

На правах рукописи



Березин Сергей Сергеевич

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ Fe–S, Ga–S
И СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ГАЛЛИЯ И ЖЕЛЕЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ FeX_2 ($\text{X} \neq \text{F}$) и GaI_3**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2018

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

Научный руководитель: доктор химических наук
Завражнов Александр Юрьевич

Официальные оппоненты:

Маренкин Сергей Федорович, доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, главный научный сотрудник

Васильева Инга Григорьевна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), лаборатория синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ).

Защита состоится 28 июня 2018 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 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 4 мая 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сладкопепцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Промежуточные фазы системы Fe–S являются перспективными веществами в материаловедении. Наибольшие надежды на практическое использование связаны с дисульфидом железа FeS₂ в форме пирита, который рассматривается как возможный материал для солнечной энергетики (поглощение в ближней ИК области; $\Delta E_g = 0.95$ эВ). Однако возможности оптимизации свойств пирита, открывающиеся при регулировании его нестехиометрического состава и дефектности, далеко не исчерпаны, поскольку фазовая диаграмма системы Fe–S при температурах менее 680°C является дискуссионной. В частности, не выяснено, является ли фаза марказита при любых условиях метастабильной относительно пирита; открыт вопрос о количестве и структурах фаз, присутствующих при температурах ниже 680°C в центральной части ($0.46 \leq x_s \leq 0.56$) данной фазовой диаграммы.

Причина указанных сложностей связана, прежде всего, с трудностью достижения равновесных состояний в данной системе, а также с легкостью образования в ней метастабильных состояний при относительно невысоких температурах. По этой причине при исследованиях сульфидов железа до сих пор часто используют геологические находки, для которых времена релаксации в природных условиях на много порядков превосходят продолжительность любого лабораторного отжига. Однако и такой подход не гарантирует получения объективной информации по фазовой диаграмме.

Значительной привлекательностью для новой техники обладают также фазы систем Ga–S и Fe–Ga–S, что обусловлено, в частности, люминесцентными свойствами легированных примесями *d*-элементов фазы Ga₂S₃ и гигантским магнетосопротивлением фазы FeGa₂S₄. Кроме того, парк потенциально перспективных полупроводниковых соединений может быть пополнен при стабилизации несуществующих в обычных условиях сульфидов галлия при помощи легирования (например, примесями железа). Полупроводниковые соединения систем Ga–S и Fe–Ga–S, как и пирит, могут быть использованы в качестве материалов для индикации различных видов излучения в астрофизике. Однако и для бинарной системы Ga–S, и для тернарной системы Fe–Ga–S вопрос о фазовых отношениях оказывается еще более запутанным, чем для системы Fe–S. Во многом причиной тому является отсутствие адекватных методов синтеза промежуточных фаз с заданной структурой и составом.

Цель работы состояла в выявлении фазовых отношений в системах Fe–S и Ga–S, а также в разработке способов синтеза кристаллических сульфидов железа и галлия с регулируемым фазовым и нестехиометрическим составом.

Для достижения цели поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Синтез монофазных монокристаллических сульфидов железа (прежде всего – пирита β -FeS₂) с заданным составом при температурах 340 – 680°C при помощи модернизированного метода кристаллизации из растворов-расплавов.
2. Выявление фазовых отношений в системе Fe–S при температурах 340 – 680°C.

3. Разработка статических способов термического анализа и тензиметрического исследования для построения фазовых диаграмм, исследование которых ограничено кинетическими затруднениями.
4. Построение $T-x$ -фазовой диаграммы системы Ga – S с помощью классических методов термического и структурного анализа.
5. Проверка и уточнение фазовой диаграммы данной системы при помощи новых разработанных способов (хроматотермография, спектрофотометрия пара с использованием вспомогательного компонента).
6. Выявление условий синтеза сульфидов галлия с регулируемой структурой и составом.

Научная новизна:

На основе метода кристаллизации из раствора-расплава разработан новый способ синтеза монокристаллических сульфидов железа с регулируемым составом. Способ основан на кристаллизации или перекристаллизации сульфидов железа из расплавов галогенидов железа при регулируемом давлении паров серы и позволяет получать монокристаллические промежуточные фазы системы Fe–S в условиях, близких к равновесным.

Определены структуры сульфидов железа, образующихся из галогенидных расплавов при температурах 340 – 680°C. Опровергнуто существование энантиотропного фазового перехода между марказитом α -FeS₂ и пиритом β -FeS₂ в интервале температур 400 – 450°C и показана нестабильность марказита относительно пирита (доказано для температур свыше 340°C). Установлено, что при низких давлениях серы ($\leq 2 \cdot 10^4$ Па) и температурах 650 – 680 °C из галогенидных расплавов вместо ожидаемого гексагонального γ -пирротина Fe_{1-x}S кристаллизуется фаза тригонального 3T пирротина Fe_{1-x}S.

Предложена и на примере системы In–S апробирована методика, позволяющая проводить *термический анализ* в статическом режиме и максимально приближаться к равновесным состояниям. Методика основана на сравнении изображений поверхности вещества, температура которого меняется пошагово, с изотермическими выдержками. Для определения температур фазовых переходов разработаны алгоритмы обработки цифровых изображений.

Разработан способ *тензиметрических исследований*, основанный на сочетании метода вспомогательного компонента и спектрофотометрии. Способ использован для *in situ* установления состава пара и определения величин парциального давления различных молекулярных форм пара при температурах до 825°C, при этом регистрируемые величины парциальных давлений имели порядок от 10^{-1} до 10^3 Па. Таким образом, фиксировались величины, которые могли быть слишком велики для масс-спектрометрии, но малы для прецизионных манометрических измерений (диапазон от ~ 10 до $\sim 10^3$ Па).

С использованием ДТА, а также при помощи разработанной статической методики термического анализа – хроматотермографии - построена $T-x$ диаграмма системы Ga – S. Впервые установлено существование промежуточной фазы с содержанием серы около 59 мол.%. Данная фаза существует в узком температурном интервале от 877 ± 3 до 922 ± 4 °C. При охлаждении ниже

$877 \pm 3^\circ\text{C}$ она распадается по эвтектоидной реакции на GaS и Ga_2S_3 , при нагревании выше $922 \pm 4^\circ\text{C}$ – плавится по перитектической реакции. Определены температуры неинвариантных равновесий. Уточнены температуры конгруэнтного плавления GaS и высокотемпературной модификации $\text{Ga}_2\text{S}_3'$.

Результаты высокотемпературных рентгеновских исследований (ВТ РФА) и разработанного *in situ* спектрофотометрического способа подтвердили, что при температурах меньше 825°C в системе Ga – S реализуется только две промежуточные фазы – гексагональный слоистый GaS и моноклинный Ga_2S_3 . Получены величины параметров решеток GaS и Ga_2S_3 при различных температурах. На основании спектрофотометрических исследований дан прогноз предельных температурных значений для регулирования состава фазы GaS по методу селективных транспортных химических реакций.

Практическая значимость. Предлагаемый подход к синтезу сульфидов железа из галогенидных расплавов представляется перспективным при получении материалов с заданными структурой и свойствами. Разработанный способ исследования фазовых равновесий, основанный на спектрофотометрическом *in situ* исследовании состава равновесного с твердыми фазами пара, является инструментом для изучения широкого круга двух- и многокомпонентных систем. По фазовым диаграммам систем Ga – S, Fe – S и Fe – Ga – S получены новые данные, которые могут служить справочным материалом в работах по химической термодинамике и материаловедению.

Положения, выносимые на защиту:

1. Монокристаллические образцы сульфидов железа с заданными структурой и составом ($3T\text{-Fe}_{1-x}\text{S}$, $\beta\text{-FeS}_2$) могут быть получены при кристаллизации из растворов-расплавов галогенидов железа FeX_2 ($X \neq \text{F}$), приводимых в равновесие с парами серы.
2. Фазовое превращение марказита $\alpha\text{-FeS}_2$ в пирит $\beta\text{-FeS}_2$ имеет моноклинный характер (по крайней мере, при температурах свыше 340°C и давлениях ниже атмосферного).
3. T – x -диаграмма системы Ga – S характеризуется наличием: конгруэнтно плавящейся при $968 \pm 2^\circ\text{C}$ фазы GaS (гексагональная структура, $2H$ -политип, $R\bar{6}_3/mmc$); фазы с содержанием серы 59.0 мол. % (σ -фаза), существующей в узком интервале температур от 877 ± 3 до $922 \pm 4^\circ\text{C}$; сесквисульфида галлия Ga_2S_3 , характеризующегося конгруэнтным плавлением высокотемпературной модификации ($1110 \pm 2^\circ\text{C}$); эвтектического превращения $L \rightleftharpoons \sigma + \text{GaS}$ при температуре $910 \pm 2^\circ\text{C}$.
4. Статический вариант термического анализа, основанный на получении и анализе серии цифровых изображений освещенной поверхности находящегося в закрытом сосуде вещества, даёт возможность построения T - x -диаграмм, в которых затруднено достижение равновесных состояний.
5. $K_p^\# - T$ -диаграмма, полученная при исследовании равновесия фаз системы Ga – S *in situ* спектрофотометрическим методом с использованием вспомогательного компонента (GaI_3), является основой для верификации фазовой

диаграммы системы Ga–S и тонкого регулирования состава сульфидов галлия по методу *селективных химических транспортных реакций* (СХТР).

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано **28** печатных работ, из них **6** статей, входящих в Перечень ВАК. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены на:

(1) - Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016); (2) - Международной конференции, посвященной 500-летию армянского книгопечатания и 65-летию основания СНО ЕГУ» (Ереван, 2014); (3) - Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2015); (4) - Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» - XI семинар «Термодинамика и материаловедение» (Екатеринбург, 2016).

Исследования по теме диссертации поддержаны грантами РФФИ №№ 13-03-01013а и 15-52-61017 Египет_a.

Личный вклад автора. Экспериментальная часть диссертационной работы, обработка и анализ результатов выполнены Березиным Сергеем Сергеевичем самостоятельно. 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 **239** страницах машинописного текста, включая **23** таблицы, **103** рисунка и библиографический список, содержащий **213** наименований 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** приведен критический анализ имеющихся данных о фазовых диаграммах двухкомпонентных систем Fe – S и Ga – S. Как следует из обзора литературных источников, фазовая диаграмма системы Fe – S в области температур ниже 680°C исследована недостаточно, что вызвано значительными кинетическими затруднениями. Эти же затруднения препятствуют синтезу совершенных кристаллов пирита и пирротина. Ситуация с фазовой диаграммой системы Ga–S не более ясна: в разных литературных источниках указаны совершенно различные диаграммы этой системы (Greenberg, 1996 и Predel, 2002). В частности, наряду с бесспорными GaS и Ga₂S₃, в ряде современных работ даются диаграммы с изображениями фаз Ga₂S и Ga₄S₅. На основании анализа литературных источников определены ключевые направления исследования и сформулированы его задачи.

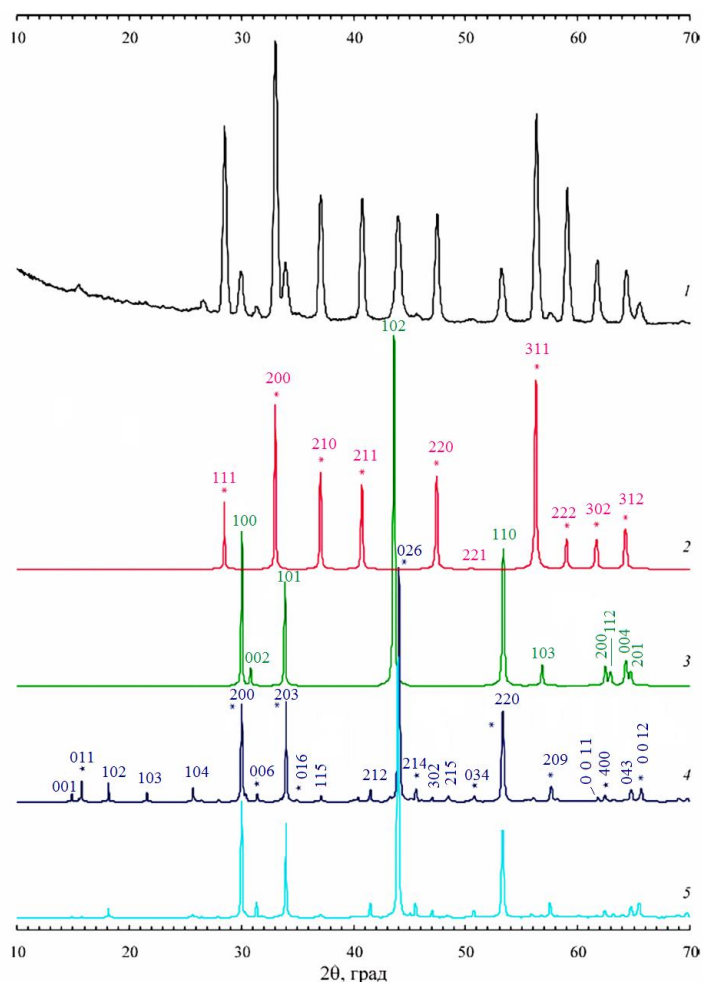
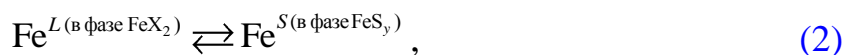
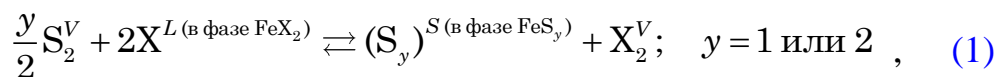
Во **второй главе** описаны методики получения образцов и методы исследования. Используются методы рентгеновского фазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), туннельной электронной микроскопии (ТЭМ), элементного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭР-

ФА), магнитной восприимчивости и дифференциального термического анализа (ДТА). ДТА осуществляли на установке с программируемым нагревом печи; сигнал, полученный с ХА-термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы ОРМ. Описан разработанный вариант термического анализа, названный *хроматотермографическим анализом* (ХТА). Отличие последнего от классического ДТА состоит в том, что ХТА даёт возможность вести эксперименты в статическом режиме. Такой режим позволяет удерживать исследуемый образец сколь угодно долго при заданной температуре и достигать состояний равновесия. Методика ХТА основана на анализе серии цветных цифровых изображений освещенной поверхности исследуемого вещества, температура которого ступенчато изменяется. Цветность изображения означает возможность выделения частотных характеристик излучения, отраженного и рассеянного этой поверхностью. Приведены количественные критерии определения фазовых переходов. Методика ХТА протестирована на примере хорошо изученной $T-x$ -диаграммы системы In-S.

В **третьей главе** описаны результаты применения разработанного способа синтеза однофазных монокристаллических образцов сульфидов железа. Способ основан на известном методе выращивания кристаллов из растворов-расплавов. Он состоит в кристаллизации или перекристаллизации сульфидов железа из расплавов дигалогенидов железа FeX_2 ($X \neq F$), находящихся при температуре T_2 в закрытой системе в контакте с насыщенными парами серы. Давление этих паров регулируется температурой T_1 холодной части реактора, где находится расплавленная сера. Это позволяет регулировать состав и структуру получаемых сульфидов железа. Так, при относительно низких давлениях серы ($\leq 4 \cdot 10^4$ Па) и температурах 650 - 680°C образуется фаза тригонального 3Т пирротина $Fe_{1-x}S$ (рис. 1) состава, близкого формуле Fe_7S_8 . Этот факт оказался неожиданным, поскольку в данных условиях наиболее стабильной считалась фаза гексагонального γ -пирротина $Fe_{1-x}S$ со структурой NiAs. При давлениях свыше $4 \cdot 10^4$ Па кристаллизуется пирит β - FeS_2 (рис 2, 3).

Кристаллизация или перекристаллизация из галогенидных расплавов может быть проведена одним из трех способов: а) - с использованием исходной шихты синтезированного сульфида с валовым составом FeS_x ($1 \leq x \leq 2$): при 680°C этой шихтой насыщается расплав FeX_2 , который затем охлаждается до ~650°C для кристаллизации сульфидов железа из раствора-расплава, б) – при изотермической перекристаллизации указанной шихты из расплава при температуре 680 – 690°C: в таком режиме мелкие и плохо огранённые кристаллы переходят во все более крупные с выраженными гранями; в) – без использования исходной шихты FeS_x : в этом случае образование сульфидов железа происходит за счет окисления расплавов $FeBr_2$ или FeI_2 парами серы.

В последнем случае в паре, а также в расплаве серы в холодной зоне были идентифицированы свободный галоген (I_2) или тригалогенид железа ($FeBr_3$). Показано, что формирование сульфидов железа при взаимодействии паров серы с расплавами галогенидов железа связано с окислительно-восстановительными равновесиями



где верхние символы V , L и S относятся к паре, расплаву и твердой фазе соответственно, а $X = Cl, Br$ или I . При смещении равновесий (1) и (2) вправо галоген в окислительном состоянии X^{-1} окисляется серой, а получившаяся восстановленная форма серы (S^{2-} или S_2^{2-}) связывается железом $Fe(II)$ из галогенидного расплава в твердую фазу сульфида железа.

Рис. 1. Экспериментальная (1) и расчетные (2 - 5) дифрактограммы: 1 – образца $Fe_{1-x}S$, перекристаллизованного из расплава $FeCl_2$ при давлении паров серы 0.2 атм; 2 – пирита $\beta\text{-FeS}_2$, $cP12$; 3 – гексагонального γ -пирротина, $hP4$; 4 – тригонального пирротина $3T$, $hP45$; 5 – тригонального пирротина $3C$, $hP45$. * - включенные в расчет рефлексы. Расчетная линия 4 обнаруживает наибольшее сходство с экспериментом.

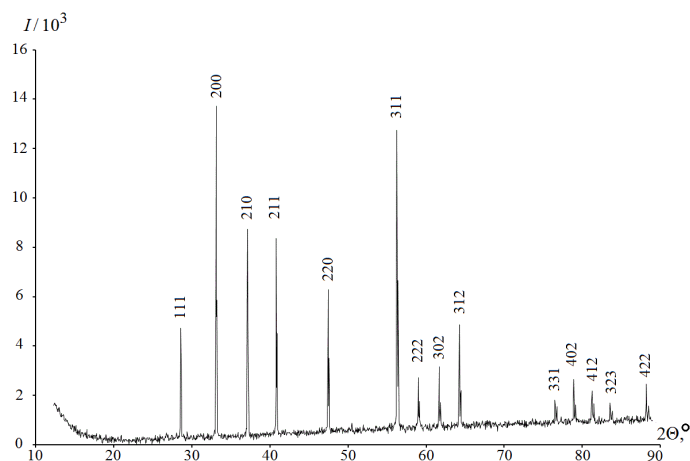


Рис. 2. Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца, полученного из расплава $FeBr_2$ ($680^\circ C$) при давлении паров серы $4 \cdot 10^4$ Па. Излучение $Cu\text{-}K\alpha_1$. Видны только рефлексы пирита $\beta\text{-FeS}_2$.

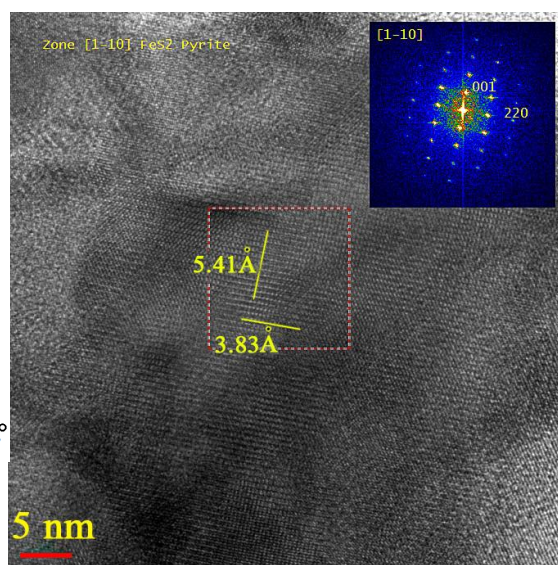


Рис. 3. HRTEM - изображение фрагмента кристалла, полученного в условиях, указанных на рис. 2.

Массоперенос железа происходит за счет вхождения этого компонента в состав растущей сульфидной фазы или его экстракции в галогенидный расплав. Направление массопереноса определяются термодинамическими параметрами эксперимента: температурой, давлением паров серы и составом расплава. С учетом этого, взаимодействия (1) и (2) близки по своей сути *селективным транспортным химическим реакциям* (СХТР). Отличительной особенностью рассматриваемых здесь превращений является то, что они происходят при участии жидкой фазы (солевого расплава).

Такие реакции могут быть использованы, если перенос компонента из одной твердой фазы в другую кинетически затруднен. Это позволяет изучать вопросы стабильности одних твердых фаз относительно других. В частности, на основании результатов отжига природной пирит-марказитовой смеси с эвтектическими расплавами $KCl - FeCl_2$ и $NaCl - KCl - FeCl_2$ опровергнуто утверждение о существовании энантиотропного фазового перехода между марказитом $\alpha-FeS_2$ и пиритом $\beta-FeS_2$ и доказана нестабильность фазы марказита относительно пирита для температур свыше $340^\circ C$. Так, отжиг смеси с расплавом $NaCl - KCl - FeCl_2$ при $340^\circ C$ приводит к полной конверсии марказита в пирит за время 160 ч. При отсутствии железо(II)-галогенидных расплавов такое превращение не происходит даже при больших временах термообработки. Предполагается, что роль указанных расплавов сводится к снятию кинетических затруднений между конкурирующими фазами пирита и марказита за счет переноса железа через галогенидный расплав.

Глава 4 посвящена определению фазовой диаграммы системы Ga – S. Результаты исследования 40 образцов 24-х различных составов в интервале от 48.0 до 60.7 мол. % S при температурах от комнатной до $1150^\circ C$ приведены в [таблице 1](#). Большая часть измерений проводилась в режиме нагревания со скоростями 1.9 и 3.8 К/мин.

Таблица 1. Наблюдаемые эффекты и соответствующие фазовые равновесия в приближении существования в системе только конденсированных фаз.

№	К-во эксп. точек	Температура эффекта, $t, ^\circ C$	Состав или область составов, x_S , мол.%	Фазовое равновесие	Тип равновесия
1	32	877 ± 3	50.5 - 59.7	$GaS + Ga_2S_3 \rightleftharpoons \sigma$	эвтектоидное
2	29	910 ± 2	50.5 - 58.8	$GaS + \sigma \rightleftharpoons L$	эвтектическое
3	13	922 ± 4	57.0 - 59.0	$\sigma \rightleftharpoons L + Ga_2S_3'$	перитектическое
4	3	911 ± 2	59.5	$\sigma + Ga_2S_3 \rightleftharpoons Ga_2S_3'$	эвтектоидное
5	8	1106 ± 2	60.0 - 60.7	$Ga_2S_3 \rightleftharpoons Ga_2S_3' + L$	перитектическое
6	3	969 ± 2	50.0	$GaS \rightleftharpoons L$	конгруэнтное плавление
7	3	1110 ± 2	60.1	$Ga_2S_3' \rightleftharpoons L$	конгруэнтное плавление
8	28	910 - 1110	52.0 - 60.7	$S \rightleftharpoons L$	ликвидус

Обозначения: Ga_2S_3 – низкотемпературная модификация сесквисульфида галлия с моноклинной структурой, Ga_2S_3' – высокотемпературная модификация; L – расплав; S – твердая фаза.

Для определения эффектов со значительными кинетическими затруднениями использовали специальный режим, который заключался в длительном отжиге при температурах на 20 – 30 К ниже предполагаемого эффекта с последующим увеличением температуры с малой скоростью (0.9 К/мин).

Анализ полученных термограмм и концентрационных зависимостей площадей пиков на дифференциальных термограммах позволяет получить $T-x$ -

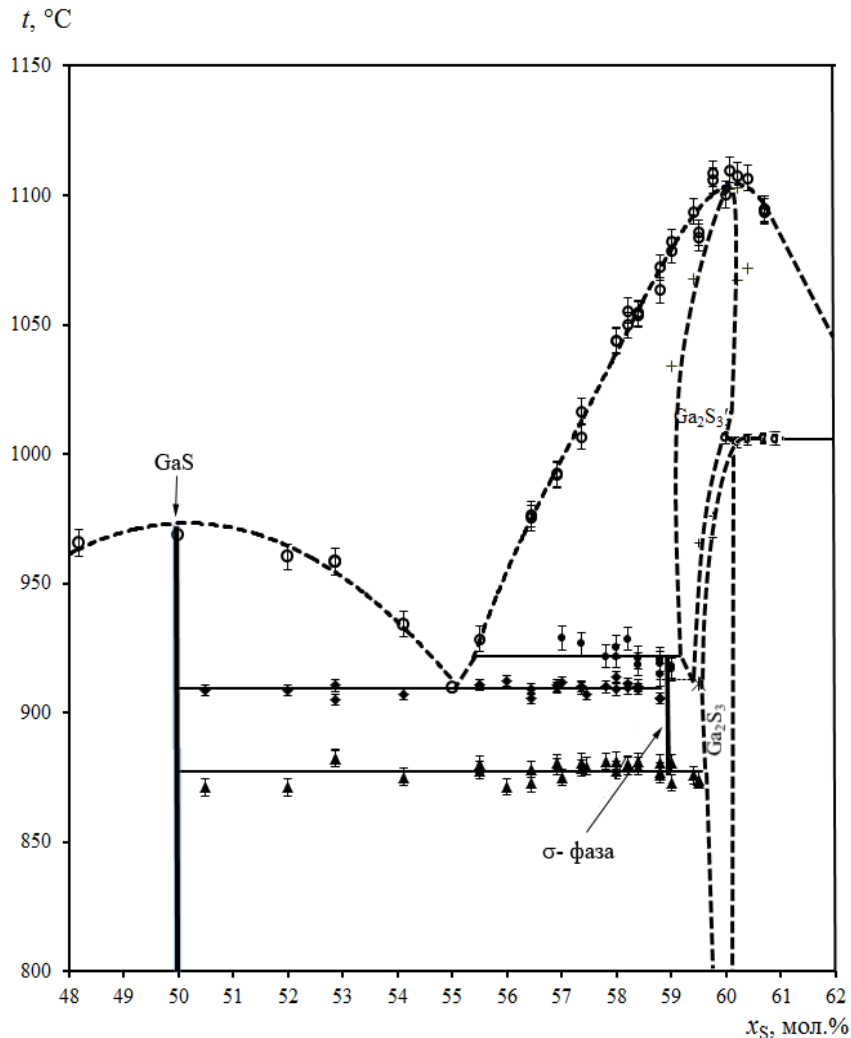


Рис. 4. Полученная $T-x$ диаграмма системы Ga-S

существования σ -фазы связан с эвтектоидным равновесием,



а верхний – с перитектической реакцией (4), в которой, по-видимому, образуется высокотемпературная модификация $\text{Ga}_2\text{S}_3'$



Превращение (4) фиксировалось только в экспериментах с использованием специального режима с малыми скоростями нагревания (0.9 К/мин).

Эвтектическое равновесие:



реализуется при температуре $\sim 910^\circ\text{C}$ с участием расплава с $x_S \approx 55$ мол.%, фазы GaS и σ -фазы.

диаграмму системы Ga – S (рис. 4), которая оказывается сложной. В узкой области составов (59.0 – 60.7 мол. % S) существуют три отдельные фазы (σ , $\text{Ga}_2\text{S}_3'$, Ga_2S_3). Наиболее интересным оказалось наличие σ -фазы, которая заметно смещена от стехиометрии Ga_2S_3 в сторону галлия (до ~ 59 мол. % S) и термодинамически стабильна в узком интервале температур от ~ 877 до 922°C . Нижний температурный предел суще-

Эффект, наблюдаемый вблизи 1006°C для сплавов с содержанием серы выше 60.0 мол.%, по-видимому, связан с перитектическим распадом низкотемпературной модификации Ga_2S_3 :

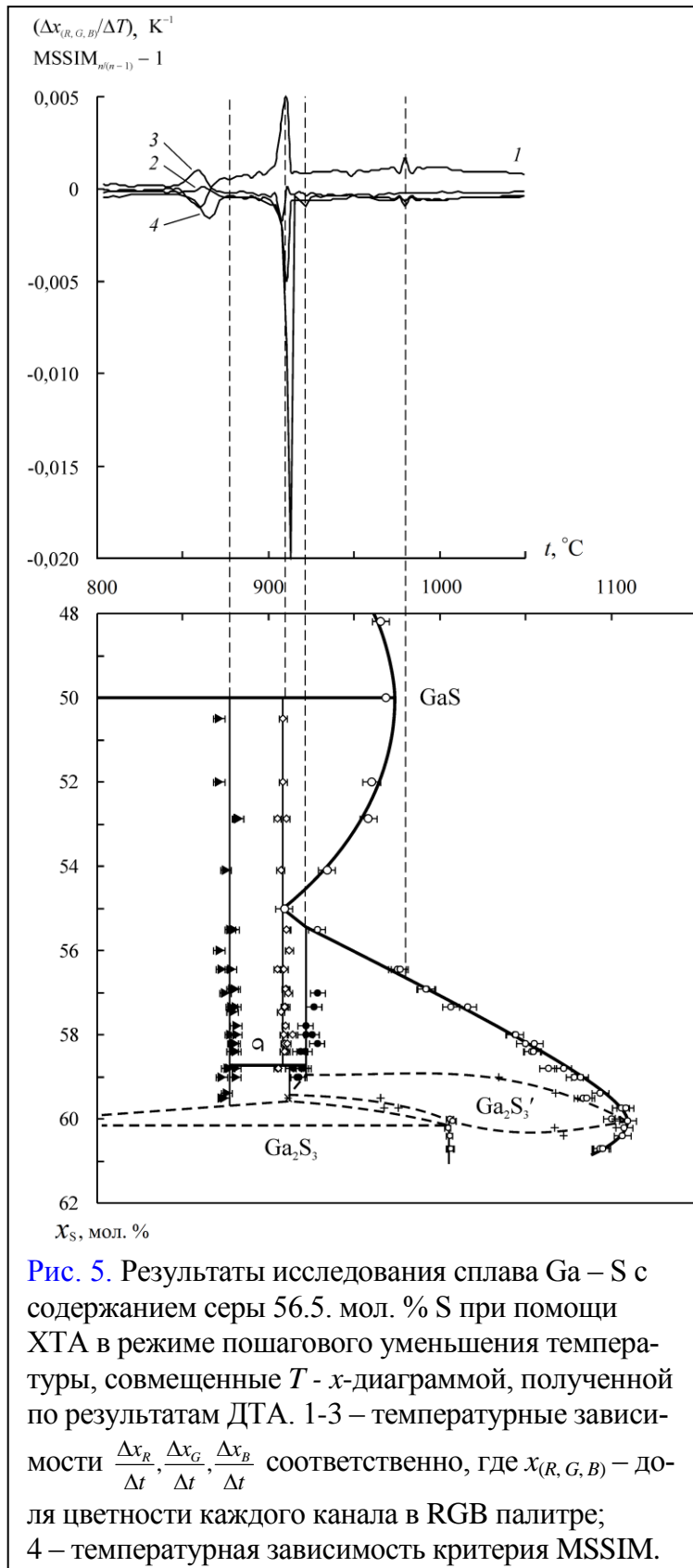


Рис. 5. Результаты исследования сплава Ga – S с содержанием серы 56.5. мол. % S при помощи ХТА в режиме пошагового уменьшения температуры, совмещенные $T - x$ -диаграммой, полученной по результатам ДТА. 1-3 – температурные зависимости $\frac{\Delta x_R}{\Delta t}, \frac{\Delta x_G}{\Delta t}, \frac{\Delta x_B}{\Delta t}$ соответственно, где $x_{(R,G,B)}$ – доля цветности каждого канала в RGB палитре; 4 – температурная зависимость критерия MSSIM.

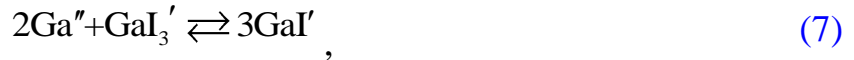
К сожалению, попытки закаливания σ -фазы и высокотемпературной модификации $\text{Ga}_2\text{S}'_3$ не увенчались успехом.

Полученные результаты подтверждались в ходе верификационных экспериментов с использованием ХТА, ВТ РФА и электронной микроскопии ТЕМ. В ходе использования *хроматографического анализа* ХТА подтверждены результаты, полученные при использовании ДТА (рис. 5).

Данные структурных исследований. *Высокотемпературный рентгеновский фазовый анализ* (ВТ РФА) проводился для сплава состава 58.0 мол.% S при температурах до 800°C. На дифрактограммах фиксировались только фазы GaS и Ga_2S_3 . Обнаружено, что рассчитанные параметры решеток для Ga_2S_3 мало изменяются с температурой ($a = 11.09(1)$, $b = 9.58(1)$, $c = 6.38(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 141.1(1)^\circ$). Для GaS параметр a изменяется также очень слабо: от 3.580(9) \AA при 25°C до 3.603(9) \AA при 800°C. Однако параметр c для фазы GaS, напротив, изменяется сильно: от 15.50(1) при 25°C до 15.62(1) при 800°C. Выяв-

ленные особенности анализируются с кристаллохимических позиций.

Система Ga–S также исследована в равновесиях с использованием вспомогательного компонента



$$K_p^\# = \frac{P_{\text{GaI}}^3}{P_{\text{GaI}_3}} \quad (8)$$

где GaI_3' и GaI' - молекулярные формы иодидов галлия в паре, а Ga'' обозначает галлий, находящийся в составе конденсированных фаз системы Ga–S. Другие молекулярные формы пара (Ga_2I_6 , I_2 , I) связаны друг с другом и с GaI_3 независимыми равновесиями и не влияют на положение равновесия (7).

Суть тензиметрического использования метода вспомогательного компонента сводится к тому, что *труднореализуемое* (затрудненная кинетика) или *трудноисследуемое* (непригодное для применения конкретных тензиметрических методов) гетерофазное равновесие заменяется подходящим равновесием с участием другого компонента, который присутствует практически только в паре. Изучение равновесия (7) позволяет найти величину $K_p^\#$ и с точностью до константы определить химический потенциал одного из компонентов конденсированных подсистемы. Последнее дает возможность сделать прогноз для синтеза сульфидов галлия с регулируемым составом по методу *селективных транспортных химических реакций* (СХТР).

В качестве основного инструмента тензиметрического исследования выбран спектрофотометрический способ, которым при температурах до 825 °С сканируются абсорбционные электронные спектры пара, равновесного с конденсированными фазами. При известных величинах коэффициентов молярной

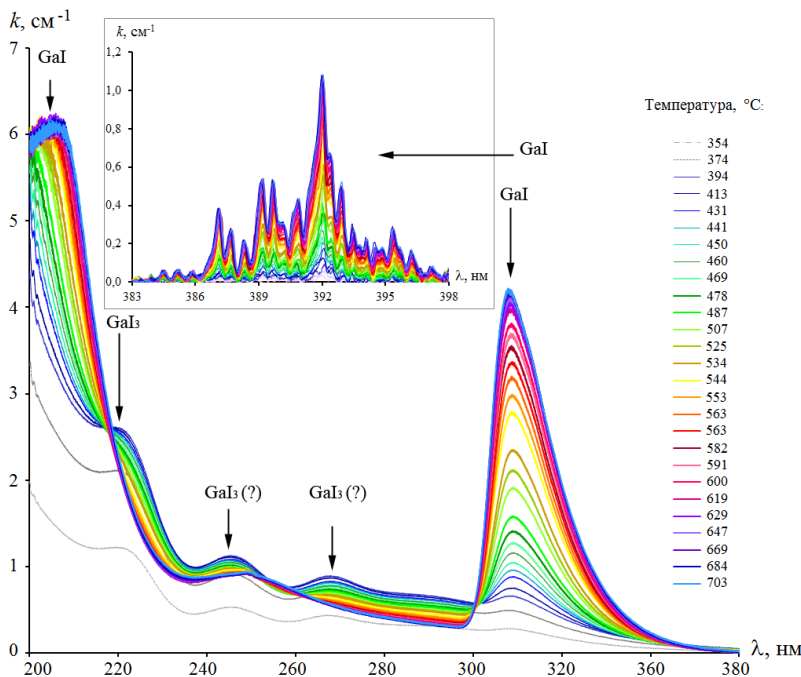


Рис. 6. Спектры поглощения для равновесия (7) с участием металлического Ga; исходная концентрация GaI_3 – $9 \cdot 10^{-2}$ моль/м³, k – коэффициент поглощения.

экстинкции такое исследование дает возможность получать равновесные концентрации и величины парциальных давлений для каждой из поглощающих молекулярных форм равновесного пара.

Для ведения эксперимента кювета из оптического кварцевого стекла ($V \approx 2.5$ мл), содержащая фазы системы Ga–S и очень небольшие количества GaI_3 (10^{-8} – 10^{-6} моль), помещалась в печь, снабженную окнами для про-

хождения света. Сканирование абсорбционных спектров в диапазоне длин волн 200 – 400 нм вели при помощи монохроматора МДР-41. Исследовали равновесия иодидного пара с чистым галлием, а также со сплавами системы Ga - S с содержанием серы 53.0 и 58.0 мол.%.

На полученных спектрах (рис. 6) присутствуют пики, характерные для GaI (310 и 389 - 393 нм) и GaI₃ (~220 нм и, возможно, 246 и 266 нм). При этом температура не влияет сколько-нибудь заметно на положение полос поглощения. Изменение набора конденсированных фаз (Ga_{мет.} либо GaS + Ga₂S₃) изменяет температурные зависимости абсорбционных характеристик, но оставляет неизменным качественный вид спектров. Найденные коэффициенты экстинкции позволили рассчитать концентрации и величины парциальных давлений GaI и GaI₃, и далее – в соответствии с (8) – величину $K_P^\#$, которая отражает химический потенциал галлия в конденсированной фазе (μ''_{Ga}):

$$\mu''_{\text{Ga}} = \frac{1}{2} RT \ln(K_P^\#) + F(T) \quad (9)$$

Уравнение (9) получено исходя из известного соотношения химических потенциалов компонентов для равновесия (7)

$$2\mu''_{\text{Ga}} + \mu_{\text{GaI}_3} - 3\mu_{\text{GaI}} = 0 \quad (10)$$

при подстановке в (10) представления Льюиса для химических потенциалов молекулярных форм пара. Для преобразования (10) в (9) разность $3\ln(p_{\text{GaI}}) - \ln(p_{\text{GaI}_3})$ обозначена как $\ln(K_P^\#)$ (с учетом 8), а зависящая *только от температуры* разность стандартных химических потенциалов $3\mu_{\text{GaI}}^\circ - \mu_{\text{GaI}_3}^\circ$ – как $F(T)$. С учетом свойств химического потенциала компонента конденсированной фазы величина $K_P^\#$ зависит – в отличие от классической константы равновесия K_P – не только от температуры, но и от состава конденсированной фазы и – очень слабо – от давления.

Одно из полезных свойств величины $K_P^\#$ заключается в том, что при небольших вариациях давления вид температурной зависимости этой величины оказывается близок виду классических $P - T$ -диаграмм. Тогда получение одинаковых – в пределах погрешности – температурных зависимостей $K_P^\#$ должно свидетельствовать об одинаковом составе конденсированной фазы, либо об одинаковом наборе фаз в гетерофазной смеси.

Полученные при обработке спектрофотометрических данных величины $K_P^\#$ представлены на рис. 7 вместе с литературными данными. Как видно из этого рисунка, температурные зависимости $K_P^\#$ для сплавов с содержанием серы 53.0 и 58.0 мол.% практически совпадают, что дополнительно подтверждает отсутствие промежуточных фаз между GaS и Ga₂S₃ при $T < 825$ °C.

Зависимость $K_P^\# = f(T)$ также позволяет прогнозировать условия регулирования состава моносulfида галлия в пределах области гомогенности по методу СХТР. Этот метод дает возможность регулировать состав малолетучих фаз в закрытой неизотермической газотранспортной системе, в которой в горячей зоне с температурой T_2 находится образец, состав которого надо задать, а в холодной (T_1) – шихта, содержащая транспортируемый компонент (здесь – Ga_{мет.}). Состав образца меняется за счет вхождения этого компонента в твердую фазу или за счет удаления из нее согласно (7). Направление массо-

переноса в таком неразрушающем транспорте задается температурами T_2 и T_1 .

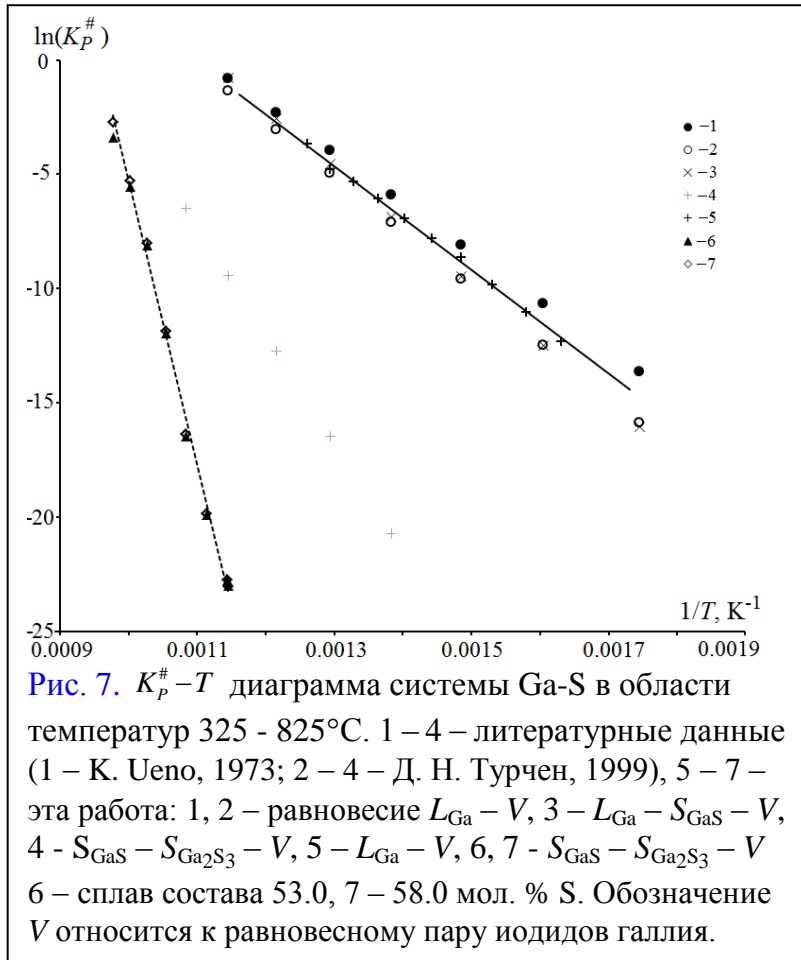


Рис. 7. $K_p^\# - T$ диаграмма системы Ga-S в области температур 325 - 825°C. 1 - 4 - литературные данные (1 - К. Уено, 1973; 2 - 4 - Д. Н. Турчен, 1999), 5 - 7 - эта работа: 1, 2 - равновесие $L_{Ga} - V$, 3 - $L_{Ga} - S_{GaS} - V$, 4 - $S_{GaS} - S_{Ga_2S_3} - V$, 5 - $L_{Ga} - V$, 6, 7 - $S_{GaS} - S_{Ga_2S_3} - V$ 6 - сплав состава 53.0, 7 - 58.0 мол. % S. Обозначение V относится к равновесному пару иодидов галлия.

Прогноз позволил определить максимальную разницу ($\Delta T_{кр.}$) между температурами T_2 и T_1 , при которой находящийся в горячей зоне образец GaS максимально насыщается серой в пределах области гомогенности. Превышение этой температуры $\Delta T_{кр.}$ должно вызывать полное превращение GaS в соседнюю - со стороны серы - фазу и перенос избытка галлия в холодную зону. Исходя из условия реализации стационарного состояния для неизотермической транспортной системы с однокомпонентной шихтой:

$$K_p^\#(T_2, x_2) = K_p^\#(T_1) \quad (10)$$

получено выражение

$$\Delta T_{кр} = \frac{T_1(101756 - 94.43 \cdot T_1)}{22635 + 94.43 \cdot T_1} \quad (11)$$

В главе 5 описываются первичные результаты по исследованию фазовой диаграммы системы Fe - Ga - S при составах, близких разрезу FeS - Ga₂S₃. Синтезировано 11 образцов, близких по составу к указанному разрезу, в которых содержание FeS изменяется от 0 до 66 мол.%. Для температуры 850 °C показано, что на этом разрезе или вблизи него со стороны Ga₂S₃ существует широкогомогенное соединение со сфалеритоподобной кубической структурой $F\bar{4}3m$. Отмечается, что даже небольшая примесь железа превращала моноклинную фазу Ga₂S₃ в кубическую структурой ($F\bar{4}3m$, $a = 5.21 \pm 0.01 \text{ \AA}$) При малых концентрациях железа область существования этого соединения вдоль разреза FeS - Ga₂S₃ доходит почти до грани Ga - S, а при больших - простирается до состава $x_{FeS} \approx 50$ мол. %, что заметно больше значений, даваемых в литературе. Аргументируется предположение о том, что это широкогомогенное соединение является не самостоятельной тернарной фазой, а твердым раствором на базе обнаруженной в системе Ga - S σ -фазы, стабилизированной примесью железа.

ВЫВОДЫ

1. Кристаллизация или перекристаллизация сульфидов железа из расплавов FeCl_2 и FeBr_2 в условиях с варьируемым давлением паров серы позволяет направлено получать монокристаллы сульфидов железа с заданными структурами и составами. В случае расплавов бромидов и иодидов железа (II) образование сульфидов железа может происходить даже без введения в расплав исходного сульфида железа.
2. Формирование сульфидов железа из железо-галогенидных расплавов, находящихся в контакте с парами серы, связано с окислительно-восстановительным равновесием, в котором галоген в окислительном состоянии X^{-1} окисляется серой, а получившаяся восстановленная форма серы (S^{2-} или S_2^{2-}) связывается железом (II) в фазу кристаллического сульфида железа. Смещение этого равновесия вправо при увеличении давления паров серы или при уменьшении температуры вызывает образование определенной фазы сульфида железа. Относительно низкие кинетические затруднения в этом взаимодействии дают возможность получения равновесных фаз.
3. При давлении паров серы $\geq 4 \cdot 10^4$ Па такая кристаллизация или перекристаллизация из расплавов FeCl_2 и FeBr_2 приводит к формированию пирита $\beta\text{-FeS}_2$. При давлениях паров серы меньше $4 \cdot 10^4$ Па и температурах $\leq 680^\circ\text{C}$ формируется фаза тригонального $3T$ – пирротина вместо ожидаемого γ -пирротина Fe_{1-x}S со структурой NiAs . При использовании отжига с эвтектическими расплавами $\text{KCl} - \text{FeCl}_2$ и $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{FeCl}_2$ доказано, что фаза марказита $\alpha\text{-FeS}_2$ неустойчива относительно пирита $\beta\text{-FeS}_2$ при давлениях, близких к атмосферному и температурах свыше 340°C .
4. $T-x$ диаграмма системы $\text{Ga}-\text{S}$ в высокотемпературной части ($870 - 1110^\circ\text{C}$) оказывается сложной и заметно отличающейся от большей части известных данных. В узкой области составов (59.0 – 60.7 мол.% S) существуют несколько отдельных фаз различной стехиометрии. Показано существование σ -фазы, которая заметно смещена от стехиометрии Ga_2S_3 в сторону галлия (до ~59 мол. % S) и термодинамически стабильна в узком интервале температур от ~877 до 922°C . Нижний температурный предел существования σ -фазы связан с эвтектоидным равновесием $\text{GaS} + \text{Ga}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \sigma$ а верхний – с перитектической реакцией образования фазы $\text{Ga}_2\text{S}_3'$: $\sigma \rightleftharpoons \text{L} + \text{Ga}_2\text{S}_3'$. На основании исследования системы $\text{Fe} - \text{Ga} - \text{S}$ аргументируется предположение о стабилизации σ -фазы примесью железа.
5. Корректность построенного фрагмента $T-x$ -диаграммы системы $\text{Ga} - \text{S}$ подтверждена в ходе применения разработанного статического варианта термического анализа – хроматотермографического анализ (ХТА). Этот вариант термического анализа прошел предварительную успешную апробацию на примере хорошо изученной системы $\text{In} - \text{S}$. ХТА основан на анализе изображений поверхности вещества, температура которого меняется пошагово, с изотермическими выдержками. Данный подход может быть особенно акту-

альным при исследованиях систем с неблагоприятной кинетикой, в которых ограничено использование классических вариантов термического анализа.

6. В ходе спектрофотометрического исследования равновесия между насыщенным паром триодида галлия (GaI_3 – вспомогательный компонент) и конденсированными фазами системы Ga–S получена $K_p^\# - T$ -диаграмма, которая позволяет прогнозировать условия проведения тонкого регулирования состава моносульфида галлия по методу СХТР. Кроме того, особенности $K_p^\# - T$ -диаграммы вместе с результатами высокотемпературного рентгеновского фазового анализа подтверждают, что при температурах ниже 825°C в системе Ga–S в области составов между фазами GaS и Ga_2S_3 не существует других промежуточных твердых фаз.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Study of the In – S Phase Diagram Using Spectrophotometric Characterization of Equilibria Between Hydrogen and Indium Sulfides / А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков, **С. С. Березин** [и др.] // *Thermochimica Acta*. – 2013. – Vol. 566. – P. 169–174.
2. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа / **С. С. Березин**, М. В. Березина, А. Ю. Завражнов [и др.] // *Неорганические материалы*. — 2013. – Т. 49, № 6. – С. 590–599 .
3. Спектрофотометрическое *in situ* исследование состава насыщенных и ненасыщенных паров хлорида железа (III) при температурах $150\text{--}800^\circ\text{C}$ / **С. С. Березин**, А. Ю. Завражнов, В. П. Зломанов [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2014. – Т. 16, № 4. – С. 418-424.
4. Синтез монокристаллов сульфидов железа из галогенидных расплавов при контролируемом давлении паров серы / **С. С. Березин**, А. П. Спесивцева, А. И. Окушко [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2015. – Т. 17, № 4. – С. 412-416.
5. Высокотемпературная *in situ* спектрофотометрия пара как статический вариант тензиметрического метода. Исследования равновесий на примере системы Ga – I / А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков, **С. С. Березин** [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2015. – Т. 17, № 4. – С. 417-436.
6. Фазовая диаграмма системы Ga – S в области составов 48.0–60.7 мол% S / А. Ю. Завражнов, **С. С. Березин**, А. В. Наумов [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2017. – Т. 19, № 3. – С. 321–335.
7. "Хромотермографический " метод для уточнения T-x диаграмм систем In – S и Ga – Se / А. Ю. Завражнов, **С. С. Березин**, С. И. Протасов [и др.] // 5-я Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, окт. 9-15. – Ужгород, 2011. – С. 70.
8. Равновесие в системе Ga – I по данным высокотемпературных спектрофотометрических исследований / А. В. Косяков, А. Ю. Завражнов, **С. С. Березин** [и др.] // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, окт. 9-15. – Ужгород, 2011. – С. 458.
9. Использование ДТА и "хромотермографического" метода для уточнения T-x диаграммы системы Ga – Se / А. Ю. Завражнов, **С. С. Березин**, М. В. Ряжских [и др.] // *Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение* : 14-я

конф. и VI школа молодых ученых, 30 мая - 2июня. – Нижний Новгород, 2011 . – С. 182.

10. Фазовые диаграммы систем In – S, In – Se и Ga – Se по результатам исследования новыми тензиметрическими и термографическими методами / А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов, **С. С. Березин** [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах. ФАГРАН-2012, Воронеж, окт. 15-19. – Воронеж, 2012 . – С. 326-327.

11. Auxiliary Component Method: How to Bypass the Prohibitions of Nature? / А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов, А. В. Косяков, **С. С. Березин** [и др.] // Physical Chemistry 2012: 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Sept. 24-28. — Belgrade (Serbia), 2012. – Vol. 1. – P. 40-42.

12. Phase Diagrams of In-S and Ga-Se Systems / А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов, **С. С. Березин** [и др.] // Physical Chemistry 2012 : 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Sept. 24-28. — Belgrade (Serbia), 2012. – Vol. 1. – P. 58-60.

13. Термографические и спектрофотометрические исследования фазовых диаграмм систем In – S, In – Se и Ga – Se /А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов, **С. С. Березин**, А. В. Косяков [и др.] //Химия твердого тела и функциональные материалы : Всероссийская конференция, 06 – 10 февраля. – Екатеринбург, 2012 . – С. 62.

14. Термодинамические свойства конденсированных фаз в системе Ga – Au: результат исследования состава равновесных паров йодидов галлия / А. Ю. Завражнов , А. В. Косяков, **С. С. Березин** [и др.] // 10-е Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : сборник трудов, июля 1-5. – Самара, 2013. – Т. 1. – С. 111–114.

15. Завражнов А. Ю. Термодинамические свойства сплавов системы Ga-Au по данным спектрофотометрических исследований in situ равновесного пара вспомогательного компонента / А. Ю. Завражнов , А. В. Косяков, **С. С. Березин** // 6-я Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, УНКФН-6, 30 сент. – 4 окт. – Черновцы (Украина), 2013. – С. 495-496.

16. Регулирование состава сульфидов железа (монокристаллы и пленки) при помощи транспортных химических реакций / **С. С. Березин**, О. В. Ребенок, А. Ю. Завражнов [и др.] // 33-е Научные чтения имени академика Н. В. Белова: тезисы докладов конференции, дек 16-17. – Нижний Новгород, 2014. – С. 12–14.

17. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия при высоких температурах по данным новой статической методики термического анализа / **С. С. Березин**, М. В. Ряжских, А. Ю. Завражнов [и др.] // Сборник статей международной научной конференции, посвященной 500-летию армянского книгопечатания и 65-летию основания СНО ЕГУ. – Ереван, 2014. – С. 151-155.

18. On the Chemical Transport of Some Binary Sulfides / А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков, **С. С. Березин** [и др.] //Sviridov Readings 2015: 7th International Conference on Chemistry and Chemical Education, April 7-11.— Minsk (Belarus), 2015 .– P. 44-45.

19. Равновесие в системе "металлиды галлия - пар галогенидов галлия" по результатам высокотемпературной спектрофотометрии / К. К. Черненко, А. Ю. Завражнов, А. В. Косяков, **С. С. Березин** [и др.] // 2-й Байкальский материаловедческий форум. — Улан-Удэ, 2015. – Ч. 1. – С. 134-137.

20. Синтез монокристаллических и пленочных образцов сульфидов железа с заданным фазовым и нестехиометрическим составом / **С. С. Березин**, А. П. Спесивцева,

А. Ю. Завражнов [и др.] //Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: ФАГРАН-2015 : материалы 7-й Всероссийской конференции, нояб. 10-13 – Воронеж, 2015. – С. 326-327.

21.Использование высокотемпературной спектrophотометрии пара (*in situ*) в исследованиях равновесий в системе Ga – I / А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков, **С.С. Березин** [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2015: материалы 7-й Всероссийской конференции, нояб. 10-13. – Воронеж, 2015. – С. 346-349.

22. Регулирование состава бинарных и триарных сульфидов железа и железа-галлия при помощи транспортных химических реакций / **С. С. Березин**, А. Ю. Завражнов, А. П. Спесивцева [и др.] //9-е Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов, 27 июня - 2 июля.– Воронеж, 2016. – С. 67–69.

23. Новые способы синтеза нестехиометрических сульфидов в системах Fe – S и Fe – Ga – S /**С. С. Березин**, А. И. Окушко, А. П. Спесивцева [и др.] // Химия твердого тела и функциональные материалы-2016: Всероссийская конференция, сент. 20-23. – Екатеринбург, 2016. – С. 51–53.

24. Спектrophотометрический (*in situ*) метод в исследованиях равновесий с участием пара и фазовых диаграмм / А. Ю. Завражнов, **С. С. Березин**, А. В. Косяков [и др.] // Химия твердого тела и функциональные материалы-2016 : Всероссийская конференция, сент. 20–23. – Екатеринбург, 2016. – С. 120–121.

25. Исследование вопроса об устойчивости пирита относительно марказита при низких температурах / А. П. Спесивцева, А. В. Сергеева, **С. С. Березин**, А. И. Окушко [и др.] // Химия твердого тела и функциональные материалы-2016: Всероссийская конференция, сент. 20–23, – Екатеринбург, 2016. – С. 286–287.

26. Химические транспортные реакции и задачи физико-химического анализа высокотемпературная *in situ* спектrophотометрия пара как статический вариант тензиметрического метода / А. Ю. Завражнов, **С. С. Березин**, А. В. Косяков [и др.] //11-е Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. 27 июня – 2 июля – Воронеж, 2016. – С. 19–20.

27. Фазовая диаграмма системы Ga – S в области составов 50 – 61 мол. % S /**С. С. Березин**, А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов [и др.] // Műasir təbiət elmlərinin aktual problemləri beynəlxalq elmi konfrans (Международная научная конференция "Актуальные проблемы современных естественных наук"). – Гянджа (Азербайджан), 2017. – С. 42-45.

28. Phase diagram of the Ga – S system (48 – 61 at.% S) /А. Ю. Завражнов, **С. С. Березин**, А. В. Наумов [и др.] // 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (СЕЕС-ТАС4).- Кишинев, 2017 – S. 138 .

Работы 1-6 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации.