

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Завражнов Александр Юрьевич

Официальные оппоненты:

Зломанов Владимир Павлович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор.

Котов Геннадий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», инженерно-технический факультет, кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор.

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).**

Защита состоится 21 сентября 2023 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Воронежского государственного университета <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан «12» июля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Хохлова Оксана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 расхождения 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.

Достижение цели необходимо для нахождения условий воспроизводимого прямого синтеза сульфидов галлия и селенидов индия с определенными структурами и, следовательно, свойствами. При этом основное внимание уделяется соединениям со стехиометрическими вакансиями.

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 °С).
2. Проведение подробного термического анализа для верификации T -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 об областях, в которых реализуются конкретные структуры в заявленных системах.
4. Соотнесение выявленных структур с частично пересмотренными и детализированными T -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 γ -Ga_{2+ δ} S₃ ($\delta \approx 0,06$).

Установлено, что при температурах свыше 912 °С при небольшом избытке галлия (до ~1,5 мол. %) относительно стехиометрии Ga₂S₃, реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита (β -Ga₂S₃, $P6_3mc$), другая – производная от нее, дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии (α -Ga₂S₃, $P6_1$). Впервые вюрцитоподобная (β -Ga₂S₃, $P6_3mc$) и сфалеритоподобная (γ -Ga_{2+ δ} S₃) 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 высокотем-

пературных сесквисульфидов галлия и еще одной модификации сесквисульфида галлия (α' -Ga₂S₃, *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 In₆Se₇: известной фазы с моноклинной структурой $P2_1$ (α -In₆Se₇) и другой полиморфной модификации со другой моноклинной структурой $P2_1/m$ (β -In₆Se₇), которая характеризуется большим содержанием селена и более высокой температурой инконгруэнтного плавления по сравнению с α -In₆Se₇; *б*) – установить температурные и концентрационные условия существования различных сесквиселенидов индия (\sim In₂Se₃), 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.

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 $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, реализующаяся вблизи состава 59,3 мол. % S при температурах 878 – 922 °С, имеет кубическую сфалеритоподобную ($F\bar{4}3m$) структуру со стехиометрическими вакансиями.

3. Две *другие* высокотемпературные ($t > 912$ °С) модификации Ga_2S_3 имеют структуры на основе дефектного *вюрцита* ($\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $P6_3mc$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $P6_1$); они образуются при избытке галлия относительно идеальной формулы Ga_2S_3 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, включающая в себя:

a) – две близкие по составу фазы (α - и $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$) с близкими, но различающимися моноклинными структурами ($P2_1$ и $P2_1/m$) и

b) – высокотемпературную ($t > 750$ °С) фазу $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$, которая должна иметь структуру $P6_3mc$ с вакансиями в подрешетке индия.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, из них 5 статей, входящих в Перечень ВАК.

Основные результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на:

(1) – 13 Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» 2020, (Новосибирск, 2020); (2) – IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2021); (3) – XXIII Международной конференции по химической термодинамике в России RCST-2022 (Казань, 2022); (4) – 5 Центрально- и Восточноевропейской конференции по термическому анализу и калориметрии (СЕЕС-ТАС5, 2017) и 14 Средиземноморской конференции по калориметрии и термическому анализу (Рим, Италия, 2019); (5) – Всероссийской конференции с международным участием «Термодинамика и материаловедение»: и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием (Санкт-Петербург, 2018).

Исследования по теме диссертации поддержаны грантами РФФИ №№ 18-33-00900 мол_а и 20-33-90238 Аспиранты.

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.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, изложена на 189 страницах машинописного текста, включая 12 таблиц, 70 рисунков и библиографический список, содержащий 171 наименование литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи работы и защищаемые положения, отражена новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены данные об основных публикациях, апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В **первой главе** анализируются литературные данные о соединениях, содержащих стехиометрические вакансии, их особых свойствах, а также сведения о диаграммах состояний систем Ga – S и In – Se. Отмечается рассогласование различных литературных данных по обеим системам. Недавние исследования, хотя и показали существование в системе Ga – S нескольких высокотемпературных ($t > 800$ °C) фаз с содержанием серы 59 – 60 мол. %, но не позволили выявить их кристаллические структуры. Для системы In – Se наиболее рассогласованной выглядит информация по концентрационному диапазону от 54 до 61 %, в котором, по данным некоторых исследований, существуют фазы $\text{In}_9\text{Se}_{11}$, а также In_5Se_7 или In_3Se_4 , причем структурное подтверждение данных фаз отсутствует. Также в литературе нет единого понимания проблемы полиморфизма сесквиселенида индия, для различных модификаций которого указываются не только разные температурные, но и концентрационные интервалы. Не выявлено, какие из этих модификаций содержат в своей структуре упорядоченные или неупорядоченные стехиометрические вакансии. На основании анализа литературных источников определены ключевые направления исследования и сформулированы его задачи.

Во **второй главе** описываются используемые в работе методы подготовки образцов, а также методы исследования: порошковый рентгеновский фазовый анализ (PXRD), просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), дифракция электронов в выбранной локальной области (SAED), высокотемпературная рентгеновская порошковая дифракция синхротронного рентгеновского излучения (SR-PXD). Полученные результаты обрабатывались с помощью программ: *PowderCell 2.4* – для рентгеновских данных и *Gatan Microscopy Suite Software 2.1* – для электронной микроскопии. Также использовались термические методы анализа: ДТА и хроматотермографический анализ (ХТА). Последний представляет собой статический вариант термического анализа и основан на сравнении серии снимков поверхностей исследуемых веществ, полученных при различных температурах. В этой главе рассматривается новый вариант реализации ХТА, связанный с анализом изображений поверхностей, получаемых при использовании лазера ($\lambda = 635$ и 532 нм). В этой же части работы описан метод оптической тензиметрии (спектрофотометрии) с использованием вспомогательного компонента (ВК). Метод основан на анализе абсорбционных спектров пара ВК, равновесного с конденсируемыми фазами. Завершает главу 2 описание методики определения ширины запрещенной зоны полупроводников по спектрам диффузного отражения, которая использовалась при исследовании прямозонных и непрямозонных переходов в сульфидах галлия.

Третья глава посвящена решению поставленных задач для системы Ga – S. В первой части этой главы приведены результаты исследования структуры фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, недавно обнаруженной при использовании термического анализа. Первичные исследования структуры проводились на закаленных сплавах системы Ga – S ($x_S = 58,0\text{--}59,5$ мол. %) при использовании рентгеновской порошковой дифракции (PXRD) и просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM, SAED). Для получения требуемой фазы была разработана специальная методика отжига и закаливания. В первую очередь исследовались образцы, полученные при закаливании от температур, соответствующих диапазону 878 – 922 °С. Результаты рентгеновской порошковой дифракции (рис. 1–2) показывают, что эти образцы имеют сфалеритоподобную структуру ($F\bar{4}3m$), которая должна содержать неупорядоченно распределенные в подрешетке галлия стехиометрические вакансии. Так, на рис. 1 представлены две порошковые дифрактограммы образцов с содержанием серы 59,0 мол. %. Линия **1** рис. 1 относится к образцу, охлажденному в режиме выключенной печи, а линия **2** – к сплаву, закаленному в ледяной воде после отжига при 905 °С. Анализ линии **1** указывает на гетерогенный характер незакаленного образца. В нем отсутствуют какие-либо новые соединения, но фиксируются две хорошо известные фазы, стабильные при комнатных температурах: моноклинный сесквисульфид $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (Cc) и гексагональный моносульфид галлия GaS-2H ($P6_3/mmc$). Порошковые дифрактограммы успешно закаленных образцов явно отличались от предыдущих. Анализ редких пиков линии **2** рис. 1 выявил соответствие ГЦК-структуре.

Данные электронной микроскопии TEM, а также электронной дифракции выбранной локальной области находятся в полном согласии с результатами рентгеноструктурного анализа, а также дополняют эти результаты. HRTEM-изображение нанокристаллического фрагмента закаленного образца (рис. 2а), картина Фурье-преобразования на вставке рис. 2а, и картина электронной дифракции этого фрагмента (SAED, рис. 2б) однозначно доказывают наличие ГЦК-структуры с параметром решетки 5.217 Å. С учетом этих результатов структура $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ охарактеризована как сфалеритоподобная кубическая с дефицитом катионов галлия, соответствующего кристаллографической формуле $\text{Ga}(4c)_{2/3}\nu(4c)_{1/3}\text{S}(4a)$. Позиции 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 заняты, и эти вакансии распределяются стохастическим образом. Позиции $4a$ ($\bar{4}3m$) ($0, 0, 0$) полностью заняты серой.

Отмечается, что сделанное заключение совпадает с результатами старой (1949 г.) работы, где образец сесквисульфида галлия с данной структурой был, вероятно, получен случайно, без всякой связи с фазовой диаграммой.

Поясняется также, что выполненные при комнатной температуре исследования еще не дают строгого экспериментального доказательства существования выявленной структуры в *равновесных высокотемпературных условиях*. Действительно, в ходе закаливания могла произойти перестройка решетки с образованием метастабильной фазы. Чтобы полностью исключить такую возможность, при использовании синхротронного рентгеновского из-

лучения проведены *in situ* высокотемпературные исследования сплава с содержанием серы 58,0 мол.% S.

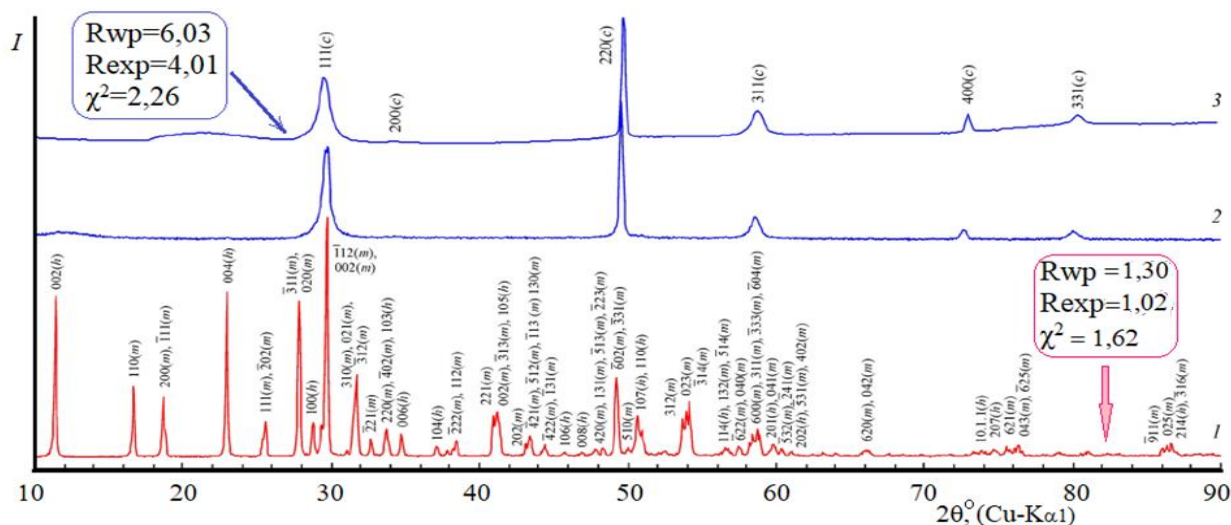


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов системы Ga – S: 1 – образец 59,0 мол. % S, охлажденный в режиме выключенной печи; 2 – 59,0 мол. % S, закаленный от 905 °С; 3 – 58,0 мол. % S, изученный *in situ* с использованием синхротронного рентгеновского излучения при 918 °С. **Обозначения** при рефлексах: *c* – кубический γ -Ga_{2+δ}S₃, *m* – моноклинный α' -Ga₂S₃, *h* – гексагональный моносульфид GaS-2H.

Полученные данные (кривая 3 рис. 1) исследования подтвердили образование кубической модификации γ -Ga_{2+δ}S₃ при температуре около 878 °С, причем при температурах от 910 до 922 °С наблюдались только рефлексы, полностью соответствующие описанной выше кубической фазе (линия 3 на рис. 1). Все это полностью согласуется с представленной ниже *T-x*-диаграммой системы Ga – S.

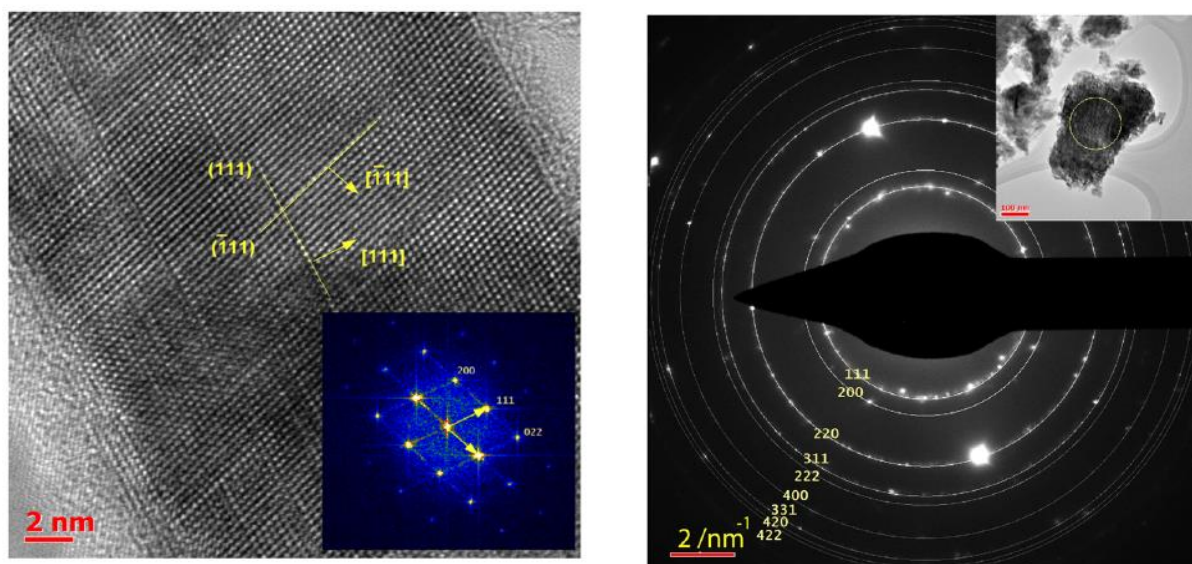


Рис. 2. *a*) HRTEM высокого разрешения фрагмента кристаллита закаленного образца γ -Ga_{2+δ}S₃ (59,0 мол. % S) вдоль [01 $\bar{1}$], а также изображение преобразования Фурье (в углу) и *б*) SAED фрагмента кристаллита закаленного образца γ -Ga_{2+δ}S₃ (59,0 мол. % S).

Вторая часть **третьей главы** связана с выяснением вопроса о фазовых отношениях и структурах *других* высокотемпературных фаз, близких к составу Ga_2S_3 . Результаты термического анализа, которые подробнее обсуждаются ниже, свидетельствуют в пользу существования таких модификаций, причем область их существования – также, как и для $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ – должна быть немного (до 1 мол. %) смещена в сторону галлия относительно состава Ga_2S_3 . Для выявления структур этих фаз образцы системы Ga – S с содержанием серы от 59,0 до 60,2 мол. % подвергались длительному отжигу при температурах от 940 до 1090 °C с последующим закаливанием. Рентгеновский порошковый анализ этих сплавов выявил следующие структуры.

При максимальном обогащении галлием (59,0–59,2 мол. % S) и температурах 940–950 °C реализовывалась только вюрцитоподобная гексагональная кристаллическая решетка с ПГ $R\bar{6}_3mc$. Структура этой модификации, так же, как и сфалеритоподобной $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, предполагает наличие в катионной подрешетке около $\frac{1}{3}$ неупорядоченных стехиометрических вакансий.

При температурах отжига от 950 до 1090 °C сплавы также были однофазными, но обнаруживали другую структуру. Она может рассматриваться как дочерняя от рассмотренной выше вюрцитоподобной модификации. Эта дочерняя структура – $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ – формируется в результате такого упорядочения вакансий, которое приводит к понижению симметрии до ПГ $R\bar{6}_1$ (рис. 3а) при сохранении гексагональной сингонии.

Среди полученных образцов выявлялись и такие, которые содержали и еще одну, моноклинную, модификацию ($\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$). Она обнаруживалась как единственная фаза в образцах с точным стехиометрическим составом Ga_2S_3 , отожженных при температурах до 1000 °C. Моноклинная (Cc) структура $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ также является производной от вюрцитоподобного $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, но представляет собой второй вариант упорядочения стехиометрических вакансий. Примечательно, что гексагональная $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ и моноклинная $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ имеют очень похожие, однако различимые дифрактограммы, полученные при использовании «медного» излучения ($\text{Cu-K}\alpha_1$). Так, дифрактограммы моноклинной фазы $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ характеризуются наличием нескольких близко расположенных отражений при углах 2θ , близких к 42, 57 и 76°, тогда как для гексагонального $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ в указанных областях находятся одиночные, хорошо различимые рефлексы. Все описанные результаты закалочных экспериментов нанесены на T - x -диаграмму системы Ga – S (рис. 4).

Для подтверждения существования распознанных фаз как термодинамически стабильных, проведено высокотемпературное исследование *in situ* при использовании синхротронного рентгеновского излучения образца с содержанием серы 59,8 мол. %. Показано, что при температурах, начиная с 940 °C происходит превращение образца с исходно моноклинной структурой в вюрцитоподобный $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$. При этом в диапазоне от 940 до 1015 °C фиксируется сосуществование двух фаз: α' - и $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$. При 1015 °C образец снова становится однофазным ($\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, рис.3в).

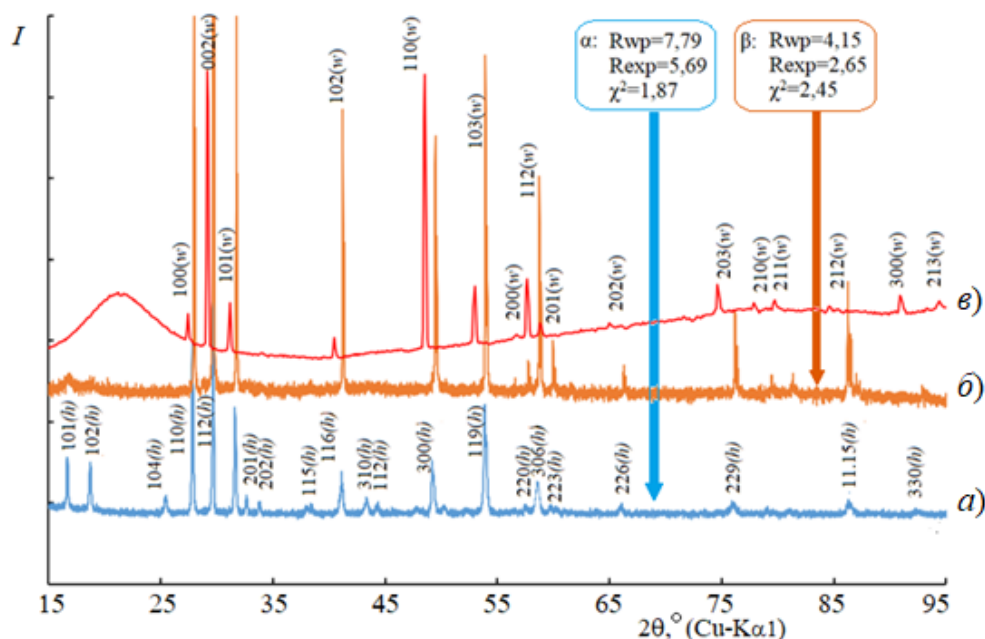


Рис 3. Дифрактограммы образцов системы Ga – S, полученные при комнатной температуре (кривые *a* и *б*) и при 1015°C *in situ* (*в*). *a*) – закаливание от температуры 1050 °С, состав 59,5 мол. % S, *б*) – закаливание от 940°C, 59,0 мол. % S, *в*) высокотемпературный эксперимент, состав 59,8 мол. % S. **Обозначения:** *w* и *h* – рефлексы для β- и α-Ga₂S₃ соответственно. Меньшие угловые значения рефлексов β-Ga₂S₃ на кривой *в*) по сравнению с *б*) связаны, скорее всего, с увеличением параметров решетки при нагревании.

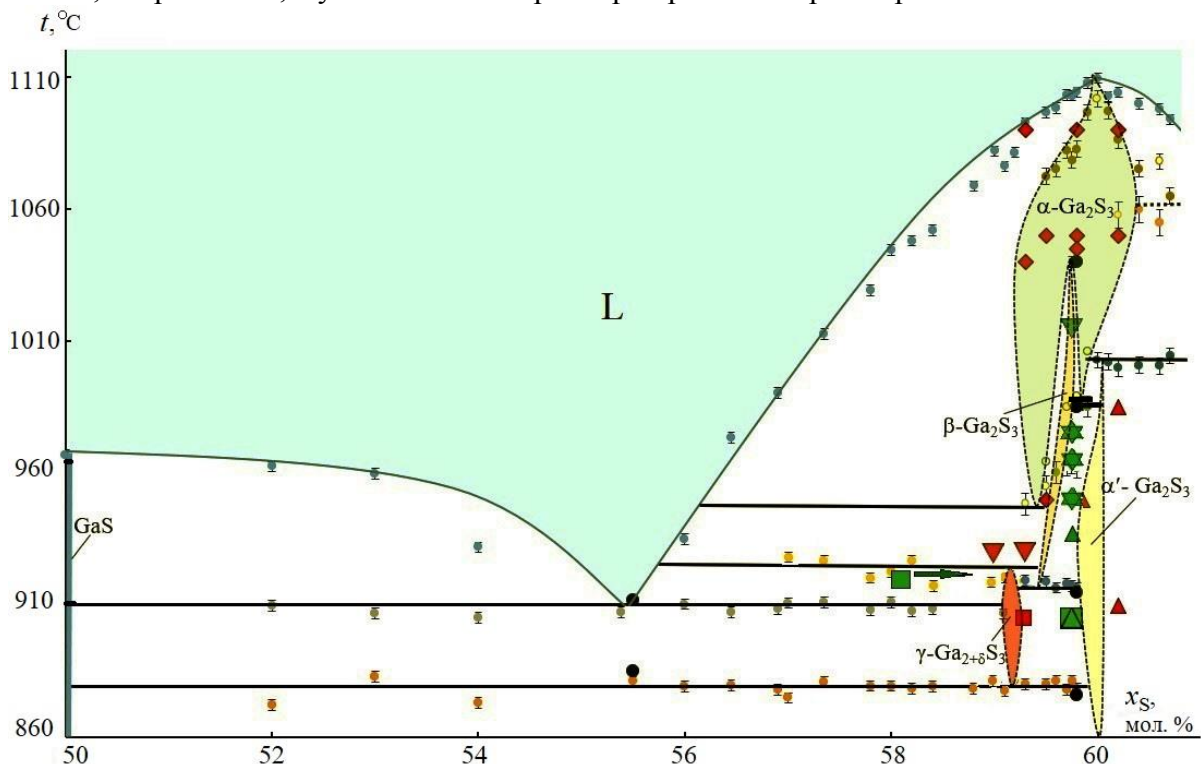


Рис 4. *T-x*-диаграмма системы Ga – S в области составов 50,0 – 60,7 мол. % S по результатам настоящей работы: кружочки – данные ТА (цветные – ДТА, черные – ХТА), прочие обозначения – результаты рентгеновских исследований отожженных и закаленных образцов (красный цвет) и данные высокотемпературных исследований с использованием синхротронного излучения (зеленый цвет): ▲, ▲ – α'-Ga₂S₃, ◆, ◆ – α-Ga₂S₃, ▼, ▼ – β-Ga₂S₃, ■, ■ – γ-Ga_{2+δ}S₃; наложение фигур – смесь соответствующих фаз.

Уточнение положения фаз на T - x -диаграмме системы Ga – S проводилось при использовании термического анализа: ДТА (основной метод) и ХТА (вспомогательный вариант). Результаты такого уточнения вместе с данными, структурных исследованиях, представлены на рис. 4 и в таблице.1.

Таким образом, подтверждено наличие на фазовой диаграмме Ga–S двух высокотемпературных модификаций, помимо γ -Ga₂S₃. Обе имеют гексагональные структуры: β -Ga₂S₃ – структуру дефектного вюрцита, $P6_3mc$, α -Ga₂S₃ – кристаллическую решетку более низкой симметрии, $P6_1$. Подчеркивается, что β -Ga₂S₃, подобно γ -Ga_{2+ δ} S₃, является узкогомогенной фазой, которая стабильна в весьма ограниченном интервале температур (рис. 4). Напротив, α -Ga₂S₃ реализуется в достаточно широкой области составов и почти полностью охватывает на T - x -диаграмме фазу β -Ga₂S₃. Давно известная и стабильная при комнатных температурах фаза α' -Ga₂S₃ соответствует «идеальной» стехиометрии сесквисульфида галлия и существует до температуры 1002 °С. Отмечается, что именно эта модификация является единственной термодинамически стабильной (относительно любых других сесквисульфидов галлия) модификацией в диапазоне температур от комнатной до 878 °С.

Таблица 1. Структуры твердых фаз системы Ga – S и их термическая устойчивость

Фаза, ее структура и параметры решетки; наличие упорядоченных (+) или неупорядоченных (–) вакансий	Нижний температурный предел существования фазы и соответствующее превращение	Верхний температурный предел существования фазы и соответствующее равновесие	Состав фазы, мол. % S
γ -Ga _{2+δ} S ₃ , кубическая сфалеритоподобная, ПГ $F\bar{4}3m$, $a = 5,17 - 5,21 \text{ \AA}$, (–)	878 ± 2 °С, α' -Ga ₂ S ₃ + GaS = γ -Ga _{2+δ} S ₃ , эвтектоидное	922 ± 4 °С, γ -Ga _{2+δ} S ₃ = β -Ga ₂ S ₃ + L, перитектическое	59,3
β -Ga ₂ S ₃ , гексагональная вюрцитоподобная, ПГ $P6_3mc$, $a = 3,682$, $b = 6,031 \text{ \AA}$, (–)	912 ± 3 °С, α' -Ga ₂ S ₃ + γ -Ga _{2+δ} S ₃ = β -Ga ₂ S ₃ , эвтектоидное	~1040 °С, β -Ga ₂ S ₃ = α -Ga ₂ S ₃ , дистектоидное	59,8
α -Ga ₂ S ₃ , гексагональная, ПГ $P6_1$, $a = 6,3883$, $b = 18,081 \text{ \AA}$, (+)	~950 °С (со стороны Ga), L + β -Ga ₂ S ₃ = α -Ga ₂ S ₃ , катат., ~985 °С (со стороны S), β -Ga ₂ S ₃ + α' -Ga ₂ S ₃ = α -Ga ₂ S ₃ , эвтектоидное	1109 ± 2 °С, α -Ga ₂ S ₃ = L, конгруэнтное плавление	59,0 – 60,2
α' -Ga ₂ S ₃ , моноклинная, ПГ Cc , $a = 11,14$, $b = 6,41$, $c = 7,04 \text{ \AA}$, $\gamma = 121.2^\circ$, (+)	–	1002 ± 2 °С, α' -Ga ₂ S ₃ = L + α -Ga ₂ S ₃ , перитектическое	60,0
GaS, гексагональная, ПГ $P6_3mmc$, $a = 3,59$, $b = 15,47 \text{ \AA}$ (без v_{Ga})	–	967 ± 2 °С, GaS = L, конгруэнтное плавление	50,0

Заключительная часть **главы 3** посвящена исследованию спектров диффузного отражения различных сульфидов галлия. На рис. 5 показаны линейные участки на уравнениях зависимостей краевой дисперсии от энергии фотонов для прямозонных и непрямозонных переходов на кубического сесквисульфида галлия $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$. Этот подход позволил определить значения ширины запрещенной зоны выделенных сульфидов галлия: GaS (гексагональный), $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ и $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$) для прямо- и непрямозонных переходов.

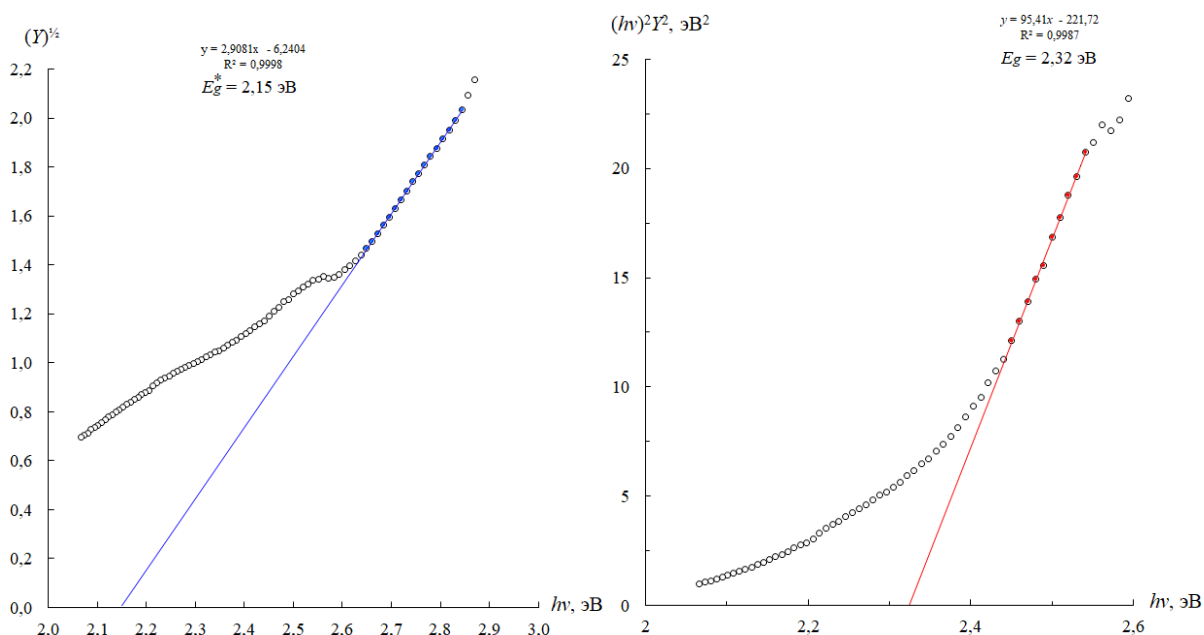


Рис. 5. Зависимости $Y^{1/2} = f(h\nu)$ (слева) и $(Y \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$ (справа), позволяющие определить величины ширины запрещенной зоны для непрямозонного и прямозонного переходов соответственно в $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ по данным экспериментов с диффузным рассеянием света.

Четвертая глава посвящена исследованиям системы In – Se. При проведении порошковых рентгеновских исследований определены структуры отоженных при определенных температурах и закаленных сплавов с составами, близкими 60 мол. % Se. Эта часть работы выполнялась для определения места полиморфных модификаций In_2Se_3 на фазовой диаграмме. Аналогичные исследования проводились и со сплавами с несколько меньшим содержанием селена. Здесь задача состояла в выявлении структур встречающихся в литературе фаз $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ и In_5Se_7 .

На рис. 6 представлены дифрактограммы сплавов с содержанием селена 60,1 мол. % Se, отоженных при различных температурах. Выявлено, что при возрастании температуры модификации In_2Se_3 сменяют друг друга следующим порядке: $\alpha\text{-}3R\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ПГ Rm , до 200 °C), $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ПГ $P6_1$, от 200 до ~650 °C), $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ПГ $P6_3mc$, от 650 до 890 °C).

Как нетривиальный отмечается тот факт, что несмотря на структурное сходство низкотемпературной ($t < 200$ °C) $\alpha\text{-}3R$ и высокотемпературной ($t > 750$ °C) δ - модификаций In_2Se_3 , эти фазы не сменяют последовательно друга при варьировании температуры, а «разорваны» на T - x -диаграмме заметно отличной от них в структурном отношении фазой $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$. Установлено

также, что высокотемпературная (650 – 890 °С) модификация δ - In_2Se_3 , является вюрцитоподобной (ПГ $R\bar{3}m$; должна содержать неупорядоченные стехиометрические вакансии), в то время, как в литературе ее относят к ПГ $R\bar{3}m1$.

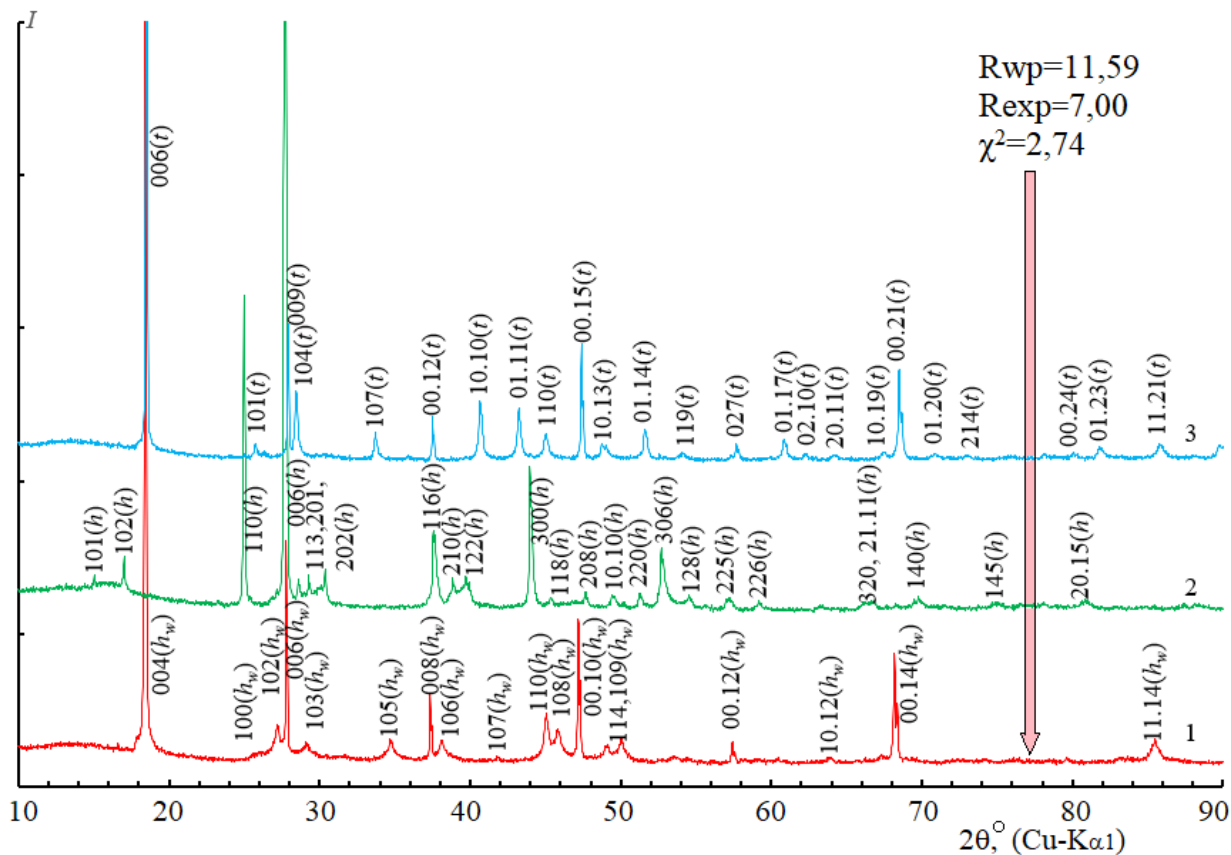


Рис. 6. Дифрактограммы сплавов In – Se с содержанием Se 60,1 мол. % : 1 – закалка от 750 °С; 2 – закалка от 500 °С; 3 – закалка от 180 °С. **Обозначения** при рефлексах: h_w – вюрцитоподобный δ - In_2Se_3 , t – тригональный α -3R- In_2Se_3 , h – гексагональный γ - In_2Se_3 .

Исследование образца, близкого точному стехиометрическому составу фазы In_6Se_7 (54,0 мол. % Se), выявило моноклинную (ПГ $P2_1$) структуру данного вещества (рис. 7). Образец промежуточного между In_6Se_7 и In_2Se_3 состава – 57,5 мол. % Se – оказался смесью двух фаз и содержал в качестве примеси α -3R- In_2Se_3 . Вторая (основная) фаза, хотя и являлась моноклинной и походила на описанную выше структуру In_6Se_7 , однако, хорошо описывалась *другой* пространственной группой ($P2_1/m$) и, следовательно, являлась *отдельной* фазой. Обе структуры (с ПГ $P2_1$ и $P2_1/m$) упоминаются в научных работах, однако для описания структуры In_6Se_7 гораздо чаще используется вторая ПГ. В работе предполагается, что кристаллическая решетка с ПГ ($P2_1/m$) соответствует описываемой в ряде работ, но до сих пор не охарактеризованной структурно фазе $\text{In}_9\text{Se}_{11}$. Последняя должна находиться вблизи состава 55,0 мол. % Se, тогда как первая ($P2_1$), более богатая индием модификация, и является, собственно, селенидом In_6Se_7 .

Отмечается, что в этой части исследования не найдены структуры, которые могли бы отвечать по составам соединениям In_5Se_7 или In_3Se_4 . Фазы с та-

ким составом не нашли подтверждения и в дальнейших термографических и тензиметрических экспериментах.

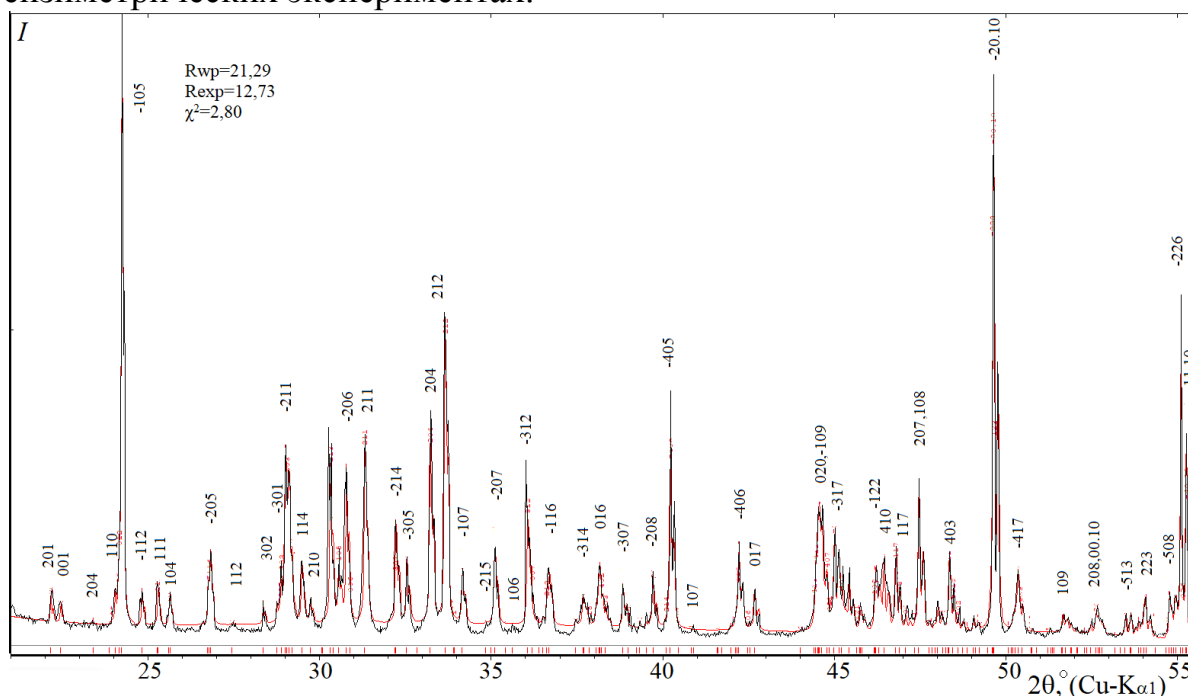
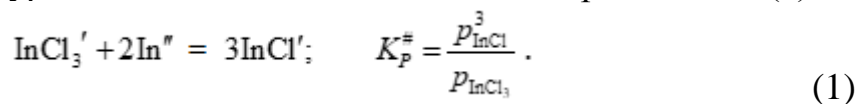


Рис. 7. Экспериментальная дифрактограмма образца, отвечающего идеальному составу In_6Se_7 в сравнении с расчетной порошковой дифрактограммой.

Данные термического анализа (ДТА + ХТА), вместе с описанными выше результатами структурного анализа, позволили построить уточненную T - x -диаграмму системы $\text{In} - \text{Se}$ (рис. 8) с учетом обнаруженных эффектов. В частности, для сплавов с составами от 51,5 до 54,5 мол. % Se на термограммах наблюдались два выраженных пика при близких температурах: при 639 и 659 °С. Второй эффект проявлялся и на более богатых селеном сплавах – практически до составов с содержанием селена 59,5 мол.%. Это позволяет подтвердить выдвинутое ранее предположение о существовании фазы $\text{In}_9\text{Se}_{11}$. Последнюю – с учетом упомянутой выше близости структур с ПГ $P2_1$ и $P2_1/m$ – целесообразнее, на наш взгляд, рассматривать как «родственную» In_6Se_7 модификацию и обозначать далее, как $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$. Более бедная селеном фаза, наиболее близкая формуле In_6Se_7 с ПГ $P2_1$, далее обозначается как $\alpha\text{-In}_6\text{Se}_7$.

Отметим, что данные, полученные при помощи модифицированного метода ХТА с использованием лазерного излучения (левая часть рис. 9), согласуются с данными ДТА и подтверждают их (центральная часть рис. 9).

Изучение системы $\text{In} - \text{Se}$ завершают спектрофотометрические исследования с участием вспомогательного компонента. В качестве последнего был выбран хлор в форме хлоридов индия. Непосредственной задачей этой части работы стало получение УФ-спектров поглощения паров InCl_x , находящихся в равновесии со сплавами с различным содержанием компонентов для (рис. 10) для получения температурных зависимостей величины $K_p^\#$ в равновесии (1):



В (1) символ " относится к индию, входящему в состав исследуемых бинарных фаз – селенидов индия, а символ ' – к ненасыщенному пару хлоридов индия.

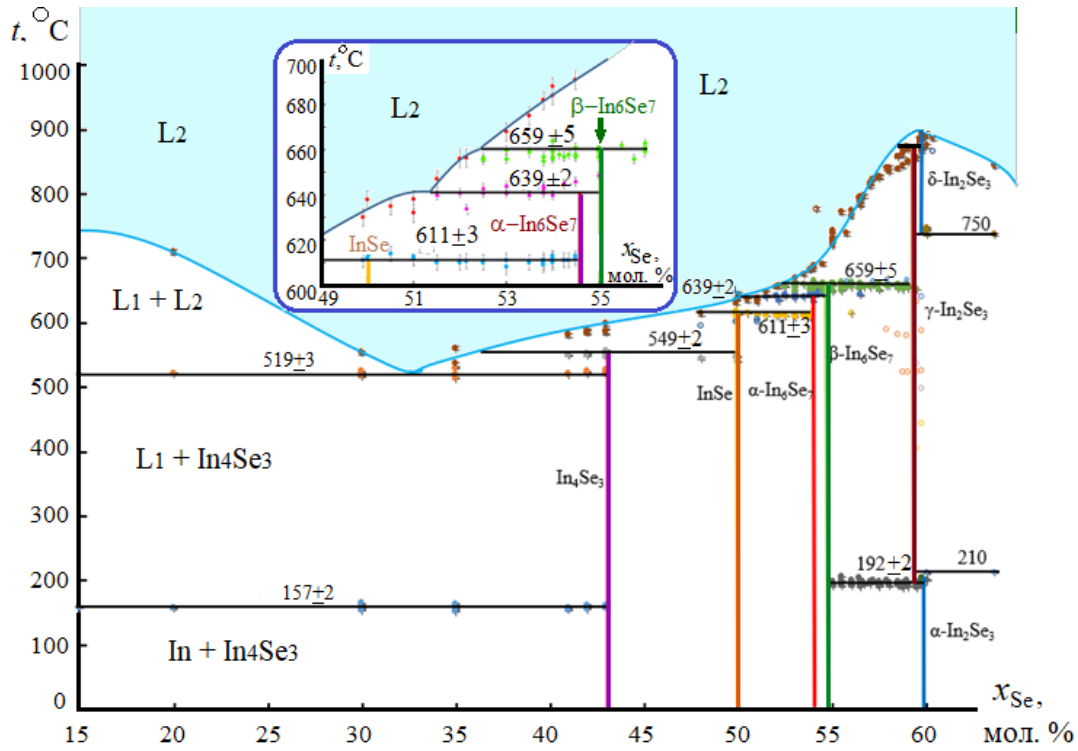


Рис. 8. Уточненная T - x -диаграмма системы In – Se в области составов 15,0 – 63,4 мол. % Se.

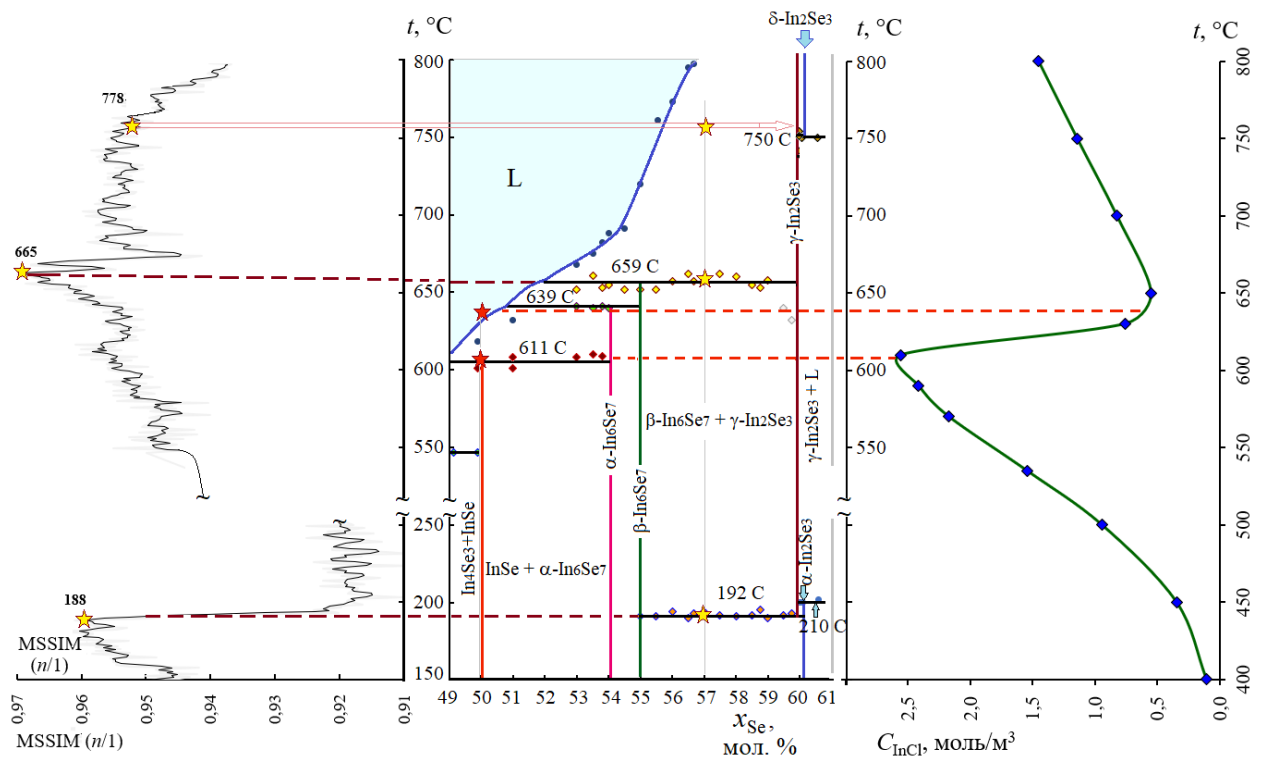


Рис. 9. Фрагмент T - x -диаграммы системы In – Se в сравнении с температурной зависимостью концентрации пара InCl, равновесного со сплавом системы In – Se с $x_{Se} = 49,9$ мол. % (слева) и в сочетании с хроматотермограммой сплава данной системы с $x_{Se} = 57,0$ мол. % (справа).

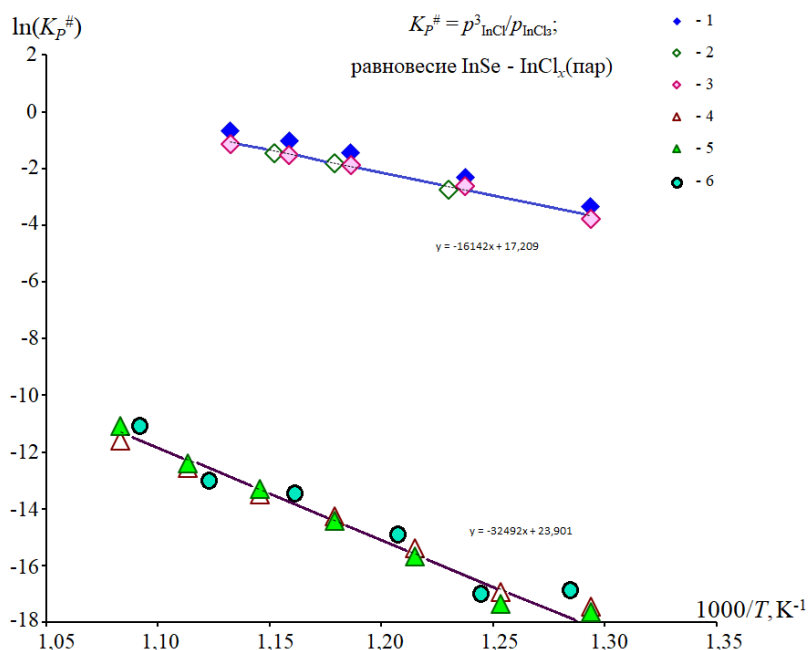


Рис. 10. Температурные зависимости величины $K_p^{\#}$ для равновесия «паровая фаза (хлориды индия) – конденсированная фаза (селениды индия). 1–5 – экспериментальные данные для равновесий пара со сплавами системы In – Se различных составов: 1–3 – 49,0 мол. % Se; 4 и 5 – 58,5 мол. % Se; 6 – 56,0 мол. % Se.

ная в координатах Аррениуса температурная зависимость этой величины имеет меньший наклон. С учетом связи (2) между химическим потенциалом индия (μ_{In}) в конденсированной фазе системы In – Se и величиной $K_p^{\#}$ для равновесия (1)

$$\mu_{\text{In}} = 0,5RT \cdot \ln(K_p^{\#}) + F(T), \quad (2)$$

выявленные особенности соответствовали ожидаемым. При этом обнаружено, что сплав с содержанием селена 56,0 мол. % демонстрирует температурную зависимость величины $K_p^{\#}$, практически совпадающую с той, что получена для образца с $x_{\text{Se}} = 58,5$ мол.%. Это является дополнительным доказательством отсутствия фаз со стехиометрией типа In_5Se_7 или In_3Se_4 . Кроме того, данные спектрофотометрических исследований позволяют уточнять положение линии ликвидуса на T - x – диаграммах бинарных систем в таких трехфазных равновесиях, когда исследуемая твердая фаза (здесь – In_xSe_y) находится в контакте с расплавом и паром с участием вспомогательного компонента (хлор в форме хлоридов In).

Этот способ исследования связан с обнаруженной растворимостью пара хлоридов индия в расплавах селенидов индия. Отмечается, что в условиях спектрофотометрических экспериментов концентрация хлоридов индия в расплавах не превышает 10^{-1} мол. %, что позволяет рассматривать равновесный с паром расплав практически как бинарный (In – Se). Обнаруженное явление проявлялось, в частности, в резком снижении концентрации InCl (C_{InCl}) в паре InCl_x при достижении температуры, соответствующей появлению рас-

Учитывая качественное сходство $K_p^{\#}$ – T - и p – T -диаграммам, проводимые оптико-тензиметрические исследования со вспомогательным компонентом позволяют подтвердить или опровергнуть существование какой-либо промежуточной фазы в бинарной системе.

Найдено (рис. 11), что равновесию In_4Se_3 – InSe – V (сплав с $x_{\text{Se}} = 49,9$ мол. %) по сравнению с равновесием β - In_6Se_7 – In_2Se_3 – V (сплав с $x_{\text{Se}} = 58,5$ мол. %) соответствуют большие значения $K_p^{\#}$, а представлен-

плавов селенидов индия. При дальнейшем увеличении температуры величина C_{InCl} продолжает уменьшаться вплоть до температуры, соответствующей точке на линии ликвидуса для данного состава. Продолжение нагревания приводит к слабому возрастанию концентрации InCl в паре. Так, для равновесия пара InCl_x со сплавом с содержанием селена 49,9 мол. % (фаза InSe + следы In_4Se_3) температура, соответствующая резкому падению C_{InCl} , хорошо согласуется с температурой инконгруэнтного плавления InSe (611 °C). Минимальная

концентрация InCl в паре обнаруживается для этого сплава при ~650 °C, что удовлетворительно согласуется с температурой на линии ликвидуса (~640 °C; ср. правую и центральную части рис. 9). Точно такие же зависимости $C_{\text{InCl}} = f(T)$ наблюдаются и для равновесий хлоридного пара с образцами других составов системы $\text{In} - \text{Se}$. Так, для сплава с содержанием селена 58,5 мол. % ($\beta\text{-In}_6\text{Se}_7 + \text{In}_2\text{Se}_3$), резкое снижение концентрации InCl в паре при увеличении температуры наблюдается при 660 °C, что хорошо коррелирует с температурой инконгруэнтного плавления $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$ (659 °C). 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.

В главе 5 обсуждаются важнейшие результаты работы. Рассматривается, какие из полученных результатов являются логичными и ожидаемыми, а какие требуют дальнейших размышлений. Рассматривается концепция Э. Партэ, 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 γ -фазы $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ в сторону

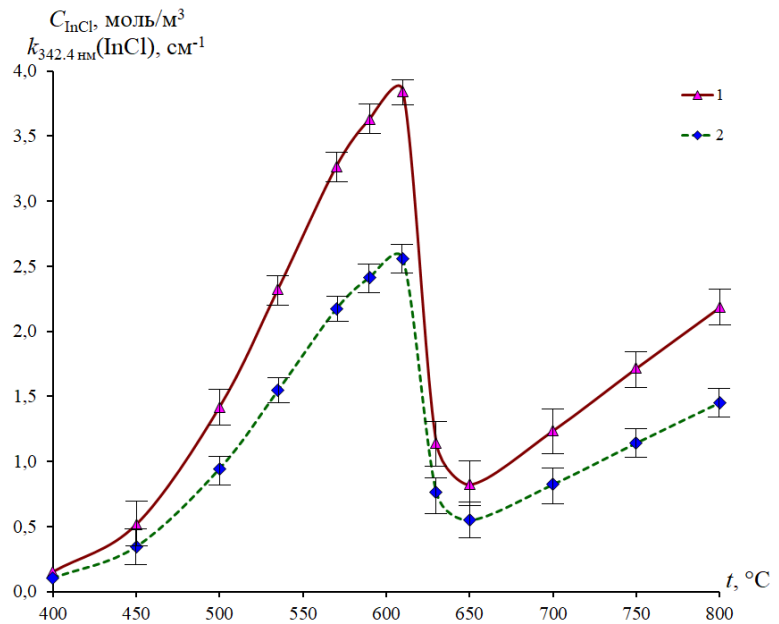


Рис. 11. Температурные зависимости коэффициента оптического поглощения паров InCl для длины волны 342,4 нм (линия 1) и концентрации InCl в парах (линия 2) во всем исследуемом диапазоне температур (400 – 800 °C). Равновесие паров ненасыщенного хлорида индия со сплавом с составом 49,9 мол. % Se.

избыточного галлия от «идеальной» стехиометрии Ga_2S_3 . Так, с учетом содержания серы в этой фазе 59,3 мол. %, для $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ получаем $\delta = 0.06$. Тогда

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

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 γ -фазы от «идеального состава» Ga_2S_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 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. Традиционной оказалась и способность вюрцитоподобных модификаций существовать при более высоких температурах по сравнению со сфалеритоподобными, что встречается у многих бинарных фаз, например, у ZnS .

Неожиданным и требующим дальнейшего изучения стало то, что более разупорядоченная фаза $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ оказывается узкогомогенной, а ее дочерняя сверхструктурная модификация $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ с упорядоченными вакансиями имеет более широкую область гомогенности и может реализовываться при более высоких температурах, чем β -фаза. При этом другая дочерняя модификация от вюрцитоподобной структуры β -фазы – моноклинная $\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$ – имеет совершенно иные особенности: она практически строго стехиометрична и стабильна в очень широкой области температур, начиная от комнатной.

При сравнении системы $\text{Ga} - \text{S}$ 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. Так, в системе $\text{In} - \text{S}$ имеется кубическая «дефектная» фаза, очень близкая по составу к $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, которую в ряде работ обозначают как $\text{In}_{2+\delta}\text{S}_3$. 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. Это вызывает смещение области гомогенности фазы от идеальной для шпинели стехиометрии In_3S_4 в сторону избытка серы. Таким образом, формулу этой фазы более правильно записывать как $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ вместо $\text{In}_{2+\delta}\text{S}_3$. 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.

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 $R\bar{6}_3mc$. 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 модификации 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 вообще является типичной слоистой структурой с ван-дер-Ваальсовыми связями между отдельными слоями.

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 свыше 878 °С вблизи стехиометрии Ga_2S_3 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 Ga_2S_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 β -фазы. Она стабильна от комнатной температуры до ~1006 °С, а по составу практически строго соответствует формуле Ga_2S_3 .
4. С помощью 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 In_2Se_3 обнаружены следующие структуры, которые при возрастании температуры сменяют друг друга следующим 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 In_5Se_7 и In_3Se_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).

Содержание диссертации изложено в следующих публикациях

*Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК
для размещения материалов диссертаций*

1. 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.

2. 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.
3. 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.
4. Высокотемпературная спектрофотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – 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.
5. T - x -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.

Тезисы докладов

6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.