

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

Химический факультет
Кафедра общей и неорганической химии

**СТАБИЛИЗАЦИЯ СФАЛЕРИТОПОДОБНОЙ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
МОДИФИКАЦИИ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ ($x_S \approx 59$ мол. %)**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
Направление подготовки 04.04.01 - Химия
Программа “Физическая химия”

Допущено к защите в ГЭК __. __.20__

Заведующий
кафедрой

Подпись

Ученая степень, звание

Расшифровка подписи

Обучающийся

Подпись

Расшифровка подписи

Руководитель

Подпись

Ученая степень, звание

Расшифровка подписи

Воронеж 2019

РЕФЕРАТ

Стабилизация сфалеритоподобной высокотемпературной модификации сульфида галлия ($x_s \approx 59$ мол. %): Магистерская диссертация / Некрылов И.Н. Руководитель – д.х.н., проф. Завражнов А.Ю. – Воронеж. ун-т. Химический ф-т. Кафедра общей и неорг. химии. 2019. 58 с.

Ключевые слова: галлий, сера, фазовая диаграмма, стабилизация, железо. ДТА, РФА, ПЭМ.

Исследовалась структура новой высокотемпературной фазы, существующей в узком интервале температур (877-922 °С) в системе Ga-S, возможность её стабилизации при комнатных температурах с помощью закаливания и введения примеси Fe. Для определения структуры использовали РФА и ТЭМ. Было установлено, что новая фаза имеет сфалеритоподобную кубическую структуру. Эта фаза может быть стабилизирована закалкой или легированием.

Илл. 25. Табл. 4. Библ. 39. Прил. 0.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление

РЕФЕРАТ	2
Оглавление	3
Перечень условных обозначений, символов и принятых в работе сокращений	4
Введение	5
1. Обзор литературы	8
1.1 Фазовые диаграммы Ga-S	8
1.2 Структура GaS	11
1.3 Структура Ga ₂ S ₃	12
2 Методика эксперимента	15
2.1 Дифференциальный термический анализ	15
2.2. Методика проведения экспериментов по ДТА.	18
2.3 Рентгенофазовый анализ	21
2.4. Электронная микроскопия	28
2.5 Приготовление образцов	32
3. Обсуждение результатов	34
3.1 Образцы системы Ga-S	34
3.2 Образцы системы Fe-Ga-S	40
Разрез Ga _{2,13} S ₃ – FeS	40
Разрез Ga _{1,96} S ₃ – FeS	50
4. Выводы	52
6. Список литературы.	55

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ

ДТА – дифференциальный термический анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ЭДС – электродвижущая сила

ВВЕДЕНИЕ.

Доподлинно известно, что существует множество любопытных в структурном отношении веществ, которые невозможно получить при обычных условиях или близких к обычным. Однако, их получение становится возможным при введении небольших количеств различных примесей. Самыми яркими примерами являются тетрагональная и кубическая модификации ZrO_2 , которые стабилизированы примесями оксидов щелочноземельных или редкоземельных элементов (YSZ-материалы [1]), а также модификация TiO_2 , в форме анатаза. Почти все подобные структуры являются широкозонными полупроводниками или изоляторами. Намного реже встречаются соединения, которые могут быть стабилизированы для получения полупроводниковых материалов с небольшой шириной запрещенной зоны ($\Delta E_g = 1.0 - 2.5$ эВ).

В данной работе рассмотрена возможность получения, а также, стабилизации одной из высокотемпературных фаз в системе Ga – S. Эта система была выбрана, так как в ней существуют перспективные фазы (GaS, Ga_2S_3) [3, 4], которые возможно использовать в современном материаловедении. Кроме того, тем, что в некоторых работах [5 – 7] уже упоминалась возможность стабилизации примесями d-элементов “дефектных алмазоподобных” структур [8].

Исследования GaS показали, что это соединение имеет интересные полупроводниковые свойства ($\Delta E_g \approx 2.5$ эВ) [9, 10]. Соответственно, данный материал в перспективе может использоваться для преобразования солнечной энергии в электрическую. Сесквисульфид галлия Ga_2S_3 ($\Delta E_g \approx 3.0$ эВ) как вещество с т.н. “стехиометрическими вакансиями” может использоваться в гетероструктурах в качестве “прослоечного” материала, способного соединять слои однотипных и одинаково ориентированных структур, но с заметно различающимися параметрами решетки.

В наших недавних работах [11, 12] при использовании двух независимых друг от друга методов термического анализа был уточнен фрагмент фазовой диаграммы системы Ga – S (рис. 1) в области составов от 48.0 до 60.7 мол.%. Также, было установлено существование неизвестной ранее фазы (названной нами σ -фазой) с содержанием серы около 59 мол.%. Эта фаза существует в достаточно узком интервале температур ($\sim 877 - 922$ °C). К сожалению, прямые доказательства (структурные) существования σ -фазы в этих работах представлены не были по причине неудачных попыток закалки этой σ -фазы, а также со сложностями проведения ВТ РФА в области существования этой фазы.

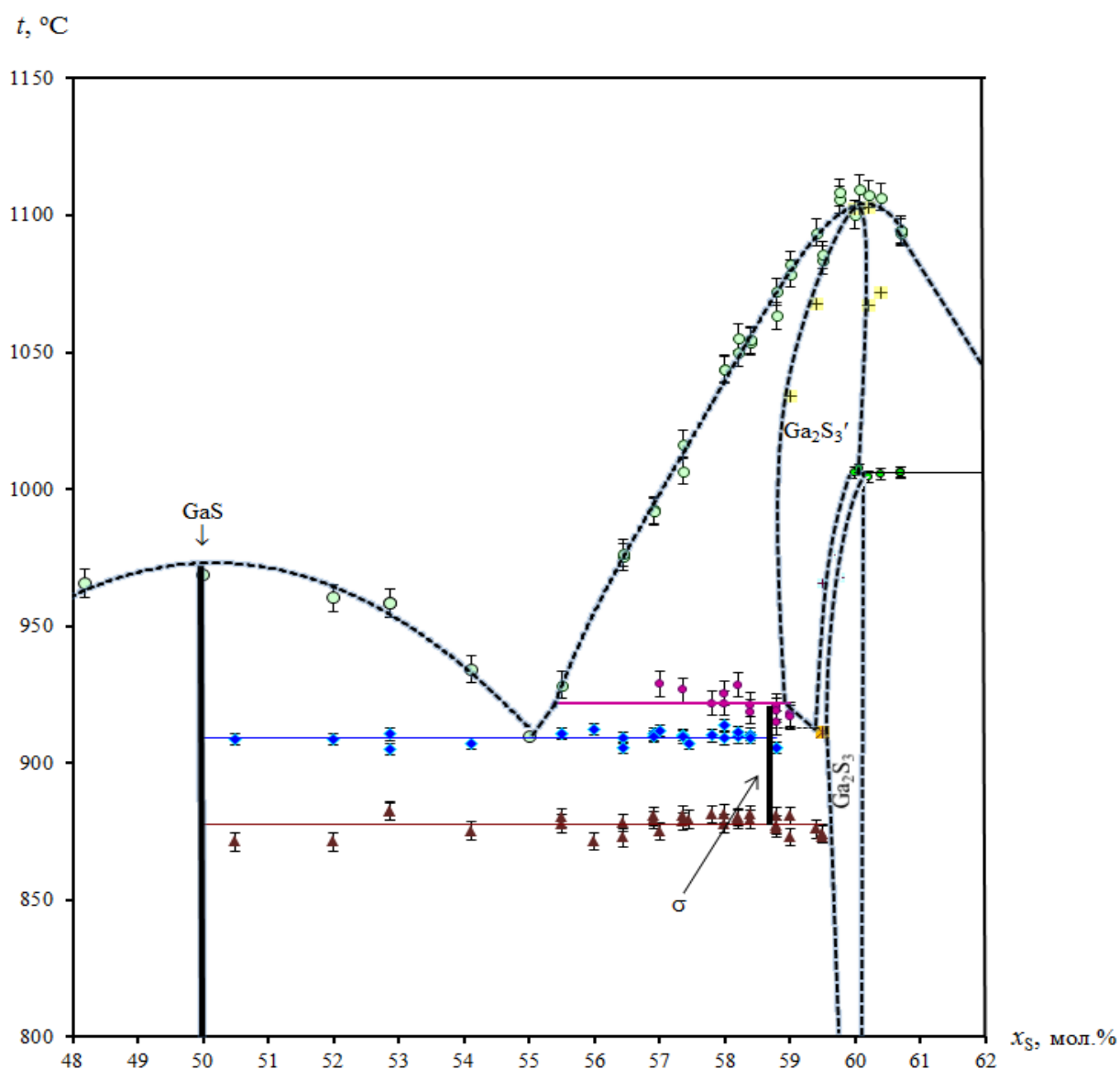


Рис. 1. Фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – S по данным [11,12].

Целью настоящей работы является стабилизация σ -фазы при помощи закаливания, при введении примеси железа, а также, структурная идентификация этой фазы. Кроме того, в задачи работы входило также исследование поведения структурных параметров соседних фаз при повышенных температурах.

Решаемые для достижения цели **задачи**:

1. Получение чистой σ -фазы при закаливании и исследование ее структуры при помощи рентгеновской и электронной дифракции.
2. Стабилизация σ -фазы при помощи легирования. Исследование равновесий в системе Fe – Ga – S в концентрационной области, близкой к составу $\text{Ga}_{0.41}\text{S}_{0.59}$.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ Ga-S

Большое количество двойных систем из *s*- и *sp*- элементов исследованы довольно подробно. Несмотря на небольшие расхождения (например, особенности нестехиометрии некоторых промежуточных фаз, положение линии ликвидуса и т.п.), почти для всех подобных систем соответствующие фазовые диаграммы описаны в литературе. Причем, между ними отсутствуют противоречия, как для *T-x* диаграмм, так и для *P-x* и *P-T* диаграмм.

Однако, нами было замечено, что для фазовой диаграммы системы Ga-S, в литературе есть противоречия. По данным [13, стр. 106] и [14, стр. 138] в системе существует лишь два инконгруэнтно плавящихся выше 950°C соединения: GaS и Ga₂S₃ (рис.2).

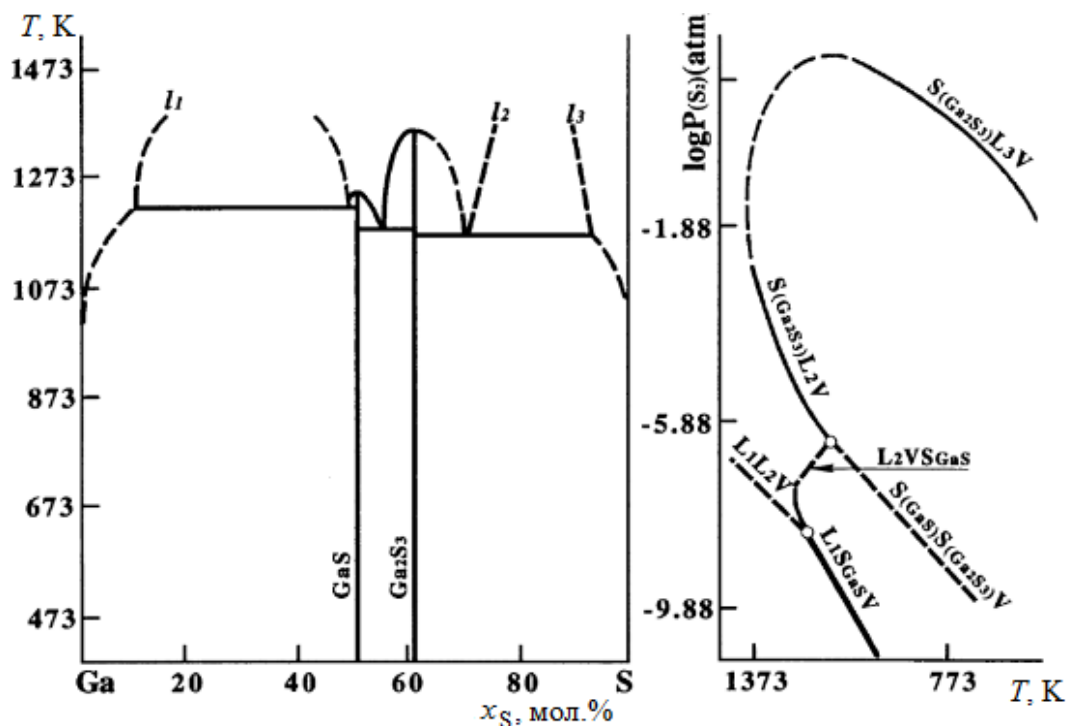


Рис. 2. *T-x* диаграмма системы Ga-S по данным [13, 14].

В то же время авторы работ [15,16] говорят о существовании, дополнительно к названным выше, ещё двух фаз состава Ga₂S и Ga₄S₅, которые плавятся также инконгруэнтно (рис.3).

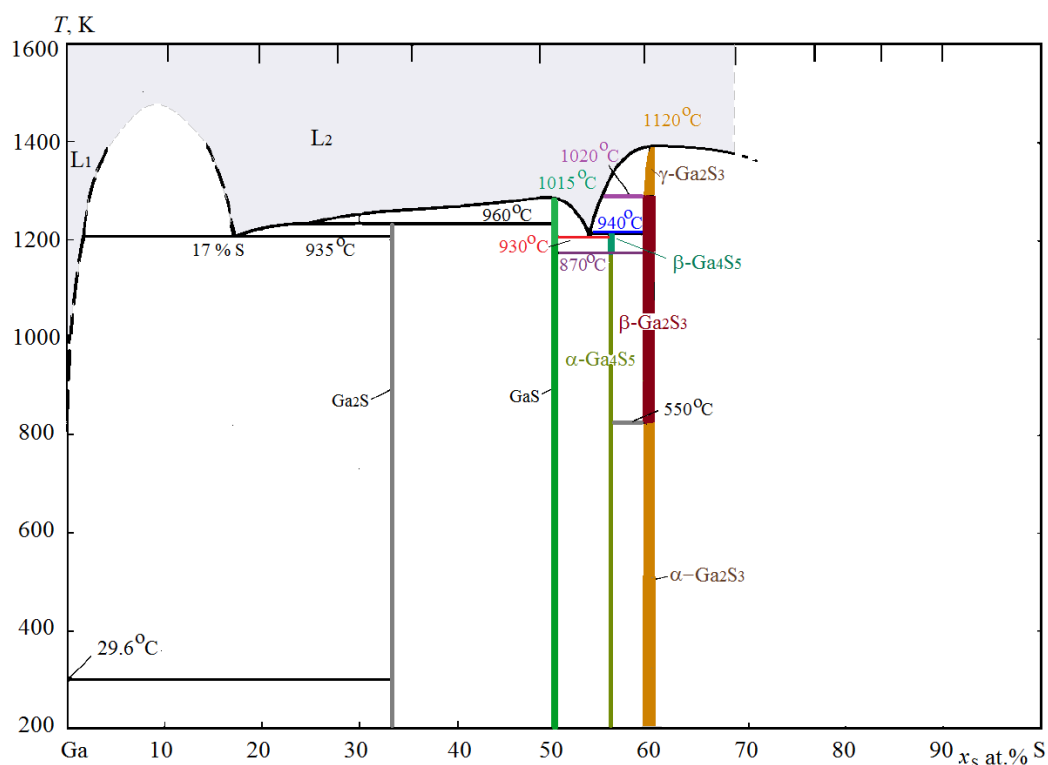


Рис. 3. T - x диаграмма системы Ga-S по данным [15,16].

Несмотря на то, что данным [15] уже перевалило за пятьдесят лет, в актуальной справочной базе данных [17] мы видим диаграмму именно из этой работы. По-видимому это обусловлено, более детальным характером исследования [15]. Также в другом независимом исследовании было подтверждено получение фаз Ga_2S и Ga_4S_5 [18]. Кроме того, существование фазы, расположенной по составу между GaS и Ga_2S_3 , объясняется авторами не сильно известных франкоязычных работ [19] и [20]. На непростой характер отношений между фазами в системе Ga-S указывает аномальный и неоднозначно интерпретированный ход зависимости парциального давления одного из компонентов насыщенного пара – Ga_2S – над сплавами галлия с серой при содержании последнего компонента 59-60 мол.% от температуры [21-23].

И всё же, мы имеем полное право подвергнуть сомнению результаты [15-16], потому что для подтверждения существования какой-либо фазы необходимы структурные данные, которые для фаз Ga_2S и Ga_4S_5 не были получены [24].

В связи с этим ранее нами был исследован фрагмент фазовой диаграммы Ga-S в области составов 48-61 мол.% S [11,12].

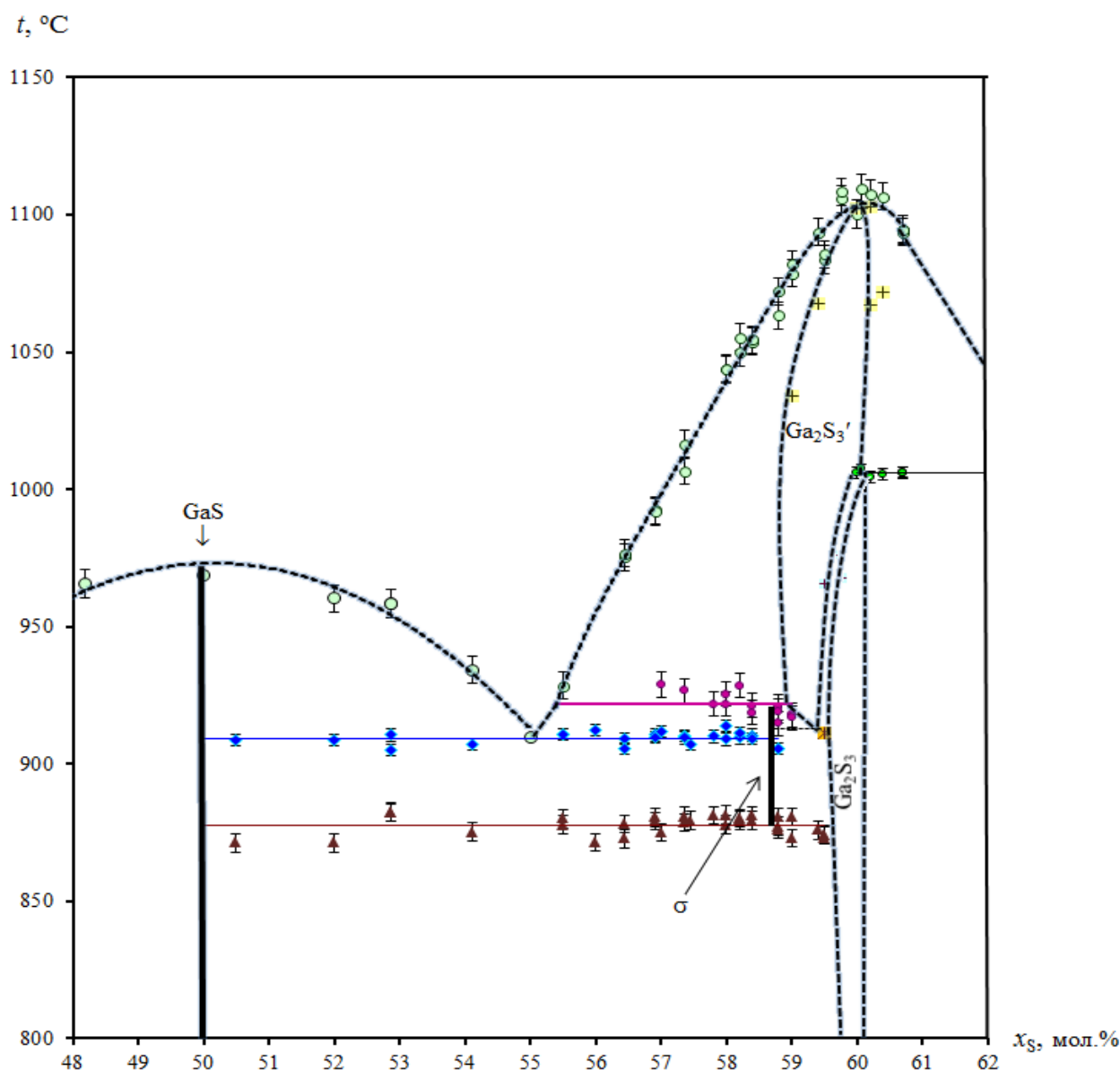


Рис. 4. Фрагмент T - x -диаграммы системы Ga – S по данным [11,12].

Существование фаз состава Ga_2S и Ga_4S_5 не было подтверждено ни с помощью ДТА, ни с помощью РФА, однако была обнаружена новая фаза (названная σ -фазой) с содержанием серы около 59 мол.% и существующая в узком интервале температур ($\sim 877 - 922$ °C).

В свете изложенного, в дальнейшем, будем пользоваться последним вариантом фазовой диаграммы по причине её новизны и более детального изучения.

1.2 СТРУКТУРА GaS

В работе [25] тип структуры GaS и размеры ячейки определялись на монокристаллах. Структура моносulfида является отдельным типом. Кристаллизуется GaS в слоистой гексагональной решетке. Решетка имеет следующие параметры: a — 3,585 А; c = 15,50 А; c/a — 4,32. Принадлежит к пространственной группе $C6/mmc$. Это соединение проявляет свойства диамагнетика, из-за чего авторы работ [25, 26] предположили, что существуют ионы Ga_2^{4+} . В связи с этим, они приписали соединению формулу Ga_2S_2 , то есть удвоенный GaS со связями Ga—Ga, как например, в моногалогенидах ртути Hg—Hg.

В кристаллической решетке GaS каждый атом галлия как в тетраэдре окружен тремя атомами S на расстоянии 2,34А (Ga—S) и одним атомом Ga на расстоянии 2,46 А (Ga—Ga). Расстояние Ga—S, равное 2,34А, близко по значению к сумме ковалентных радиусов галлия и серы ($1,26 + 1,04 = 2,30$ А), что однозначно указывает на ковалентную связь в соединении. Структура GaS слоистая, представляет собой чередование плотноупакованных слоев: слой серы, затем два слоя галлия и ещё слой серы. В этом четверном слое все связи ковалентные, а вот между ними (четверными слоями) связи по типу Ван-дер-Ваальсовых. Координационное число для атомов Ga — 4, для атомов S — 3. В каждом слое соединения GaS атомы расположены нормально, то же самое и для чередования слоев.



Рис.5. Схематичная структура GaS

1.3 СТРУКТУРА Ga₂S₃

Кристаллическую структуру Ga₂S₃ исследовали в ряде работ. Было установлено, что Ga₂S₃ кристаллизуется в трех модификациях. Хан и Клинглер [27] сначала нашли две модификации Ga₂S₈, но позднее в образцах, отжигавшихся в течение нескольких дней при 1000° С, они обнаружили сверхструктурные линии, которые были расшифрованы и отнесены к третьей модификации Ga₂S₃. Во время первых исследований установили, что Ga₂S₃ обладает дефектной структурой, типа сфалерита, с переходом неупорядоченной, метастабильной кубической, модификации в высокотемпературную гексагональную модификацию типа вюрцита. Она также не упорядочена, существует только при температурах выше 550—600° С. Также, существует еще одна высокотемпературная, упорядоченная структура с гексагональной решеткой, а также, утроенными периодами. Таким образом, установлены следующие модификации Ga₂S₃:

1. Низкотемпературная неупорядоченная, неустойчивая, кубическая модификация $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ с дефектной структурой типа структуры сфалерита с периодом $a = 5,17$ А. Переход $\gamma \rightarrow \beta$ происходит при $550\text{—}600^\circ\text{C}$.
2. Высокотемпературная неупорядоченная, неустойчивая, гексагональная модификация $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ с дефектной структурой типа структуры вюрцита с периодами: $a = 3,678$ А, $c = 6,018$ А, $c/a = 1,636$.
3. Высокотемпературная, устойчивая модификация $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, с упорядоченной сверхструктурой, гексагональной решеткой и утроенными по сравнению с $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ периодами c : $a = 6,38$ А; $c = 18,09$ А; $c/a = 2,8$

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

Рентгенографическое исследование порошков и кристаллов Ga_2S_3 , проведенное в работах [28, 29], привело авторов к заключению, что $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ имеет моноклинную ячейку со следующими параметрами: $a = 11,14$ А; $b = 6,41$ А; $c = 7,038$ А и $\beta = 121,22^\circ$.

Из-за тетраэдрического окружения вакансий структура $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ отклоняется от идеальной типа вюрцита. Вакансии в структуре вызывают сжатие тетраэдров S вокруг этих вакансий, что приводит к отклонению от идеальной плотной упаковки атомов S.

Очевидно, что наиболее выгодное для этой структуры расположение вакансий — параллельно оси c . Эта ось является одной из ромбоэдрических, что вызывает сжатие именно в этом направлении, в результате легче образуется моноклинная ячейка, нежели ромбоэдрическая. Эти представления отличаются от взглядов, развитых Ханом и Франком [15].

При исследовании фазовых равновесий в системе Ga—S найдено [15], что фаза Ga_2S_3 — переменного состава. Её область гомогенности достаточно узка (~ 1 ат.%) и направлена в сторону недостатка серы.

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

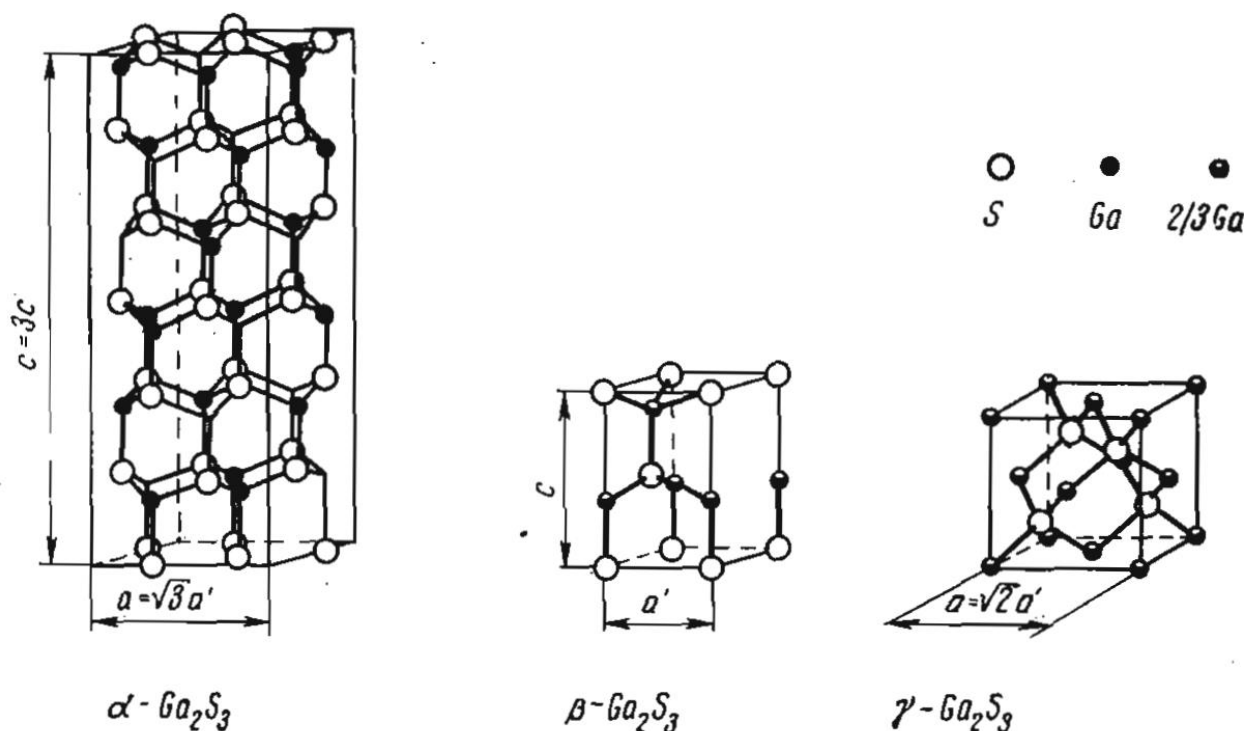


Рис.6. Структуры трёх модификаций Ga_2S_3 [17]

Однако, сведения этих довольно старых работ не вполне подтвердились: согласно данным последних работ Edwards'a есть низкотемпературная моноклинная модификация Ga_2S_3 и есть высокотемпературная модификация с неупорядоченными вакансиями, со структурой вюрцита [21].

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) сравнивает температуру исследуемого образца с температурой другого вещества (эталона), которое в исследуемом температурном интервале не претерпевает каких-либо фазовых превращений в процессе одновременного повышения или понижения температуры. Температуры эталона и исследуемого вещества должны быть одинаковыми во всем интервале температур кроме областей фазовых превращений, таких, как кристаллизация, плавление, изменение или разложение кристаллической структуры образца. Во время этих превращений температура образца может либо отставать от температуры эталона, что соответствует эндотермическому процессу, либо опережать, что соответствует экзотермическому процессу.

В методе ДТА, исследуемый образец и эталон, обычно, размещают в едином металлическом блоке для стабилизации температур. Этот блок нагревают или охлаждают в какой-либо печи с постоянной скоростью. И сосуд с образцом, и сосуд сравнения имеют отверстия для одинаковых термопар, предварительно откалиброванных. Существует два различных метода регистрации температуры:

1. метод Курнакова
2. Ле-Шателье – Саладена.

Главная особенность метода Курнакова заключается в изготовлении и использовании дифференциальной термопары. Для этого выбирают по одному проводу от двух одинаковых термопар, концы этих проводов спаивают между собой. Важно, чтобы эти два провода были изготовлены из одного сплава. Оставшиеся провода подсоединяются к прибору, который может измерять малые напряжения (рис.7). Места спаев помещаются соответственно к образцу и эталону.

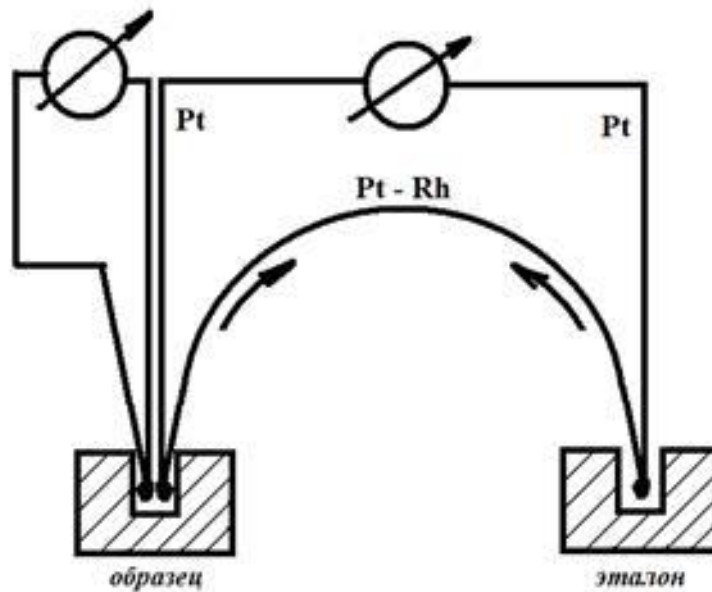


Рис.7 Конструкция с дифференциальной термопарой

Во время эксперимента образец и эталон должны изменять свою температуру с одинаковой скоростью (кроме участков с превращениями). Соответственно ЭДС такой термопары равна 0. Как только образец начинает претерпевать изменения, которые сопровождаются тепловым эффектом, возникает разность температур между спаями термопары ΔT и, как следствие, отклонение ЭДС от нулевого значения. В методе Курнакова также часто используется дополнительная термопара, которая определяет температуру нагреваемого блока. Так как эта термопара не зависит от дифференциальной, её применение повышает достоверность эксперимента.

В процессе измерений получают зависимость ΔT от T . На базовой линии, расположенной горизонтально при условии $\Delta T=0$ появляется острый пик, который соответствует тепловому эффекту образца. За температуру эффекта правильнее принимать T_1 (температура начала отклонения от базовой линии), однако на практике бывает проблематично установить эту температуру. Поэтому допускается использование в качестве начальной температуры – T_2 (температура максимального отклонения от базовой линии).

С помощью хорошего программного и приборного оснащения величину пика можно усилить, тем самым появляется возможность зарегистрировать даже небольшой тепловой эффект. Несомненно, при правильной организации установки и эксперимента этот вариант ДТА очень точен.

Использование простой дифференциальной записи, конечно, повышает точность измерений, но сама по себе такая запись бесполезна, так как регистрируется разность температур, но остается неизвестной сама температура образца. В связи с этим, параллельно с дифференциальной записью ведется простая, которая и показывает температуру эффекта.

Отличие метода Ле-Шателье – Саладена [31,32] от метода Курнакова состоит в том, что термопары образца и эталона не соединяют, а ведут запись “простого” сигнала от каждой термопары. Соответственно, “дифференциальную” температуру вычисляют как разность температур между двумя термопарами:

$$\Delta T = T_{\text{в исследуемом сосуде}} - T_{\text{в реперном сосуде}}$$

До повсеместного использования компьютеров применение этого метода было затруднительным, так как согласовать показания термопар представлялось весьма утомительным занятием. Но будущее пришло и к нам, теперь именно этот метод используется чаще всего при съемке ДТА. Собственно, в этой работе предпочтение было отдано ему; были использованы две отдельные термопары без заметной потери чувствительности сигнала.

2.2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ДТА.

В настоящей работе была использована установка ДТА, которая была самостоятельно собрана на нашей кафедре. Данная установка позволяет регулировать скорость нагревания или охлаждения в широком диапазоне температур начиная с 1°С/мин. Такая скорость позволяет уловить самые различные эффекты, отличить друг от друга стабильные и метастабильные состояния системы. Таким образом есть возможность получать данные о равновесной системе.

Для контроля температуры были использованы такие терморегуляторы как ТРМ101, ТРМ200. В таблице 1 приведены основные характеристики использованной установки. Механизм управления температурой представлен в виде блок-схемы (рис.8)



Рис.8. Блок-схема установки для ДТА.

Управление установкой осуществлялось с помощью внутреннего интерфейса прибора ТРМ-101 - компьютерную программу обслуживания. Необходимые параметры для оптимального линейного режима изменения температуры (коэффициенты для ПИД – регулирования) определялись при запуске внутренней программы автонастройки прибора.

Таблица 1. Основные характеристики используемой в работе установки ДТА

1	Используемые температуры	20 – 1150 (используемые в эксперименте)
2	Максимальная мощность печи, кВт	=2,1 ($R \approx 2$ Ом)
3	Используемые термопары	Хромель-алюмель; сечение $\varnothing=0,59$ мм
4	Частота опроса каждого прибора, с	1-2
5	Разрешающая способность прибора при регистрации температуры, °С	0,001
6	Минимальная скорость равномерного изменения температуры, К/мин	0,24 при $100 \leq T < 400$ °С; 0,48 при $400 \leq T < 600$ °С; 0,95 при $600 \leq T \leq 1000$ °С; 1,88 при $T > 1000$ °С
7	Вычисление дифференциального сигнала	$\Delta T = T_{\text{в исследуемом сосуде}} - T_{\text{в реперном сосуде}}$
8	Масса образца, г	0,5 – 1,5
9	Характеристики сосудов Степанова	Кварцевое стекло, внешний диаметр 11 мм, толщина стенок < 1мм, длина (высота) – 14 мм, глубина отверстия для термопары – не менее $\frac{2}{3}$ от высоты сосуда; давление $P \leq 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.
11	Параметры блока Берга	Стальной цилиндр, $d = 43$ мм с тремя отверстиями под сосуда Степанова

Необходимо отметить, что минимальные скорости нагревания или охлаждения зависят от значений регистрируемых температур. Это не было указано в приложениях к прибору, поэтому минимальные температуры пришлось определять самим экспериментально. В таблице 2 приведены соответствующие данные.

Таблица 2. Минимальные скорости нагрева в измерениях ДТА

Температурный интервал, °С	Минимальная скорость нагревания w , °С/мин
100–400	0,24
400–600	0,48
600–1000	0,95
> 1000	1,88

Для определения систематической погрешности была проведена калибровка термопар по эффекту плавления германия чистотой “о.с.ч.” (938,0 С). Соответствующая поправка учитывалась при определении температуры.

Согласно рекомендациям Берга [33], температуры фазовых переходов были определены по следующей процедуре:

1. Линейной зависимостью аппроксимировали точки, принадлежащие зависимости $\Delta T=f(T)$ до начала эффекта и такую же аппроксимацию проводили для точек, соответствующих расплавлению вещества.
2. Температуру эффекта находили, опуская перпендикуляр из точки пересечения этих прямых на ось абсцисс.

2.3 РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Рентгенофазовый анализ (РФА) основан на явлении дифракции рентгеновских лучей, которое было открыто Максом фон Лауэ в начале XXв. В процессе изучения этого явления было доказано, что рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны, которые, как и все волны, могут дифрагировать, например, на различных кристаллах. Используя РФА, по дифракционным картинам, можно определить расположение атомов в различных веществах, а также изучить процессы, связанные с перестройкой кристаллических структур. Также этот метод позволяет исследовать диаграммы состояний систем, определять различные внутренние напряжения, размеры кристаллитов, виды и примерное количество дефектов структуры.

В спектре электромагнитного излучения рентгеновские лучи занимают положение между гамма-излучением и ультрафиолетовой областью ($10\text{\AA} > \lambda > 0,01\text{\AA}$). Отличительной чертой рентгеновских лучей является то, что они образуются при торможении электронов, например, на атомах какого-либо образца. К сожалению, почти вся энергия движения электронов переходит в тепловую и лишь малая часть ($\sim 1\%$) идёт на формирование рентгеновского излучения. Благодаря малым длинам волн, соразмерными с межатомными расстояниями, рентгеновские лучи могут проходить сквозь различные объекты.

Проходя сквозь вещество, рентгеновские лучи воздействуют на электроны придавая им колебательное движение. Частота этих колебаний должна совпадать с частотой колебаний электромагнитного поля первичных рентгеновских лучей. Когда электрон колеблется, он испускает электромагнитные волны с частотой, совпадающей с частотой его колебаний а значит, и с частотой вызвавших эти колебания рентгеновских лучей. Из-за этого лучи начинают рассеиваться. В след за этим лучи, рассеянные электронами различных атомов кристалла, интерферируют между собой. Причем интерферируют, подчиняясь закономерностям, связанным с

особенностями строения кристалла. Таким образом, кристалл представляет собой трехмерную дифракционную решетку.

Лауэ показал, что интерференция рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом, приводит к тем же результатам, какие должно было бы дать зеркальное отражение лучей от атомных плоскостей кристалла. Это отражение возможно лишь при соблюдении условия, описываемого так называемой формулой Вульфа-Брэггов:

$$2 * d * \sin\theta = n * \lambda$$

d - расстояние между парой соседних параллельных атомных плоскостей (рис. 9);

θ - угол скольжения пучка лучей по отношению к отражающей плоскости;

λ - длина волны;

n - целое число, так называемый порядок отражения.

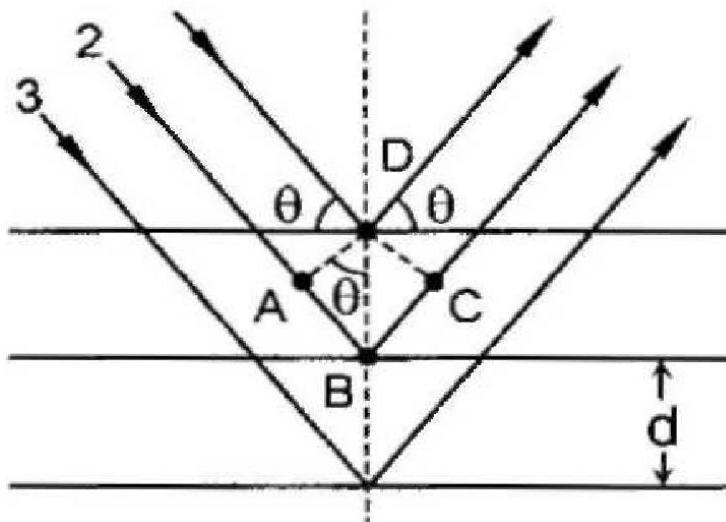


Рис.9. Иллюстрация формулы Вульфа-Брэггов .

Существует несколько экспериментальных методов рентгеновского анализа. Выбор того или иного метода определяется структурой образца, то есть монокристаллический образец или нет. Чаще всего работают с поликристаллическим состоянием, так как монокристалл вырастить гораздо труднее. В рентгеноструктурном анализе применяется три основных метода:

- 1.Метод порошков (поликристаллов). Используется монохроматическое излучение.

2.Метод Лауэ. Используется непрерывный рентгеновский спектр и неподвижный монокристалл.

3.Метод вращения монокристалла. Монохроматический рентгеновский пучок облучает колеблющийся или вращающийся монокристалл.

В нашей работе исследования велись первым методом, поэтому уделим несколько слов его описанию.

Метод порошков

В зависимости от вида дифрактометра порошковые образцы для получения рентгенограмм могут быть приготовлены в виде столбиков (цилиндров) с диаметром не более 1мм или запрессованы в плоские кюветы. На рис. 10 представлена схема получения порошковой рентгенограммы от образца в форме цилиндра. Первичный пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ , попадая на образец, отражается от плоскости PP , находящейся в отражающем положении, и дает дифракционный луч KM . В виду того, что в образце имеется множество плоскостей с различной ориентации, среди них обязательно найдется и такая, которая займет положение P_1P_1 , симметричное плоскости PP относительно первичного пучка, а значит, даст дифракционный луч KM_1 .

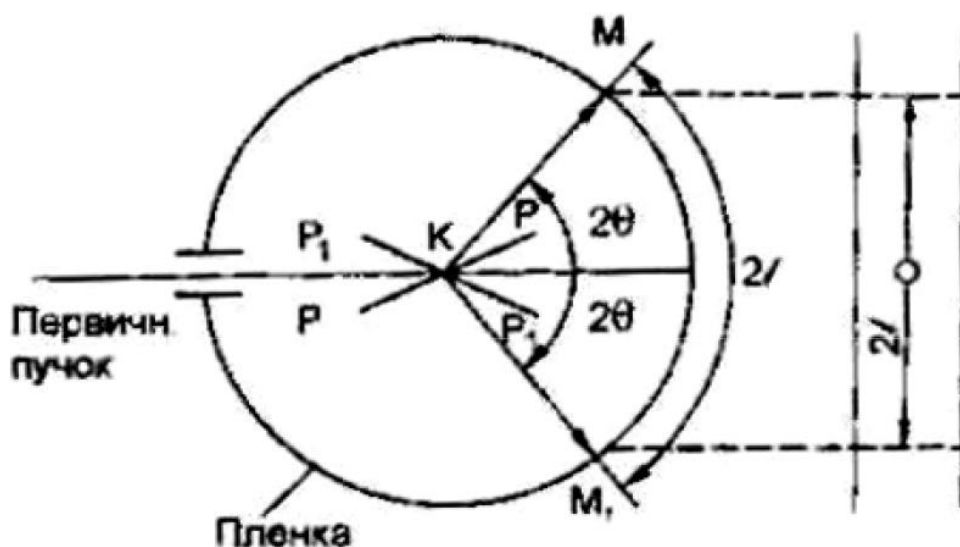


Рис.10. Схема получения дебаеграммы.

Дифракционные лучи от рассматриваемой системы плоскостей, которые образуют угол 2θ с первичным пучком, дают дифракционный конус лучей с углом 4θ . Общая картина дифракционных лучей от цилиндрического образца представляет собой систему коаксиальных конусов. Пересечение этими конусами цилиндрической пленки дает дифракционные кольца (дуги) на рентгенограмме (дебаеграмме).

При съемке плоских образцов в современном дифрактометре применяется фокусировка по Брэггу–Брентано (см. рис. 11). Расходящийся пучок рентгеновских лучей, пройдя ограничивающие щели S1 и S2, дифрагирует от плоскости образца и фокусируется на входной щели S3 счетчика. Фокус трубки, плоскость образца (ось гониометра O) и входная щель счетчика находятся на одной окружности радиуса R (радиус гониометра), расположенной в горизонтальной плоскости (если ось гониометра вертикальна); расстояния «фокус–образец–счетчик» равны между собой. При этих условиях происходит фокусировка отраженного пучка на приемной щели счетчика. Образец и счетчик вращаются автоматически в одной плоскости (горизонтальной или вертикальной в зависимости от установки гониометра) вокруг общей оси гониометра с соотношением скоростей $V_{сч.} = 2V_{обр.}$. При этом счетчик измеряет интенсивность дифракционной картины последовательно под разными углами отражения. В результате тем или иным способом фиксируется кривая зависимости интенсивности дифракционной картины от угла отражения – дифрактограмма (рис. 12). Возможны и другие способы фокусировки плоских образцов.

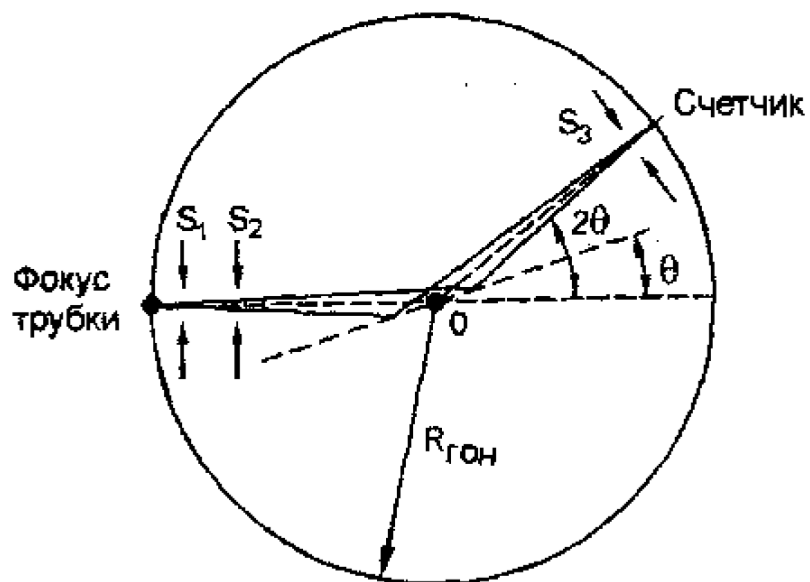


Рис.11. Ход лучей при фокусировке по Брэггу-Брентано.

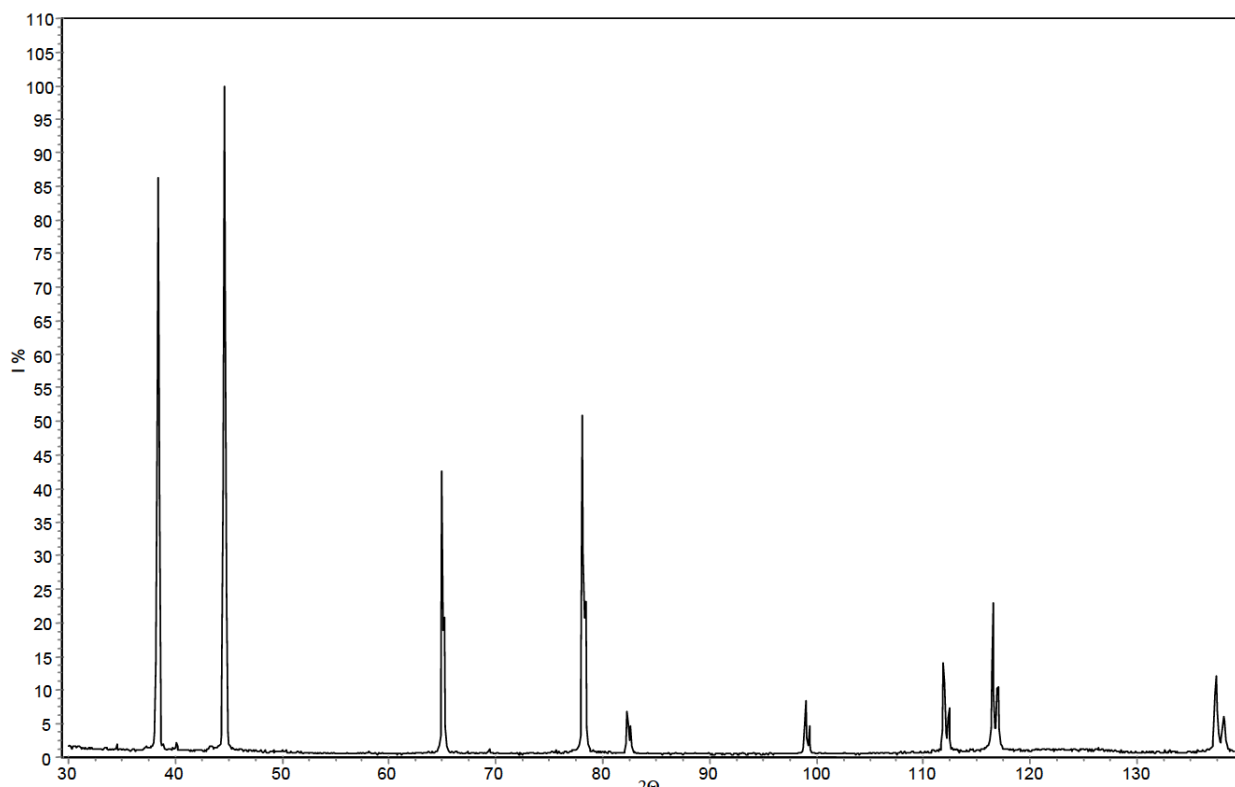


Рис.12. Дифрактограмма алюминия.

Каждый пик на рентгенограмме является отражением n -го порядка от серии плоскостей (hkl) с межплоскостным расстоянием d_{hkl} . Согласно уравнению Вульфа-Брэгга, положение d_{hkl} на дифрактограмме (угол) при

съемке на каком-либо излучении с длиной волны λ определяется отношением:

$$2d * \sin\theta = n * \lambda$$

Отсюда

$$\frac{d}{n} = d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Поскольку λ (длина волны характеристического излучения, в котором получена рентгенограмма) – величина известная, то задача определения межплоскостных расстояний сводится к нахождению углов θ , для всех линий рентгенограммы. Значения межплоскостных расстояний d_{hkl} , соответствующие любому углу, протабулированы для наиболее распространенных излучений и могут быть определены для любого значения угла от 0 до 90° (например, с шагом 0,01°) либо рассчитываются.

Таким образом, рентгенограмму характеризуют положением и интенсивностью дифракционных максимумов. Для этого измеряют положения максимумов на рентгенограмме в градусах по шкале 2θ . Точность измерения положения пика $\Delta 2\theta$, зависит от режима его регистрации и от степени размытости дифракционного пика. Обычно при записи со скоростью $v = 1$ град/мин $\Delta 2\theta = \pm 0,02 - 0,05^\circ$. Затем, зная 2θ и θ по таблицам межплоскостных расстояний определяют d_{hkl} . Причем если дублет $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ не разрешен, то определяют значение d_{hkl} , соответствующее средней длине волны

$$\lambda_{cp} = (\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2})/2$$

Для измерения интенсивности линий на рентгенограмме под пиком проводят линию фона, от которой ведут измерение. При идентификации фаз интенсивность можно измерять по высоте пиков. Для этого интенсивность самого сильного пика, измеренного в миллиметрах от линии фона до максимума, принимают за 100 % и интенсивность остальных пиков

оценивают в долях от него. Более строгим является измерение интенсивности пиков по их площади (измерение интегральной интенсивности). Площадь пиков может быть измерена по площади треугольника, если форма линии позволяет такую аппроксимацию, либо, более точно, съемкой пика ступенчато методом сканирования по точкам с последующим суммированием всех значений импульсов и вычитанием фоновой интенсивности. Такая процедура в современных дифрактометрах автоматизирована, также как и расчет d_{hkl} и I_{hkl} .

Метод порошков дает обычно точность 0,1 %. Существует потребность определения с большей точностью. Поскольку длина волны обычно известна с точностью 0,002 %, а $Cu_{K\alpha}$ и $Fe_{K\alpha}$ около 0,005 %, то можно определить d по крайней мере с этой точностью. Высокой точности можно достичь применением прецизионных методов съемки и обработки, т. е. при одной и той же погрешности определения угла $\Delta\theta$ погрешность уменьшается с ростом угла как $ctg\theta$. Точность определения межплоскостных расстояний возрастает с увеличением угла отражения в соответствии с уравнением

$$\frac{\Delta d}{d} = -ctg * \Delta\theta$$

область углов больше 60° называется прецизионной.

Измерения проводились на установке Empyrean V.V фирмы PANalytica, где в качестве источника рентгеновского излучения использовалась Cu рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт $\lambda(Cu K\alpha_1) = 0.1541$ нм, $\lambda(Cu K\alpha_2) = 0.1544$ нм), шаг съемки 0.05° , анализируемый диапазон углов 2Θ - $10-95^\circ$. Запись вели в режиме непрерывного сканирования, шаг по 2Θ составлял 0.02° , время экспозиции на каждой точке – не менее 0.2 с. Для идентификации фазового состава использовали картотеку ICSD издания 2008г.

2.4. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Вся электронная микроскопия основана на явлении корпускулярно–волнового дуализма, согласно которому элементарные частицы можно представить в виде электромагнитных волн. Так как длина волны электрона гораздо меньше, чем эта же величина для фотонов видимого света, этим методом можно получать значительно большее увеличение, чем в классической линейной оптике. Именно поэтому различные виды электронной микроскопии (ЭМ) позволяют проводить исследования микроструктуры твёрдых тел. В теории различают два основных вида ЭМ:

1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).
2. Сканирующая или растровая электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ)

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет изучать тонкие образцы с помощью пучка электронов, которые проходят сквозь образец и взаимодействуют с ним. Прошедшие сквозь образец электроны фокусируются на устройстве формирования изображения: флюоресцентном экране, фотопластинке или сенсоре ПЗС-камеры.

ПЭМ позволяет изучать объекты на атомарном уровне. Просвечивающая электронная микроскопия является одним из основных методов исследования в целом ряде прикладных областей, таких как физика, биология, материаловедение.

При относительно малых увеличениях на ПЭМ возникает контраст из-за поглощения электронов материалом исследуемого образца. При высоких увеличениях происходит более сложное взаимодействие волн, в следствие чего формируется изображение, которое требует более сложной интерпретации.

Современные просвечивающие электронные микроскопы имеют такие режимы работы, которые позволяют изучать элементный состав образцов, ориентацию кристаллов, а также фазовый сдвиг электронов и т.п.

Просвечивающий микроскоп всегда состоит из следующих основных частей: источник электронов, вакуумная система, серия электромагнитных линз, устройства формирования изображения, а также устройства для ввода-вывода и перемещения образца под электронным пучком.

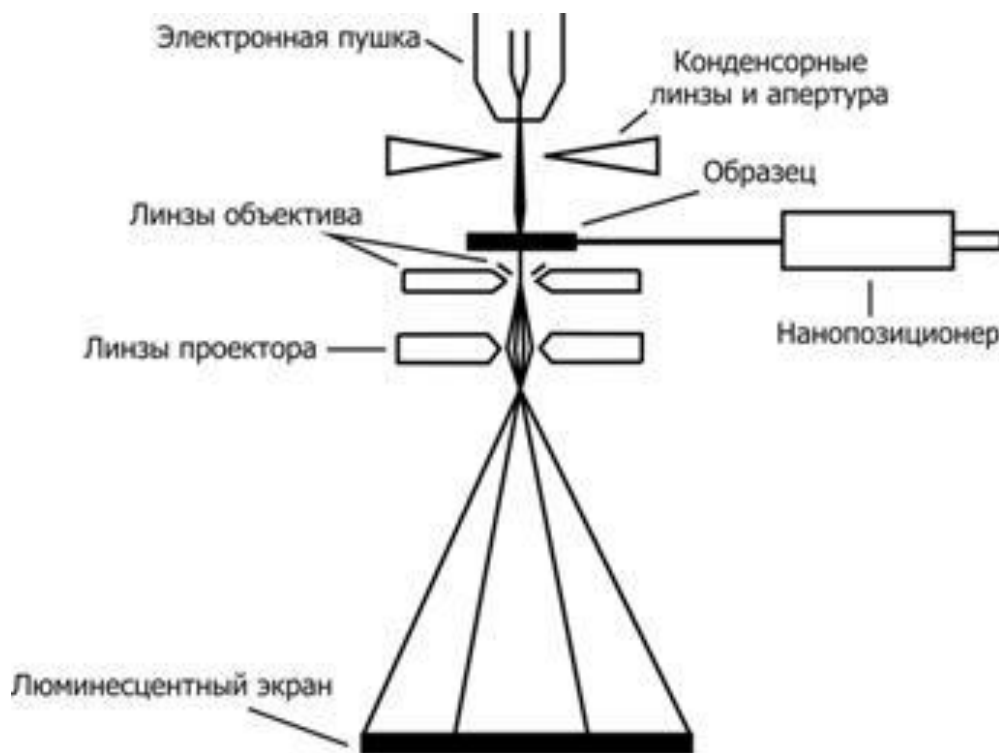


Рис.13. Схема просвечивающего микроскопа.

Задействуя электромагнитные линзы и пластины оператор может манипулировать электронным пучком так, как требуется для того или иного режима работы, соответственно, на устройстве формирования изображения получают результирующие выходные данные.

Режимы работы современных ПЭМ:

1. Светлое поле (контраст формируется за счет поглощения электронов образцом)
2. Темное поле (контраст в зависимости от атомного номера)
3. Дифракционный контраст (контраст вызванный рассеянием Брэгга, возникающим при попадании пучка в кристаллическую структуру)
4. Спектроскопия энергетических потерь электронов (измерение потери электроном начальной энергии после прохождения через образец), а также энергетическая фильтрация

5. Элементное картирование с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра
6. Изображение во вторичных электронах
7. Изображение в обратно-рассеянных электронах
8. Электронно-лучевая томография (объемное изображение образца)

Исследуемый образец должен быть твердофазным и проводящим. Если он не проводит ток необходимо нанести на образец аморфную углеродную пленка. Стандартный держатель для методики ПЭМ8 предоставляет возможность изучения объемных образцов, максимальный внешний размер которых составляет 3 мм. Максимальная толщина исследуемых образцов не должна быть больше 0,2 мкм. Место в образце, представляющее интерес для изучения, должно быть прозрачно для пучка проходящих электронов, то есть его толщина должна быть не более 50–70 нм.

Другой вид ЭМ – сканирующая или растровая электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ). В этом случае тонко сфокусированный пучок электронов сканирует небольшую площадь поверхности образца, что позволяет получить её изображение с высоким разрешением. Электронный луч при взаимодействии с поверхностью вещества даёт различные эффекты, такие как отражение, генерация вторичных электронов и поглощение электронов образцом, которые используются для получения основной информации. Кроме того, происходит генерация Оже-электронов, катодоллюминесцентного и рентгеновского излучения, которые используют для получения дополнительной информации (химический состав сканируемой области). Для сканирования поверхности используют тонкий пучок электронов, который получается благодаря системе линз и диафрагм, с возможностью отклонения на небольшие углы. В результате получают изображение поверхности с высоким разрешением. В РЭМ требования к подготовке образцов не такие строгие, как в ТЭМ, так как образец не должен быть прозрачным для электронного луча, но он должен проводить ток. По

этой причине при исследовании диэлектриков необходимо нанесения проводящего материала, в качестве которого обычно используют золото. В данной работе применялась просвечивающая микроскопия высокого разрешения (HTRM).

2.5 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Получение образцов системы Ga–S. Для синтеза чистой (нелегированной) σ -фазы использовали галлий (Ga-00) и серу (ОСЧ 15-3, перегнанная после многочасового кипячения при атмосферном давлении с обратным холодильником). Взятые в стехиометрических количествах ($x_S = 59.0$ мол. %) навески простых веществ общей массой 3–4 г синтезировали по методике, описанной в [12]. Для синтеза закаленной σ -фазы полученный слиток переносили в тонкостенную кварцевую ампулу ($\varnothing \approx 18$ мм, толщина стенок $\Delta r \approx 1$ мм), вакуумировали и расплавляли при температуре 1120°C . В течение 2–3 ч. расплав постепенно охлаждали до $900 \pm 2^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре в течение 24 часов для образования ожидаемой структуры по реакции



Далее ампула с веществом сбрасывалась в холодную воду для закаливания.

Слитки, которые были синтезированы при наибольшей скорости охлаждения, были окрашены в светло-коричневый цвет, в то время как при закаливании ампул с достаточно толстыми стенками ($\Delta r = 2 - 3$ мм), или при медленном охлаждении получались образцы соломенно-желтого цвета, что характерно для гетерогенной смеси $\text{GaS} + \text{Ga}_2\text{S}_3$.

Получение образцов системы Fe–Ga–S.

Железо очищали от окислов прокаливанием в токе водорода при температуре 700°C . Образцы были синтезированы в два этапа. На первом этапе синтезировали бинарные сплавы, отвечающие составам $\text{Ga}_{2.13}\text{S}_3$ (для первого разреза), Ga_2S_3 (для второго разреза) и FeS (стехиометрический состав). Эти сплавы были получены в откачанных до вакуума кварцевых ампулах двухтемпературным методом ($T_2 = 900^\circ\text{C}$, $T_1 = 400^\circ\text{C}$; температура, где изначально находились Ga или Fe - T_2 , S - T_1). Реакция завершалась, как

только была израсходована вся сера. После завершения реакции продукты охлаждали в режиме выключенной печи, затем сплавы извлекали из ампулы и измельчали до состояния мелкого порошка. Фазовый состав контролировали при помощи РФА. Вместе с тем образцы FeS и Ga_2S_3 были гомофазными и кристаллизовались в структурах высокотемпературного пирротина и моноклинного сесквисульфида галлия. Образцы $\text{Ga}_{2.13}\text{S}_3$ имели небольшую примесь гексагонального GaS к основной моноклинной фазе Ga_2S_3 . Для синтеза тройных сульфидов, порошки FeS и сплавов системы $\text{Ga} - \text{S}$ (массой от 0.1 до 5.0 г) смешивали друг с другом в необходимых соотношениях. В работах по разрезу $\text{FeS} - \text{Ga}_{1.959}\text{S}_3$ в систему, наряду с моносulfидом железа и сесквисульфидом галлия, вводили также необходимые небольшие количества серы. Смеси переносили в кварцевые ампулы. Последние вакуумировали, отпаивали и сплавляли при температуре 1150°C . Далее полученные слитки изотермически отжигали в течение 2 недель при температуре 850°C (некоторые образцы – с содержанием FeS 2.0 и 5.0 мол. % – отжигали при другой температуре: 750°C). Отжиг завершали закаливанием, сбрасывая ампулы в ледяную воду. Затем ампулы вскрывались, вещества отмывались этиловым спиртом. Полученные таким образом образцы растирались до состояния порошка. По мере увеличения содержания Fe цвет этих порошков изменялся: от красного через коричневый к черному.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 ОБРАЗЦЫ СИСТЕМЫ Ga-S

Структурные исследования нелегированных сульфидов галлия.

На рис. 14 приведены порошковые дифрактограммы двух образцов системы Ga–S с содержанием серы 59 мол.%. Оба образца были синтезированы и отожжены в течение суток при 900°C, однако дальнейшая термообработка этих образцов различалась. Кривая под номером 1 (рис. 14) соответствует образцу, закаленному в ледяной воде, а кривая 2 – веществу, полученному при охлаждении в режиме выключенной печи. На рис. 14 четко видно принципиальное различие обеих дифрактограмм. На закаленном образце прослеживаются только пики, характерные для сфалеритоподобных кубических структур с характерными выраженными рефлексами (111), (220), (311), (400), (331) и (422). На относящейся к незакаленному образцу кривой 2 видно множество пиков, соответствующих фазам сесквисульфида галлия Ga₂S₃ с моноклинной структурой [34] и моносульфиду GaS с гексагональной структурой (β-политип [35]). При идентификации кубической сфалеритоподобной фазы были использованы данные [36], которые были позднее воспроизведены в [37, 38].

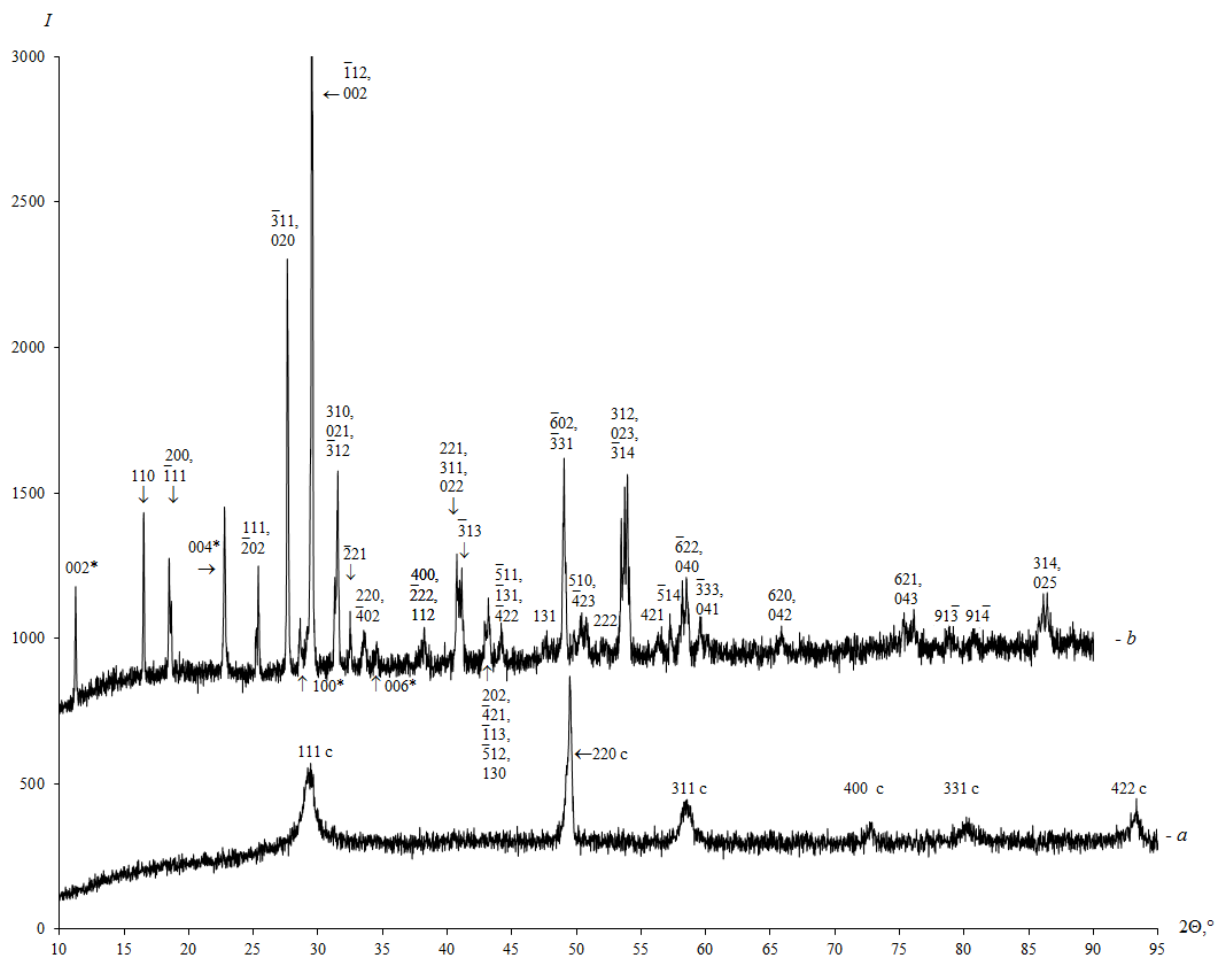


Рис. 14. Порошковые дифрактограммы ($\text{Cu-K}\alpha_1$ излучение) образцов системы Ga – S с содержанием серы 59.0 мол. %: *a*) – образца, закаленного от 900°C , *b*) – вещества, охлажденного от 900°C в режиме выключенной печи. Для рефлексов, соответствующих кубической модификации сесквисульфида галлия индексы помечены буквой «с», гексагональной (β) модификации моносульфида галлия GaS – маркированы звездочкой (*) и для рефлексов, отвечающих моноклинной модификации Ga_2S_3 индексы даны без пометок.

Высокотемпературный рентгеновский фазовый анализ (ВТ РФА).

Был проанализирован сплав состава 58.0 мол. % S. Из-за высокого давления паров серы над сплавами $\text{GaS} + \text{Ga}_2\text{S}_3$, получать рентгенограммы не представляется возможным при температурах выше 800°C . При этой и более низких температурах фиксируются только две фазы: GaS и Ga_2S_3 (рис. 15).

Рассчитанные параметры решеток Ga_2S_3 мало изменяются с температурой ($a \approx 11.09(1)$, $b \approx 9.58(1)$, $c \approx 6.38(1) \text{ \AA}$, $\gamma \approx 141.1(1)^\circ$); а параметры гексагональной решетки GaS увеличиваются: параметр a – весьма слабо - от $3.580(9) \text{ \AA}$ $3.603(9) \text{ \AA}$ при 800°C , а параметр c – гораздо более явно

– от 15.50(1) при 25°C до 15.62(1) при 800°C. Отметим, что обнаруженное слабое изменение параметров решеток с температурой (таблица 3) характерно для жестких ковалентных сульфидных структур [39]. Явное исключение из этого правила – заметное увеличение с температурой параметра c для решетки GaS (рис. 16, колонка 2 таблицы 3) - хорошо объясняется слоистой структурой моносulfида галлия. Для этой структуры увеличение этого параметра связано с увеличением Ван-дер-Ваальсовых щелей, т.е. промежутков между отдельными пакетами -S-Ga-Ga-S-.

Заметим, что исследование аналогичного образца – сплава Ga-S с содержанием серы 58.0 мол.% - методом электронной микроскопии ТЕМ также не выявило никаких других фаз в этом сплаве, кроме GaS и Ga₂S₃. При этом структура Ga₂S₃ подверглась сильной деформации при подготовке вещества к исследованию на туннельном электронном микроскопе (механическое растирание вещества до состояния микро- и наночастиц), а фаза GaS оказывается пригодной для структурного анализа. Фрагмент HRTEM изображения представлен на рис. 17, SAEDP – электронограмма – на рис. 18, а имитационная диаграмма – на рис. 19.

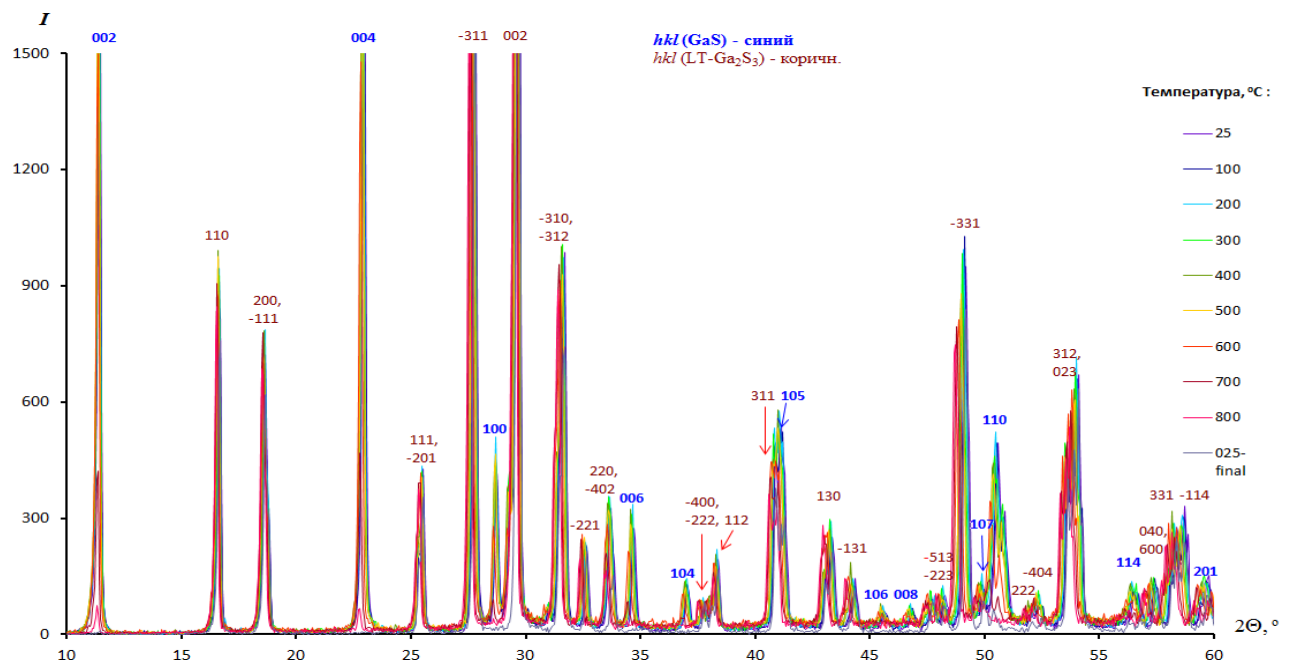


Рис. 15. Данные высокотемпературных рентгеновский исследований в области температур до 800 С: фиксируется только низкотемпературная (моноклинная) модификация Ga₂S₃ и гексагональный моносulfид GaS.

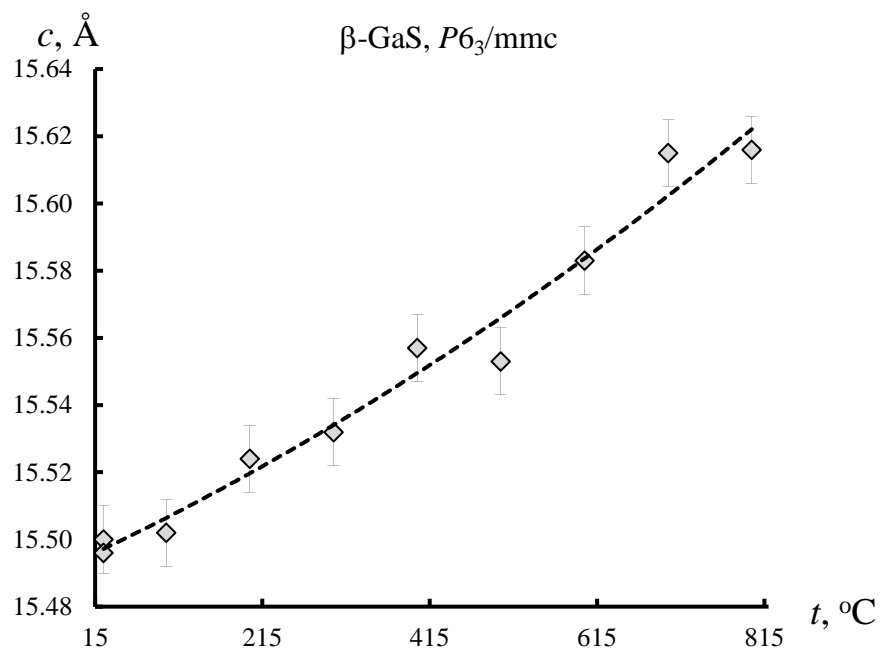


Рис. 16. Температурная зависимость параметра решетки c для GaS по данным высокотемпературных рентгеновских исследований.

Таблица. 3. Величины параметров решеток фаз GaS и Ga₂S₃ при различных температурах по данным ВТ РФА

β -GaS, $P6_3/mmc$				Ga ₂ S ₃ , $B11b$					
t , °C	a , Å	c , Å	V , Å ³	a , Å	b , Å	c , Å	γ , град.	V , Å ³	об. д., %
25	3.584	15.500	172.4	11.095	9.576	6.378	141.11	425.4	68.8
100	3.585	15.502	172.6	11.095	9.574	6.371	141.10	425.0	74.8
200	3.588	15.524	173.1	11.094	9.577	6.380	141.10	425.7	71.7
300	3.590	15.532	173.4	11.094	9.583	6.361	141.07	424.9	75.3
400	3.594	15.557	174.0	11.094	9.578	6.395	141.10	426.7	64.7
500	3.593	15.553	173.9	11.094	9.579	6.385	141.10	426.1	67.9
600	3.599	15.583	174.8	11.094	9.590	6.394	141.04	427.7	73.1
700	3.602	15.615	175.5	11.094	9.578	6.394	141.10	426.7	88.3
800	3.603	15.616	175.6	11.093	9.583	6.394	141.07	427.1	98.2
25*	3.580	15.496	172.0	11.094	9.578	6.394	141.10	426.7	100.0

Примечания. Погрешность в определении параметров решеток находилась в пределах 0.005 – 0.010 Å. Символ «25*» относится к структурным исследованиям, которые выполнялись при комнатной температуре после измерений при высоких температурах.

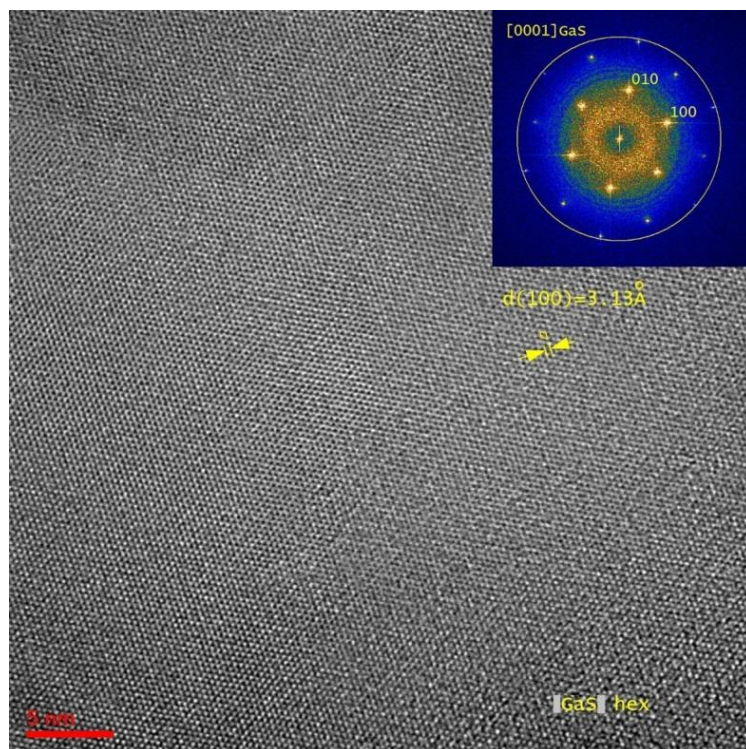


Рис. 17. HRTEM-изображение фрагмента кристаллита GaS из гетерогенного сплава системы Ga-S с содержанием серы 58.0 мол. %. Определенное из рисунка при помощи программы *Gatan Microscopy Suite Software* среднее межплоскостное расстояние $d = 3.13 \text{ \AA}$ относится к отражению от группы плоскостей (100) и хорошо коррелирует с параметром a решетки GaS: $a = d/\sin(60^\circ) \approx 3.61 \text{ \AA}$ (ср. с данными таблицы 1).

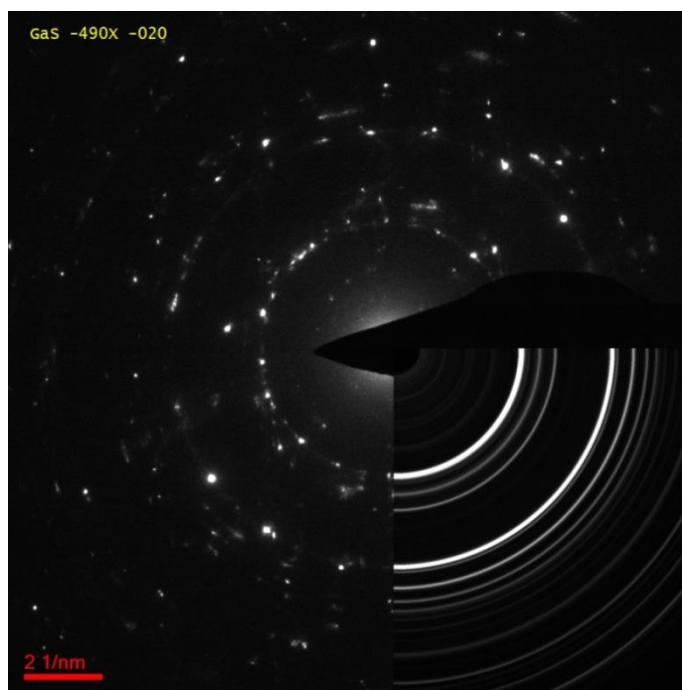


Рис. 18. SAEDP – электронограмма представленной на рис. 17 области. В правом нижнем углу для удобства расшифровки электронограммы - для получения дифракционных колец - добавлено вращение относительно точки 0 0 0.

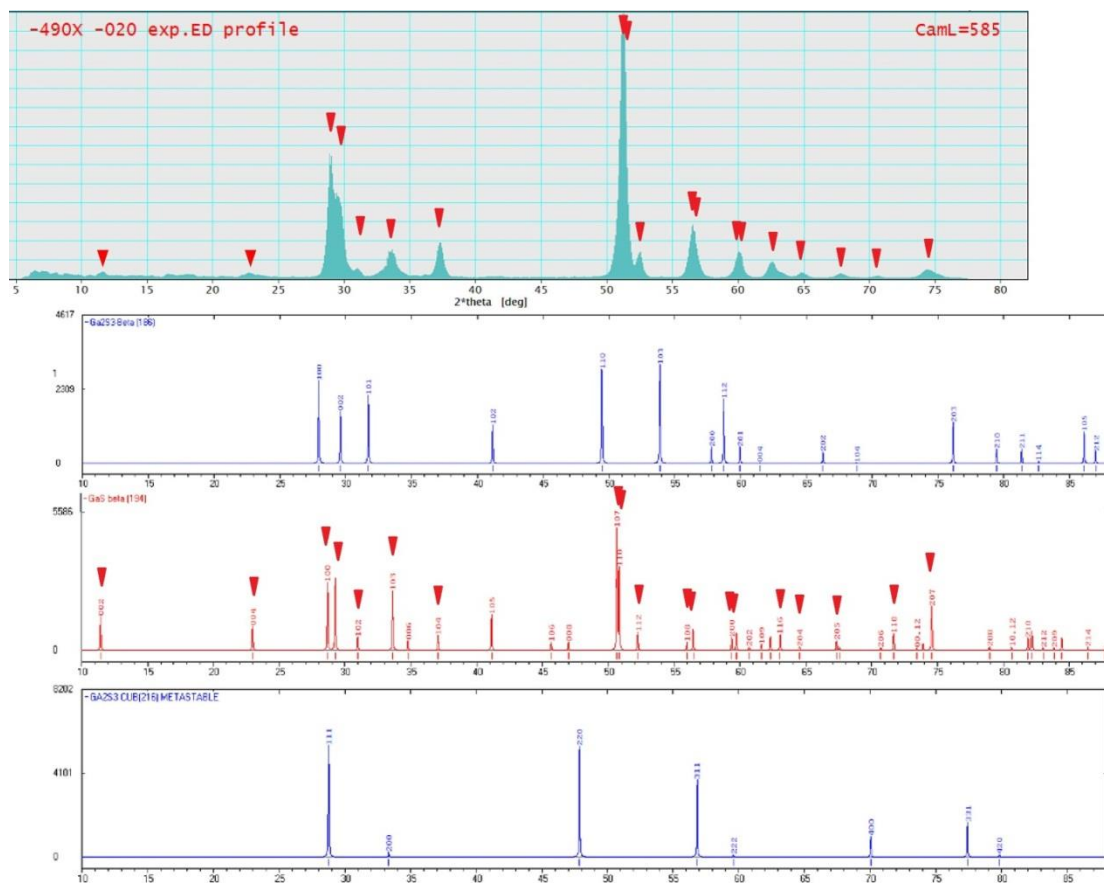


Рис. 19. “Имитационная” дифрактограмма, полученная при пересчете результатов электронной дифракции на длину волны $\text{Cu-K}\alpha_1$ -излучения ($\lambda = 0.15419$ нм). Дифрактограмма дополнена данными базы PDF-2, из сравнения с которой следует полное соответствие исследуемого кристаллитного фрагмента структуре $\beta\text{-GaS}$.

3.2 ОБРАЗЦЫ СИСТЕМЫ Fe-Ga-S

3.2.1 Разрез Ga_{2.13}S₃ – FeS

Данные РФА. При интерпретации результатов РФА использовали данные [7-8, 12-14]. Результаты анализа представлены таблице 3, а также на рис. 20 – 22. С учетом структурных данных [5, 6] для закаленной чистой кубической (σ) фазы, и результатов РФА, можно утверждать, что примесь железа, действительно, стабилизирует структуру сфалеритоподобной кубической модификации, начиная уже с очень малых концентраций. Соответствующие дифрактограммы представлены на рис. 19. Действительно, моноклинная фаза Ga₂S₃ еще проявляется – наряду с кубической фазой – при содержании FeS 0.8 мол.% (0.15 мол. % железа в базисе Fe - Ga – S), но исчезает уже при концентрации FeS 1.8 мол. % (0.36 мол.% железа в базисе Fe - Ga – S).

Полученные данные также показывают, что данная кубическая фаза Ga_{0.41}S_{0.59} способна растворять очень значительные количества железа (сульфида железа). На рис. 21 приведены области существования фаз данного разреза для изобарно-изотермического сечения при $t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 1$ атм. Из того рисунка следует, что область существования этой фазы по разрезу FeS - Ga_{2.13}S₃ является весьма протяженной: так, при 850 °C она простирается, по крайней мере, до содержания FeS 40 мол.% (10.4. мол.% железа в базисе Fe - Ga – S, таблица 3, рис. 22). Небольшая примесь моносulfида галлия может указывать некоторое смещение состава рассматриваемой фазы в сторону серы, что согласуется с установленным ранее [4] составом σ -фазы в бинарной системе Ga – S – 59.0 мол.% серы (напомним, что бинарный квазикомпонент Ga_{2.13}S₃ разреза FeS - Ga_{2.13}S₃ соответствует содержанию серы 58.5 мол. %).

Полученные данные также свидетельствуют о том, выявленная сфалеритоподобная модификация не является самостоятельной триарной фазой (W-фаза по [8] и B-фаза по [15]), а реализуется как твердый раствор на

основе высокотемпературной модификации сесквисульфида галлия. Кроме того, эти результаты указывают на то, что стабилизация σ -фазы при ее легировании железом не только повышает кинетическую устойчивость (возможность легкого воспроизводимого закаливания, сохранение структуры при комнатной температуре в течение месяца) но и носит термодинамический характер, поскольку температуры отжига – 850 и 750 °С оказываются меньше температуры эвтектоидного распада нелегированной σ -фазы (~877 °С, рис. 1). Поскольку такой распад идет достаточно быстро (что подтверждается термограммами охлаждения), можно констатировать, что столь длительный отжиг вне области устойчивости σ -фазы привел бы появлению моноклинной фазы Ga_2S_3 на дифрактограммах.

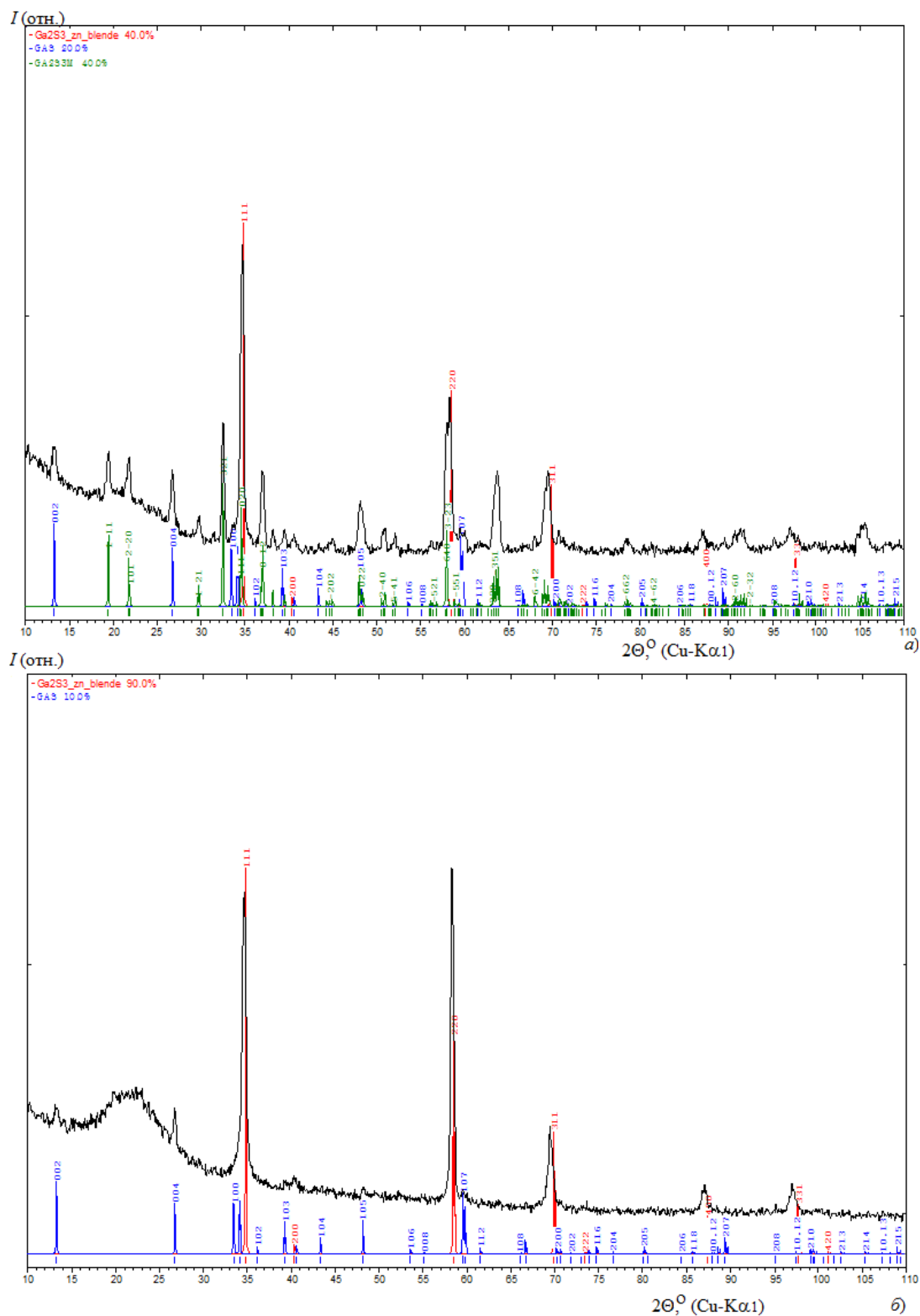


Рис. 20. Дифрактограммы образцов разреза FeS – Ga_{2.13}S₃ с содержанием FeS 0.8 (а) и 1.8 мол. % (б) вместе с расчетными максимумами для следующих фаз системы Ga – S: красная линия – кубическая σ -фаза, зеленая – моноклинный Ga₂S₃, синяя – гексагональный GaS. "Изгиб" линии фона на нижнем графике при $2\theta \approx 20^\circ$ скорее всего, связан с аморфной фракцией образца или с особенностями стеклообразной кюветы дифрактометра.

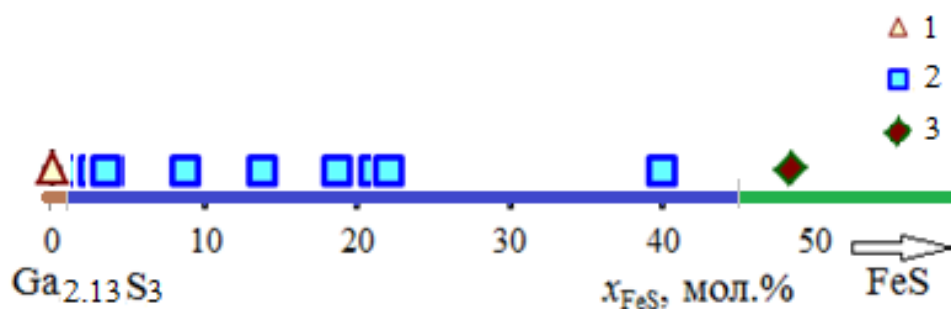


Рис. 21. Фазовые составы для концентрационного отрезка – изобарно-изотермического сечения разреза $\text{FeS} - \text{Ga}_{2.13}\text{S}_3$ при $t = 850\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 1\text{ атм.}$ 1 – моноклинный Ga_2S_3 + следы GaS , 2 – кубическая σ -фаза + следы GaS , 3 – фаза ϕ_6 + следы $\alpha\text{-FeGa}_2\text{S}_4$.

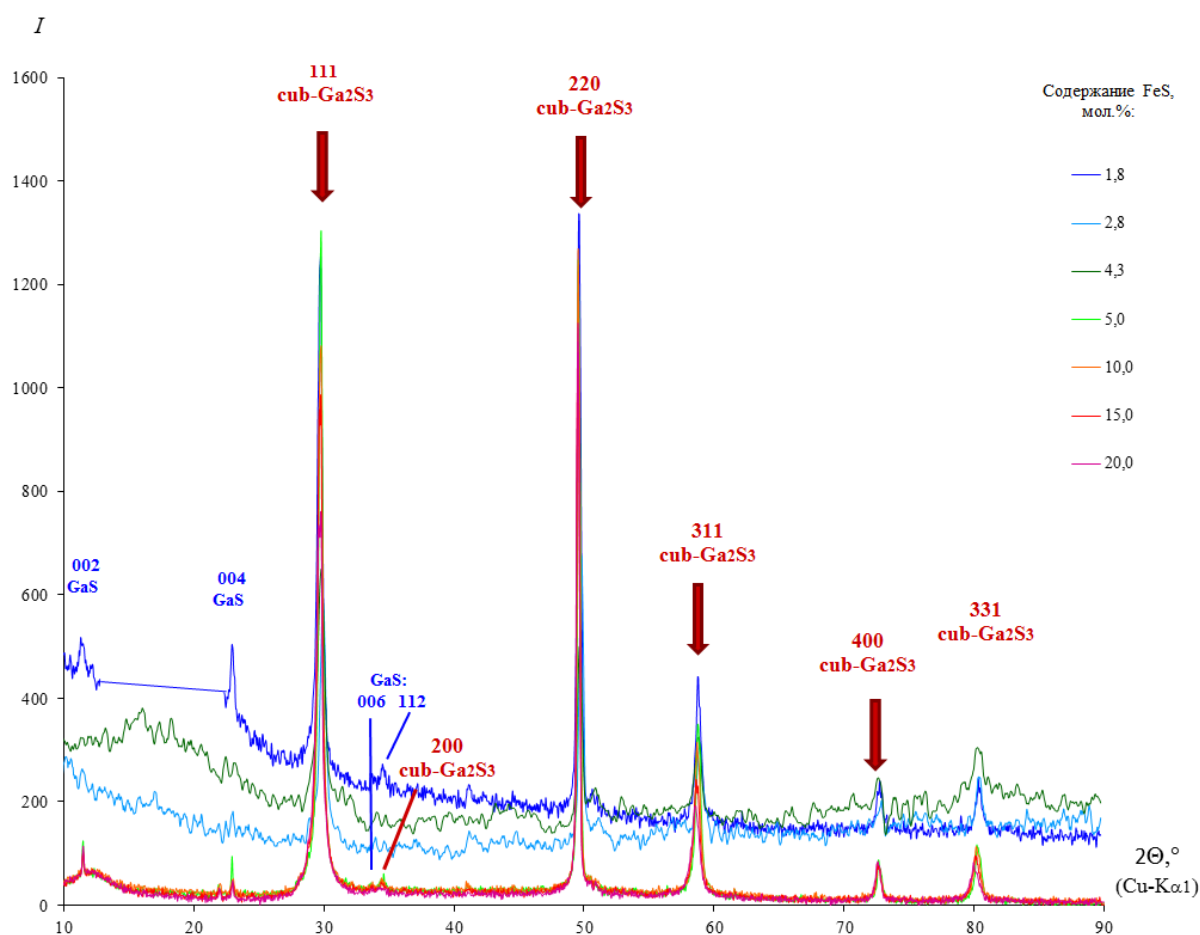


Рис. 22. Дифрактограммы образцов разреза $\text{Ga}_{2.13}\text{S}_3 - \text{FeS}$ с содержанием FeS от 1.8 до 20.0 мол.%, по которым идентифицируется кубическая (σ) фаза (с единственной гетерофазной примесью гексагонального GaS).

Таблица 3. Данные РФА по фазовому составу образцов системы Fe - Ga - S с составами, отвечающими разрезу FeS – Ga_{2.13}S₃

Состав образца в базисе Fe - Ga - S	Состав образца на разрезе FeS-Ga _{2.13} S ₃	Температура отжига, °C	Основная фаза	Параметры решетки основной фазы, Å	Примесные фазы и их содержание, об. %
x_{Fe} , мол. %	x_{FeS} , мол. %				
0	0 (Ga _{0.41} S _{0.59})	850	Моноклинный Ga ₂ S ₃ Cc,	$a = 11.14,$ $b = 6.41, c = 7.04,$ $\gamma = 121.2^\circ$	β -GaS, <i>P6₃/mmc</i> , ~10 %, $a = 3.59,$ $c = 15.47 \text{ \AA}$
0.15	0.8	850	Монокл. Ga ₂ S ₃ , ~40 об. % + куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$, ~40 об. %	куб. фаза: 5.21	β -GaS, (~20 %)
0.36	1.8	850	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.20	β -GaS, (≤ 10 %)
0.40	2.0	750	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.23	β -GaS, (≤ 10 %)
0.56	2.8	850	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.21	β -GaS, (≤ 10 %)
0.86	4.3	850	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.21	β -GaS, (≤ 10 %)
1.0	5.0	750	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.23	β -GaS, (≤ 10 %)
1.0	5.0	850	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.21	β -GaS, (≤ 10 %)
2.1	10.0	850	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.22	β -GaS, (≤ 10 %)
3.2	15.0	850	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.21	β -GaS, (≤ 10 %)
4.5	20.0	850	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.21	β -GaS, (≤ 10 %)
10.4	40.0		куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	5.21	β -GaS, (≤ 10 %)
13.8	49.0	850	Фаза ф6, I4:	$a = 5.28,$ $b = 10.43 \text{ \AA}$	α -FeGa ₂ S ₄ (≤ 10 %)

Примечание. При идентификации моноклинного Ga₂S₃ за основу брали [12], кубическую фазу – [14], GaS – [13], фазу ф6 – [10, 15], α -FeGa₂S₄ - [7-10].

Кубическая фаза реализуется и для составов, выходящих за пределы указанного разреза (таблица 3), причем подтверждается возможность ее существования при весьма высоком содержании железа – включая состав с 13.6 мол.% Fe (строка 3 таблицы 3.)

Таблица 3. Некоторые составы, выходящие за пределы разреза FeS – Ga_{2.13}S₃, для которых реализуется кубическая фаза, либо тиогаллат железа α -FeGa₂S₄. Отжиг при температуре 850 °С с последующим закаливанием в воде.

Состав образца в системе Fe-Ga-S			Параметры решетки, Å	Основная фаза	Примесные фазы, (следы)
x _{Fe} , МОЛ.%	x _{Ga} , МОЛ.%	x _S , МОЛ.%			
3.4	37.7	58.9	5.25	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	α -FeGa ₂ S ₄ , X
5.4	34.8	59.8	5.22	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	α -FeGa ₂ S ₄ , X
13.6	28	58.4	5.21	куб. (σ) фаза $F\bar{4}3m$	–
17	25	58.0	-	α -FeGa ₂ S ₄ , $P\bar{3}m1$	-
20.8	21.2	58.0	-	α -FeGa ₂ S ₄ , $P\bar{3}m1$	-

Исследования при помощи просвечивающей электронной микроскопии ТЕМ. Данные ТЕМ-исследований образцов, относящихся к разрезу FeS – Ga_{2.13}S₃ полностью согласуются с результатами РФА. HRTEM-изображения и SAED – электронограммы фрагментов кристаллитов закаленных образцов с содержанием железа 2.0 и 5.0 мол. % FeS по сути не отличается от таких изображений закаленного образца системы Ga – S с содержанием серы 59.0 мол.%. Для исследованных составов для SAED – электронограмм фиксировались только отражения, соответствующие кубической сфалеритоподобной структуре ($F\bar{4}3m$, σ -фаза).

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА). Помимо структурных исследований, нами предпринималась попытка построения

политермического сечения разреза $\text{FeS} - \text{Ga}_{2.13}\text{S}_3$ при помощи ДТА. Для этого проводили термографические эксперименты в режимах нагрева со скоростями 1.9 и 3.8 К/мин. Типичная термограмма приведена на рис. 23, а результаты сведены в таблицу 4.

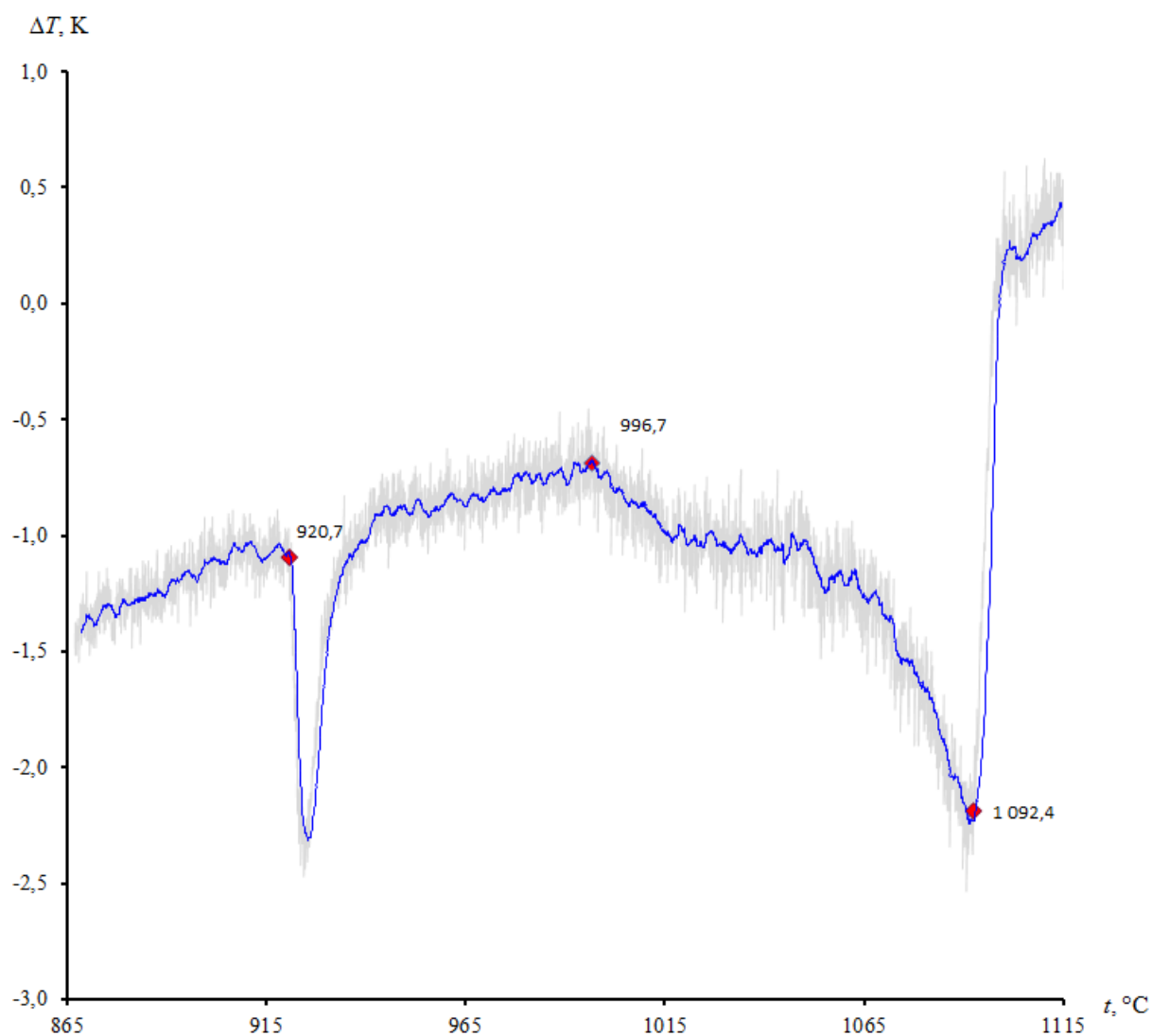


Рис. 23. Типичная термограмма нагревания сплава системы Fe – Ga – S разреза FeS – Ga_{2.13}S₃ с содержанием FeS 2.3 мол.%.

Как видно из таблицы 4 и рис. 23 на данных сплавах фиксируется множество эффектов. Несомненными из них являются те, что имеют место в интервале температур 837 – 877, 918 – 955 и 1089 – 1100 °С. Последний тип эффектов был однозначно отнесен к линии ликвидуса. Эффекты при 837 – 877, 918 – 955 °С были интерпретированы нами как относящиеся к образованию и распаду σ -фазы. С учетом характерного изменения температур этих эффектов, они могут быть нанесены на политермическое сечение данного разреза следующим образом – рис. 24.

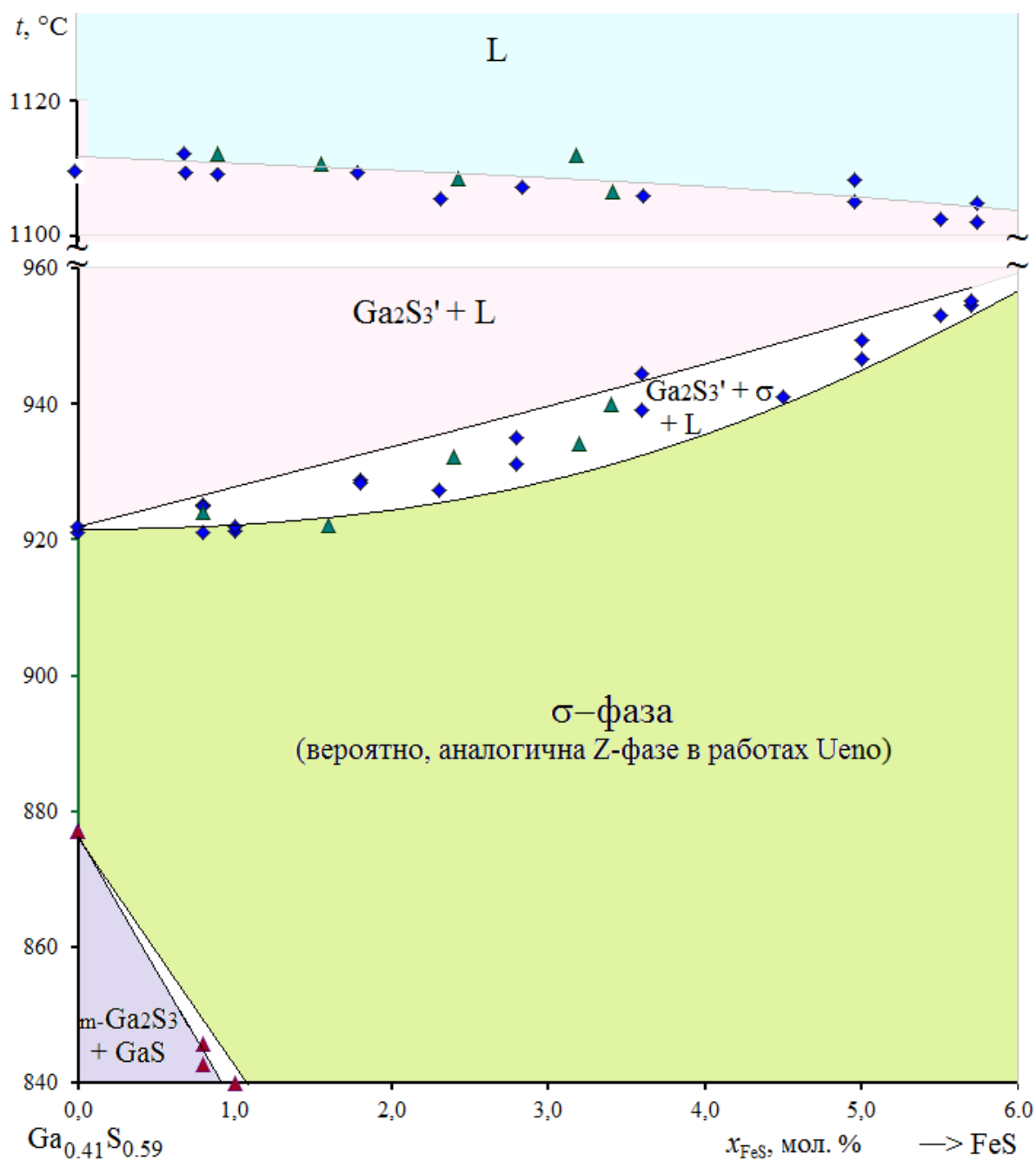


Рис. 24. Вероятное политермическое сечение разреза FeS – Ga_{2.13}S₃.

Как следует из непротиворечивого представления политермического разреза рис. 24, область существования σ-фазы быстро расширяется по мере увеличения содержания моносульфида железа. При этом расширение идет как в сторону больших, так и меньших температур. При этом расширение области гомогенности в область меньших температур происходит очень резко и уже с содержания ~1.0 мол.% этот эффект перестает отмечаться на термограммах. Это указывает на то, что уже при содержании FeS порядка 1 – 2 мол.% эта фаза становится стабильной при тех температурах, когда

фазовые превращения протекают крайне медленно. (С учетом эмпирического правила для неметаллических систем $^{2/3} \cdot T_{пл}$ такую температуру мы оцениваем в приблизительно в 600 °С.). В область высоких температур область гомогенности σ -фазы расширяется не столько резко, но вполне заметно.

3.2.2 РАЗРЕЗ Ga_{1.96}S₃ – FeS.

Данные РФА. Для этого разреза было синтезировано 6 образцов с содержанием FeS от 0 до 6.0 мол.% (через каждый процент, с пропущенным составом 5.0 мол. %). Результаты рентгеновского анализа оказались еще более неожиданными по сравнению с предыдущим разрезом. Все образцы этого разреза оказались гомогенными и содержали единственную фазу: моноклинный Ga₂S₃. Таким образом, очень небольшое увеличение содержание серы в сплавах системы Fe – Ga – S, близких к разрезу Ga₂S₃ – FeS полностью нивелирует эффект стабилизации σ -фазы: эта фаза не проявлялась ни разу для обсуждаемых составов – даже в качестве примеси. При этом – с учетом того, что фазы с большим содержанием железа также не были зафиксированы – растворение железа в сульфиде галлия происходит, видимо, и в этом случае – но уже в фазе моноклинного сесквисульфида галлия m-Ga₂S₃.

С учетом проведенных исследований мы можем предложить следующий вид изобарно-изотермического сечения тройной диаграммы системы Fe – Ga – S. Особенностью этого сечения является наличие двух фаз с большой протяженностью в сторону сульфида железа: одна из них – на основе кубической σ -фазы, вторая – на основе моноклинного сесквисульфида галлия m-Ga₂S₃.

На основании изложенного мы можем предложить следующий вариант фазовых соотношений в системе Fe – Ga – S при температуре 900 °С и атмосферном давлении – рис. 25. Этот рисунок основан на работе Ueno [**] и

отличается от [**] областью вблизи составов, близких к стехиометрии Ga_2S_3 . Как видно из рис. 25, в данной области ожидаются две близкие по составу фазы, области гомогенности которых должны быть вытянуты в сторону состава FeS .

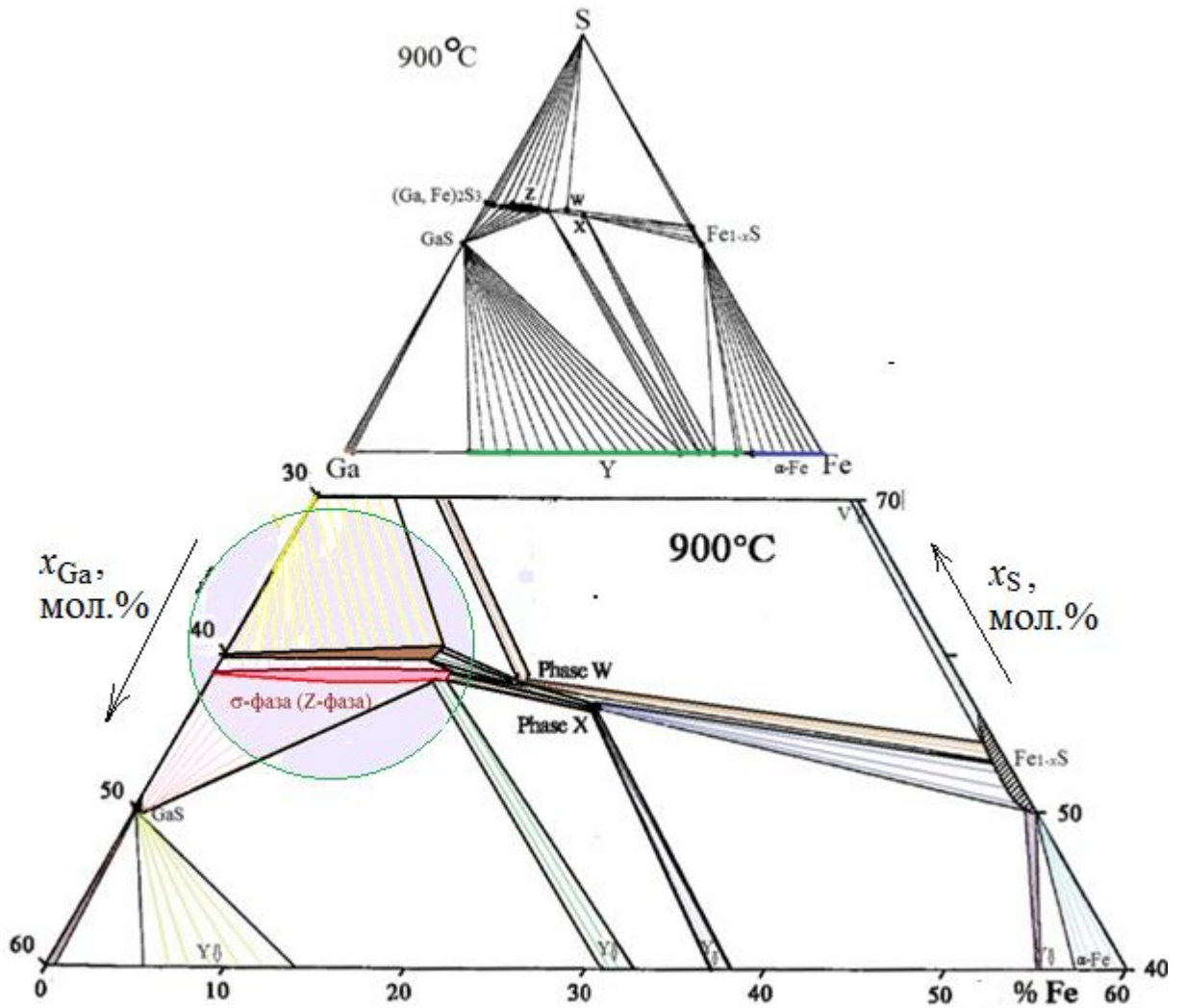


Рис. 25. Вероятный примерный вид изобарно-изотермического сечения системы Fe – Ga – S с учетом данных [**] и настоящей работы. Наши изменения относятся к области, выделенной в кружочке, и связаны с независимым существованием фаз на основе $\sigma\text{-Ga}_{0.695}\text{S}$ и $m\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

4. ВЫВОДЫ

Одним из наиболее важным результатом работы, по нашему мнению, следует считать получение и структурную идентификацию новой промежуточной фазы в системе Ga – S с содержанием серы около 59 мол. % серы. Эта кубическая гцк-фаза $c\text{-Ga}_{0.695}\text{S}$ существует в узком температурном интервале от ~ 877 до 922°C . При быстром закаливании ее удалось выделить при комнатной температуре и показать, что она имеет сфалеритоподобную структуру $F\bar{4}3m$, известную для некоторых фаз $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, близких по стехиометрии к A_2B_3 [6, 8]. Рассчитанный параметр решетки (5.210 \AA по данным РФА и 5.217 \AA по данным HRTEM) оказался значительно меньшим по сравнению с параметрами близких по элементному составу (и атомным радиусам) фаз со структурой сфалерита (так, для GaP и AlP $a \approx 5.45 \text{ \AA}$ [20]). Полученное значение вполне согласуется с представлениями о том, что многие неслоистые фазы структуры $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ имеют значительное количество вакантных позиций в подрешетке A^{III} , что приводит к уменьшению средних межатомных расстояний в кристаллах.

Сравним фазы системы Ga – S с сульфидами элемента-аналога галлия по Периодической Системе – индия. Наряду с другими промежуточными фазами система In – S также содержит кубическую фазу со структурой дефектной шпинели ($Fd\bar{3}m$) которую часто обозначают как $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ [21]. Область гомогенности этой фазы со стороны серы также захватывает состав 59 мол. % S. Однако, в отличие от σ -фазы системы Ga – S, фаза $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ оказывается устойчивой в широком интервале температур, включая комнатную. Для рассматриваемой стехиометрии ($x_S = 59$ мол.%) при переходе от галлиевой фазы к индиевой наблюдается переход от структуры с преимущественно ковалентными направленными связями (σ -фаза системы Ga – S) к более ионному соединению $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ без выраженной направленности связи. Такой переход сопровождается небольшим изменением симметрии (от $F\bar{4}3m$ к $Fd\bar{3}m$), но сингония остается кубической. С учетом большей

стабильности индиевой фазы, можно предполагать, что неполнота заполнения «катионных» позиций в случае ионной структуры не столь сильно дестабилизирует кубическую фазу, как это происходит в случае кристалла с преимущественно ковалентными связями.

Для обеих рассматриваемых систем также характерно формирование узкогомогенных *сверхструктур*, почти идеально отвечающих стехиометрии M_2S_3 ($M = \text{Ga}, \text{In}$). В этих структурах сохраняются связевые мотивы кубических фаз, но их симметрия понижается. В случае индия формируется тетрагональная модификация $I4_1/amd$, $tI80$ [21, 22], а в случае галлия – уже рассмотренная ранее моноклинная фаза $m\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (Cc). Обе фазы стабильны при комнатных температурах, однако при повышении температуры в первой теряет стабильность соединение индия (перитектическое разложение In_2S_3 на $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ и расплав на основе серы при $\sim 415^\circ\text{C}$). Этот факт коррелирует с существованием в системе $\text{In} - \text{S}$ достаточно стабильной кубической фазы ($\text{In}_{3-x}\text{S}_4$) с близкой стехиометрией и отсутствием такой же стабильной (для широкого интервала температур) фазы в системе $\text{Ga} - \text{S}$.

Вторым после доказательства существования и структурной идентификации сфалеритоподобной σ -фазы в бинарной системе $\text{Ga} - \text{S}$, – и не менее важным –результатом работы является доказательство существования возможности кинетической и термодинамической стабилизации этой фазы при помощи легирования железом. Легирование приводит к формированию обширных областей твердых растворов на основе кубической сфалеритоподобной структуры. При этом, согласно результатам ДТА, область устойчивости этого твердого раствора расширяется как в сторону больших, так и меньших температур (термодинамический аспект стабилизации). Кроме того, даже очень небольшие концентрации железа делают возможным выделение сфалеритоподобной структуры даже при закаливании ампул на воздухе. Напомним, что выделение нелегированной фазы $\sigma\text{-Ga}_{0.695}\text{S}$ потребовало специальных условий закаливания в ледяной воде. Вероятная причина стабилизации дефектной сфалеритоподобной

структуры примесью железа заключается в замещении вакантных позиций в подрешетке галлия атомами железа.

Третий важный результат работы, на наш взгляд, заключается в том, что отмеченная стабилизация наблюдается только при определенной стехиометрии легируемого вещества, т.е. только при строгом соотношении «металл – неметалл». В частности ни при каких исследованных концентрациях железа не наблюдалось образования кубической фазы, если в экспериментах использовался небольшой избыток серы – что и наблюдалось при получении образцов по разрезу $\text{Ga}_{1.96}\text{S}_3 - \text{FeS}$. В этом случае растворение железа шло в моноклинной модификации Ga_2S_3 , но не в σ -фазе. Возможной причиной отсутствия стабилизации σ -фазы на данном разрезе является то, что избыток серы, по-видимому, стабилизирует структуру с упорядоченным распределением вакансий, которой и является моноклинная модификация $m\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

6. Список литературы.

1. Kogler M., Kock E. M., Klotzer B., Penner S. Structure-Property Relationships in the Y₂O₃-ZrO₂ Phase Diagram: Influence of the Y – Content on Reactivity in C1 Gases, Surface Conduction, and Surface Chemistry J. Phys. Chem. - Amer. Chem. Soc., - 2016, V. 120, Iss. 39, P. 22443-22454
2. Локшин Э.П., Седнева Т.А. О стабилизации анатаза фторид-ионом / Журн. Прикл. Хим. – 2006. – Т. 79, Вып. 8. С. 1238-1241.
3. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials // Chem. Rev., Vol. 113, 2013. pp. 3766-3798.
4. Zhang M.J., Jiang X.M., Zhou L.J., Guo G.C. Two phases of Ga₂S₃: promising infrared second-order nonlinear optical materials with very high laser induced damage thresholds // J. Mater. Chem., Vol. C1, 2013. pp. 4754-4760.
5. Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии: Пер. с англ.. М.: Мир, 1993. 144 с.
6. Pardo M., Tomas A., Guittard M. Polymorphisme de Ga₂S₃ et diagramme de phase Ga–S // Mat. Res. Bull., Vol. 22, 1987. pp. 1677-1684.
7. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A./ Diagramme de phases Gallium – Soufre et etudes structurales des phases solides // J. Solid State Chem., Vol. 102, 1993. pp. 423-433.
8. Б.Ф. Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Учеб. пособие для студентов технич. вузов, 3-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. школа, 1982. — 528 с
9. M. Bassani, D. L. Greenway, and G. Fischer, The Physics of Semiconductors, Paris 1964, Proceedings of the 7th international conference, M. Hulin, Editor.
10. G. Fischer and J. L. Brebner, J. Phys. Chem. Solids, 23,1363 (1962).
11. 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.
12. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosykov A., [et al] / The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol % S // J. Therm Anal. Calorim. V. 134, Iss. 1 pp. 483–492 DOI 10.1007/s10973-018-7124-z
 13. P-T-x-диаграммы состояния систем металл-халькоген / Зломанов В.П., Новоселова А.В. /; Отв. ред. В.Б. Лазарев. – М.: Наука, 1987. – 207 с.
 14. Greenberg. J. /Thermodynamic basis of crystal growth : P-T-X phase equilibrium and nonstoichiometry // Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002, 247 P. DOI 10.1007/978-3-662-0487M
 15. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.И. Сафаров М.Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967, том.3, № 3, с. 479-484.
 16. Massalski, T.B. (editor-in chief) / Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Materials Information Soc., Materials Park, Ohio – 1990, Vol. 2, 1269 P.
 17. Predel B. / Ga-S (Gallium-Sulfur) // Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys' of Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer Berlin Heidelberg – 1996, Vol. 5, Subvolume F: Ga-Gd – Hf-Zr, P. 1-2
 18. Spandau H., Klanberg F. / Thermische Untersuchungen an Sulfiden. II. Das thermische Verhalten der Sulfide des Galliums // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie – 1958, P.300-308
 19. Pardo M.P., Tomas A., Guittard M. /Polymorphisme de Ga₂S₃ et diagramme de phase Ga-S // Mat. Res. Bull. – 1987. Vol. 22, pp. 1677-1684.
 20. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A./ Diagramme de phases Gallium – Soufre et etudes structurales des phases solides / J. Solid State Chem. – 1993, Vol. 102, P. 423-433

21. Jones C.Y., Edwards J.G. / Observation of a Phase Transformation of Ga₂S₃ in a Quartz Effusion Cell above 1230 K by Means of Neutron Scattering // J. Phys. Chem, ser. B 2001, Vol. 105, P. 2718-2724
22. Roberts J.A., Searcy J.W. / Anomalous Temperature Dependence for a Partial Vapor Pressure // Science 1977, Vol. 196, P. 525-527
23. Edwards J.G., Franzen H.F./ Condensed-Phase Transitions in Binary Systems During Dynamic Vaporization Experiments: Effusion and Transpiration // J. Phys. Chem.,1995, Vol. 99, N. 13, P. 4779–4786, DOI 10.1021/j100013a056
24. Clasen R, Grosse P, Krost A., et. al /Crystal structure, chemical bond of III-VI compounds// Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series 41C Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg. 2016, P. c_0901126
25. H. Hank, G. Frank. Z. anorg. allgem. Chem., 278, 340 (1955).
26. В. Звонкова. ЖФХ, 30, 341 (1956).
27. В. Hahn, W. Klingler. Z. anorg. allgem. Chem., 259, 135 (1949).
28. J. Goodyaer, W. J. Duffin, G. A. Steigmann. Acta crystallogr., 14, 1168 (1961).
29. J. Goodyear, G. Steigmann. Acta crystallogr., 16, 946 (1963).
30. Kokh Konstantin, Lapin Ivan. Synthesis and Bridgman Growth of Ga₂S₃ Crystals, 1. (2016)
31. Пилюян.Г.О. Введение в теорию термического анализа. / Г.О. Пилюян. - М.: Нау-ка. - 1964. – 345 с.
32. Уэндланд У. Термические методы анализа / У. Уэдланд. - М. Мир. - 1978. – 526 с.
33. Берг Л.Г. Введение в термографию. / Л.Г. Берг. - М. Наука, 1969. - 368 с.
34. Goodyear J., Steigmann G.A. The Crystal Structure of α-Ga₂S₃ // Acta Crystallogr. 1963 – V. 16, P. 946-949

35. Kuhn A., Bourdon A., Rigault J., Rimsky A. Charge-density analysis of GaS // *Phys. Rev. B.* – 1982. V. 25, Iss. 6, pp. 4081 – 4088, DOI 10.1103/PhysRevB.25.4081
36. Hahn, H.; Klingler W. Uber die Kristallstrukturen von Ga₂S₃, Ga₂Se₃ und Ga₂Te₃ // *Z. Anorg. Allgem. Chemie* – 1949, V. 259, pp. 135-142
37. Pardo M., Tomas A., Guittard M. Polymorphisme de Ga₂S₃ et diagramme de phase Ga – S // *Mat. Res. Bull.*, Vol. 22, 1987. pp. 1677-1684.
38. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A./ Diagramme de phases Gallium – Soufre et etudes structurales des phases solides // *J. Solid State Chem.*, Vol. 102, 1993. pp. 423-433.
39. Webster J. III–VI Semiconductors / J. Webster // *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering.* – New York, 1999. – P. 147-158.