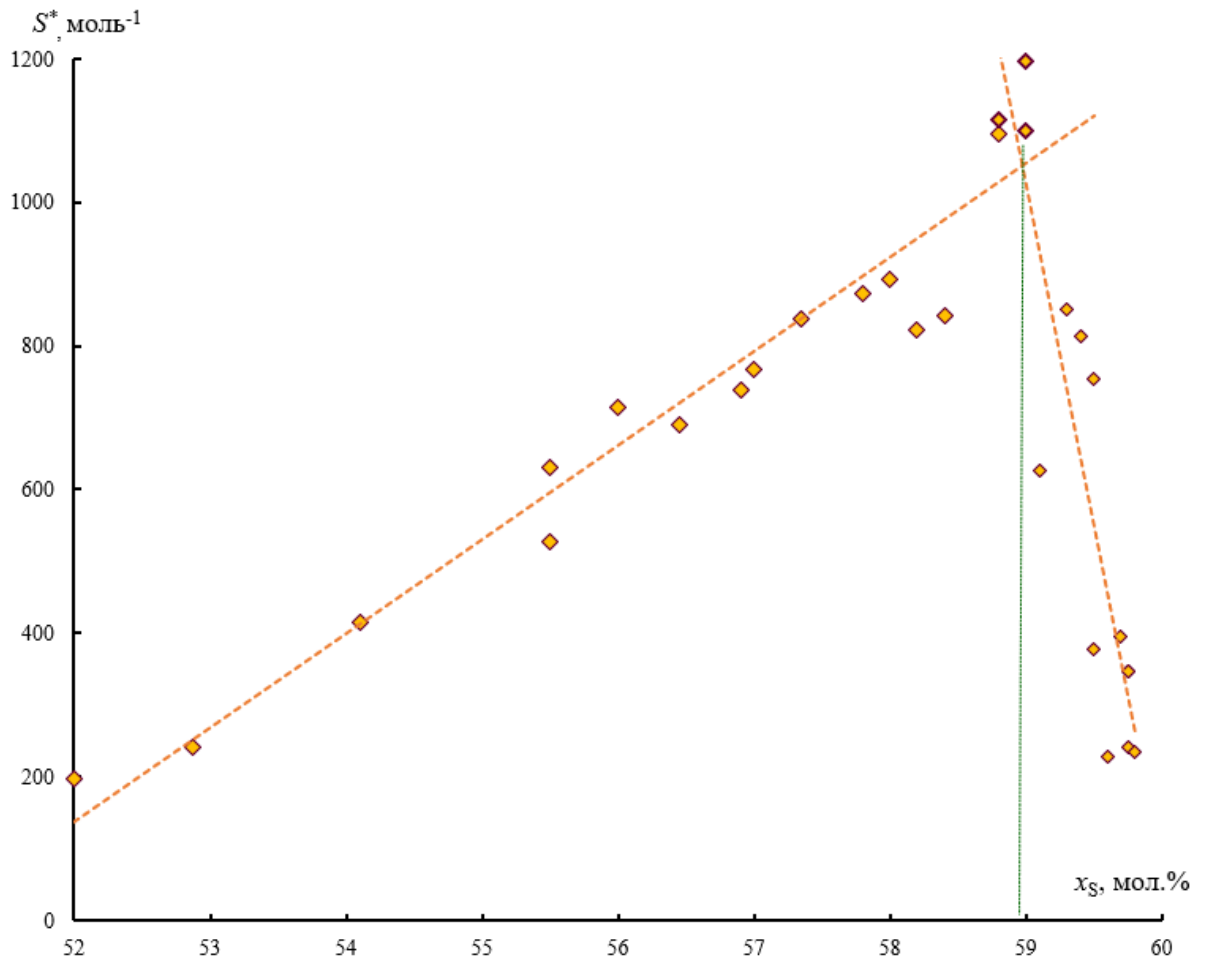
Аналогичные эксперименты проводились и для сплавов с содержанием серы от 59.0 до 60.0 мол. % S. При помощи аналогичного сопоставления кривых нагревания и охлаждения подтвердились многие эффекты, как известные до текущей работы, так и новые. Так, обнаружен воспроизводимый эффект, проявляющийся в режиме нагревания при 982 °C для состава 59,9 мол. % S.

**Построения Таммана для системы Ga-S по результатам ДТА.** Для оценки существующих эффектов и получения дополнительной информации о диаграмме состояния была проведено рассмотрение площадей пиков эффектов на дифференциальных кривых нагревания (т.н. построения Таммана). Так как площадь максимальна при точном совпадении состава участвующей в трехфазном равновесии фазы с валовым составом исследуемого вещества, нахождение подобного максимума на зависимостях вида « $S = f(x_S)$ » для исследуемой диаграммы позволит уточнить равновесный состав.

По причине сложности исследования одинаковых количеств веществ в различных экспериментах было решено использовать приведенные площади пиков  $S^*$  (3.7):

$$S^* = \frac{S}{n} \quad (3.7)$$

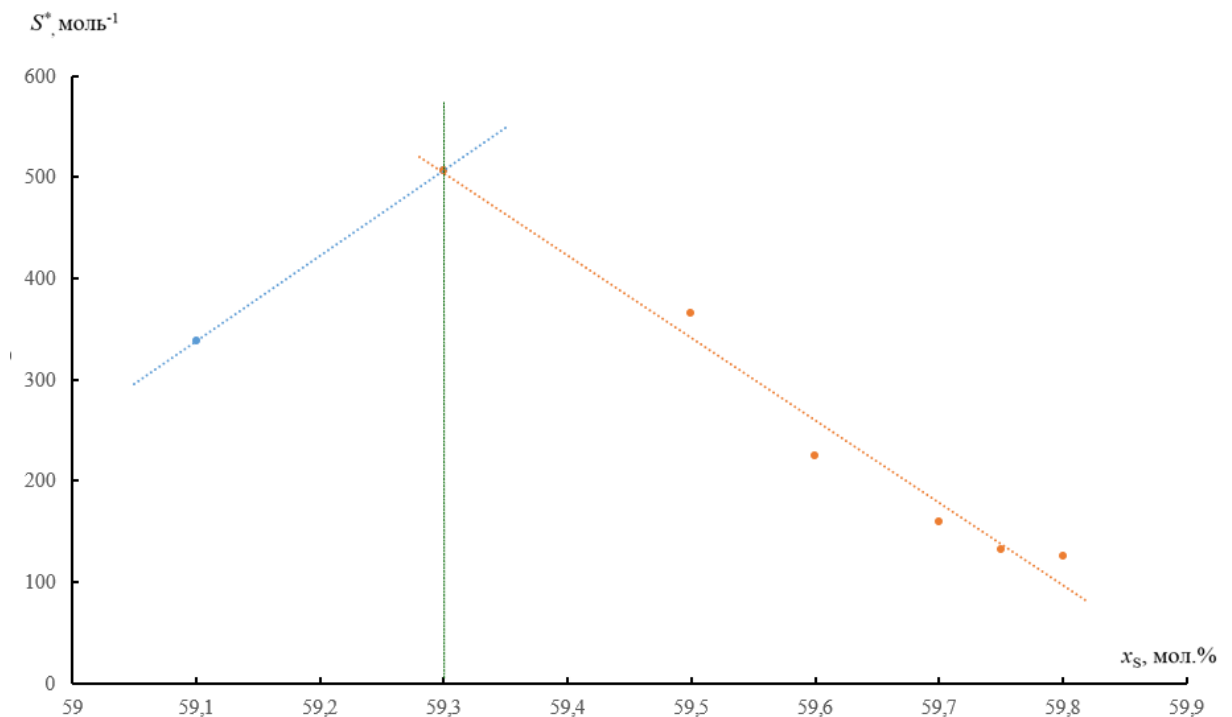
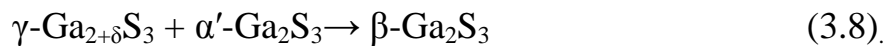
где площадь пика  $S$  на «дифференциальной» кривой соотносится с количества вещества в исследуемом термографическом сосуде. Для более информативного анализа в ходе таких построений нами также использовались данные по площадям эффектов, которые приводились в [94]. Наиболее интересной для текущего исследования представлялась концентрационная область от 59,0 до 60,0 мол. % S.



**Рис. 3.18.** Распределение значений приведенных пиков для дифференциальных термограмм в зависимости от состава образца для эффекта, наблюдаемого при 878°C.

Зависимость, которая описывает превращение фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ , наблюдающееся при температуре  $878^\circ\text{C}$  показана на рис. 3.18. Максимальное значение площади наблюдается для состава 59,0 мол. % S, что отлично коррелирует с данными, полученными ранее. Данное превращение, как уже было отмечено выше, связано с эвтектоидным переходом (3.5).

Площади другого рассматриваемого эффекта, который наблюдается в диапазоне составов от 59,1 до 59,9 мол. % S, показаны на рис. 3.19. Как уже было сказано ранее, этот эффект немного отличается от перитектического распада фазы  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  по температуре ( $\sim 916^\circ\text{C}$  против  $\sim 922^\circ\text{C}$ ). Максимум для данной кривой наблюдается для состава, содержащего 59,3 мол. % S. С учетом рентгеновских данных отжигового-закалочного эксперимента, мы полагаем, что данный эффект связан с образованием высокотемпературной гексагональной модификации  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ :



**Рис. 3.19.** Распределение значений приведенных пиков для дифференциальных термограмм в зависимости от состава образца для эффекта, наблюдаемого при  $916^\circ\text{C}$ .

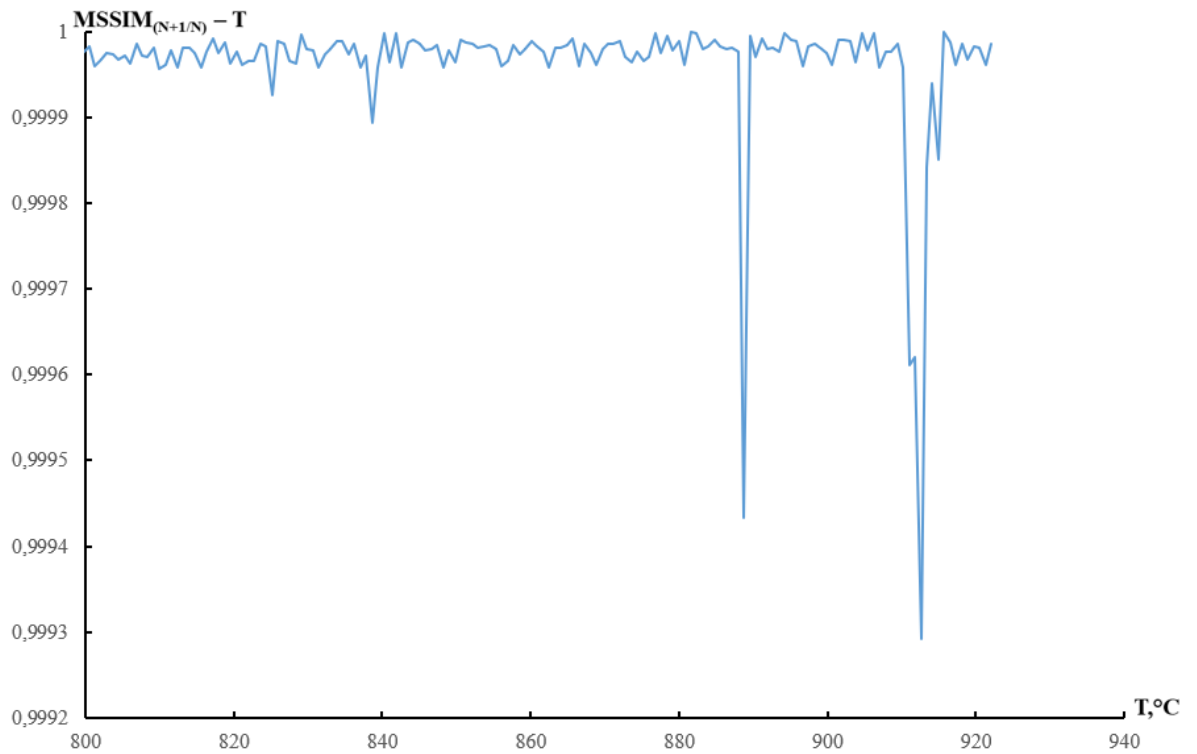
**Данные ХТА.** Хроматотермографический анализ, в котором возможно достижение равновесных состояний в статическом режиме, применялся в качестве вспомогательного метода. В ходе проведения хроматотермографического исследования были выборочно проверены несколько составов данной системы. Для исследования был выбран состав 55,5 мол. % S, соответствующий наименьшей температуре существования жидкой фазы между  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и GaS, а также состав, близкий к стехиометрии 59,8%. При обработке данных важная информация извлекалась из полученных изображений двумя способами – зрительно (при помощи слайд-шоу), и аналитически (при помощи различных вспомогательных критериев, оценивающих некоторое свойство получаемой фотографии).

Для составов 55,5% и 59,8% зрительно наблюдается изменение структуры кристаллов при 880 °С. Для состава 55,5 % монотонность изображения резко проявляется к 912 °С, тогда как для 59,8 % подобный эффект достигается при достаточно высоких температурах (свыше 1060 °С). Кроме того, для 59,8% наблюдается дополнительный эффект примерно при 1000 °С.

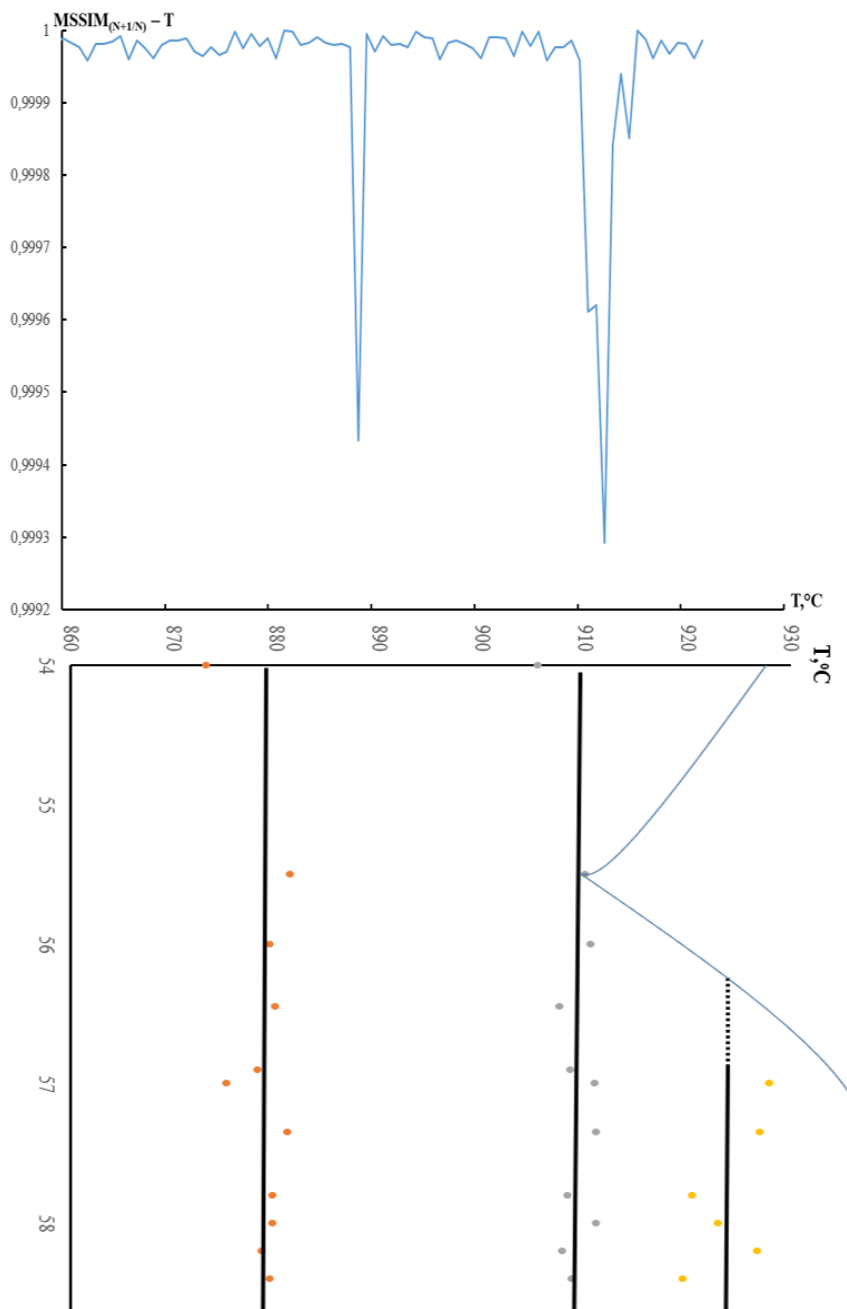
Разумеется, для серьезной аргументации подобные предварительные наблюдения никак не достаточны. По этой причине в работе использовался количественный анализ, связанный с расчетом критериев структурного подобия и RGB. Для этого такие критерии получали для каждого кадра, соответствующего определенной температуре. После этого строили зависимости данного критерия от температуры и эти зависимости далее анализировали.

Рассмотрим диаграмму, отражающую зависимость критерия структурного подобия MSSIM от температуры для состава 55,5 % (рис. 3.20). Наиболее сильное различие в соседних кадрах эффектов (а, следовательно, и фазовый переход) наблюдаются для температур 885 и 913 °С. Первый соответствует эвтектоидному превращению, а второй – описывает верхнюю

точку плавления. Как показано на рис. 3.21, оба эффекта хорошо согласуются с данными, полученными при помощи ДТА (878 и 912 °С соответственно).



**Рис. 3.20.** Температурная зависимость  $MSSIM_{(N+1/N)}$  для состава 55,5 мол. % S.

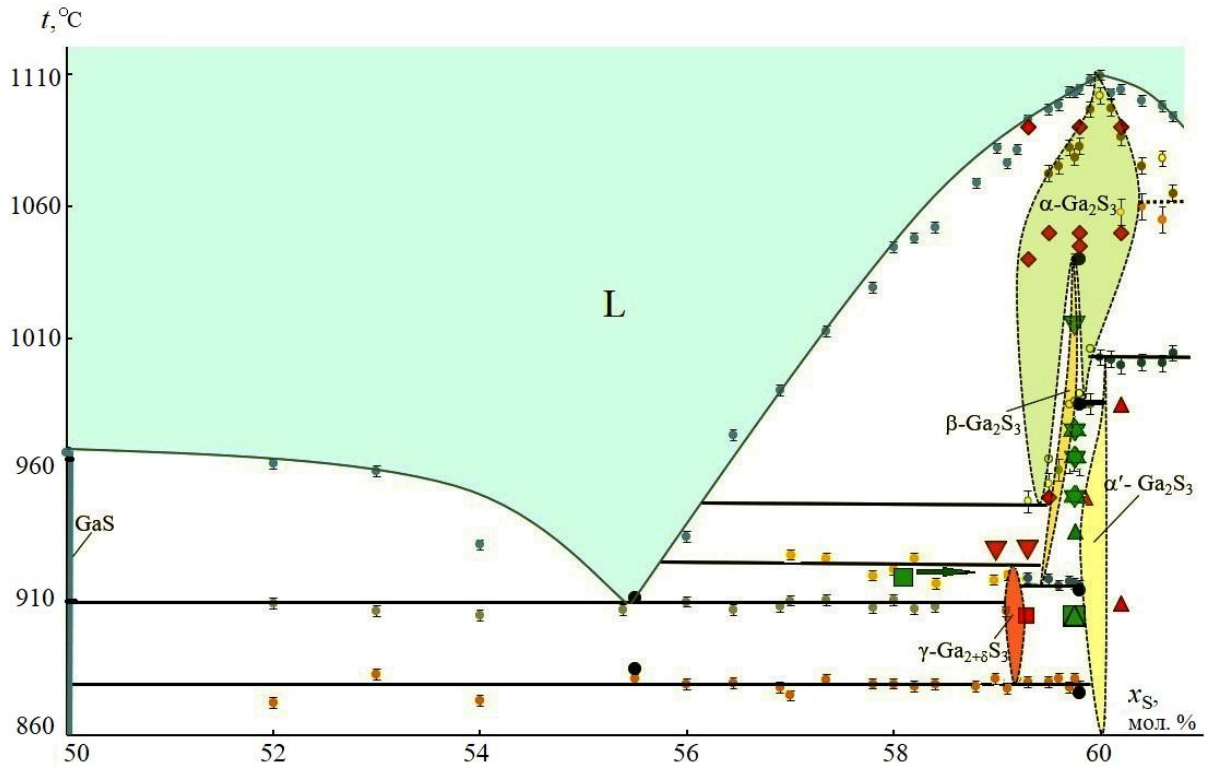


**Рис. 3.21.** Сопоставление температурной зависимости критерия  $MSSIM_{(N+1/N)}$  для состава 55,5 мол. % S и фрагмента  $T$ - $x$ -диаграммы, полученной в текущей работе.

Сопоставление данных, полученных при помощи синхротронного эксперимента, с результатами рентгеновской порошковой дифракции, а также с результатами термического анализа, позволяет предложить новый вид диаграммы состояния системы Ga-S, где области существования высокотемпературных фаз  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> уже будут разделены.



Предполагается, что  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> обладает достаточно широкой областью гомогенности, и существует в обширном температурно-концентрационном диапазоне. Напротив,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеет достаточно узкую область гомогенности, и существует в ограниченном интервале температур (рис. 3.22).



**Рис. 3.22.**  $T$ - $x$ -диаграмма системы Ga – S в области составов 50,0 – 60,7 мол. % S по результатам настоящей работы: кружочки – данные ТА (цветные – ДТА, черные – ХТА), прочие обозначения – результаты рентгеновских исследований отожженных и закаленных образцов (красный цвет) и данные высокотемпературных исследований с использованием синхротронного излучения (зеленый цвет):  $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangle$  –  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\blacklozenge$ ,  $\blacklozenge$  –  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\blacktriangledown$ ,  $\blacktriangledown$  –  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\blacksquare$ ,  $\blacksquare$  –  $\gamma$ -Ga<sub>2+\delta</sub>S<sub>3</sub>; наложение фигур – смесь соответствующих фаз.

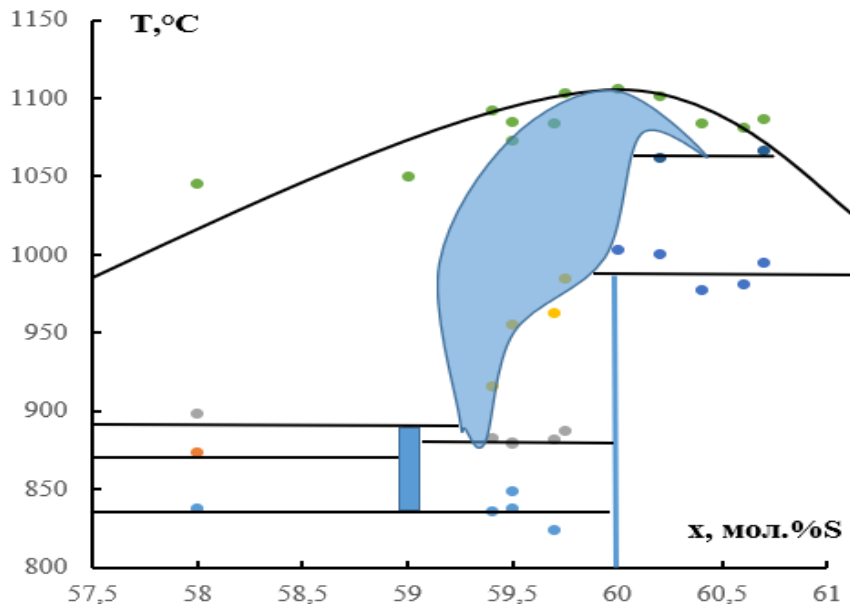
Вюртцитоподобная модификация при нагревании может эвтектоидно образовываться дочерней для нее  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> по следующей реакции



а сверху дистектоидно превращаться в структурно упорядоченную фазу  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:



В качестве дополнительной информации можно привести эскиз диаграммы, описывающий взаимодействия в данной системе, и полученный при помощи охлаждения (рис. 3.23).



**Рис. 3.23.** Эскиз  $T$ - $x$ -диаграммы системы Ga – S для составов 50.0 – 60,7 мол. % S по результатам ДТА и ХТА для экспериментов, снятых при охлаждении.

Несмотря на значительное рассогласование по температурам, вызванное переохлаждением, общий вид такой диаграммы очень похож на рис. 3.20.

С учетом полученных результатов выработаны рекомендации по прямому воспроизводимому синтезу и выделению при комнатной температуре каждой из трех высокотемпературных ( $t > 878$  °C) модификаций из семейства «дефектных» сесквисульфидов галлия. Начало синтеза для всех модификаций является одинаковым и сводится к проведению в запаянных вакуумированных ампулах из кварцевого стекла взаимодействия между стехиометрическими количествами галлия и серы (см. таблицу 3.2). Реакция проводится в двухтемпературном режиме: галлий находится в горячей зоне печи при температуре 1110 – 1150 °C, а сера – в холодной зоне, температуру которой линейно, за 2 ч повышают от 400 до 1150 °C. Гомогенизацию в расплаве обеспечивают периодическим встряхиванием ампул, а в твердой

фазе – длительным (3-5 суток) отжигом слитков, который проводят после снижения температуры до величин, указанных в таблице 3.2. Отжиг завершается сбрасыванием ампул в ледяную воду. Отмечается, что закаливание удастся только при использовании тонкостенных ампул ( $\varnothing = 12-15$  мм,  $d = 0,5-0,7$  мм, где  $d$  – толщина стенок). При соблюдении условий синтеза получают рентгеновски поликристаллические образцы, отдельные кусочки которых одинаково выглядят под оптическим микроскопом. При нарушении описанных рекомендаций при таком наблюдении проявляются области с различной окраской, что свидетельствует о возникновении гетерофазных включений.

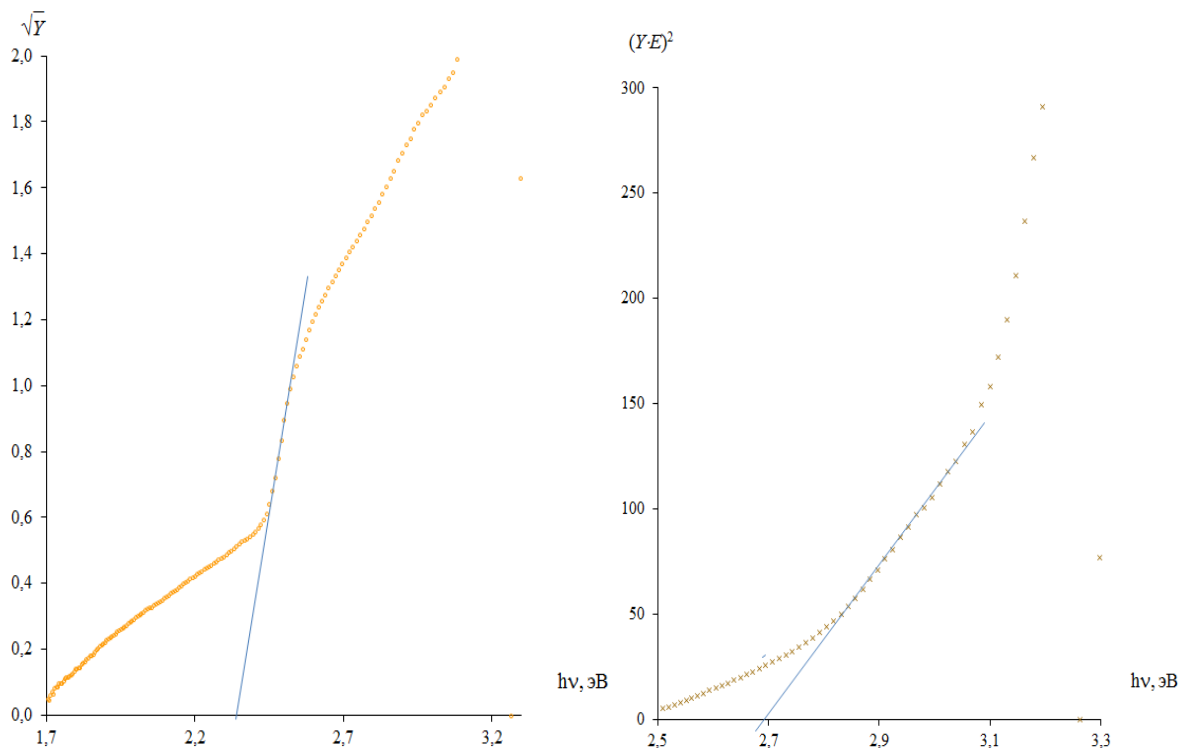
Таблица 3.2. Условия прямого синтеза различных модификаций сесквисульфидов галлия

Модификация	Рекомендуемый для синтеза состав или область составов, мол. % S	Рекомендуемая для синтеза область температур, °C
$\gamma$ -Ga <sub>2+<math>\delta</math></sub> S <sub>3</sub> , сфалеритоподобная, ПГ $F\bar{4}3m$	59,3	895 - 915
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , вюрцитоподобная, ПГ $R\bar{6}_3mc$	59,6	930 - 940
$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , дочерняя от вюрцитоподобной, гексагональная, ПГ $R\bar{6}_1$	59,4 – 59,9	1050 - 1100
$\alpha'$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , дочерняя от вюрцитоподобной, моноклинная, ПГ $Cc$	60,0	Не имеет значения при охлаждении в режиме выключенной печи

Заключительная часть **главы 3** посвящена исследованию спектров диффузного отражения различных сульфидов галлия.

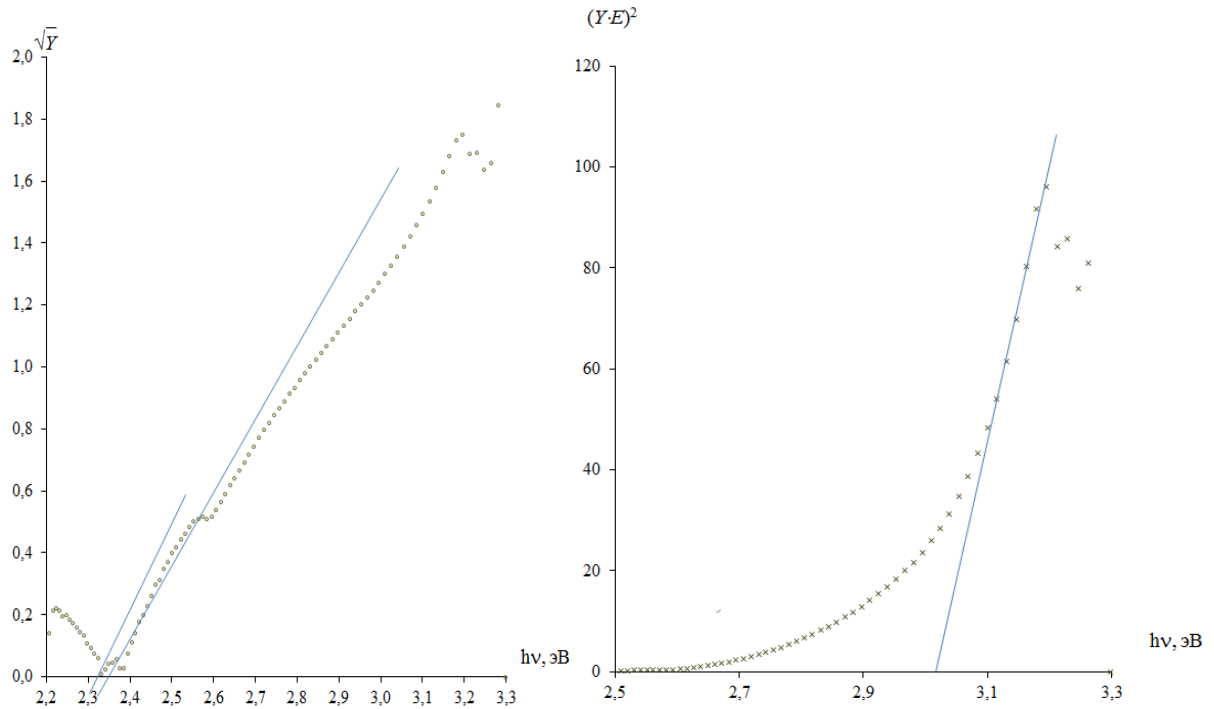
### 3.4 Спектральные исследования сульфидов галлия

Для исследования были выбраны следующие образцы:  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(P6<sub>1</sub>),  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Cc),  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>(F43m) и GaS-2H. По полученным данным были построены зависимости  $(Y*hv)^2 = f(hv)$  и  $Y^{1/2} = f(hv)$ , после чего были выделены линейные участки спектра, и найдены энергии прямозонных и непрямозонных переходов для всех образцов.



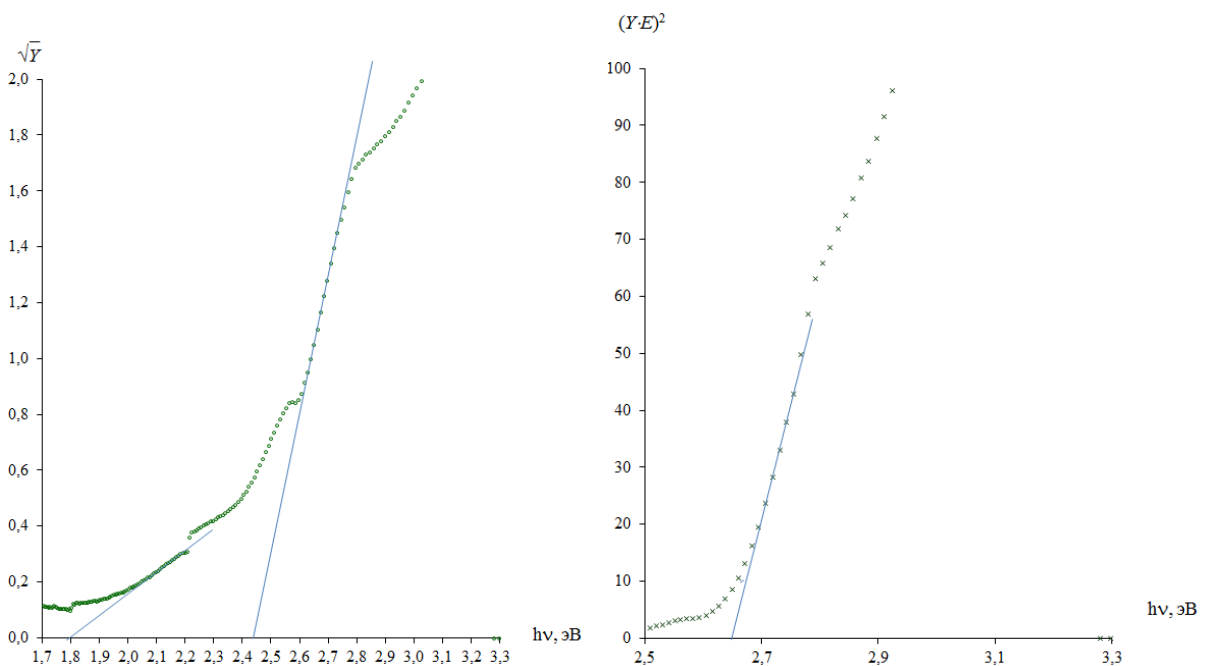
**Рис. 3.24.** Зависимости  $Y^{1/2} = f(h\nu)$  (а) и  $(Y*hv)^2 = f(h\nu)$  (б) для GaS-2H для непрямозонных и прямозонных переходов соответственно.

Таким образом (рис. 3.24), для закаленного GaS для непрямого перехода ширина зоны 2,35 эВ, что несколько меньше литературных значений (2,45 - 2,55 эВ). Прямозонный переход равен 2,68 эВ, что хорошо соответствует литературным данным (2,60-2,76 эВ). Причина расхождения для непрямого перехода может быть именно в том, что был исследован закаленный образец.



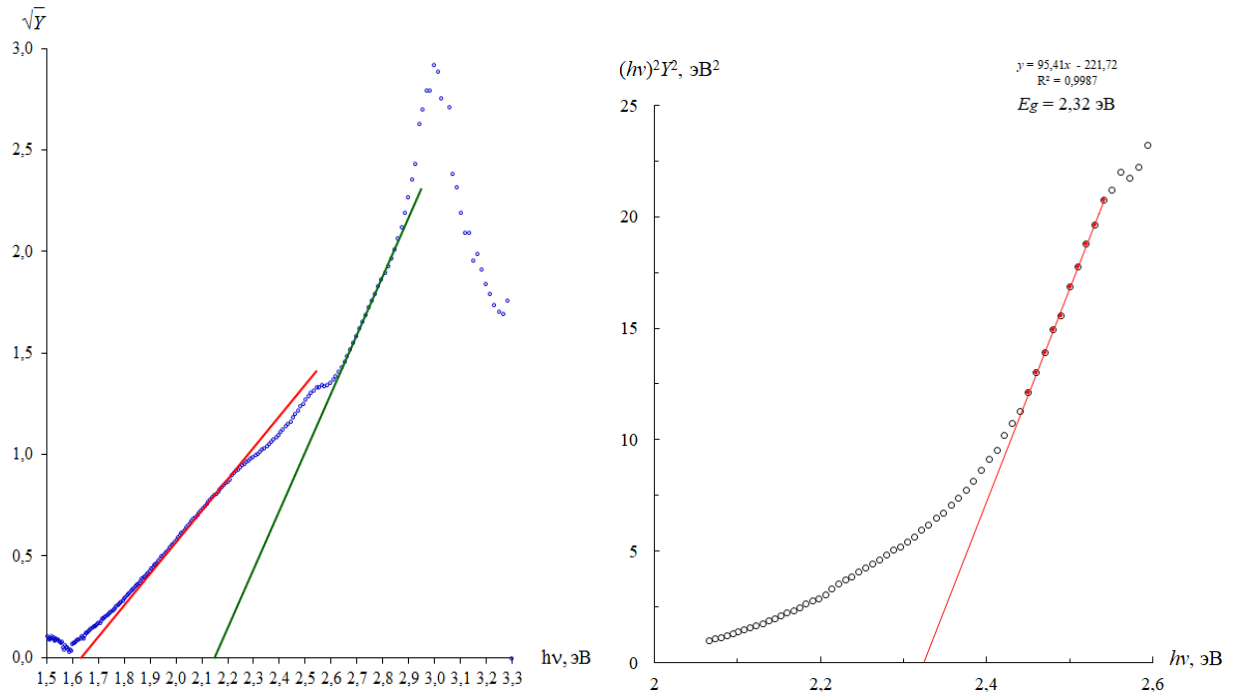
**Рис. 3.25.** Зависимости  $Y^{1/2} = f(h\nu)$  а) и  $(Y*E)^2 = f(h\nu)$  б) для  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Cc) для непрямозонных и прямозонных переходов соответственно

Для моноклинной модификации была обнаружена наибольшая ширина запрещенной зоны из всех сульфидов галлия: для прямозонного перехода - около 3,1 эВ; для непрямозонного - 2,4 эВ (рис. 3.25).



**Рис. 3.26.** Зависимости  $Y^{1/2} = f(h\nu)$  (а) и  $(Y*E)^2 = f(h\nu)$  (б), полученные для  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Pb<sub>1</sub>) для непрямозонных и прямозонных переходов соответственно.

Для модификации  $P_{61}$  непрямозонный переход имеет ширину зоны  $\sim 2,45$  эВ, кроме того, возможно наличие экситонного перехода. Кроме того, есть и линейный участок при прямозонной обработке, указывающий на ширину прямой зоны  $\sim 2,65$  эВ (рис. 3.26).



**Рис. 3.27.** Зависимости  $Y^{1/2} = f(h\nu)$  (а) и  $(Y \cdot hv)^2 = f(h\nu)$  (б), полученные для  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\bar{\text{S}}_3(F43m)$  для непрямозонных и прямозонных переходов.

Кубическая сфалеритоподобная фаза однозначно прослеживается непрямозонный переход; в непрямозонных координатах можно выделить два линейных участка, один из них соответствует ширине непрямого перехода с  $\Delta E = 2,15$  эВ; второй - возможно обусловлен примесным уровнем или экситонным переходом с  $\Delta E \sim 1,65$  эВ. Мы предполагаем, что именно последний переход обуславливает темный (коричневый) цвет кубической модификации, в то время как стабильные при комнатной температуре сульфиды –  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{GaS-2H}$  – имеют оттенки желтого цвета (а отожденный в парах серы  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$  оказывается почти бесцветным). В

прямозонных координатах выделение линейного участка дала значение  $\Delta E_g = 2,32$  эВ (рис. 3.27).

Общие результаты найденных величин непрямозонных и прямозонных переходов, а также их сравнение с литературными данными приводится в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Результаты определения ширины запрещенной зоны закаленных фаз системы Ga – S по данным спектров диффузного отражения.

Фаза системы Ga-S	Непрямозонный переход (текущая работа), эВ	Непрямозонный переход (литературные данные), эВ	Прямозонный переход (текущая работа), эВ	Прямозонный переход (литературные данные), эВ
GaS-2H, гексагональная, ПГ <i>P63mmc</i>	2,35	2,53 [130] 2,45[131]	2,68	2,76 [131]
$\alpha'$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , моноклинная, ПГ <i>Cc</i>	2,4	2,58[132]	3,0	3,052[133]
$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , гексагональная, ПГ <i>P6<sub>1</sub></i>	2,45	-	2,65	-
$\gamma$ -Ga <sub>2+<math>\delta</math></sub> S <sub>3</sub> , кубическая сфалеритоподобная, ПГ <i>F43m</i>	2,15	-	-	-

Таким образом, впервые были определены величины прямозонных и непрямозонных переходов для закаленных образцов фаз  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>. Для фаз, стабильных при комнатной температуре, можно констатировать хорошее согласование между полученными нами и литературными данными.

## РЕЗЮМЕ ПО ГЛАВЕ 3.

При использовании нескольких независимых методов структурного исследования (HRTEM, SAED, высокотемпературная дифракция с использованием синхротронного рентгеновского излучения) доказано, что обнаруженная в ходе термических исследований высокотемпературная фаза, реализующаяся в диапазоне температур 878 – 922 °С, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру  $F\bar{4}3m$  с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Уточнен состав этой фазы, обозначаемой далее, как  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  ( $\delta \approx 0,06$ ).

Установлено, что при температурах свыше 912°С при небольшом избытке галлия (до ~1,5 мол. %) относительно стехиометрии  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита ( $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $P6_3mc$ ), другая – производная от нее, дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии ( $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $P6_1$ ). Впервые вюрцитоподобная ( $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $P6_3mc$ ) и сфалеритоподобная ( $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ ) дефектные структуры (с неупорядоченными вакансиями) получены в равновесных условиях и исследованы *in situ* при помощи синхротронного рентгеновского излучения.

Впервые получена фазовая диаграмма системы Ga – S, в которой определены области существования перечисленных выше всех трех высокотемпературных сесквисульфидов галлия и еще одной модификации сесквисульфида галлия ( $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $Cc$ ), стабильной при комнатной температуре.

На основании полученных результатов выработаны и применены рекомендации для прямого воспроизводимого синтеза дефектных сульфидов галлия с заданными структурами и составами. На примере сравнения полученных значений оптической ширины запрещенной зоны для



прямозонных и непрямозонных переходов в выделенных при комнатной температуре сульфидах галлия продемонстрирована взаимосвязь между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами дефектных фаз.

## ГЛАВА 4. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ In – Se ПО РАЗЛИЧНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА, И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗ В ДАННОЙ СИСТЕМЕ.

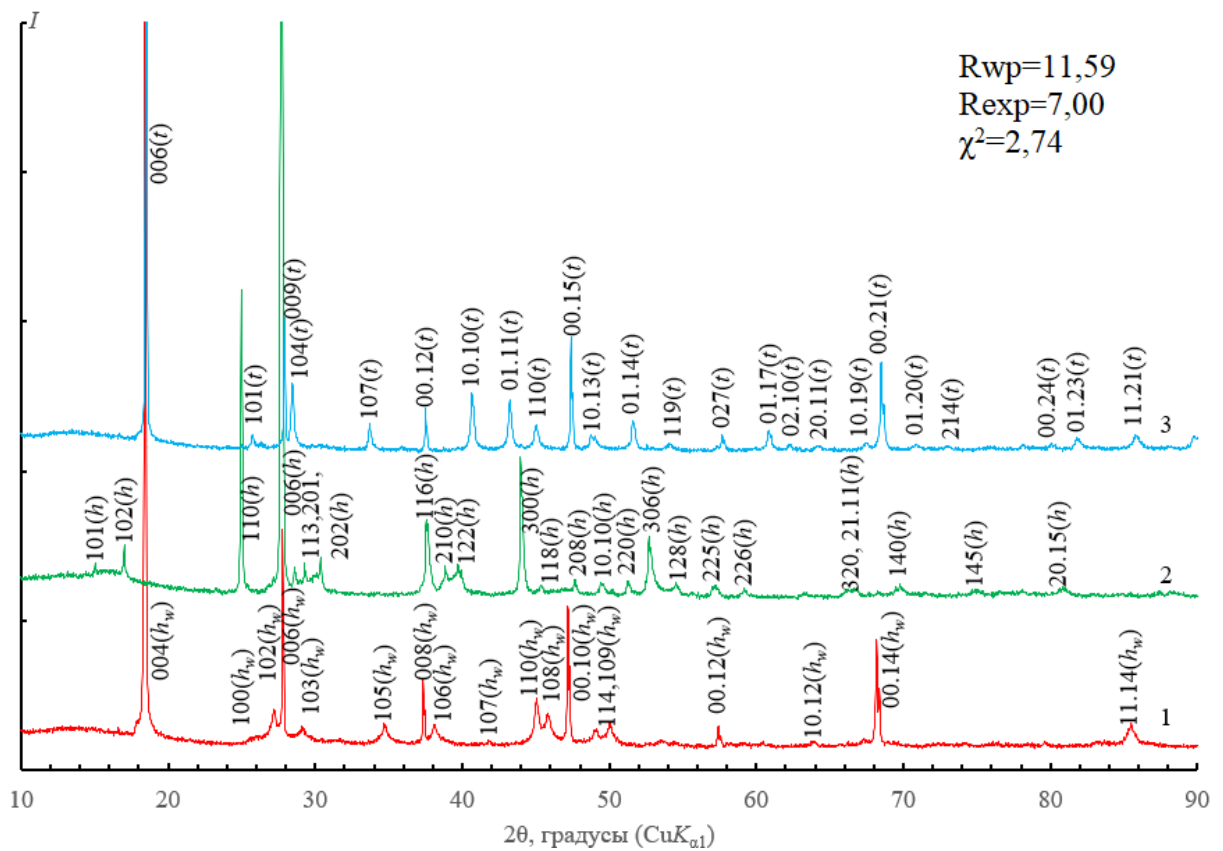
### 4.1. Данные рентгенофазового анализа. Обнаружение и подтверждение структур системы In – Se

Для установления структур, существующих в системе, а также подтверждений термических исследований, был проведен рентгенофазовый анализ для селенидов индия ряда составов от 50,5 до 60,05 мол. % Se. Полученные данные сравнивались с литературными данными по известным структурам. Порошковые дифрактограммы исследовали для образцов с составами, близкими как к стехиометрии  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , с целью подтверждения структур полиморфных модификаций  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (59,50; 59,75 и 60,05 мол. % Se), так и ряда промежуточных составов (50,5; 52,5; 54,15; 54,5 мол. % Se), а также состав 57,5 мол. % Se для возможного нахождения структур  $\text{In}_9\text{Se}_{11}$  или  $\text{In}_5\text{Se}_7$ . Образцы отжигались в течение суток при температурах 180, 500 и 750 °C, после чего закаливались от этих температур в ледяной воде. Некоторые из образцов были охлаждены до комнатной температуры [136].

Результаты исследований всех составов представлены на рис. 4.1,4.3-4.5.

Для начала рассмотрим составы, близкие к стехиометрии  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . На рис. 4.1-1 представлена дифрактограмма образца состава 60,05 мол. % Se, закаленного от температуры 750 °C. При сопоставлении с предположениями, высказанными в [82] и построении теоретической дифрактограммы

оказалось, что в подобных высокотемпературных условиях существует гексагональная вюрцитоподобная модификация ( $P6_3mc$ )  $\delta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

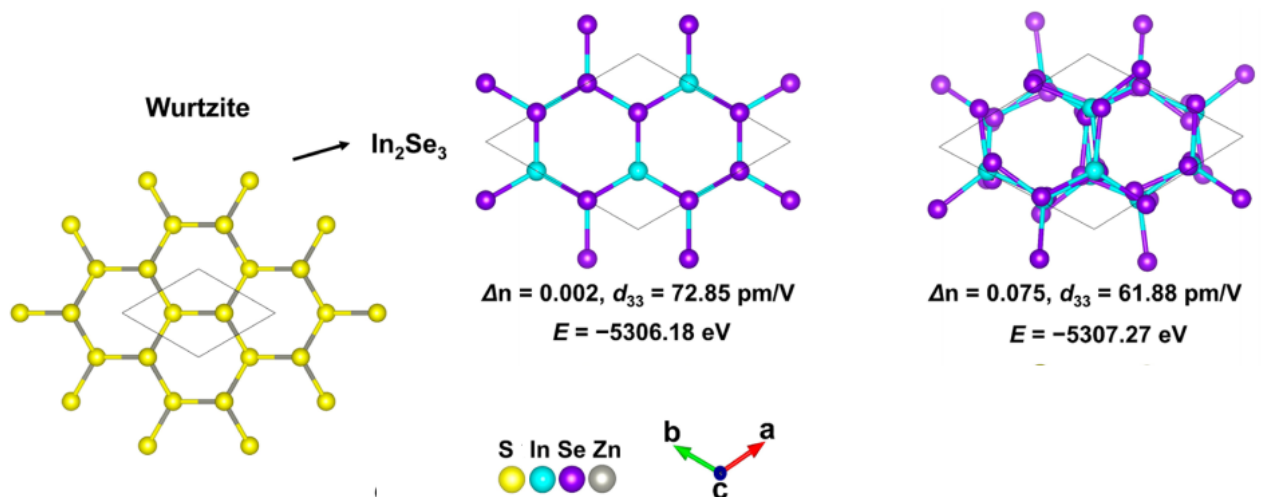


**Рис. 4.1.** Дифрактограммы образца системы In – Se состава 60,05 мол. % Se: 1) отожженного при 750 °C и закаленного от этой температуры, в сравнении с теоретической дифрактограммой; 2) отожженного при 500 °C и закаленного от этой температуры, в сравнении с [77]; 3) отожженного при 180 °C и закаленного от этой температуры, в сравнении с данными [96].

Закаленные от промежуточных температур образцы (500 °C) – вне зависимости от составов в интервале от 59,50 до 60,05 мол. % Se – являются гексагональной ( $P6_1$ ) модификацией  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $\gamma$ -фаза) [77]. Пример подобной дифрактограммы можно увидеть на рис.4.1-2.

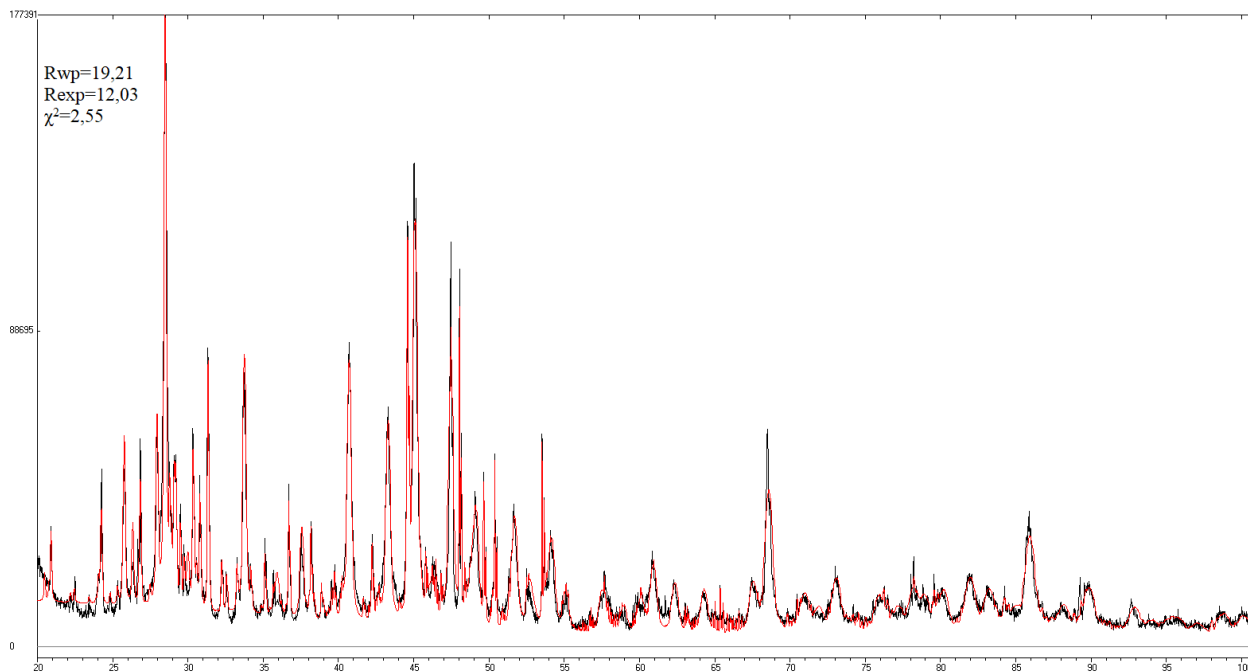
Далее, для низких температур (150 °C) для составов 59,75 и 60,05 мол. % Se выявлена их принадлежность к тригональной ( $R3m$ ), обозначаемой как  $\alpha$ -3R- $\text{In}_2\text{Se}_3$  (рис.4.1-3) [96]. Стоит отметить, что высокотемпературная модификация  $\delta$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  скорее всего, является вариантом гексагональной

вюрцитоподобной структуры с упорядочением вакансий. При сравнении параметров решетки данной структуры с уже упоминавшимися в литературе вариантами гексагональной вюрцитоподобной структуры можно отметить, что параметры  $a=4,0250 \text{ \AA}$ ,  $c=19,265 \text{ \AA}$  для текущего исследования сопоставимы с  $a=4,00 \text{ \AA}$  и  $c=6,41 \text{ \AA}$  для известных данных, однако наблюдается кратное увеличение (в 3 раза) параметра  $c$ , что может быть свидетельством упорядочения вакансий относительно неупорядоченной вюрцитоподобной структуры, которое протекает без изменения пространственной группы. Модификация  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ , по температуре находящаяся ниже  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ , представляет собой типичную для полупроводниковых соединений A(III)B(VI) структуру с упорядоченными стехиометрическими вакансиями, не являющейся слоистой (в отличие от низкотемпературных тригональных форм), поскольку в ней нельзя выделить фрагменты, связанные ван-дер-Ваальсовыми силами, и она и не имеет ван-дер-Ваальсовых щелей (рис. 4.2) [135].



**Рис. 4.2.** Связь структуры вюрцита (слева) с вюрцитоподобной идеализированной структурой  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (в центре) и структурой  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  (справа).

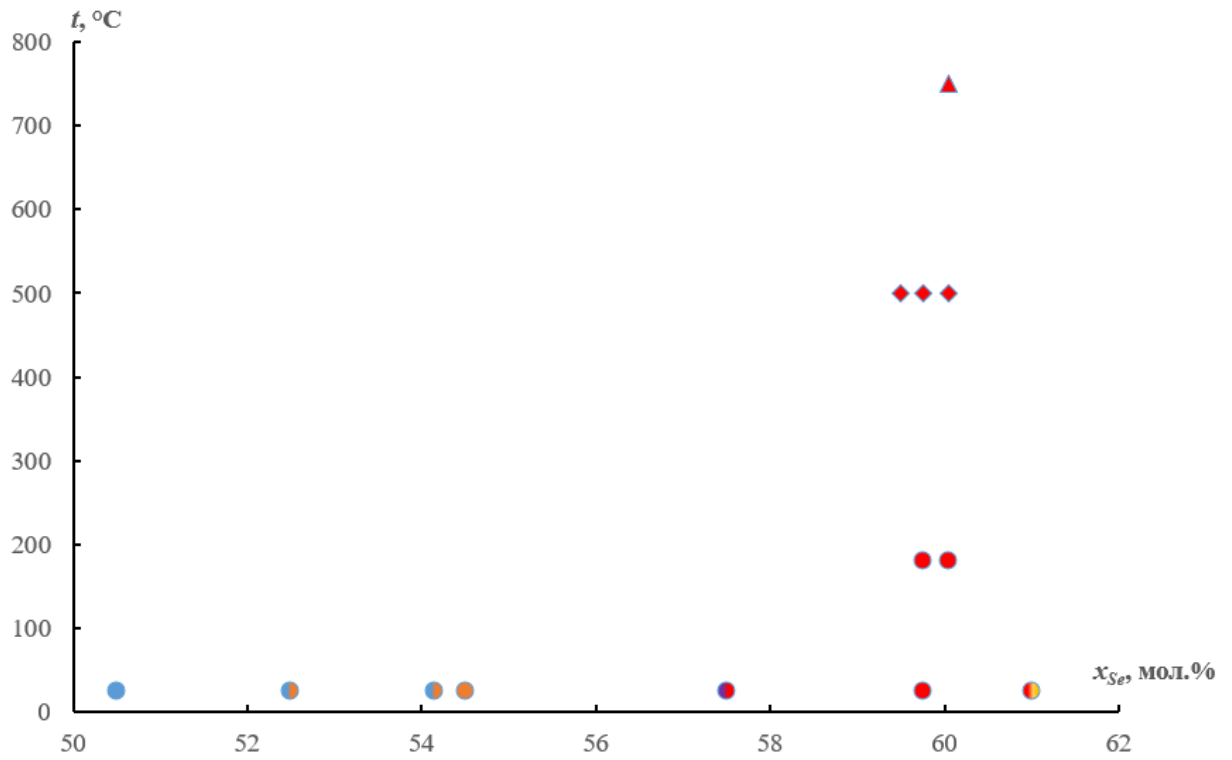




**Рис. 4.4.** Дифрактограмма образца состава 57,5 мол.% Se в сравнении с данными [91].

Образцы, находящиеся по стехиометрии между моноселенидом индия тригональной модификации и  $\text{In}_6\text{Se}_7$ , как и ожидалось, показали смесь двух указанных фаз, а в образце, близкий по стехиометрии к  $\text{InSe}$ , оказалась практически чистая тригональная модификация моноселенида индия (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ).

Сводная диаграмма всех результатов рентгеновской порошковой дифракции представлена на рис. 4.5. Необходимо отметить, что существование фазы, обозначенной как  $\text{In}_5\text{Se}_7$ , так и не было подтверждено структурно, из чего можно сделать вывод, что подобного соединения на диаграмме состояния нет.



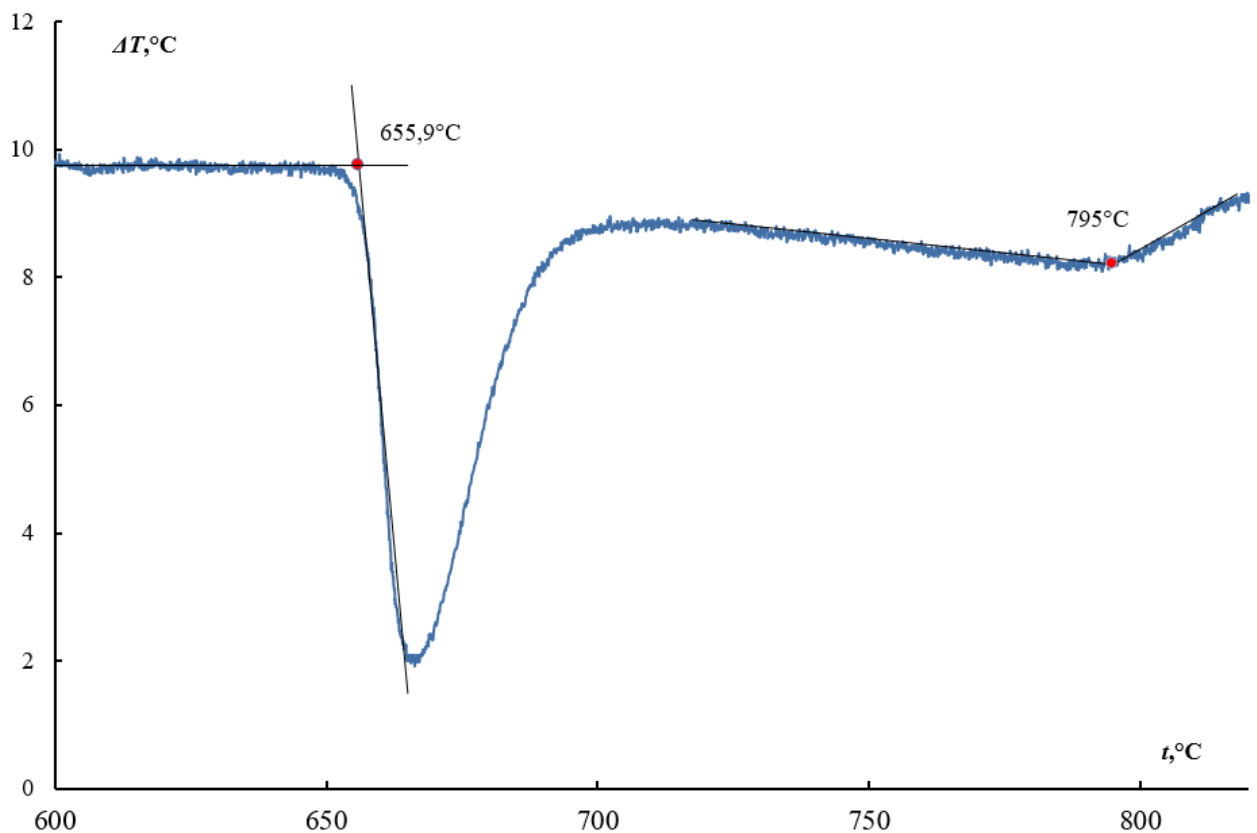
**Рис. 4.5.** Общие результаты РФА в зависимости от исследуемого состава и температуры для системы In-Se. Условные обозначения: синий круг –  $InSe(R\bar{3}m)$ , оранжевый круг –  $In_6Se_7(P2_1)$ , красный круг –  $In_2Se_3(R\bar{3}m)$ , фиолетовый круг –  $In_6Se_7(P2_1/m)$ , ромб –  $In_2Se_3(P6_1)$ , треугольник –  $In_2Se_3(P6_3mc)$ .

## 4.2. Данные ДТА по системе In-Se

Методом ДТА были исследованы пятьдесят два различных состава (более 100 образцов) в интервале от 15 до 63,65 мол. % Se при температурах от 150 до 920°C. Измерения проходили при целом комплексе скоростей нагрева – от 0,5 до 10,0 К/мин [136].

Погрешность в определении температуры находили в результате статистической обработки полученных данных. Так как, согласно ГОСТ, погрешности при определении температуры НН-термопарой обычно составляют  $\pm 2^\circ\text{C}$ , именно это значение указывали, если при статистической обработке формально получалось меньшая величина.

Типичная дифференциальная термограмма для данной системы представлена на рис. 4.6.



**Рис. 4.6.** Дифференциальная кривая для сплава с  $x_{\text{Se}} = 56,5$  мол.%Se, скорость нагрева 4 К/мин



Так как в условиях наших экспериментов сосуд Степанова практически полностью заполнен порошком, а объем такого сосуда мал (<1,1 мл), дальнейшие рассуждения вели в приближении существования в исследуемой системе только конденсированных фаз. Такое приближение представляется возможным также с учетом того, что давление паров в системе невелико и немного превышает атмосферное только для сплавов с содержанием селена от 60.0 до 63.35 мол. % при температурах, близких к плавлению этих сплавов. Тогда количество вещества, перешедшего в пар при фазовом превращении, оказывается ничтожным по сравнению с изменением количеств веществ в конденсированном состоянии.

По данным ДТА был построен вариант возможной диаграммы состояния системы In-Se. Фазовая диаграмма данной системы указана на рис. 4.7.

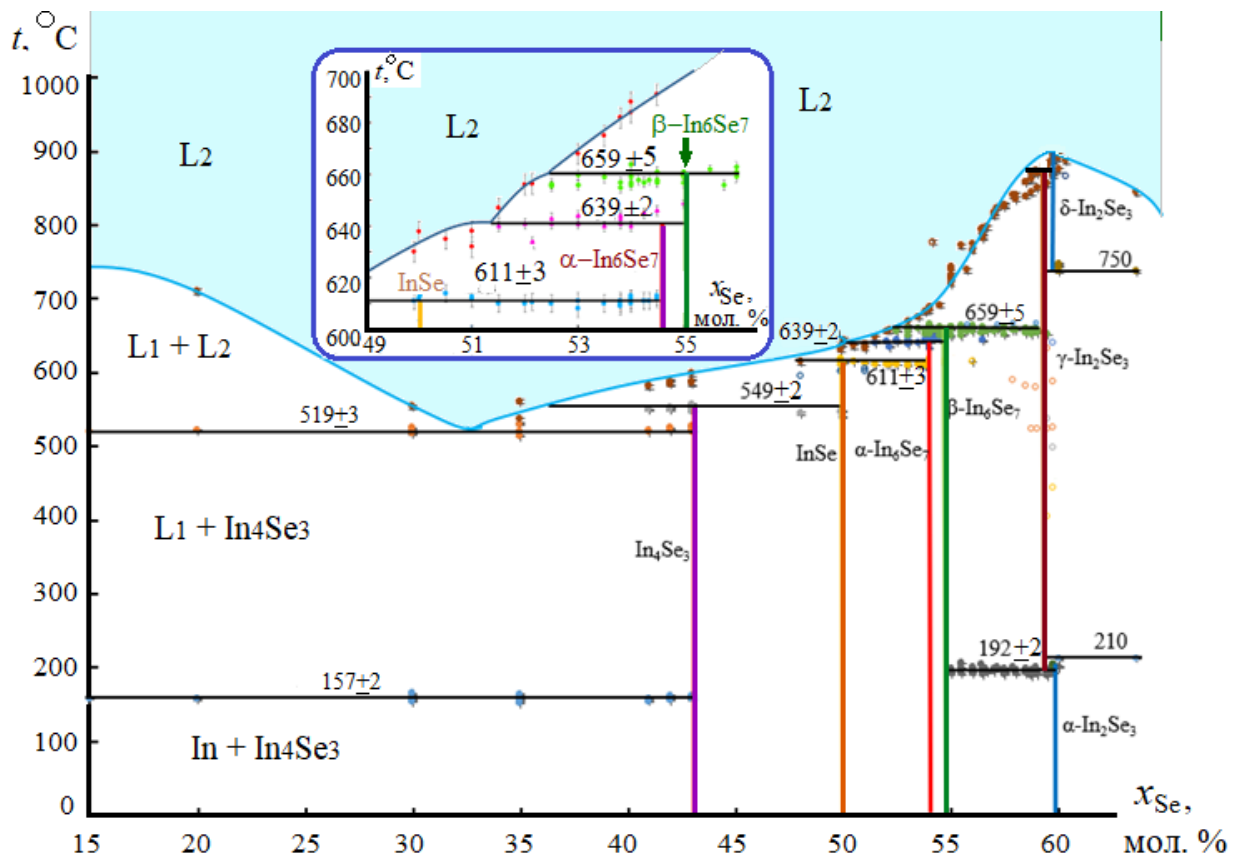


Рис. 4.7.  $T$ - $x$ -диаграмма системы In-Se по данным ДТА.

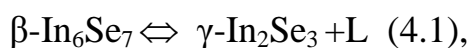


Часть равновесий, известных по литературным данным, были подтверждены данными ДТА, однако некоторые эффекты не совпадают с литературными данными. Например, в связи с высокой скоростью съемки (до 10К/мин) в рассматриваемой работе сомнительными представляются как завышенные величины температур для перитектических эффектов плавления фаз (превышение около 10 К), так и сама возможность разграничения столь близко находящихся эффектов на данной диаграмме. Напротив, данные, полученные при настоящем исследовании, были сняты на скоростях от 0,5 до 4 К/мин, что позволило эффективно разделить близко лежащие эффекты.

Большинство исследуемых составов также исследовалось и в режиме понижения температуры, но подобный подход позволял лишь подтвердить общее количество фазовых превращений, но не их точные температуры по причине серьезного переохлаждения (несколько десятков °С).

По результатам дифференциального термического анализа так же не было обнаружено перитектического перехода для фазы  $\text{In}_5\text{Se}_7$ . Как уже было сказано ранее, по причине отсутствия какой-либо информации, касающейся структуры указанной промежуточной фазы, и как будет показано далее, по результатам РФА некоторых составов их из возможной области существования, можно утверждать, что подобных фаз в системе не существует.

В то же время, получены свидетельства существования полиморфной модификации фазы  $\text{In}_6\text{Se}_7$ , по составу близкой к уже обозначенной в литературе, но не описанной структурно фазе  $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ . Сверху данная фаза, которую следует обозначить как  $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$ , может разлагаться перитектически с образованием модификации  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  по схеме:



тогда как снизу существовать до температур, близких к комнатной. В пользу существования данного промежуточного соединения свидетельствуют и данные рентгеновского анализа, указанные выше.

Зафиксированные с помощью ДТА эффекты (с учетом высказанного выше предположения) указаны в табл.4.1.

**Таблица 4.1.** Наблюдаемые эффекты и фазовые равновесия в исследуемой системе In-Se.

№	К-во эксп. точек	Температура, при которой наблюдался эффект, $t, ^\circ\text{C}$	Состав или область составов, для которой наблюдался эффект $x_{\text{Se}}$ , мол. %	Соответствующее фазовое равновесие
1	9	156,5±2	30,0 – 43,01	$\text{In}_4\text{Se}_3 + \text{In} \Leftrightarrow \text{L}$ , эвтектическое
2	9	519±2	30,0 – 43,01	$\text{L}_1 + \text{In}_4\text{Se}_3 \Leftrightarrow \text{L}_2$ , монотектическое
3	7	549±3,7	41,0 – 49,9	$\text{In}_4\text{Se}_3 \Leftrightarrow \text{InSe} + \text{L}$ , перитектическое
4	25	611±3,3	49,9 – 55,0(54,5)	$\text{InSe} \Leftrightarrow \alpha\text{-In}_6\text{Se}_7 + \text{L}$ , перитектическое
5	15	639±2,0	51,5 – 55,0	$\alpha\text{-In}_6\text{Se}_7 \Leftrightarrow \beta\text{-In}_6\text{Se}_7 + \text{L}$ , перитектическое
6	30	659±4,5	53,5 – 59,5	$\beta\text{-In}_6\text{Se}_7 \Leftrightarrow \gamma\text{-In}_2\text{Se}_3 + \text{L}$ , перитектическое
8	18	191±2,0	55,0 – 60,0	$\beta\text{-In}_6\text{Se}_7 + \alpha\text{-In}_2\text{Se}_3 \Leftrightarrow \gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ , эвтектоидное
9	2	890±5,0	60,0	$\sigma\text{-In}_2\text{Se}_3 \Leftrightarrow \text{L}$ , конгр. плавление
10	52	от ~520 до ~891	15,0 – 63,35	$\text{S} \Leftrightarrow \text{L}$ (ликвидус)
11	3	211±2,0	60,0-63,5	$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3 \Leftrightarrow \gamma\text{-In}_2\text{Se}_3 + \text{L}$ , перитектическое

Таким образом, при соотнесении результатов, полученных при помощи рентгеновского фазового анализа, с результатами ДТА представляется возможным утверждать, что в системе In-Se существуют две различные модификации промежуточного соединения  $\text{In}_6\text{Se}_7$ : моноклинная  $\alpha\text{-In}_6\text{Se}_7$ , пространственная группа  $P2_1$ , и моноклинная  $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$ , пространственная группа  $P2_1/m$ .

### 4.3. Исследование системы In-Se при помощи ХТА

Для уточнения данных, полученных в результате ДТА, использовался хроматотермографический способ исследования, первое применение которого для исследования диаграмм состояния систем типа A(III)B(VI) было достаточно успешным. Для предварительной калибровки новой конфигурации прибора было проведено исследование фазовых превращений хлорида цезия CsCl. Далее с помощью ХТА были исследованы образцы целой группы составов: с содержанием 37,0, 50,2, 56,0, 57,0, 58,5, а также 60 мол. % Se. Измерения проводились при нагревании со скоростями 4, 6 и 10 К/мин, при охлаждении (с целью подтверждения количества эффектов, полученных при нагревании), а также режиме изотермических выдержек. Обработка полученных данных проводилась уже проверенными способами, MSSIM и RGB.

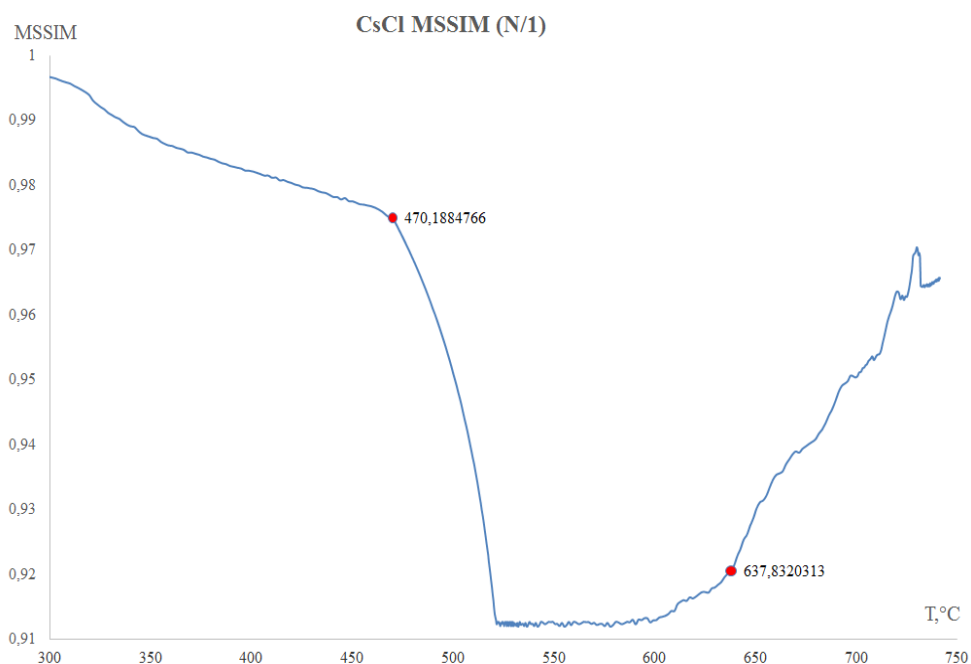
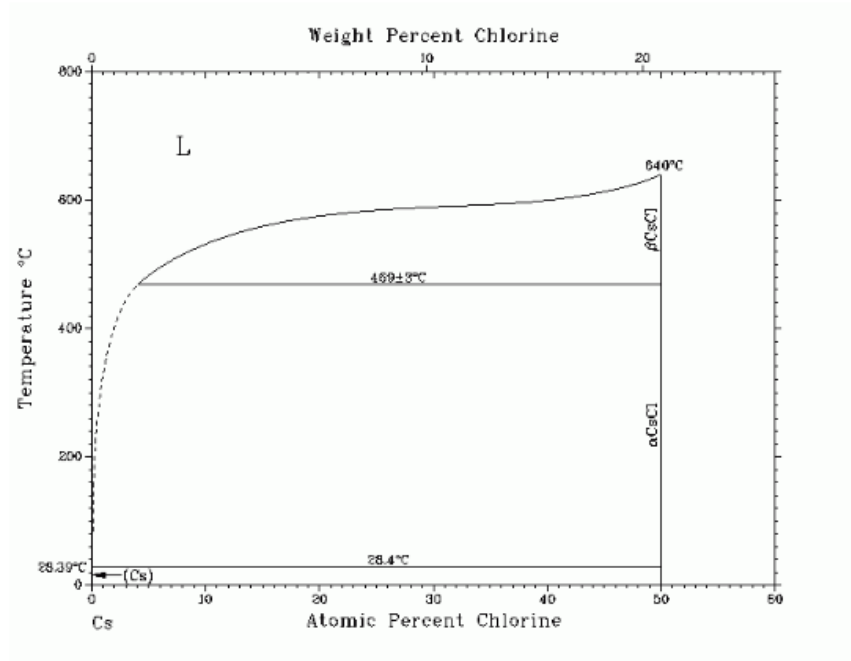


Рис. 4.9. Термограмма MSSIM (N/1) для хлорида цезия. Скорость нагрева 6К/мин



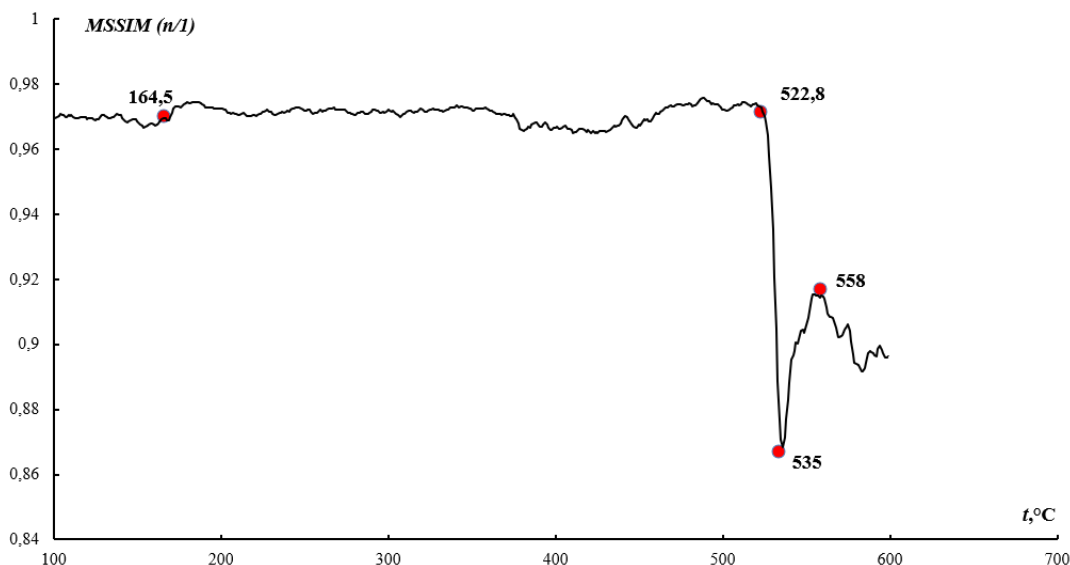
**Рис. 4.10.** Диаграмма состояния Cs-Cl по данным [95]

На рис. 4.9 представлена зависимость критерия структурного подобия от температуры для соединения CsCl, а на рис. 4.10 – литературные сведения о диаграмме состояния данной системы [137]. При сравнении температур эффектов на рис. 4.9 с литературными данными видно, что эффекты, обнаруженные при помощи хроматотермогафической съемке, хорошо согласуются с литературными данными. Действительно, для полиморфного перехода  $\alpha\text{-CsCl} \leftrightarrow \beta\text{-CsCl}$  температура равна  $470,2^\circ\text{C}$  в сравнении с  $469\pm 3^\circ\text{C}$ , а для плавления –  $637,8^\circ\text{C}$  в сравнении с  $640^\circ\text{C}$ . Таким образом, новая конструкция установки предоставила возможность точно фиксировать фазовые переходы, и, следовательно, стало возможным применять ее и для более сложных систем, например, In – Se[138,139].

*Результаты, полученные для состава 37,0 мол. % Se.*

Первый состав, InSe 37 мол. % Se, был выбран по причине большого количества эффектов, сопровождающих процесс нагрева вещества. Так как был выбран режим быстрого нагрева, наблюдалось небольшое

рассогласование с литературными данными касательно температуры найденных эффектов (рис. 4.11).



**Рис. 4.11.** Хроматотермограмма системы In-Se с содержанием Se=37.0. мол. % в координатах «MSSIM<sub>(N/1)</sub> – T» (режим нагрева).

Сравнение с данными, полученными с ДТА, показало, что все эффекты обнаруживаются с помощью хроматотермографии, но, как было сказано выше, существует небольшая погрешность в определении температур эффектов, связанная со скоростью нагрева (табл. 4.2).

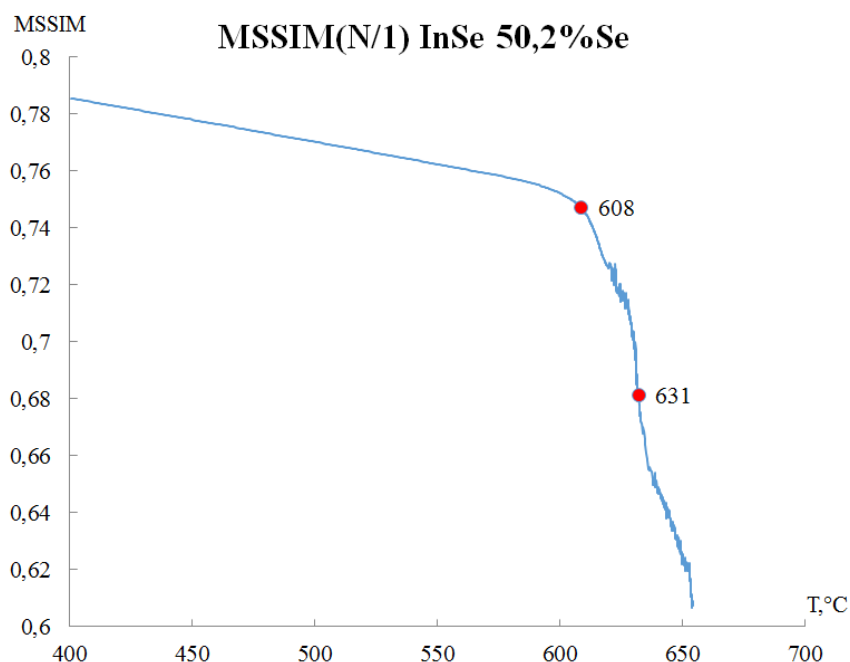
**Таблица 4.2.** Сопоставление температур эффектов, полученных для ДТА и ХТА для состава 37 мол. %Se.

Фазовое равновесие	Температура ДТА, °C	Температура ХТА, °C
$\text{In}_4\text{Se}_3 + \text{In} \Leftrightarrow \text{L}$ , эвтектическое	156±2	164,5
$\text{L}_1 + \text{In}_4\text{Se}_3 \Leftrightarrow \text{L}_2$ , монотектическое	519±2	522,8
$\text{In}_4\text{Se}_3 \Leftrightarrow \text{InSe} + \text{L}$ , перитектическое	545,2±3,7	535
Ликвидус	556±2	558



Результаты, полученные для состава 50,2 мол. %Se.

Для состава In – Se 50,2 мол. % были проведено хроматотермографическое исследование в режиме медленного повышения температуры с изотермическими выдержками после температуры 600°C, между выдержками нагрев происходил со скоростью 1 К/мин, время одной выдержки – 30 минут. Данный состав был выбран с целью точного обнаружения температуры ликвидуса, так как метод ДТА с трудом позволяет разделить столь близкие эффекты для данного состава даже для низких (0,5К/мин) скоростей нагрева.



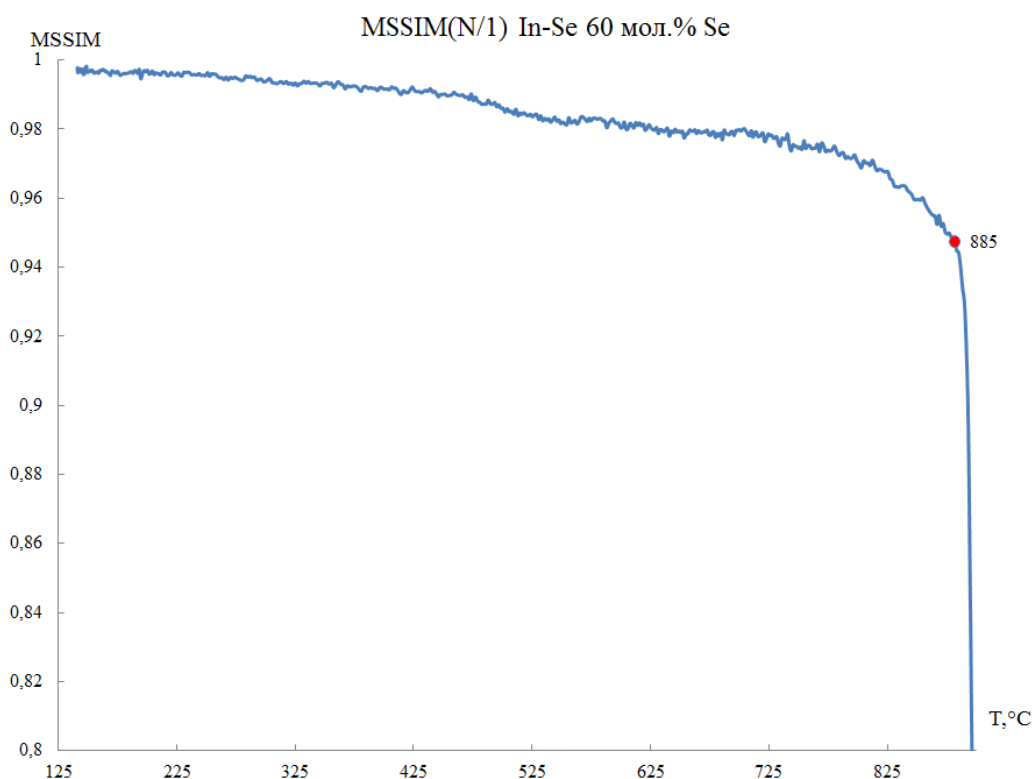
**Рис. 4.12.** Хроматотермограмма системы In-Se с содержанием Se 50,2 мол. % в координатах « $\text{MSSIM}_{(N/1)} - T$ » (режим нагрева с изотермическими выдержками).

Из термограммы видно, что оба эффекта (перитектическое плавление и ликвидус) были обнаружены, причем эффект ликвидуса (631 °C) для близлежащих эффектов проявился в виде точки перегиба на линии зависимости « $\text{MSSIM} - T$ » (рис. 4.12). Оба эффекта (608°C и 631°C) с крайне малым различием соотносятся с эффектами, полученными с помощью ДТА на самой медленной скорости (611°C и 636°C соответственно).

*Результаты, полученные для состава 60,0 мол. % Se.*

Точный стехиометрический состав  $\text{In}_2\text{Se}_3$  был рассмотрен с целью обнаружения взаимных переходов различных полиморфных модификаций  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Измерение проводилось при скорости нагрева 6 К/мин.

При первичных экспериментах не было обнаружено переходов, связанных с полиморфными превращениями, но температура конгруэнтного плавления оказалась практически идентичной данным, полученным при помощи ДТА (885°C) (рис. 4.13).

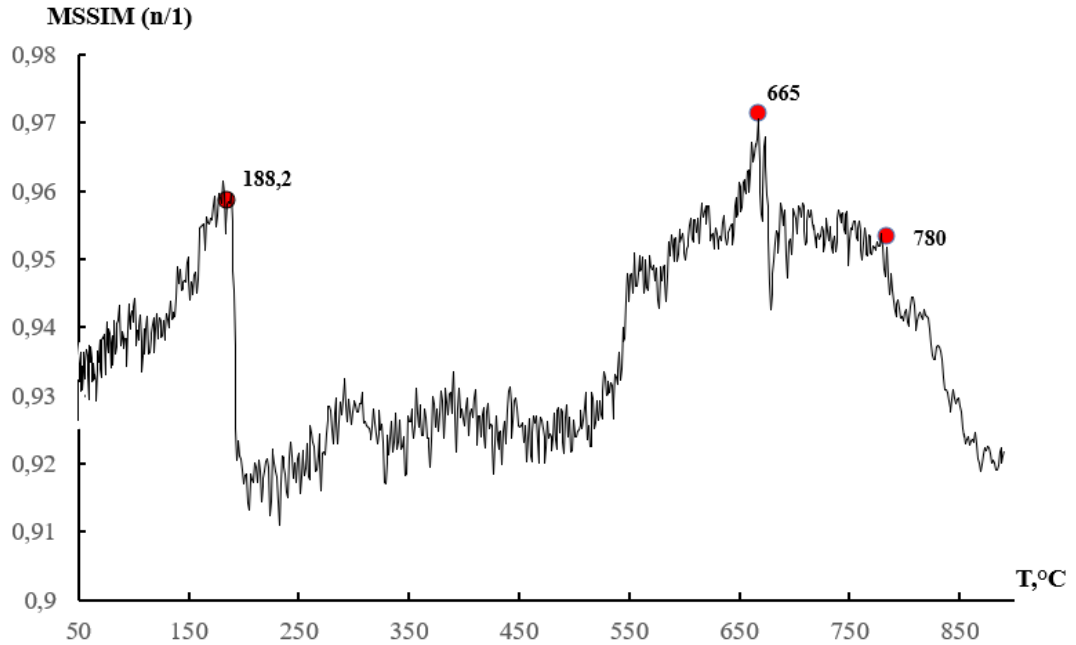


**Рис. 4.13.** Хроматотермограмма системы In-Se с содержанием Se=60.0 мол. % в координатах « $\text{MSSIM}_{(N/1)} - T$ » (режим нагрева с изотермическими выдержками).

*Результаты, полученные для составов 57,0 и 58,5 мол. %Se.*

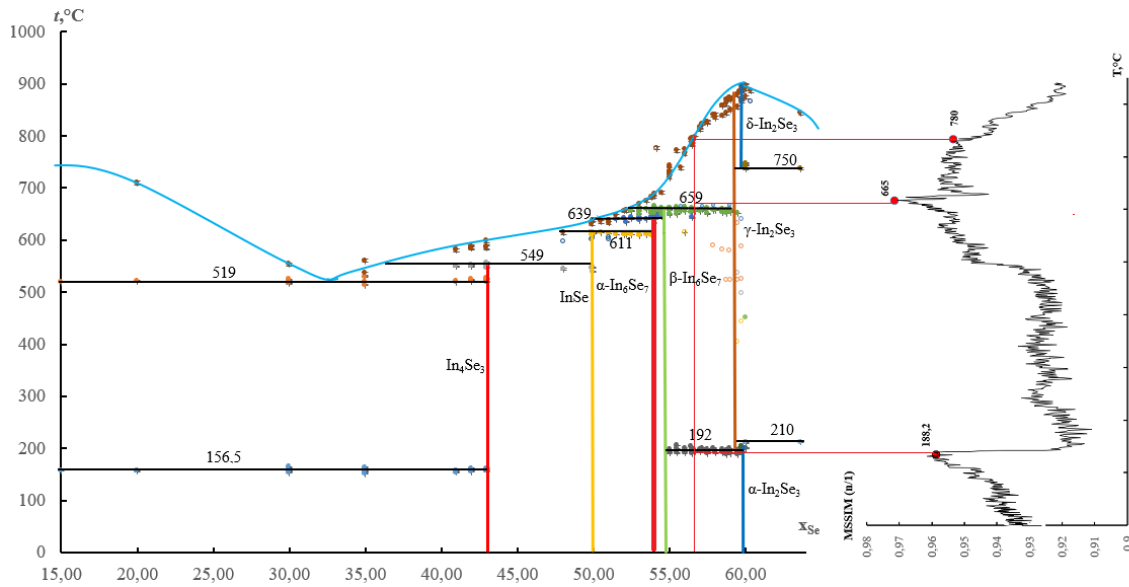
Исследование образцов системы In-Se, содержащих 57,0 и 58,5 мол. %Se, дало практически одинаковые результаты (за исключением положения линии

ликвидуса). Эксперименты проводились при скорости 4К/мин. Одна из термограмм представлена на рис. 4.14.



**Рис. 4.14.** Хроматотермограмма системы In-Se с содержанием Se=57.0. мол. % в координатах «MSSIM<sub>(N/1)</sub> – T» (режим нагрева).

Для указанных составов проявились как эффекты, обнаруженные при помощи стандартного термического метода – ДТА, так и эффект, слабо обнаруживаемый на ДТА по причине возможной низкой энтальпии фазового перехода (188°C), что еще раз подтверждает полезность метода при обнаружении некоторых эффектов.



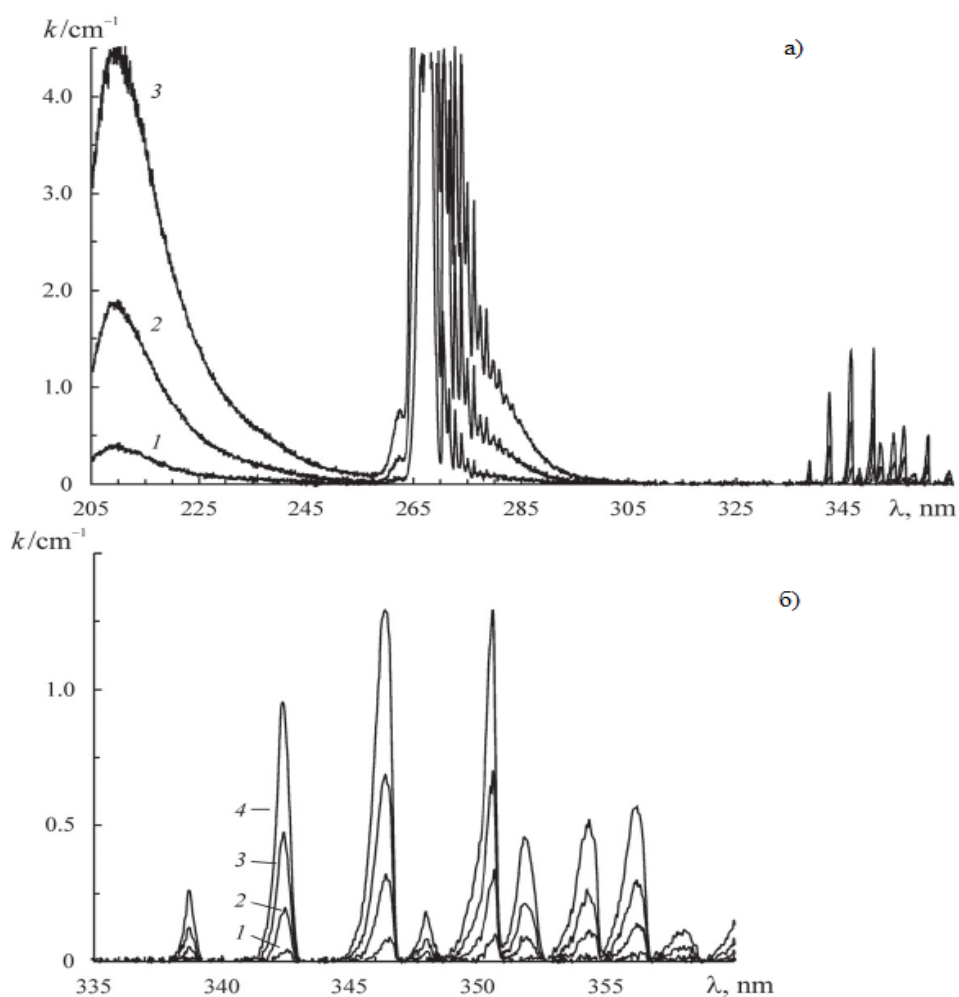
**Рис. 4.15.** Хроматотермограмма системы In-Se с содержанием Se=57.0. мол. % в координатах «MSSIM<sub>(N/I)</sub> – T» (режим нагрева) в сравнении с диаграммой состояния, полученной при помощи ДТА в п.4.2.

В заключение представим пример сопоставления хроматотермограммы для состава 57,0 мол. % Se с диаграммой состояния, полученной ранее в данной работе (рис. 4.15). Подобным образом проводилось сравнение каждой из полученных хроматотермограмм.

## 4.4. Результаты оптических тензиметрических исследований селенидов индия

### 4.4.1. Спектрофотометрическое исследование паров $\text{InCl}_3$

Для исследования равновесия паров хлоридов индия были необходимы предварительные данные об абсорбционных спектрах трихлорида индия (данные по спектрам монохлорида индия исследованы в работе [140] и показаны на рис. 4.16).

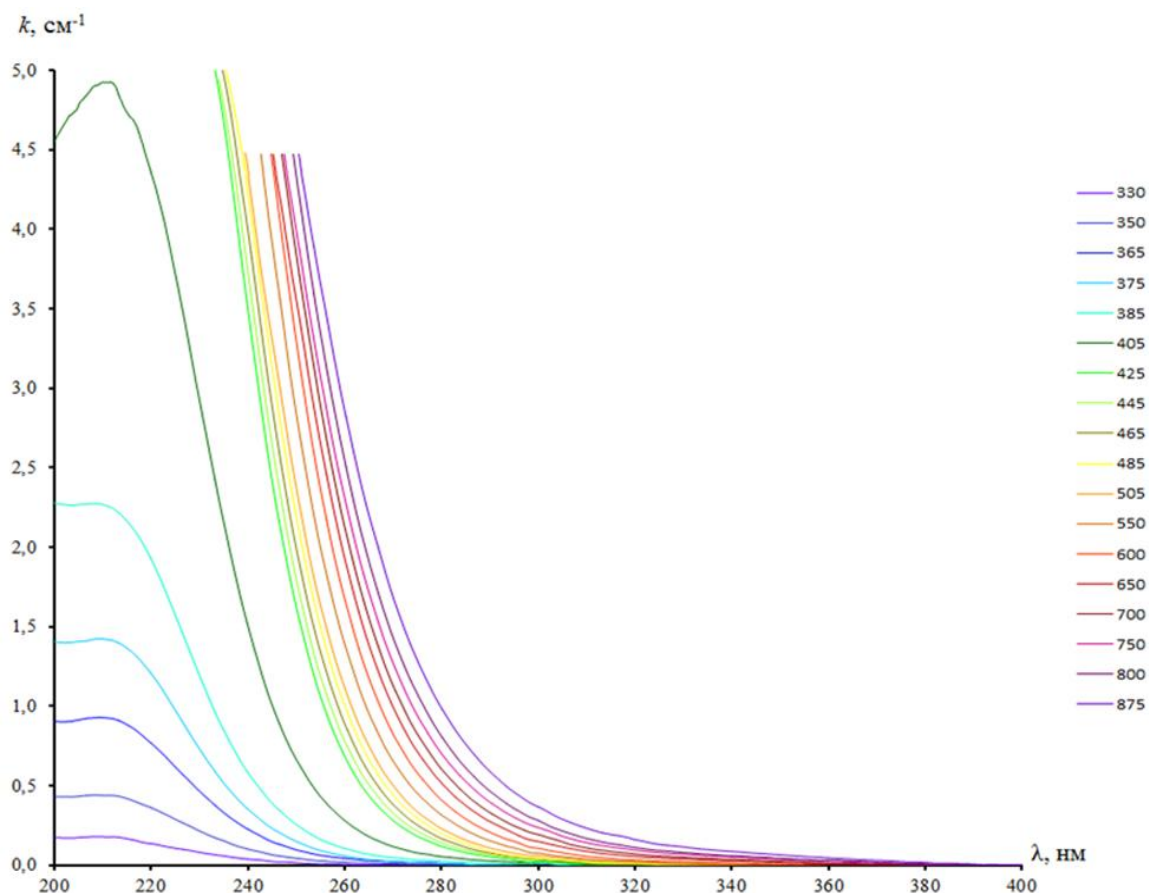


**Рис. 4.16.** Спектры поглощения пара хлорида индия в равновесии  $\text{In}_L\text{-InCl}_L\text{-V}$  по данным [97]: а – общий вид спектров (1 – 340; 2 – 400; 3 – 440 °С); б – фрагмент 335 – 360 нм (1 – 340; 2 – 400; 3 – 440; 4 – 480 °С).

Трихлорид индия для эксперимента синтезировался непосредственно из простых веществ. В оптическую кювету вводилось сравнительно небольшое количество трихлорида индия из расчета, чтобы при температурах свыше 400–450°C твердый  $\text{InCl}_3$  полностью сублимировал с образованием ненасыщенного пара. В одном из двух экспериментов в систему также вводилось небольшое количество газообразного хлора для подавления термической диссоциации  $\text{InCl}_3$ . Подобная методика синтеза и внесения в кювету малых количеств трихлорида индия и хлора описана в работах [141-143].

Типичные спектры, полученные в эксперименте с избытком хлора, представлены на рис. 4.17. Из рисунка видно, в указанной спектральной области наблюдается единственная широкая полоса поглощения с максимумом абсорбции при 210-215 нм. Эту полосу также наблюдали в работе [141], где ее связывали с трихлоридом индия. Кроме того, видно, что характеристическое светопоглощение возрастает при увеличении температуры ( $t$ ): резко – при  $t \leq 425$  °C и плавно – при более высоких температурах. Такое изменение температурного хода абсорбции было связано с переходом «Насыщенный пар  $\leftrightarrow$  Ненасыщенный пар». Это связано с тем, что количество  $\text{InCl}_3$  в эксперименте и объем кюветы были подобраны так, чтобы такой переход наблюдался в диапазоне температур 400–450 °C. Аналогичное изменение данной спектральной полосы с температурой наблюдалось и в аналогичном эксперименте с использованием трихлорида индия, но без добавки хлора. Дополнительно на спектрах появлялись характерные для монохлорида индия  $\text{InCl}$  серии острых пиков (диапазоны 260 – 290 и 337 – 363 нм). Однако посчитанное с использованием величин коэффициентов молярных экстинкций содержание  $\text{InCl}$  в паре не превышало 2 % от содержания  $\text{InCl}_3$ . Кроме того, ни в этом эксперименте, ни в других абсолютно не наблюдалось заметной полосы при длине волны около 320 нм,

являющейся характерной для хлорида индия (II)  $\text{In}_2\text{Cl}_4$ . С учетом этого, данные эксперимента без добавки хлора также использовали для определения абсорбционных характеристик трихлорида индия, пренебрегая его незначительным разложением в данном эксперименте.



**Рисунок 4.17.** УФ-абсорбционные спектры насыщенных и ненасыщенных (свыше  $425\text{ }^\circ\text{C}$ ) паров  $\text{InCl}_3$  при различных температурах, указанных на рисунке.

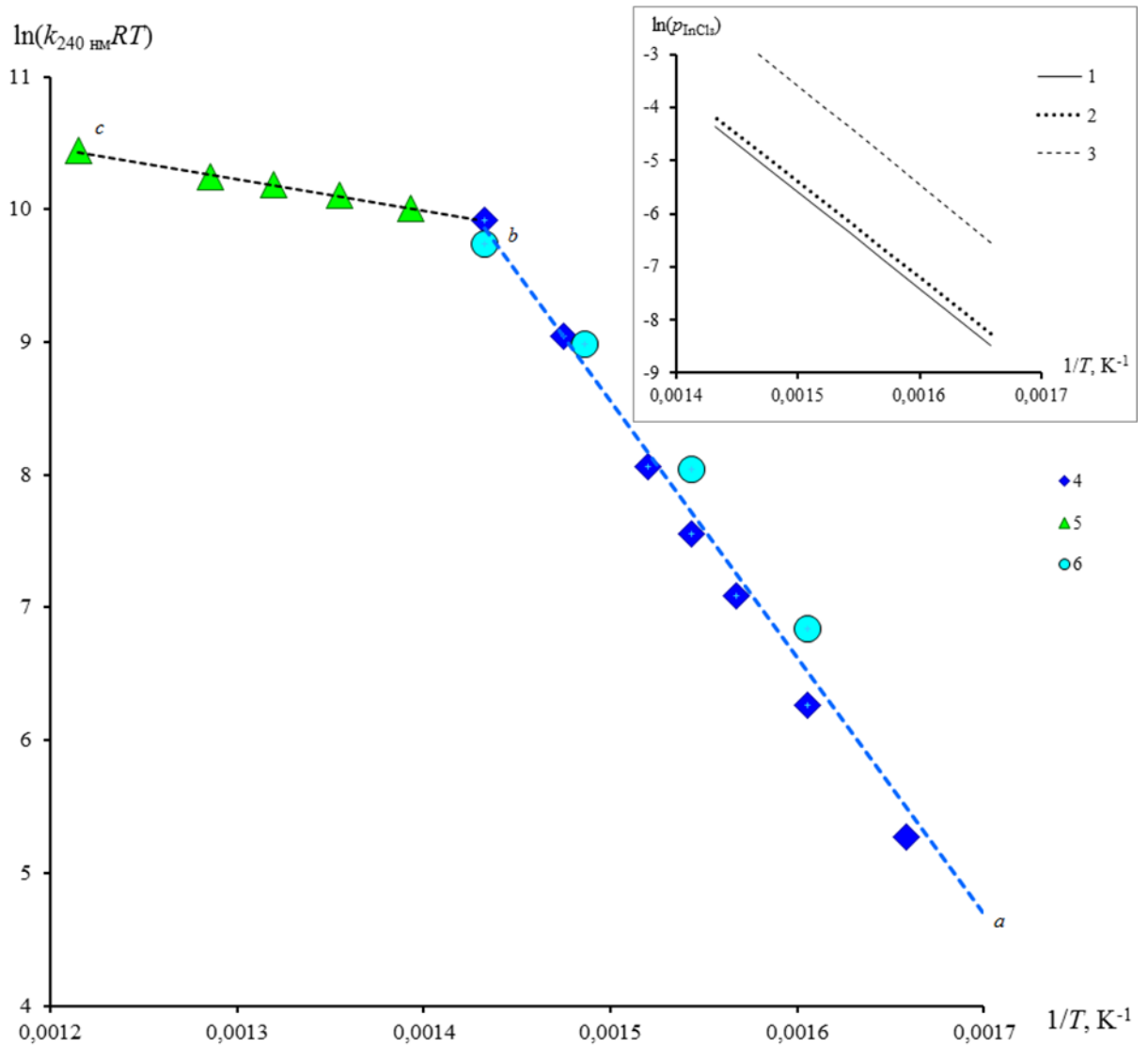
Базовой измеряемой величиной в наших спектрофотометрических экспериментах был коэффициент оптического поглощения ( $k_\lambda(i)$ ). Каждое конкретное значение ( $k_\lambda(i)$ ) было найдено для определенной длины волны, при которой происходит светопоглощение  $i$ -ого вещества. Для расчета величин коэффициентов молярных экстинкций ( $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ ) из имеющихся спектров вычислялись величины  $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$  в температурных областях, которые соответствовали насыщенному пару  $\text{InCl}_3$ . Измерения проводили для длин волн 240, 245 и 250 нм. Указанные значения соответствует полосе

поглощения  $\text{InCl}_3$ , но находятся на ее длинноволновом крае относительно максимума абсорбции. Такой выбор обусловлен тем, что для длин волн до 240 нм используемая установка давала слишком малую интенсивность излучения, и количественное определение абсорбции производилось с большой погрешностью. Более того, поскольку очень многие вещества обладают огромной экстинкцией именно в коротковолновой части ультрафиолетового спектра (до  $\sim 240$  нм), количественное определение  $\text{InCl}_3$  в данной области спектра может быть искажено наличием в паре даже малейших следов примесей. Для получения искомых величин ( $\epsilon_\lambda(\text{InCl}_3)$ ) использовалась очевидную из законов Бера и идеального газа связь между парциальным давлением паров  $p(\text{InCl}_3)$  и коэффициентом оптического поглощения:

$$k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot RT = \ln(10) \cdot p(\text{InCl}_3) \cdot \epsilon_\lambda(\text{InCl}_3) \quad (4.2).$$

Данное уравнение использовалось главным образом для оценки корректности полученных результатов. Для этого происходило сопоставление полученной из экспериментальных данных зависимости величины  $\ln(k_\lambda(\text{InCl}_3) \cdot RT)$  от обратной температуры с аналогичной зависимостью  $\ln(p(\text{InCl}_3))$  от  $T^{-1}$  по данным [144] (рис. 4.18).





**Рисунок 4.18.** Данные по температурным зависимостям величины  $k_{240}(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T$  (наш эксперимент) и давления насыщенного пара  $\text{InCl}_3$  (врезка в верхнем правом углу; литературные данные) в координатах Аррениуса. Обозначения: 1, 2 и 3 – литературные данные работ [144], [145] и [146] соответственно. 4 и 5 – эксперимент с избытком хлора, области насыщенного и ненасыщенного пара соответственно; 6 – эксперимент без избытка хлора, насыщенный пар. Погрешности в определении величины  $\ln(k_{\lambda}(\text{InCl}_3) \cdot R \cdot T)$  не превышают размеров экспериментальных точек

С учетом уравнения Клапейрона–Клаузиуса для малых интервалов температур и в предположении о несущественной температурной зависимости коэффициента экстинкции, обе зависимости должны быть практически линейными для области насыщенного пара. Кроме того, обе

линии должны иметь одинаковый угловой коэффициент, который с точностью до множителя  $R$  соответствует энтальпии сублимации ( $\Delta_s H(T_{cp.})$ ) трихлорида индия. Величина  $\Delta_s H(T_{cp.})$ , вычисляемая для средней температуры области исследования (325 – 425 °C), относится к сублимации твердого трихлорида индия с образованием паров конкретной молекулярной формы:  $InCl_3$ . Действительно, зависимость  $\ln(k_\lambda(InCl_3) \cdot RT)$  от обратной температуры оказалась близкой к линейной. Рассчитанная для температурного интервала 325–425°C величина энтальпии сублимации трихлорида индия составила  $161 \pm 3.0$  кДж/моль, что в пределах 4–6 % согласуется с результатами [143], [144] и [145] (156, 152 и 151 кДж/моль соответственно). Таким образом, полученные данные являются внутренне согласованными и коррелируют с литературными данными. Это позволяло считать рассчитанные из выражения (4.2) величин коэффициентов молярной экстинкции корректными. Для вычислений из (4.2) выражалась величина  $\epsilon_\lambda(InCl_3)$  и в полученное выражение подставляли экспериментальные величины  $k(InCl_3)$ , температуру  $T$ , а также значения  $p(InCl_3)$  из литературных данных по насыщенному пару  $InCl_3$ . Величины  $p(InCl_3)$  получали для конкретных температур исходя из температурных зависимостей [144]. Полученные усредненные значения  $\epsilon_\lambda(InCl_3)$  представлены в табл. 4.3. Таким образом, были получены все необходимые данные для перехода к главному этапу работ.

Таблица 4.3. Величины коэффициентов молярной экстинкции паров InCl и InCl<sub>3</sub>

Молекулярная форма, для которой производится вычисление	Длины волн, соответствующие вычисляемым значениям $\epsilon_\lambda$ $\lambda$ , нм	Коэффициент молярной экстинкции $\epsilon_\lambda$ , см <sup>2</sup> /моль
InCl <sub>3</sub>		$(6,1 \pm 0,6) \cdot 10^6$
InCl <sub>3</sub>		$(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^6$
InCl <sub>3</sub>		$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^6$
InCl	267,0	$1,167 \cdot 10^8$
InCl	270,4	$3,822 \cdot 10^7$
InCl	342,4	$5,240 \cdot 10^5$
	Интервал длин волн $\lambda_1 - \lambda_2$ (нм), соответствующий значениям $\epsilon_{\lambda_1-\lambda_2}$ для расчетов по площади пика	$\epsilon_{\lambda_1-\lambda_2}$ , см <sup>3</sup> /моль
InCl	337–365	$2,283 \cdot 10^6$

#### 4.4.2. Спектрофотометрическое исследование равновесия паров хлоридов индия с некоторыми конденсированными фазами системы In –Se

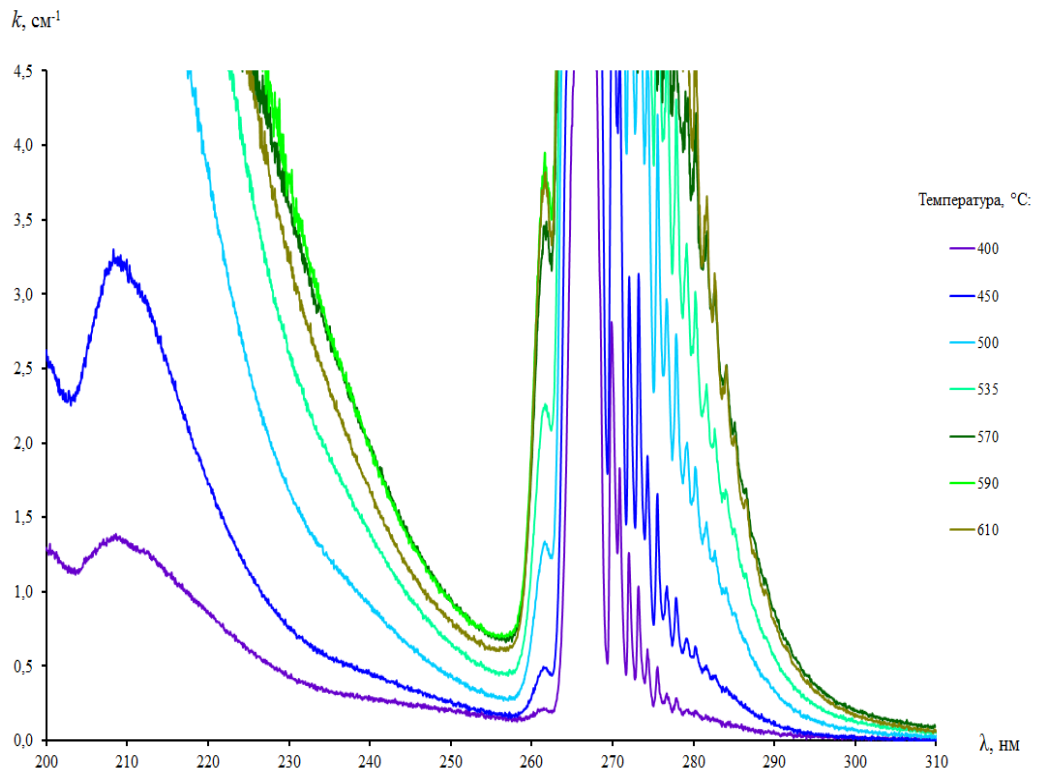
В основной части исследования в равновесие с паром хлоридов индия вводили измельченный порошок сплава системы In – Se. Было важно обнаружить и показать, что разные по составу сплавы дают заметно различающиеся количественные характеристики равновесия с паром вспомогательного компонента [147,148].

Для выявления этих различий использовалось два сплава: с содержанием селена 49,9 мол. % Se (далее – сплав-1) и 58,5 мол. % Se (далее – сплав-2). Первый из них должен был содержать наиболее бедные, а второй – богатые селеном фазы. Однако полиморфные модификации самых богатых селеном фаз, практически отвечающих стехиометрии  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , в данной работе не использовались по той причине, что при температурах планируемых экспериментов (400 – 800 °С) эти вещества могут иметь заметные величины давлений паров собственных компонентов ( $\text{In}_2\text{Se}$ ,  $\text{Se}_x$ ). В свою очередь, молекулярные формы селена ( $\text{Se}_x$ ;  $x = 1, 2, 3, 4 \dots 8$ ) и подселенида индия ( $\text{In}_2\text{Se}$ ) проявлялись бы на спектрах и затрудняли их анализ.

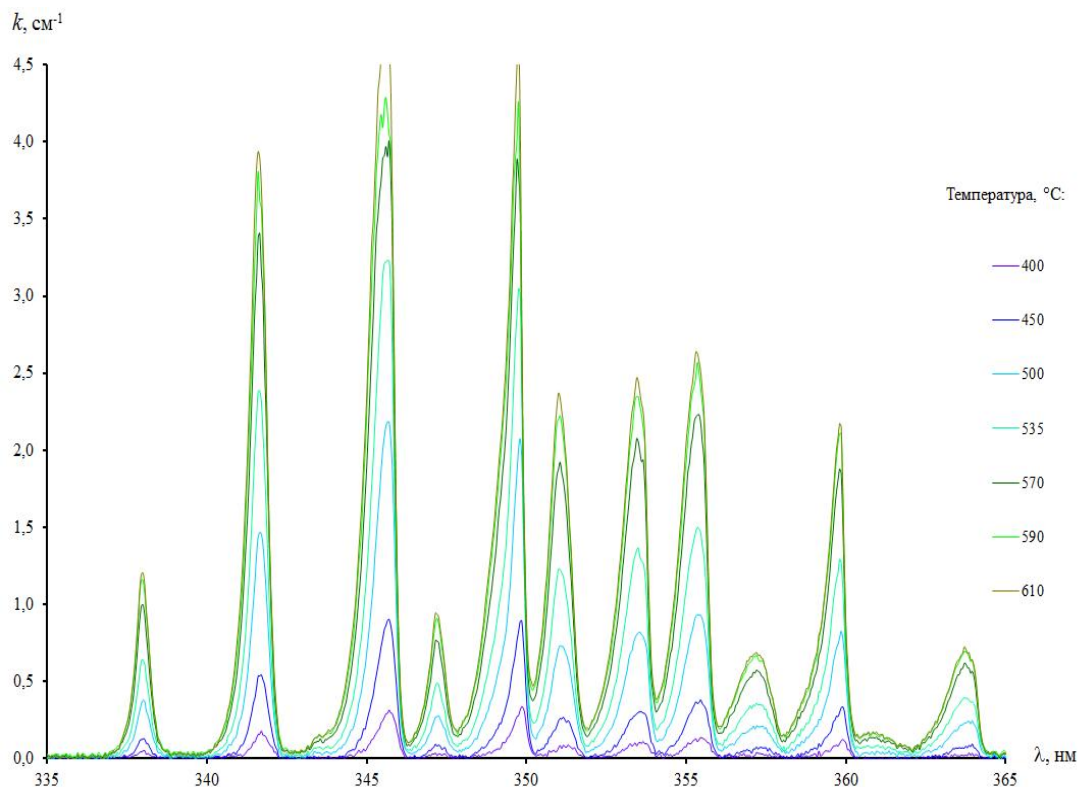
Данные ДТА и РФА показали, что оба используемых сплава являются гетерогенными: первый почти исключительно представлен гексагональной фазой  $\text{InSe-2H}$  с ничтожной примесью низшего селенида  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; сплав-2 содержал фазы  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{In}_6\text{Se}_7$ .

Для проведения спектрофотометрического эксперимента навеска измельченного в порошок сплава помещалась на дно кюветы, после чего в кювету вводилось определенное количество вспомогательного компонента. В качестве последнего в этой части работы оказалось более удобным исходно вводить в кювету монохлорид индия, поскольку для гетерогенного равновесия не имеет значения, какая исходная фаза хлорида индия вводится

в систему. Количество  $\text{InCl}$  выбиралось из условия, чтобы при температурах выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в системе формировался ненасыщенный пар. С учетом малого объема кюветы и высокой абсорбции хлоридов индия речь идет о введении очень малой массы ( $\sim 10^{-5}\text{ г}$ ), которую невозможно измерить напрямую при помощи аналитических весов, поэтому для синтеза и переноса в кювету таких очень малых количеств была разработана специальная методика, описанная в [97]. Так как общее количество сплава  $\text{In} - \text{Se}$  на несколько порядков превосходит количество хлоридов в паре, изменение состава жидких (расплавленных) селенидов индия должно быть пренебрежимо малым при любых смещениях равновесия в ходе эксперимента.



**Рис. 4.19.** УФ-спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 (49,9 мол. % Se) со спектральной областью с полосой поглощения трихлорида индия (до 250 нм).



**Рис. 4.20.** УФ-спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 (49,9 мол. % Se) со спектральной областью с адсорбционными пиками монохлорида индия.

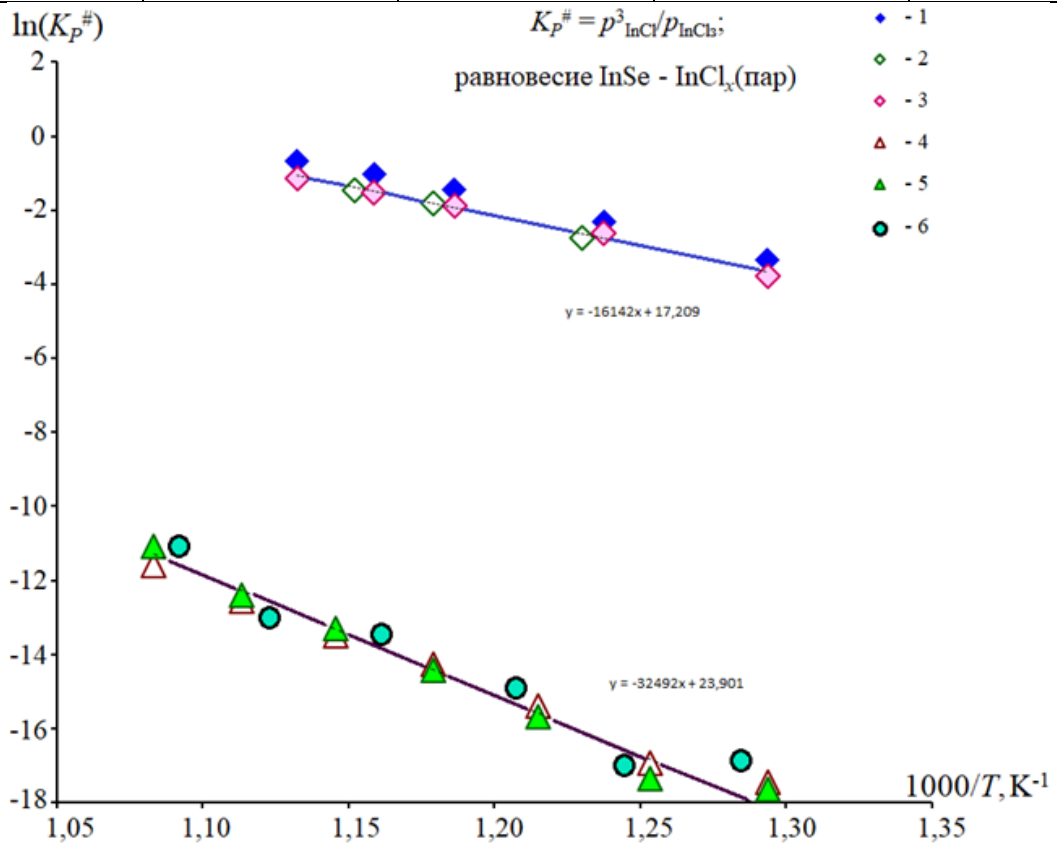
Типичные спектры поглощения паров хлоридов индия, находящихся в равновесии со сплавом-1 при температурах от 410 до 610 °С, представлены на рис. 4.19 и 4.20. Заметно, что уже при температуре 400 °С обнаруживаются характерные серии острых пиков в диапазонах длин волн 260–290 и 337–362 нм, которые указывают на появление в паре заметных концентраций монохлорида индия. В указанном температурном интервале интенсивности характеристических пиков  $\text{InCl}$  значительно возрастают с температурой, что указывает на сильное смещение равновесия вправо. Похожим образом при температурах от 400 до 650 °С изменяется и вид спектральных кривых для эксперимента со сплавом-2, которому отвечает более высокое содержание селена (58.5 мол. %). Известные величины коэффициентов молярных экстинкций  $\text{InCl}$  и  $\text{InCl}_3$  (п.4.4.1 и 4.4.2) позволили найти равновесные концентрации этих молекулярных форм в паре, далее, –

величины парциальных давлений  $p(\text{InCl})$  и  $p(\text{InCl}_3)$  и, наконец, величину  $K_p^\#$ . В табл. 4.4 и на рис. 4.21 представлены эти результаты, относящиеся к температурам, при которых сплавы 1 и 2 остаются кристаллическими (расплавы отсутствуют или их доля пренебрежимо мала).

**Таблица 4.4.** Парциальные давления паров  $\text{InCl}_3$  и  $\text{InCl}$ , находящихся в равновесии со сплавами системы  $\text{In} - \text{Se}$  с содержанием селена 49,9 и 58,5 мол. %

Равновесие со сплавом $\text{In} - \text{Se}$ ; 49,9 мол.% Se				
$t, ^\circ\text{C}$	$p(\text{InCl})$	$p(\text{InCl}_3)$	$K_p^\#$	$x(\text{InCl}), \%$
400	0,006	0,003	$7 \cdot 10^{-5}$	68,9
450	0,020	0,004	0,002	82,5
500	0,060	0,009	0,023	86,5
535	0,10	0,015	0,07	87,2
570	0,15	0,022	0,15	87,2
590	0,17	0,023	0,22	88,2
610	0,19	0,020	0,32	90,3
Равновесие со сплавом $\text{In} - \text{Se}$ ; 58,5 мол.% Se				
$t, ^\circ\text{C}$	$p(\text{InCl})$	$p(\text{InCl}_3)$	$K_p^\#$	$x(\text{InCl}), \%$
400	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$	0,2
425	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-11}$	0,4
450	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-10}$	0,6
475	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-10}$	0,8

500	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-9}$	1,4
525	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-9}$	1,7
550	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-8}$	3,7
575	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-7}$	7,0
600	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-7}$	11,0
625	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-7}$	20,3
650	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-6}$	34,6



**Рис. 4.21.** Температурные зависимости величины  $K_p^{\#}$  для равновесия «паровая фаза (хлориды индия) – конденсированная фаза (селениды индия). 1–5 – экспериментальные данные для равновесий пара со сплавами системы In – Se различных составов: 1-3 – 49,0, мол. % Se; 4 и 5 – 58,5 и 6 – 56,0 мол. % Se.



Приведенные в этой таблице данные указывают на явное смещение равновесия вправо при увеличении температуры. При этом для сплава-2 с относительно малым содержанием индия величины  $K_p^\#$  оказываются на много порядков меньше, чем для сплава-1, который содержит богатые индием фазы. Это указывает на значительное увеличение сродства индия к селену при переходе от низших селенидов к высшим. Однако, несмотря на большую разницу в величинах  $K_p^\#$  для равновесий со сплавами различного (в том числе, и фазового) состава, в паре всегда остаются заметные концентрации  $\text{InCl}_3$  и  $\text{InCl}$ . Их совместное присутствие должно ускорять достижение состояния равновесия и получение внутренне равновесных образцов селенидов индия при их контакте с паром этих галогенидов в условиях спектрофотометрического эксперимента.

Обращаем внимание на рис. 4.21: здесь следует отметить, что температурные зависимости  $K_p^\#$  в координатах Аррениуса:

а) – близки к линейным;

б) – сильно различаются как абсолютными величинами  $K_p^\#$ , так и наклоном.

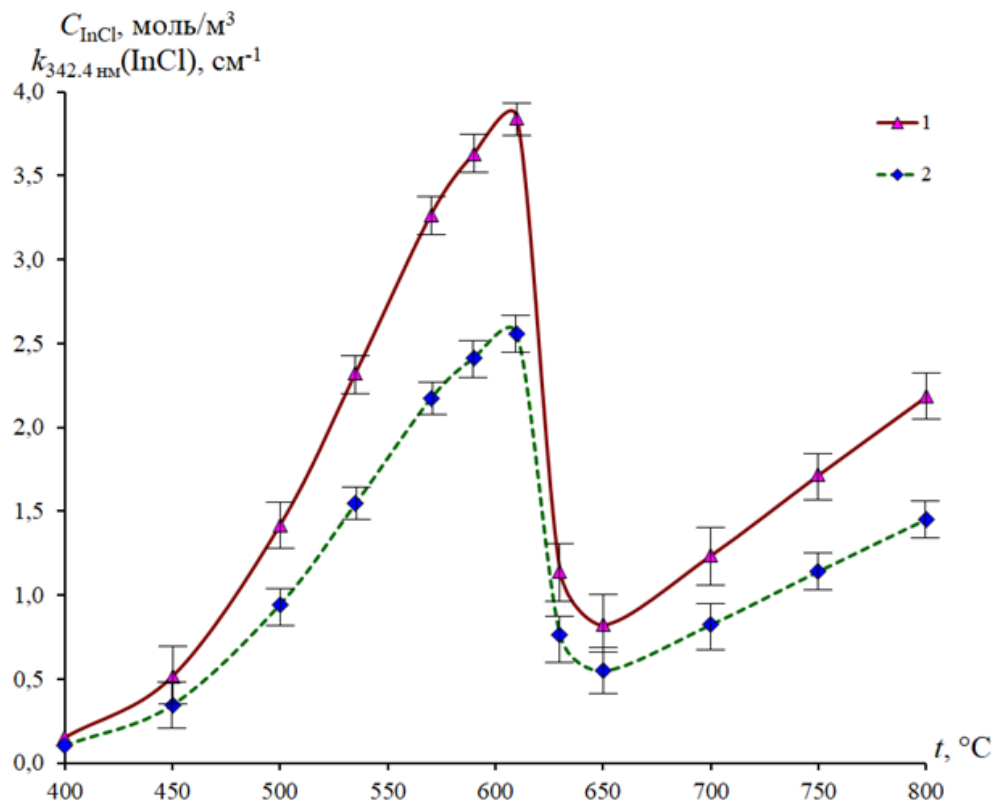
Равновесию со сплавом с большим содержанием индия (сплав-1) соответствуют большие значения  $K_p^\#$ , а представленная в координатах Аррениуса температурная зависимость этой величины имеет меньший наклон. Выявленные особенности соответствовали ожидаемым и демонстрируют качественную аналогию между  $K_p^\#-T$ - и  $p-T$ -диаграммами. Если бы в системе  $\text{In}-\text{Se}$  напрямую (без вспомогательного компонента) исследовалась температурная зависимость парциального давления паров индия  $p(\text{In})$  над гетерогенными образцами, то должны были бы наблюдаться зависимости  $\ln(p(\text{In}))$  от  $T^{-1}$ , аналогичные по виду рис. 4.21. Такое поведение вытекает из показанной в [140] связи между химическим потенциалом индия ( $\mu_{\text{In}}$ ) в конденсированной фазе системы  $\text{In}-\text{Se}$  и величиной  $K_p^\#$  для исследуемого равновесия:

$$\mu_{\text{In}} = 0,5RT \cdot \ln (K_p^\#) + F(T) \quad (4.3),$$

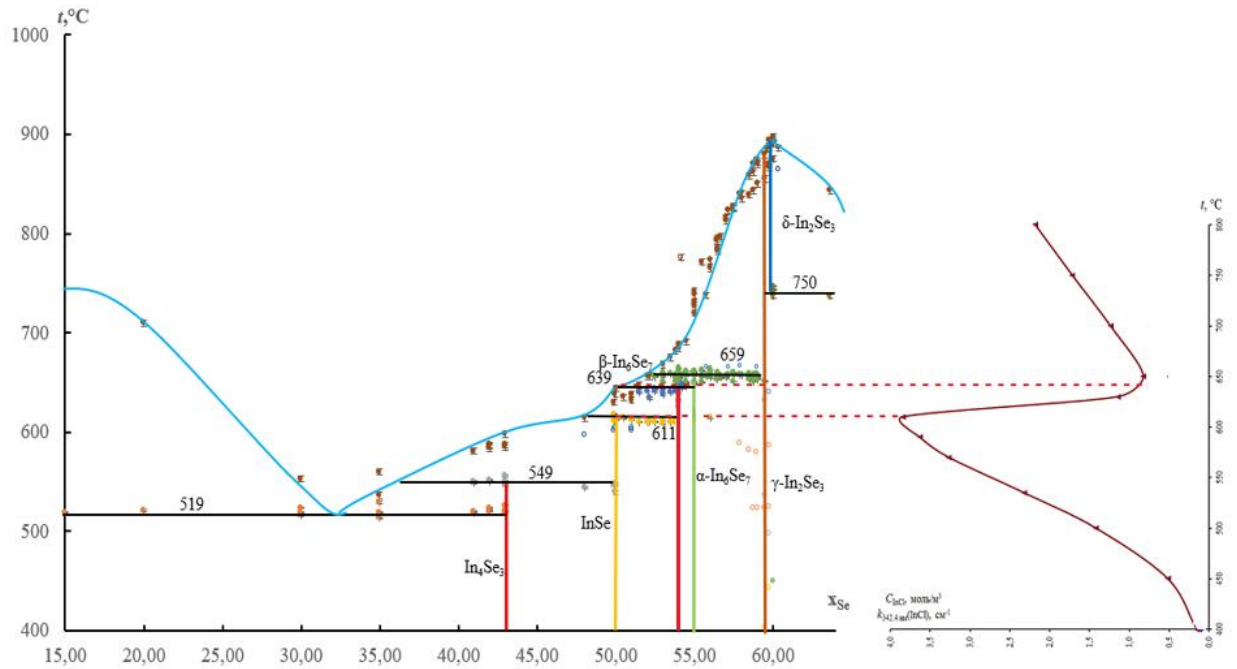
где  $F(T)$  – член, зависящий только от температуры.

#### 4.4.3. Дополнительные возможности спектроскопии с парами вспомогательного компонента при изучении $T$ - $x$ -диаграммы системы In – Se

Анализ поведения абсорбционных спектров при температурах свыше 610 °С для сплава-1 (49,9 мол. % Se) и свыше 665 °С для сплава-2 (58,5 мол. % Se) выявил неожиданные особенности. В этих условиях на спектрах наблюдалось сначала резкое уменьшение, а затем – плавное возрастание интенсивностей пиков InCl при возрастании температуры (рис. 4.22 и рис. 4.23). Очевидно, что таким же образом менялась и концентрация монохлорида индия в паре.



**Рис. 4.22.** Температурные зависимости коэффициента оптического поглощения паров InCl для длины волны 342,4 нм (линия 1) и концентрации InCl в парах (линия 2) во всем исследуемом диапазоне температур (400 – 800 °C). Равновесие паров ненасыщенного хлорида индия со сплавом 1 (состав Se 49,9 мол. %, фаза 2H-InSe и следы In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>).



**Рис. 4.23.** Фрагмент  $T$ - $x$ -диаграммы системы In – Se по данным [24] и температурная зависимость концентрации пара InCl, равновесного со сплавом системы In – Se с содержанием селена 49.9 мол. %

Похожие изменения наблюдались и для концентрации трихлорида индия в паре. Причина подобного необычного хода температурной зависимости концентрации InCl и InCl<sub>3</sub> в паре была связана с заметной растворимостью хлоридов индия в расплаве селенидов индия. Поскольку сплав-1 состоял практически из фазы InSe (доля фазы In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> очень мала), то появление первых заметных количеств расплава должно соответствовать температуре инконгруэнтного плавления InSe. Тогда практически этой температуре должно соответствовать начало падения концентрации галогенидов в паре на соответствующей температурной зависимости. С учетом инконгруэнтного плавления рассматриваемого образца, дальнейшее повышение температуры, очевидно, должно приводить к увеличению количества расплава в системе. Тогда на интервале от температуры инконгруэнтного плавления до температуры, соответствующей (для данного

состава сплава) линии ликвидуса количество поглощенного расплавом пара может увеличиваться с температурой, а концентрация оставшихся в паре хлоридов – уменьшаться. При температуре, близкой ликвидусу это падение должно заканчиваться, поскольку образец в этих условиях становится гомогенным расплавом, а растворимость газа в гомогенной жидкости должна уменьшаться при увеличении температуры. Действительно, для сплава-1 падение характеристического для  $\text{InCl}$  светопоглощения с ростом температуры совпадало с температурой плавления  $\text{InSe}$  ( $610^\circ\text{C}$  по данным [149] и  $611^\circ\text{C}$  по данным ДТА и ХТА в текущей работе) и заканчивалось около  $650^\circ\text{C}$ , что также удовлетворительно соответствовало значению температуры для соответствующей составу этого сплава точке на линии ликвидуса ( $665$  по данным [149] и  $639^\circ\text{C}$  по данным ДТА. Точно такие же рассуждения могут применяться и равновесий хлоридного пара с любыми другими образцами системы  $\text{In} - \text{Se}$ . Действительно, в эксперименте со сплавом-2 температура начала падения абсорбции (и, соответственно, концентрации)  $\text{InCl}$  в паре ( $660^\circ\text{C}$ ) хорошо коррелировала с температурой инконгруэнтного плавления фазы  $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$  ( $663^\circ\text{C}$  по данным [149],  $659^\circ\text{C}$  по данным текущей работы).

Таким образом, полученный эффект открывает возможность построения при помощи независимого статического метода фазовой диаграммы системы  $\text{In} - \text{Se}$  в области сосуществования жидкой и твердой фаз, позволяя определять линии солидуса и ликвидуса. Похожий подход уже применялся при построении Т-х-диаграммы системы  $\text{Ga} - \text{Se}$  [150].

## РЕЗЮМЕ ПО ГЛАВЕ 4.

При использовании метода рентгеновской порошковой дифракции с показано, что одна из высокотемпературных модификаций  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$  реализующаяся вблизи температур 700 – 750 °С, имеет гексагональную структуру  $R\bar{6}_3mc$ , с возможным сверхструктурным упорядочением относительно модельной вюрцитоподобной материнской структуры с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Установлено, что вблизи составов, близких к стехиометрическому  $\text{In}_6\text{Se}_7$  существует две близкие по структуре моноклинные модификации с пространственными группами  $P2_1$  и  $P2_1/m$ , обозначенные как  $\alpha\text{-In}_6\text{Se}_7$  и  $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$  соответственно.

Несколькими термическими методами исследования (ДТА, ХТА) верифицирована фазовая диаграмма системы  $\text{In} - \text{Se}$ , для которой не было обнаружено области существования фазы  $\text{In}_5\text{Se}_7$ .

На основе спектрофотометрических исследований с участием вспомогательного компонента, в качестве которого был выбран хлор в форме хлоридов индия, были получены УФ-спектры поглощения паров  $\text{InCl}_x$ , находящихся в равновесии со сплавами с различным содержанием компонентов. По результатам построены зависимости величины  $K_p^\#$  от температуры, которые, учитывая качественное сходство  $K_p^\# - T$ - и  $p - T$ -диаграмм, позволяют подтвердить или опровергнуть существование какой-либо промежуточной фазы в бинарной системе. Также предложен новый способ исследования бинарных систем, связанный с растворимостью паров вспомогательного компонента системы в расплаве исследуемого состава.

## ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В главе 5 обсуждаются важнейшие результаты работы. Рассмотрим в первую очередь, какие из полученных результатов являются логичными и ожидаемыми, а какие – неожиданными и требующими дальнейшего осмысления и верификации.

### 1. Стехиометрические вакансии в сфалерито- и вюрцитоподобных сесквисульфидов галлия и сесквиселенидов индия

Для независимого (не связанного с исследованием структур на уровне атомного разрешения) подтверждения существования стехиометрических вакансий в рассматриваемых сесквихалькогенидах, проанализируем параметры решеток классических («бездефектных») вюрцитных и сфалеритных фаз, в состав которых входят атомы с близкими – по отношению к атомам Ga (In) и S (Se) размерными характеристиками (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Сравнение некоторых характеристик фаз  $Ga_2S_3$  и  $In_2Se_3$  с «дефектными» структурами с ПГ  $F\bar{4}3m$  и  $R\bar{6}_3mc$  с данными для «бездефектных» фаз типа сфалерита и вюрцита

№	Фаза	Структурный тип	Радиус атома (по Дж. Слейтеру), входящего в состав структуры [151]		Параметры решетки	
			в катионную подрешетку, Å	в анионную подрешетку, Å	$a$ , Å	$c$ , Å
1	s-ZnS [152]	сфалерит	1,42 (Zn)	0,88 (S)	5,41	
2	s-GaP [153]	сфалерит	1,36 (Ga)	0,98 (P)	5,45	
3	s-AlP [154]	сфалерит	1,18 (Al)	0,98 (P)	5,45	
4	$\gamma$ - $Ga_{2+\delta}S_3$ (эта работа)	«дефектный» сфалерит	1,36 (Ga)	0,88 (S)	5,19	
5	w-ZnS [152]	вюрцит	1,42 (Zn)	0,88 (S)	3,82	6,28
6	w-GaP [155]	вюрцит	1,36 (Ga)	0,98 (P)	3,84	6,31
7	w-AlP [156]	вюрцит	1,18 (Al)	0,98 (P)	3,86	6,34
8	$\beta$ - $Ga_2S_3$ (эта работа)	«дефектный» вюрцит	1,36 (Ga)	0,88 (S)	3,68	6,03
9	w-CdSe [157]	вюрцит	1,61 (Cd)	1,03 (Se)	4,35	7,09
10	w-InAs [158]	вюрцит	1,56 (In)	1,14 (As)	4,28	7,00
11	w-InP [158]	вюрцит	1,56 (In)	0,98 (P)	4,14	6,80
12	s- $In_2Se_3$ [159, 160]	<i>сфалерит</i>			5,6	
13	$\delta$ - $In_2Se_3$ (эта работа)	Вероятная сверхструктура на основе «дефектного» вюрцита	1,56 (In)	0,88 (S)	4,03	19,27 (= 3·6,42)

Как видно из данных первых восьми строк таблицы 5.1, параметры решеток сфалеритоподобной и вюрцитоподобной модификаций сесквисульфида галлия ( $\gamma\text{-Ga}_{2-\delta}\text{S}_3$  и  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ) оказываются заметно меньше параметров решеток близких – по размерным характеристикам атомов – твердофазных соединений, не содержащих стехиометрические вакансии. Особенно эта разница показательна при сравнении с данными для модификаций фосфида алюминия (AlP), для которого сумма «Слейтеровских» радиусов атомов ( $r_{\text{Al}} + r_{\text{P}}$ ) даже меньше аналогичной величины для сульфидов галлия ( $r_{\text{Ga}} + r_{\text{S}}$ ). Такие относительно малые значения параметров решетки дефектных сфалеритоподобных хорошо объясняются наличием огромной концентрации стехиометрических вакансий в этих структурах, которое приводит к некоторому сжатию соответствующих кристаллических решеток.

Более сложной оказывается ситуация с высокотемпературной модификацией  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ . Если параметр  $a_{\delta\text{-In}_2\text{Se}_3}$  этой модификации оказывается закономерно меньшим по сравнению с «бездефектными» родственными фазами A(II)B(VI) и A(III)B(V) со структурами вюрцита (строки 9-11 таблицы 5.1). Более того, величина  $a_{\delta\text{-In}_2\text{Se}_3} = 4,03 \text{ \AA}$  хорошо согласуется со значением параметра « $a$ » для кубической сфалеритоподобной структуры сесквиселенида индия ( $5,6 \text{ \AA}$ ). Эта структура была получена авторами [159, 160] на подложках ориентированного монокристаллического InAs и, по-видимому, является метастабильной для объемных образцов. Действительно,

$$a_{\text{вюрцит}} = \frac{a_{\text{сфалерит}}}{\sqrt{2}} = 3,97 \approx 4,03 \text{ \AA}.$$

Однако параметр  $c_{\delta\text{-In}_2\text{Se}_3} = 19,27 \text{ \AA}$  оказывается слишком большим для того, чтобы соответствовать структуре дефектного вюрцита типа  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ . Исходя из соотношения между параметрами  $a_w$  и  $c_w$  для «идеальной» структуры типа

вюрцита [161] ( $\frac{c_w}{a_w} = 1,633$ ), можно было бы ожидать значения  $c_w \approx 6,58 \text{ \AA}$ .

Однако оцененный таким образом параметр решетки оказывается меньше реальной величины ( $19,27 \text{ \AA}$ ) практически в три раза. С учетом этого, мы предполагаем, что фаза  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$  является сверхструктурой от неизвестной пока на практике дефектной вюрцитоподобной модификации сесквиселенида индия с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Такая сверхструктура, хотя и реализуется при сохранении пространственной группы  $R\bar{6}_3mc$ , возникает, вероятно, за счет упорядочения вакансий. С таким предположением коррелируют и данные работ [159, 160], в которых, наряду с «дефектными» сфалеритоподобными халькогенидами индия, были получены и другие, также *кубические* модификации этих веществ с кратно большими параметрами решеток по сравнению «материнскими дефектными структурами. В [162] рассматривается схожее с описываемым образование сверхструктуры сесквителлурида индия, при котором сохраняется пространственная группа  $F\bar{4}3m$ , а параметр решетки увеличивается в 2 раза. Такая модификация  $\text{In}_2\text{Te}_3$  с упорядоченными вакансиями стабильна при относительно низких температурах, в то время как «дефектная» сфалеритоподобная форма этого халькогенида с неупорядоченными вакансиями реализуется при относительно высоких температурах.

Таким образом, с высокой долей вероятности можно предполагать, что соединения с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями в исследуемых системах присутствуют на фазовых диаграммах (т.е. имеют некоторые области стабильности) только для системы Ga – S. Среди других соединений  $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$  следует, конечно же, проанализировать и другие системы A(III) – B(VI), родственные заявленным в работе. Прежде всего, речь идет о системах In – S и Ga – Se.

Здесь при сравнении системы Ga – S с другими системами обращает на себя внимание тот факт, что семейство фаз со стехиометрическими



вакансиями реализуется только для соединений с выраженной ковалентной составляющей химической связи. Именно в этом случае четко прослеживается возникновение стехиометрических вакансий исходя из связевых характеристик структур, что отражает, например, рис. 5.1. В этом частном случае стехиометрические вакансии можно считать обусловленными несоответствием (ко)валентных возможностей атомов разных элементов стехиометрии соединения. В парноэлектронном приближении, например, для дефектных фаз  $A_2^{III}B_3^{VI}$  элемент A(III) (Al, Ga, In) образует четыре  $sp^3$ -гибридные связи, а атом халькогена B(VI) – только три таких ( $sp^3$ -гибридных) связи, поскольку на четвертой орбитали находятся 2 спаренных электрона.

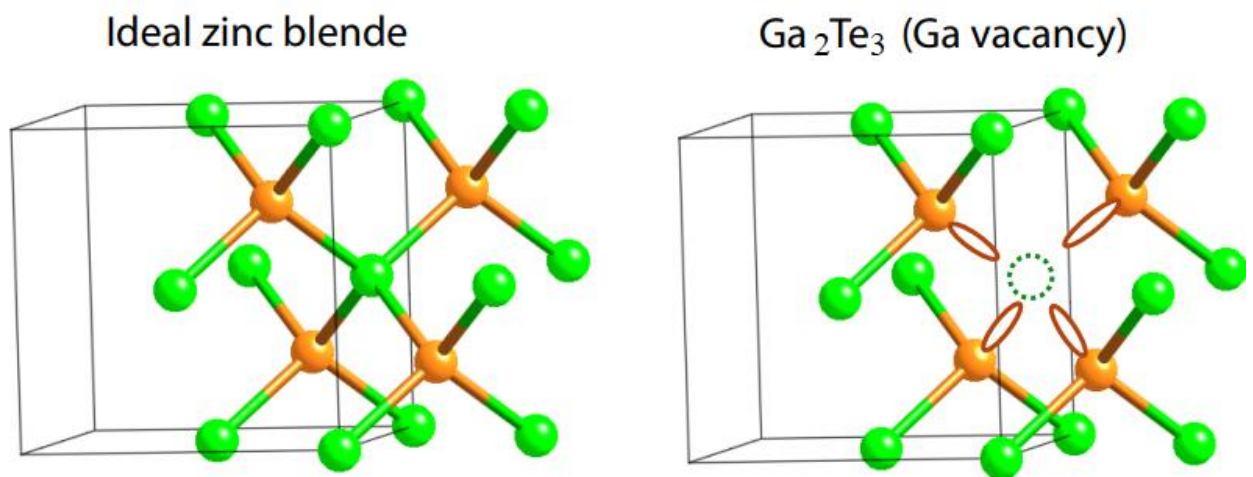


Рис. 5.1. Идеальная (слева) и дефектная (справа) структуры сфалерита. В кружочке, изображенном пунктиром показана стехиометрическая вакансия, а вытянутыми к ней эллипсами – парноэлектронные орбитали атомов халькогена.

Очень приблизительно можно считать [163], что для гетеродесмических немолекулярных твердых фаз *ковалентная составляющая* химической связи преобладает над *ионной*, если *разница в величинах электроотрицательности элементов по А. Оганову* ( $\Delta_{ЭОО}$ ) оказывается меньше 1 или близка этому значению. Тогда, с учетом данных [164], для систем Ga – S, Ga – Se, In – S и In – Se имеем следующие значения.

Таблица 5.2. Величины электроотрицательности элементов по  
А. Оганову ( $\Delta_{ЭОО}$ ) для некоторых систем А(III) – В(VI)

Система	$\Delta_{ЭОО}$	Система	$\Delta_{ЭОО}$
Ga – S	1,01	In – S	1,15
Ga – Se	0,94	In – Se	1,08

Таким образом, наименее подходящей для поиска фаз с «дефектными» структурами вюрцита и сфалерита следует считать систему In – S, для которой величина  $\Delta_{ЭОО}$  оказывается максимальной (1,15). В этой системе, действительно, имеется кубическая «дефектная» фаза, очень близкая по составу к  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  (58 – 59 мол. % Se) [165], которую в ряде работ обозначают как  $\text{In}_{2+\delta}\text{S}_3$  (58 – 59 мол. % Se) [165, 166]. Однако этой модификации соответствует структура обращенной шпинели с нарушенной стехиометрией: часть атомов индия имеет меньшее зарядовое состояние, чем то, которое соответствует традиционной для шпинелей степени окисления +2 – и этих атомов для заселения пустот требуется меньшее количество [167]. Это вызывает смещение области гомогенности фазы от идеальной для шпинели стехиометрии  $\text{In}_3\text{S}_4$  в сторону избытка серы. Таким образом, формулу этой фазы более правильно записывать как  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  вместо  $\text{In}_{2+\delta}\text{S}_3$ . [167, 168]. За переход к шпинелевым структурам в сульфидах индия, по видимому, отвечает большая ионная составляющая связи по сравнению с сульфидами галлия.

Для, казалось бы, более подходящей – с точки зрения вклада ковалентного связывания – системы Ga – Se стабильные фазы с неупорядоченными дефектами на данный момент не обнаружены несмотря на их активные поиски [169,170].

Для фаз системы In – Se, несмотря на ожидаемый меньший вклад ковалентной составляющей по сравнению с сульфидами галлия, все же реализуются некоторые «дефектные» высокосимметричные структуры, аналогичные по пространственной группе (ПГ) соответствующим

сесквисульфидам галлия. В частности,  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ , как и вюрцитоподобная фаза  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , характеризуются ПГ  $R_3mc$ . Эта модификация так же, как и  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , существует при температурах, значительно больших комнатной. Однако о полной структурной аналогии между этими фазами говорить, по-видимому, преждевременно по причине очень большой величины параметра «с» для  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ , которая не укладывается в представления о структурах типа вюрцита.

Другие же модификаций сесквиселенида индия определенно содержат *упорядоченные* вакансии ( $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ ), либо вообще не содержат стехиометрических вакансий ( $\alpha\text{-R-In}_2\text{Se}_3$ ). Последняя модификация вообще является типичной слоистой структурой, где отдельные слои связаны между собой практически лишь ван-дер-Ваальсовыми связями.

## **2. Смещение областей существования «дефектных» фаз в сторону избытка катинообразователя (Ga, In)**

Отдельного анализа требует факт тот факт, что области существования всех исследованных сесквисульфидов галлия и сесквиселенидов со стехиометрическими вакансиями, смещены в сторону избытка катинообразователя (Ga, In). Исключение представляет собой только фаза  $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , состав которой в пределах 0,1 мол. % соответствует идеальной стехиометрии (60,0 мол%S).

Для этого анализа рассмотрим концепцию Э. Партэ [171], согласно которой, структуры со связевыми мотивами, близкими к структуре алмаза, могут реализоваться при концентрации валентных электронов ( $VEC$ ), от 4,00 до 4,80 (в отдельных случаях – до 4.92). Эта концентрация,  $VEC$ , показывает количество задействованных валентных электронов, приходящихся на один атом структуры. Несмотря на формализованный подход, такая концепция оказывается плодотворной при прогнозировании стехиометрии ряда твердофазных соединений. В частности, становится логичным очень заметное смещение состава кубической  $\gamma$ -фазы  $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  в сторону избыточного

галлия от «идеальной» стехиометрии  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Так, с учетом содержания серы в этой фазе 59,3 мол. %, получаем  $\delta = 0.06$ , где величина  $\delta$  соответствует содержанию серы

$$VEC = \frac{2.06 \cdot 3 + 3 \cdot 6}{(2.06 + 3)} = 4.77 \quad (5.1)$$

Реальная величина  $VEC$  может быть еще меньше (на несколько сотых) рассчитанного значения 4.77, поскольку электроны тех атомов галлия, которые частично заполнили вакансии в катионной подрешетке кубической фазы  $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ , возможно, мало участвуют в образовании химической связи. Заметим, что небольшое смещение в сторону галлия состава  $\sigma$ -фазы от «идеального состава»  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  – для которого величина  $VEC$  составляла бы практически предельные 4,80 – хорошо согласуется со стремлением этой структуры к уменьшению концентрации валентных электронов. Однако, даже при таком смещении состава, значение  $VEC \approx 4.7$  остается близкой к верхнему пределу устойчивости, что делает фазу  $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$  метастабильной вне узкой области температур и составов.

С учетом близости связевых мотивов вюрцитоподобных и сфалеритоподобных структур, также логичным является смещение в сторону галлия областей гомогенности как вюрцитоподобной  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , так и ее дочерней модификации  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , а также стабильность этих фаз лишь в ограниченных температурных областях.

### 3. Температурная устойчивость

Способность вюрцитоподобных модификаций существовать при более высоких температурах по сравнению со сфалеритоподобными, что встречается у многих бинарных фаз, например, у  $\text{ZnS}$  [160]. В этом смысле логичным является тот факт, что области гомогенности фаз на основе «дефектного» вюрцита  $\beta$ - и  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  расположены на  $T$ - $x$ -диаграмме системы

Ga – S (в целом) выше области существования сфалеритоподобной модификации  $\gamma$ -Ga<sub>2+ $\delta$</sub> S<sub>3</sub>.

#### **4. Неожиданные и требующие дальнейшего изучения/осмысления особенности исследуемых T-x-диаграмм и промежуточных фаз**

Неожиданным и требующим дальнейшего изучения стало то, что более разупорядоченная фаза  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> оказывается узкогомогенной, а ее дочерняя сверхструктурная модификация  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с упорядоченными вакансиями имеет более широкую область гомогенности и может реализовываться при более высоких температурах, чем  $\beta$ -фаза. При этом другая дочерняя модификация от вюрцитоподобной структуры  $\beta$ -фазы – моноклинная  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – имеет совершенно иные особенности: она практически строго стехиометрична и стабильна в очень широкой области температур, начиная от комнатной.

## ВЫВОДЫ

**Рекомендации и перспективы разработки темы.** В ходе проведенного исследования разработаны рекомендации для прямого воспроизводимого синтеза и выделения при комнатной температуре сульфидов галлия, имеющих различные структуры на основе сфалерито- и вюрцитоподобных структур со стехиометрическими вакансиями. Эти рекомендации сводятся к длительному однотемпературному отжигу и закаливанию сплавов, синтезированных прямым взаимодействием простых веществ. Составы сплавов и температуры отжига напрямую вытекают из условий существования фаз, представленных на уточненной  $T$ - $x$ -диаграмме системы Ga – S (рис. 4, таблица 1). Дальнейшие исследования должны привести к получению рекомендаций синтеза соединений, обладающих не только заданной структурой, но и определенным нестехиометрическим составом. Это должно позволить более тонко регулировать свойства материалов на основе таких «дефектных» фаз. Аналогичная работа представляется возможной и целесообразной в отношении селенидов индия.

Кроме того, перспективность использования вспомогательного компонента, показанная в исследованиях фазовых диаграмм системы In – Se, открывает возможность использования этого метода и для *тонкого регулирования состава* в пределах областей гомогенности «дефектных» и прочих фаз в системах A(III) – B(VI).

**По итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:**

1. Показано, что для сесквисульфида галлия при температурах выше 878 °С вблизи стехиометрии Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> существуют 4 родственные в структурном отношении дефектные модификации, которые связаны друг с другом и другими фазами системы Ga – S энантиотропными переходами.
2. Несколькими независимыми методами (ТЕМ, SAED, высокотемпературная дифракция с использованием синхротронного

рентгеновского излучения) доказано, что обнаруженная фаза  $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ , реализующаяся в узком температурном интервале 878 – 922 °С и содержащая 59,3 мол. % серы, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру.

3. Установлено, что при температурах свыше 912 °С при небольшом избытке галлия (до ~1,0 мол. %) относительно стехиометрии  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита ( $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $P6_3mc$ ), другая – производная от нее, дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии ( $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $P6_1$ ). Наконец, четвертая модификация с моноклинной структурой ( $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ,  $Cc$ ) также является производной от вюрцитоподобной  $\beta$ -фазы. Она стабильна от комнатной температуры до ~1006 °С, а по составу практически строго соответствует формуле  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

4. С использованием термических методов анализа (ДТА, ХТА) построена  $T$ - $x$ -диаграмма системы In – Se, включающая две близко расположенные по составу фазы с температурами инконгруэнтного плавления 639 и 659 °С. Показано, что соединению  $\alpha\text{-In}_6\text{Se}_7$  (~54 мол. % Se) соответствует моноклинная структура с ПГ  $P2_1$ , а фазе с большим содержанием селена ( $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$ ; 55 мол. % Se) – также моноклинная структура, но с ПГ  $P2_1/m$ . Предполагается, что упоминаемое в литературе соединение  $\text{In}_9\text{Se}_{11}$  представляет собой  $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$ .

5. Для полиморфных модификаций  $\text{In}_2\text{Se}_3$  обнаружены следующие структуры, которые при возрастании температуры сменяют друг друга в указанном порядке:  $\alpha\text{-}3R\text{-In}_2\text{Se}_3$  (ПГ  $R3m$ , до 200 °С),  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  (ПГ  $P6_1$ , от 200 до ~650 °С),  $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$  (ПГ  $P6_3mc$ , от 650 до 890 °С).

6. Получены температурные зависимости величины  $K_p^\#$  для равновесия: паровая фаза (хлориды индия) – конденсированная(ые) фаза(ы) (сплавы In – Se) для сплавов 49,9% Se, 56,0 и 58,5% Se. Анализ этих зависимостей позволил подтвердить полученный в ходе структурных и термических исследований факт отсутствия промежуточных фаз, описываемых

формулами  $\text{In}_5\text{Se}_7$  и  $\text{In}_3\text{Se}_4$ .

7. На примере системы In – Se показана возможность уточнения фазовых диаграмм при использовании обнаруженного эффекта растворимости пара вспомогательного компонента в расплавах (здесь – расплавах селенидов In).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Butz, R. Schneider, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer. Decomposition of 8.5 mol.%  $Y_2O_3$ -doped zirconia and its contribution to the degradation of ionic conductivity. *Acta Materialia* 57 (2009) 5480–5490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.045>
2. B. Butz Yttria-Doped Zirconia as Solid Electrolyte for Fuel-Cell Applications, Dissertation von Dipl.-Phys Tag der mündlichen Prüfung, Südwestdt. Verl. für Hochschulschr. 27. Nov. 2009 137 p. ISBN 978-3-8381-1775-1
3. N. Zeeshan. Solid electrolytes based on  $\{1 - (x + y)\}ZrO_2 - (x)MgO - (y)CaO$  ternary system: Preparation, characterization, ionic conductivity and dielectric properties. *J. Advanced Research*, Vol. 9, 2018, pp. 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.10.006>
4. M. Kogler, E. M. Kock, B. Klotzer, S. Penner. Structure-Property Relationships in the  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ . Phase Diagram: Influence of the Y-Content on Reactivity in  $Cl_1$  Gases, Surface Conduction, and Surface Chemistry. *J. Phys. Chem. - Amer. Chem. Soc.*, - 2016, V. 120 (39), P. 22443-22454. DOI 10.1021/acs.jpcc.6b07234
5. M. N. Tsampas, F. M. Sapountzi and P. Vernoux. Applications of yttria stabilized zirconia (YSZ) in catalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 5 (2015), pp. 4884-4900. <https://doi.org/10.1039/C5CY00739A>
6. E. Rauwel, C. Dubourdieu, B. Holländer, N. Rochat, F. Ducroquet, M. D. Rossell, G. Van Tendeloo, B. Pelissier. Stabilization of the Cubic Phase of  $HfO_2$  by Y Addition in the Films grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett.* 89, (2006) 012902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2216102>.

- 7.V. Grover, A. K. Tyagi. Phase Relations, Lattice Thermal Expansion in  $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  System, and Stabilization of Cubic Gadolinia. *Mat. Res. Bull.* Vol. 39, Iss. 6, (2004) pp. 859-866.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.01.007>
- 8.L. Spiridigliozzi, C. Ferone, R. Cioffi, G. Accardo, D. Frattini and G. Dell'Agli. Entropy-Stabilized Oxides owning Fluorite Structure obtained by Hydrothermal Treatment. *Materials (Basel)*. 13, No.3 (2020) 558. DOI: 10.3390/ma13030558
- 9.G. Accardo , L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, S. P. Yoon 1 and D. Frattini. Morphology and Structural Stability of Bismuth-Gadolinium Co-Doped Ceria Electrolyte Nanopowders. *Inorganics* 7 (2019) 118  
<http://dx.doi.org/10.3390/inorganics7100118>
- 10.N. Jiang, E. D. Wachsman. Structural Stability and Conductivity of Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, Iss 11 (1999) pp. 3057–64.  
DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02202.x
- 11.S. Arasteh, A. Maghsoudipour, M. Alizadeh, A. Nemati. Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  co-dopants on phase stabilization of bismuth oxide Ceramics *International* 37 (2011) 3451–3455.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.136>
- 12.S. Bandyopadhyay, A. Dutta. Thermal, optical and dielectric properties of phase stabilized  $\delta$ -Dy  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ionic conductors. *J. Phys. Chem. Solids* 102 (2017) pp. 12–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.001>
- 13.Daqin Chen, Yunlong Yu, Feng Huang, Yuansheng Wang. Phase transition from hexagonal  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) to cubic  $\text{Ln}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{F}_{2.8}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) nanocrystals with enhanced up conversion induced by

alkaline-earth doping. Chem. Commun., 47 (2011) 2601–2603.  
<https://doi.org/10.1039/C0CC04846A>

14.V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani.  
Review article: Silicon Carbide. Structure, Properties and Processing.  
Cerâmica vol.46 n.297 (2000) pp. 4-13. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132000000100002>

15.V. P. Zhukov, V. M. Zhukovskii, V. M. Zainullina, N. I. Medvedeva.  
Electronic structure and chemical bonding in bismuth sesquioxide  
polymorphs. J. Struct. Chem. Vol. 40, (1999) pp. 831–837.  
<https://doi.org/10.1007/BF02700687>

16.Hahn H. Röntgenographische Beiträge zu den Systemen  
Thallium/Schwefel, Thallium/Selen und Thallium/Tellur / H. Hahn, W.  
Klingler // Ztschr. anorg. allg. Chem., 1949. –Bd. 259, H. 1–4. – S.110–119.

17.Hahn H. Über die Kristallstrukturen von Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> /  
H. Hahn, W.Klingler // Zeitschrift für anorganische Chemie. -1949. -V.259.  
-No.1-4. -P.135–142.

18.Hahn H. Über die Kristallstrukturen des In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> / H. Hahn,  
W. Klingler // Zeitschrift für anorganische Chemie. -1949. -V.260. –No.1-3.  
-P.97–109.

19.Горюнова Н.А. Вопросы теории и исследования полупроводников  
и процессов полупроводниковой металлургии/ Н.А. Горюнова // АН  
СССР, 1955. С. 13.

20.Медведева З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппы  
периодической системы / З.С. Медведева. – М.: Наука, 1968. – 216 с.

21. Hahn H. Zur Struktur des  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  / H. Hahn, G. Frank // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. -1955. -V.278. -No.5-6. -P.333-339.
22. Woolley J.C. The ordered crystal structure of  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , / Woolley J.C., Pamplin B.R. and Holmes P.J. // J. Less-Common Metals. -1959. -V.1. -P.362.
23. Inuzuka H. On  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , its preparation and lattice constant / H. Inuzuka, S. Sugaike // Proc. Japan Acad. -1954. -V.30. -P.383-386.
24. Newman P.C. Superlattice Structure in  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  / P.C. Newman, J.A. Cundall // Letters to Nature -1963. -V.200. -P.876.
25. Singh D.P. Hexagonal (superlattice) form of  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  / D.P. Singh, D.K. Suri, U. Dhawan, K.D. Kundra // Journal of Materials Science -1990. -V.25. -No.5. -P. 2362-2366.
26. Otaki Y. X-ray study of the modulated structure in as-grown  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  crystals with the defect zinc-blende lattice / Y. Otaki, Y. Yanadori, Y. Seki, M. Tadano, S. Kashida // Journal of Solid-State Chemistry -2009. -V.182. -P.1556-1562.
27. Semiletov S. A. Crystal structure of the high-temperature modification of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / Semiletov S. A. // Krystallogr. -1960. -№ 5. -С. 704.
28. Chai, B.; Peng, T.; Zeng, P.; Mao, J. (2011.) "Synthesis of Floriated  $\text{In}_2\text{S}_3$  Decorated with  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles for Photocatalytic Hydrogen Production Under Visible Light." J. Mater. Chem., 21: 14587. doi:10.1039/c1jm11566a.
29. Т – х- фазовая диаграмма системы In – S / А. Ю. Завражнов [и др.] // Неорганические материалы. — 2006. — Т.42, № 12. – С. 1420-1424.
30. Likforman A. Mise en evidence d'une solution de type spi-nelle dans le diagramme de phase du systeme In – S / A. Likforman, M. Guittard, A. Tomas // Journal of Solid State Chemistry. – 1980. – Vol. 34. – P. 353-359.

- 31.Chen, W.; Bovin, J.; Joly, A.; Wang, S.; Su, F.; Li, G. (2004). "Full-Color Emission from  $\text{In}_2\text{S}_3$  and  $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanoparticles." *J. Phys. Chem. B*, 108: 11927-11934. doi:10.1021/jp048107m
- 32.Kurosaki K. Effect of vacancy distribution on the thermoelectric properties of gallium and indium chalcogenides / K. Kurosaki, S. Yamanaka.// *Thermoelectrics and its Energy Harvesting: Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics*, Taylor & Francis Group, New York, USA, 2012. – №8-1.
- 33.Structure reinvestigation of alpha-, beta- and gamma- $\text{In}_2\text{S}_3$  Paul Pistor, Jose M. Merino Alvarez, Maximo Leon, Marco Di Michiel, Susan Schorr, Reiner Klenk, Sebastian Lehmann
- 34.Об эффекте отклонения от стехиометрии в полупроводнике  $\text{In}_2\text{Te}_3$ /Палатник Л. С. [и др.]// *ДАН СССР*, 1965. – Т. 165. – С. 809–812.
- 35.Палатник Л. С., Белова Е. К. «Известия АН СССР», *Неорганические материалы*, 1965. – Т. 1, № 2. – С. 1883.
- 36.Nagat A.T. Investigation of thermoelectric power of indium sesquitelluride monocrystals/ A.T. Nagat, M.M. Nassary, H.A. El-Shaikh. // *Semicond. Sci. Tech.*, 1991. – Vol.6, №10. – P. 979.
37. Наследов Д. Н., Фелтыньш И. А. *ФТТ*, 1960. – Т.2. – С. 823.
- 38.Жузе В.П., Сергеева В.М., Шелех А.И. *ФТТ*, 1961. – Т.2, №11. – С.2858.
- 39.Спектры поглощения кристаллов некоторых халькогенидов галлия/ Гросс Е. Ф. [и др.]// *Оптика и спектроскопия*, 1959. – Т.6, №4. – С. 569–572.
- 40.Vieland L. I. J. Behavior of selenium in gallium selenide / L. I. J. Vieland, I. Kudman // *Phys. Chem. Solids.*, 1963. – Vol. 24. – P. 437.

41. Zhang J, Wang H, Yuan X, Zeng G, Tu W, Wang S, Tailored Indium Sulfide-Based Materials for Solar-energy Conversion and Utilization, *Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, C: Photochemistry Reviews* (2018)
42. Savchenko K. X-ray-induced conductivity in gallium sesqui-selenide/ K. Savchenko// *Tech. Phys. Lett*, 2008. – Vol. 34, №11. – P. 964–966.
43. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Challenges and opportunities / Chiu Y.H. [et al]// *APL Materials*, 2019. – №7. – 080901.
44. Modified structures and improved thermoelectric property in Ag-added polycrystalline  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / Cui J. L. [et al.] // *Scripta Mater.*, 2011. – №64. – P. 510–512.
45. Suematsu H. Electrical Properties  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  / H. Suematsu, T. Okada // *J. Phys. Soc., Jpn.*, 1966. – №21. – P. 1849.
46. High thermoelectric performance of solid solutions  $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$  ( $x = 0\text{--}1.0$ ) / Cui J. L. [et al]// *J. Appl. Phys.*, 2011. – №100. – 231903.
47. Improvement of the thermoelectric performance of InSe-based alloys doped with Sn / Zhai Y. B. [et al]// *J. Alloy. Compd.*, 2013. – №553. – P. 270.
48. Indium selenides: structural characteristics, synthesis and their thermoelectric performances / Han G. [et al.]// *Small Struct.*, 2014. – №10. – P. 2747–2765.
49. Pei Y. Vacancy phonon scattering in thermoelectric  $\text{In}_2\text{Te}_3$  InSb solid solutions/ Y. Pei, D.T. Morelli. // *Appl. Phys. Lett.*, 2009. – №94. – P. 112–122.

50. Isik M. Optical properties of  $(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{0.75} - (\text{Ga}_2\text{S}_3)_{0.25}$  single crystals by spectroscopic ellipsometry/ M. Isik, N.M. Gasanly, L. Gasanova // *Phys. B: Condens. Matter*, 2109. – №560. P. 6–10.
51. Zeeshan N. Solid electrolytes based on  $\{1 - (x + y)\} \text{ZrO}_2 - (x)\text{MgO} - (y)\text{CaO}$  ternary system: Preparation, characterization, ionic conductivity and dielectric properties/ N. Zeeshan // *J. Adv. Res.*, 2018. – №9. – P. 35–41.
52. Morphology and structural stability of bismuth-gadolinium Co-Doped ceria electrolyte nanopowders/ G. Accardo [et al.]// *Inorg.Matt.*, 2019. – №9. – P. 118.
53. Зломанов В.П. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген / В.П. Зломанов, А.В. Новоселова – М.: Наука, 1987. – 207 с.
54. Greenberg. J. Thermodynamic basis of crystal growth: P-T-X phase equilibrium and nonstoichiometry / J. Greenberg – Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2002. – 256 p.
55. Рустамов П.Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера / П.Г. Рустамов, Б.И. Мардахоев, М.Г. Сафаров // *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, 1967. – Т.3, № 3. – С. 479–484.
56. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition/ T.B. Massalski// *Materials Information Soc., Materials Park, Ohio*, 1990.
57. Predel B. Ga-S (Gallium – Sulfur)/ B. Predel // *Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys Ga-Gd – Hf-Zr*, 1996. – №5. – P. 1–2.
58. Leith R.M.A. Ga-S phase diagram/ R.M.A. Leith, H.J.M. Heijligers, C.W.M.van der Heiden // *J.Electrochem. Soc*, 1966. – Vol.113, № 8. – P.798–801.

59. Spandau Von Hans. The thermal behavior of the gallium sulphides/  
Von Hans Spandau, Frank Klanberg // Journal of inorganic and general  
chemistry, 1958. – Vol. 295. – P.301–308.
60. Crystal structure, chemical bond of III-VI compounds/ Clasen R [et.  
al] // Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in  
Science and Technology – New Series 41C Non-Tetrahedrally Bonded  
Elements and Binary Compounds I. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg,  
2016. – P. c\_0901126.
61. Pardo M.P. Polymorphisme de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et diagramme de phase Ga-S/  
M.P. Pardo, A. Tomas, M. Guittard // Mat. Res. Bull. – 1987. Vol. 22. – P.  
1677 – 1684.
62. Pardo M.P. Diagramme de phases Gallium – Soufre et etudes  
structurales des phases solides / M.P. Pardo, M. Guittard, A. Chilouet // J.  
Solid State Chem., 1993. – Vol.102. – P. 423–433.
63. Tomas A. Determination des structures des formes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$   
structural determination of  $\alpha$  and  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ / A. Tomas, M.P. Pardo, M.  
Guittard. // Mater. Res. Bull., 1987. – Vol.22, №12. – P. 1549 –1554.
64. Electron microscope study of  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ / Guymont M. [et al.] // Phys.  
Stat. Sol., 1989. – Vol. 113, №1. – P. K5–K7.
65. X-ray diffraction and electron microscopy studies of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ /  
Tomas A. [et al.] // Phys. Stat. Sol., 1988. – №107. – P. 775–784.
66. Фазовая диаграмма системы Ga–S в области составов 48.0 – 60.7  
мол. % S / А.Ю. Завражнов, С. С. Березин, Н. Ю. Брежнев [и др.] //  
Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19, № 3.  
– С. 321–335.
67. Goodyaer J. The Unit Cell of  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  / J. Goodyaer, W. J. Duffin, G.  
A. Sieigmann // Acta crystallogr., 1961. – №14. – P.1168–1170.



68. Goodyaer J. The Crystal Structure of  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / J. Goodyear, G. Steigmann // *Acta crystallogr.*, 1963. – №16. – P.946-949.
69. Okamoto H. In-Se phase diagram/ H. Okamoto// *Journal of Phase Equilibria*, 1998. – Vol. 19, №4. – P.400.
70. Phase diagram of In-Se system and crystal growth of indium monoselenide / K. Imai [et al.] // *Journal of Crystal Growth*, 1981. – № 54. – P. 501–506.
71. Gödecke T. Stable and Metastable Phase Equilibria of the In-Se System / T. Gödecke, T. Haalboom, F. Sommer//*Journal of Phase Equilibria*, 1998. –Vol.19, № 6. – P. 572–576.
72. Okamoto H. In-Se (Indium-Selenium)/ H. Okamoto// *International Supplemental Literature Review: Section III*, 2004. – №. 25. – P. 201.
73. Диаграммы состояния двойных металлических систем Справочник: В 3 т.:Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.
74. De Groot C. H. Growth and characterization of a novel In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> structure / C. H. de Groot and J. S. Moodera // *J. Appl. Phys.* 2001. – Vol. 89, №. 8. – P.4336–4340.
75. Crystal structure of  $\kappa$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> /J. Jasinski [et al.] // Lawrence Berkeley National Laboratory, 2002. – Ms. #L02-2774.
76. G. Han, Z. G. Chen, L. Yang, L. N. Cheng, J. Drennan and J. Zou, *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 5092–5099
77. Likforman A. Structure Cristalline du Seleniure d'Indium In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub>/ A.Likforman, D. Carre. // *J. Acta Cryst.*, 1978. – №34. – P. 1– 3.
78. Hogg J. H.C.The crystal structure of tetraindium triselenide/ J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland, D. J. Williams.// *Acta Cryst.*, 1973. – №29. – P. 1590–1593.

79. Structure similarity and lattice dynamics of InSe and In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> crystals / D.M. Bercha [et al.] // *Condensed Matter Physics*, 2000. – Vol. 3, № 4 (24). – P. 749–757.
80. Parameters of a Unique Condensation State in the Structure of the In<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> Crystal / M. Sznajder [et al.] // *Acta physica polonica A*, 2012. – Vol. 122, № 6. – P. 1115–1117.
81. Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in In<sub>4</sub>Se<sub>3-d</sub> crystals / Rhyee J.-S. [et al.] *Nature*, 2009. – Vol. 459. – P. 965–968.
82. Revised and new crystal data for indium selenides / Popovic S. [et al.] // *J. Appl. Crystallogr.*, 1979. – № 12. – P. 416–420.
83. Celustka B. The synthesis of In<sub>5</sub>Se<sub>6</sub> and In<sub>2</sub>Se from InSe by zone-melting process / B. Celustka, S. Popovic. // *J. Phys. Chem. Solids*, 1974. – № 35. – P. 287–289.
84. Electrical behavior of lithium intercalated layered In-Se compounds / Julien C. [et al.] // *Mater. Res. Bull.*, 1985. – № 20. – P. 287.
85. Nagpal K.C. An X-ray study of InSe / K.C. Nagpal, S.Z. Ali. // *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1976. – № 19. – P. 1079–1082.
86. Nagpal K. C. An X-ray study of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / K. C. Nagpal, S. Z. Ali. // *Acta Crystallogr. A*, 1975. – № 31. – S67a.
87. Rigoult J. Refinement of the 3R  $\gamma$ -indium monoselenide structure type / J. Rigoult, A. Rimsky, A. Kuhn. // *Acta Crystallogr. B*, 1980. – № 36. – P. 916.
88. Structure cristalline du monosélénure d'indium InSe / Likforman A. [et al.] // *Acta Cryst.*, 1975. – B.31. – P. 1252–1254.
89. In-situ X-ray characterisation of the reaction of lithium with InSe / Levy-Clement C. [et al.] // *Mater. Res. Bull.*, 1984. – № 19. – P. 1629.

90. Hogg J.H.C. The Crystal Structure of  $\text{In}_6\text{Se}_7$  / J. H.C. Hogg// Acta Cryst., 1971. – B.27. – P. 1630–1634.
91. Walther R. Redetermination of the crystal structure of hexaindium heptaselenide,  $\text{In}_6\text{Se}_7$  /R. Walther, H. J. Deiseroth// Z. Kristallogr., 1995. – №210. – P. 359–365.
92. Popovic S. X-Ray Diffraction Measurement of Lattice Parameters of  $\text{In}_2\text{Se}_3$ / S. Popovic, B. Celustka, D. Bidjin// Phys. Stat. Sol., 1971. – №6. – P. 301–304.
93. Miyazawa H. Phase transition of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  /H. Miyazawa, S. Sugaike// J. Phys. Soc. Jpn., 1957. – №12. –P. 312.
94. Manolikas C. New results on the phase transformations of  $\text{In}_2\text{Se}_3$ / C. Manolikas // J. Solid State Chem., 1988. – №74. – P. 319–328.
95. Optical activity in the vacancy ordered  $\text{III}_2\text{VI}_3$  compound semiconductor  $(\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7})_2\text{Se}_3$ / Ye J. P. [et al.]// Jpn. J. Appl. Phys., 1998. – №37. – P.42–64.
96. Osamura K. Crystal Structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Indium Selenide,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ /K. Osamura, Y. Murakami, Y. Tomiie. //J. Phys. Soc. Jpn., 1966. – №21. – P. 1848.
97. Van Landuyt J. Phase transitions in  $\text{In}_2\text{Se}_3$  as studied by electron microscopy and electron diffraction / J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx. //, Phys. Stat. Sol. A, 1975. – №30. – P. 299.
98. Медведева З. С. Селениды индия/ З. С.Медведева, Т. Н. Гулиев. // Журн. неорган. химии, 1965. – Т.1, № 12. – С. 2128–2133.
99. Семилетов С. А. О кристаллической структуре селенида индия  $\text{In}_2\text{Se}_3$  /С. А. Семилетов// Докл. АН СССР, 1961. – Т.137, № 3. – С. 584–587.

100. Zur polymorphie des  $\text{In}_2\text{Se}_3$ / Lutz H. D. [et al.]// J. Less Common. Met., 1988. – №143. P.83–92.
101. Pfitzner A. Redetermination of the Crystal Structure of  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  by Twin Crystal X-Ray Method/ A. Pfitzner, H. D. Lutz//, J. Solid State Chem. 1996. – №124. – P. 305– 308.
102. A new crystal: layer-structured rhombohedral  $\text{In}_3\text{Se}_4$  / Han G. [et al.]// CrystEngComm, 2014. – Vol. 16, №3. – P. 393–398.
103. Thermal stability and oxidation of layer-structured rhombohedral  $\text{In}_3\text{Se}_4$  nanostructures /Han G. [et al]// Cryst. Growth Des., 2013. – №103. – 263105.
104. Topotactic anion-exchange in thermoelectric nanostructured layered tin chalcogenides with reduced selenium content / Han G. [et al] // J. Mater. Chem. A, 2018. – № 9. – P. 3828 – 3836.
105. Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений / М. А. Порай-Кошиц. — Москва: Высшая школа, 1989. — 192 с.
106. Власов А. В. Электронная микроскопия: учебно-методический комплекс по тематическому направлению деятельности ННС "Наноинженерия" / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. — Москва: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 167 с.
107. De Graef, Marc (2003-03-27). Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy. Cambridge University Press. doi:10.1017/cbo9780511615092. ISBN 978-0-521-62006-2
108. Klinger, Miloslav; Polívka, Leoš; Jäger, Aleš; Tyunina, Marina (2016-04-12). "Quantitative analysis of structural inhomogeneity in nanomaterials using transmission electron microscopy". Journal of Applied

Crystallography. International Union of Crystallography (IUCr). 49 (3): 762–770. doi:10.1107/s1600576716003800. ISSN 1600-5767

109. Материаловедение и технология материалов, Фетисов Г.П., Гарифуллин Ф.А., 2014.

110. Уэндланд У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М. Мир. – 1978. – 526 с.

111. Шестак Я. Теория термического анализа. / Я. Шестак. – М.: Мир. – 1987. – 424 с.

112. Берг Л.Г. Введение в термографию. / Л.Г. Берг. – М. Наука, 1969. – 368 с.

113. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа / С. С. Березин [и др.] // Неорган. Материалы, 2013. – Т.49, № 6. – С. 590–599.

114. Березин С.С. Использование ДТА и «хромотермографического» метода для уточнения Т-х диаграмм систем In-S и Ga-Se: магистерская диссертация / С.С.Березин; Воронеж. гос. ун-т., каф. общ. и неорг. химии. – Воронеж, 2011. – 65 с.

115. Image Quality Assessment: From Error Visibility to Structural Similarity / Zhou Wang [et al.] // IEEE transactions on image processing, 2004. – Vol.13, №. 4. – P. 600–612.

116. Радченко Ю. С. Методы обнаружения структурных изменений в кадрах видеопоследовательностей при регистрации физико-химических экспериментов / Ю. С. Радченко, М. В. Ряжских // Приборы и техника эксперимента, 2013. – № 1. – С. 48–52.

117. Радченко Ю.С. Сравнительный анализ модификаций индекса структурного подобия / Ю.С.Радченко, Т.А.Радченко, А.В.Булыгин. // Цифровая обработка сигналов, 2008. – №4. – С. 11–14.

118. Structural Similarity-Based Object Tracking in Video Sequences / A.Loza [et al.] // UK, Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Bristol, 2006. – 6 p.
119. Завражнов А. Ю. Исследование Р-Т-х-диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента / А.Ю.Завражнов.// Журнал неорганической химии, 2003. – №48(10). – С. 1722–1736.
120. Селективный химический транспорт как метод управления составом нестехиометрических сульфидов индия / А.Ю.Завражнов [и др.]// Неорганические материалы, 2007. – №43(11). С. 1303–1315.
121. Косяков А. В. Уточнение фазовой диаграммы системы In – S с помощью спектрофотометрического исследования равновесия водорода с сульфидами индия / А. В. Косяков, А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов.// Неорганические материалы, 2010. – №46(4). С. 398–401.
122. Band Gap Determination in Thin Films from Reflectance Measurements / Kumar V. [et al.]// Opt. Mater., 1999. – Vol.12, №1. – P. 115–119.
123. Phase diagram of the Ga – S system (48-61 at. % S) / А.Ю. Завражнов, С. С. Березин, Н. Ю. Брежнев [и др.]// 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (СЕЕС-ТАС4), авг. 28–31. – Кишинев, 2017. – P. 138.
124. The Identification and Stabilization of New Phases in Ga – S and In – S Systems / А.Ю. Завражнов, И.Н. Некрылов, Н. Ю. Брежнев [и др.] // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, June 19-23. – Saint Petersburg, 2019. – P.83.
125. Новые и «старые» фазы в системах А(III) – В(VI)/ А.Ю. Завражнов, Н.Ю. Брежнев, А.В. Наумов, И. Н. Некрылов// 13-й

симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», – Новосибирск, 2020. – С.132.

126. Structural Identification and Stabilization of the New High-Temperature Phases in A(III) – B(VI) Systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: High-Temperature Phases in the Ga – S System / В.В.Волков, А.В.Наумов, Н.Ю.Брежнев [и др.]// J. Alloys Compd., 2022. –Vol.899. – 163264.

127. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия ( $x_s = 59$  мол. %) и T, x-диаграмма системы Ga–S/ В.В. Волков, В.И. Сидей, А.В.Наумов [и др.]// Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. –Т.21, №1. – С. 37–50.

128. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol. % S / А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков, Н.Ю. Брежнев [и др.]// J. Therm. Anal. Calorim., 2018. –№134. – P. 483–492.

129. Особенности фазовых диаграмм систем А(III)–В(VI)/ А. Ю. Завражнов, А.В. Косяков, Н. Ю. Брежнев [и др.] Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018. Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием май 21–27. – СПб., 2018. – С. 56.

130. Ho, C. H. & Lin, S. L. Optical properties of interband transitions of layered gallium sulfide. J. Appl. Phys. 100, 083508-1 to 083508-6 (2006).

131. Direct band gap in gallium sulfide nanostructures M. Mosaferi, I. Abdolhosseini Sarsari, and M. Alaei Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran (Dated: October 30, 2018)

132. Shaikh, H. A. E., Abdal-Rahman, M., Belal, A. E., & Ashraf, I. M. (1996). Photoconductivity studies of gallium sesquisulphide single crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29(2), 466–469. doi:10.1088/0022-3727/29/2/027
133. Ho, CH., Chen, HH. Optically decomposed near-band-edge structure and excitonic transitions in  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . *Sci Rep* 4, 6143 (2014). <https://doi.org/10.1038/srep06143>
134. Фазовая диаграмма системы In – Se по данным термических, структурных и тензиметрических исследований / Н. Ю. Брежнев, А.В. Косяков, С.С. Березин [и др.] // Материалы Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение», – Екатеринбург, 2022. – С. 45-47.
135. Hexagonal  $\text{In}_2\text{Se}_3$ : A Defect Wurtzite-Type Infrared Nonlinear Optical Material with Moderate Birefringence Contributed by Unique  $\text{In}_5\text{Se}_5$  Unit Yang Chi [et al]// *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020. – Vol.12, №15. – P. 17699–17705.
136. Phase diagram for the In – Se system according to the data of the thermal, structural and vapor-pressure investigations/ Н. Ю. Брежнев, А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков// XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2022 – Kazan, 2022. – С.96.
137. Poyhonen J. X-RAY INVESTIGATION OF THE TRANSITION OF CsCl AT 469C/ J. Poyhonen, A. Ruuskanen// *Ann. Acad. Sci. Fen. Ser. A*, 1966. – Vol.VI, №146. – P. 12.
138. Refinement of the phase diagram of the In – Se system using thermal analysis methods/ Н.Ю. Брежнев, И.Н. Некрылов, Е.Н. Малыгина //



Сборник избранных статей по материалам научных конференций ГНИИ "Нацразвитие". – СПб, 2019. – С. 156–160.

139. Исследование фазовой диаграммы системы In-Se с помощью хроматотермографического анализа с использованием лазерного излучения / Н.Ю. Брежнев, И.Н. Некрылов // Научные исследования молодых учёных: сборник статей II Международной научно-практической конференции. – Пенза, 2020. – С. 11–15.

140. Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектрофотометрии и нуль – манометрии / Завражнов А. Ю. [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы, 2020. – Т.21, №1. – С. 60–71.

141. Kunia Y. Studies on the vapor phase reactions in the system In-Cl / Y. Kunia, S. Hosada, M. Hosuka. // Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, 1974. – Vol. 42, №1. P. 20–25.

142. Thermal Analysis and Vapor Pressure Investigation of the Ga – S and Ga – Se Systems / А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков, Н. Ю. Брежнев [и др.] // The 12th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC12), авг.27 – 30. – Brasov (Romania), 2018. – P.465.

143. Равновесия в системе “Металлиды галлия – Пар галогенидов галлия” по результатам высокотемпературной спектрофотометрии / К.К. Черненко, Н.Ю. Брежнев [и др.] // II Байкальский Международный материаловедческий форум, – Улан-Удэ, 2015.– Ч.1.– С.134-136.

144. Brunetti B. A torsion study on the sublimation process of InCl<sub>3</sub>. / B. Brunetti, V. Piacente, P. Scardala. // Journal of Chemical & Engineering Data, 1998. – Vol. 43, №1. – P. 101–104.

145. Zurn sättigungsdruck von  $\text{GaCl}_3$ , und  $\text{InCl}_3$  / Oppermann H. [et al]// Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1994. – Vol. 620, №6. – P. 1110–1114.
146. Polyachenok O. G. Vapor-pressure of indium chloride // O. G. Polyachenok, O. N. Komshilova. // Izv. Akad. Nauk BSSR. Ser. Fiz.-Energ., 1970. – №2. – P. 90-94.
147. Высокотемпературная спектрофотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы  $\text{In} - \text{Se}$  / Н.Ю. Брежнев, А.В. Косяков, А.В. Стейч, А.Ю. Завражнов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т.23, №4. – С. 482–495.
148. Высокотемпературная спектрофотометрия с участием вспомогательного компонента в исследованиях фазовых диаграмм и термодинамических свойств твердых фаз / А. В. Косяков, Н. Ю. Брежнев, А. Ю. Завражнов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021), – Воронеж, 2021. – С.201-203.
149. Phase diagram investigation of the indium-selenium system // Vassilev G. [et al]// Zeitschrift fuer Metallkunde, 1998. – Vol. 89, № 9. – P. 612–617.
150. Турчен Д. Н. Исследование нестехиометрии фаз с низкой летучестью. Область гомогенности  $\text{GaSe}$ / Д. Н. Турчен, А. Ю. Завражнов, Е. Г. Гончаров. // Журнал общей химии, 1998. – Т.68, №6. С. 920–925.
151. [https://www.fxyz.ru/справочные\\_данные/свойства\\_атомов\\_веществ/радиусы\\_атомов\\_элементов/](https://www.fxyz.ru/справочные_данные/свойства_атомов_веществ/радиусы_атомов_элементов/)
152. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства // М.: Наука, 1987. - 220 с.

153. <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaP/basic.html>
154. J. Hamad; S. Z. Adnan; A. Mudar/ Simulation of Electronic Structure of Aluminum Phosphide Nanocrystals Using Ab Initio Large Unit Cell Method // *Advances in Mater. Sci. and Eng.* – 2012, p. 1018393726. DOI:10.1155/2012/180679
155. C. B. Maliakkal, M. Gokhale, J. Parmar et al /Growth, structural and optical characterization of wurtzite GaP nanowires // *2019 Nanotechnology* V. 30, No. 25, p. 254002
156. H. Bautista, A. Perez, U. Pal, S. Rivas / Structural study of the AlP, GaAs and AlAs semiconductors with wurtzite structure. *Revista Mexicana de Fisica* – 2003 V. 49, No 1, p. 9-14.
157. Z. A. Alahmed. Effects of in-plane tensile strains on structural, electronic, and optical properties of CdSe. *Solid State Sciences*, 2013, V. 21, p. 11–18 10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.021
158. S. Lazarev, D. J. O. Göransson, M. Borgström et al /Revealing misfit dislocations in InAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub>-InP core–shell nanowires by x-ray diffraction // *Nanotechnology*, 2019, V. 30, No 50, p. 505703 DOI 10.1088/1361-6528/ab40f1
159. А. В. Буданов, Е. А. Татохин, В. Д. Стрыгин, Е. В. Руднев / Высокосимметричные кубические модификации In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полученные при взаимодействии подложек InAs и GaAs с селеном
160. Bezryadin N.N., Budanov A.V., Tatokhin E.A., Agapov B.L., Linnik A.V. / Preparation of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> layers on InAs by heterovalent substitution // *Inorganic Materials.* – 2000. V. 36. No 9. P. 864-867.
161. B. Gilbert, B. H. Frazer, H. Zhang et al. / X-ray absorption spectroscopy of the cubic and hexagonal polytypes of zinc sulfide // *Phys Rev. B* 2002, V. 66, p. 245205

162. R. Desai, L. Donepudi, P. B. Patel et al / Growth and structural properties of indium sesquitelluride ( $\text{In}_2\text{Te}_3$ ) thin films // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005, V. 94, No 2, p. 308-314 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.05.003.
163. Tantardini, C., Oganov, A.R. Thermochemical electronegativities of the elements. *Nat Commun* 2021, V. **12**, p. 2087. DOI: 10.1038/s41467-021-22429-0
164. X. Dong, A. R. Oganov, H. Cui, H.-T. Electronegativity and chemical hardness of elements under pressure // *PNAS* – 2022, V. 119, No 10 p. e2117416119 DOI: 10.1073/pnas.2117416119
165. Naumov A. V., Sergeeva A. V., Semenov V. N. Oriented  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  films on the (100) surface of Si, GaAs, and InP single crystals // *Inorg. Mater. Pleiades Publishing*. 2017. Vol. 53, № 6. P. 560–567.
166. Gödeke T., Schubert K. On the Phase Diagram InSM // *Z. Metallkd.* 1985. B. 76. Nr. 5. S. 358–364.
167. A. Likforman, M. Guittard, A. Tomas, Mise en evidence d'une solution solide de type spinelle dans le diagramme de phase du systeme In–S, *J. Solid State Chem.* 34 (3) (1980) 353–359.
168. R. Das, R. Paul, A. Parui et al Engineering the Charge Density on an  $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Porous Organic Polymer Hybrid Photocatalyst}$  for  $\text{CO}_2$ -to-Ethylene Conversion Reaction *J. Am. Chem. Soc.* 2023, Vol. 145, No 1, p. 422–435/ DOI: 10.1021/jacs.2c10351
169. Т-х-диаграмма системы Ga – Se в диапазоне составов 48.0 – 61.5 мол. % Se по данным термического анализа /А.В. Косяков, И.Н. Некрылов, Н.Ю. Брежнев [и др.]// *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2019. –Т.21, №4. – С. 519–527.

170. Dieleman J. The phase diagram of the Ga- Se system/ J. Dieleman, F.H.M. Sanders, J.H.J. van Dommelen.// Philips J. Res., 1982. – №37. – P. 204–229.

171. E. Parthé, Elements of Inorganic Structural Chemistry, CH-1213, Petit-Lancy, Switzerland, 1996, 230 p.