



Обзор

Обзорная статья

УДК 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» (A_2B_3) структурами в системах $A^{III}-B^{VI}$. Часть 2. Фазовые диаграммы и подходы к некоторым задачам воспроизводимого синтеза в системах $A^{III}-B^{VI}$. Обзор

А. Ю. Завражнов¹✉, Н. Ю. Брежнев², И. Н. Некрылов¹, А. В. Косяков¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»,
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

Аннотация

В работе проводится анализ фазовых диаграмм систем $A^{III}-B^{VI}$ и фазовых равновесий с участием кристаллических соединений, образующихся в этих системах. Детально обсуждается место на T - x -диаграмме каждой твердой бинарной фазы – прежде всего, относящихся к семействам моно- и сескви- сульфидов и селенидов алюминия, галлия и индия. При наличии необходимых данных проанализированы и области гомогенности этих фаз. Для полиморфных (или близких к ним) превращений описан характер происходящих структурных превращений и проанализирована температурная устойчивость различных модификаций близкого состава. На примерах нескольких систем показано, как изменяя условия эксперимента, можно воспроизводимо получать соединения с требуемой структурой (даже для разных политипов структур с очень близким строением отдельных слоев) и требуемым составом (в т. ч., и в пределах областей гомогенности фаз). Рассматриваются различные способы воспроизводимого неорганического синтеза с учетом особенностей фазовой диаграммы и фазовых равновесий. В заключении анализируются актуальные и частично до сих пор нерешенные вопросы, касающиеся особенностей соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ и $A_1^{III}B_1^{VI}$.

Ключевые слова: халькогениды, $A(III)B(VI)$, стехиометрические вакансии, фазовые диаграммы, фазовые равновесия

Для цитирования: Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В. Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» (A_2B_3) структурами в системах $A^{III}-B^{VI}$. Часть 2. Фазовые диаграммы и подходы к некоторым задачам воспроизводимого синтеза в системах $A^{III}-B^{VI}$. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 29–47. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

For citation: Zavrazhnov A. Y., Brezhnev N. Y., Nekrylov I. N., Kosyakov A. V. Phases with layered (AB) and “defective” (A_2B_3) structures in $A^{III}-B^{VI}$ systems. Part 2. Phase diagrams and approaches to some problems of reproducible synthesis in $A^{III}-B^{VI}$ systems. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 29–47. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12484>

✉ Завражнов Александр Юрьевич, e-mail: alzavr08@rambler.ru

© Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В., 2025



1. Введение

Настоящий обзорный цикл статей посвящен описанию двух больших групп очень необычных в плане структуры и свойств неорганических веществ – моно- и сесквихалькогенидов Al, Ga, In – соединений. В первой части работы рассмотрены структурные особенности фаз, относящихся к семействам $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$, и вытекающие из этих структурных особенностей возможные сферы практического использования этих соединений. Целью этой второй части работы является суммирование и согласование данных по фазовым диаграммам и равновесиям в системах $A^{III}-B^{VI}$. При этом основное внимание уделяется взаимосвязи между конкретной фазовой диаграммой и условиями образования тех или иных модификаций кристаллических фаз из семейств моно- и сесквисульфидов и селенидов алюминия, галлия и индия. В этой части работы мы также рассмотрим основы новых способов прецизионного варьирования как фазового, так и нестехиометрического состава уже синтезированных кристаллических халькогенидов. Поиск таких способов вызван тем, что традиционные способы регулирования состава твердой фазы через пар (например, в ходе направленной кристаллизации с контролируемым давлением пара) почти непригодны для халькогенидов $A^{III}B^{VI}$ по причине весьма низких величин давлений насыщенных паров над конденсированными фазами даже в условиях контакта с расплавами (равновесия $S-L-V$) [1]. И предыдущая, и настоящая (вторая) части обзора основаны на анализе как сторонних литературных данных, так и результатов работ коллектива авторов этой статьи и других сотрудников ВГУ.

2. Системы Al – S и Al – Se

2.1. T-x-диаграмма и фазовые равновесия в системе Al – S

При упоминании системы алюминий – сера любой химик сразу вспомнит о существовании

* Различные модификации $A^{III}B^{VI}$, связанные друг с другом твердофазными превращениями, часто характеризуются близкими, но различающимися составами (например, $\gamma Ga_2 + \delta S_3$ и $\alpha' Ga_2 S_3$). Это противоречит классическому определению полиморфизма, согласно которому разные структуры должны иметь один и тот же состав. С учетом близости структурных мотивов $A_2^{III}B_3^{VI}$ мы говорим о фазах семейств сесквихалькогенидов ($Ga_2 S_3$, $Ga_2 Se_3$ и т. д.), стараясь избегать употребления термина «полиморфизм». Также мы говорим и о фазах семейств монохалькогенидов.

только одного соединения $Al_2 S_3$, которое легко получается прямым синтезом (например, при поджигании смеси порошковых Al + S). Этот сульфид алюминия до последнего времени считался бесперспективным для наукоемкого материаловедения. Действительно, $Al_2 S_3$ легко разрушается на воздухе и в жидкой воде (последнее взаимодействие служит общеизвестным удобным способом получения газообразного сероводорода). Несмотря на вышеизложенное, пример системы Al – S наглядно показывает, как фазовая диаграмма может стать основой для создания новой и возможно очень перспективной химической технологии даже в том случае, когда твердые промежуточные фазы вообще невозможно получить при комнатной температуре (как AlS), или же они быстро деградируют в атмосфере (как $Al_2 S_3$).

При детальном анализе выясняется, что система Al – S не является слишком простой. Так, еще в 1940 г Мураками и Шибата [2] показали, что наряду с $Al_2 S_3$, существует и **монос**ульфид алюминия AlS, который можно получить только при температурах около 1000 °С. Однако область существования AlS (~50 °С) можно легко «проскочить», поскольку при превышении верхнего предела существования моносульфид алюминия разлагается по перитектической реакции (см. рис. 1):



При снижении температуры фаза AlS также разлагается. Более того, до сих пор не удавалось сохранить моносульфид алюминия даже при быстром закаливании. Распад AlS при охлаждении приводит к практически чистому расплавленному алюминию (жидкость L_1) и сесквисульфиду алюминия [3]:



Авторы более поздних работ [4–8] провели ряд экспериментальных исследований с помощью термического и рентгеноструктурного анализа (РСА), а также оптической металлографии. Благодаря этим работам удалось выяснить, что моносульфид алюминия AlS плавится перитектически при ~1058 °С (реакция 1), а сесквисульфид $Al_2 S_3$ – конгруэнтно при ~1073 °С. Общий вид диаграммы представлен на рис. 1, а наиболее важные данные о фазовых равновесиях сведены в табл. 1.

Из особенностей представленной диаграммы, помимо уже упоминавшегося AlS, наблю-

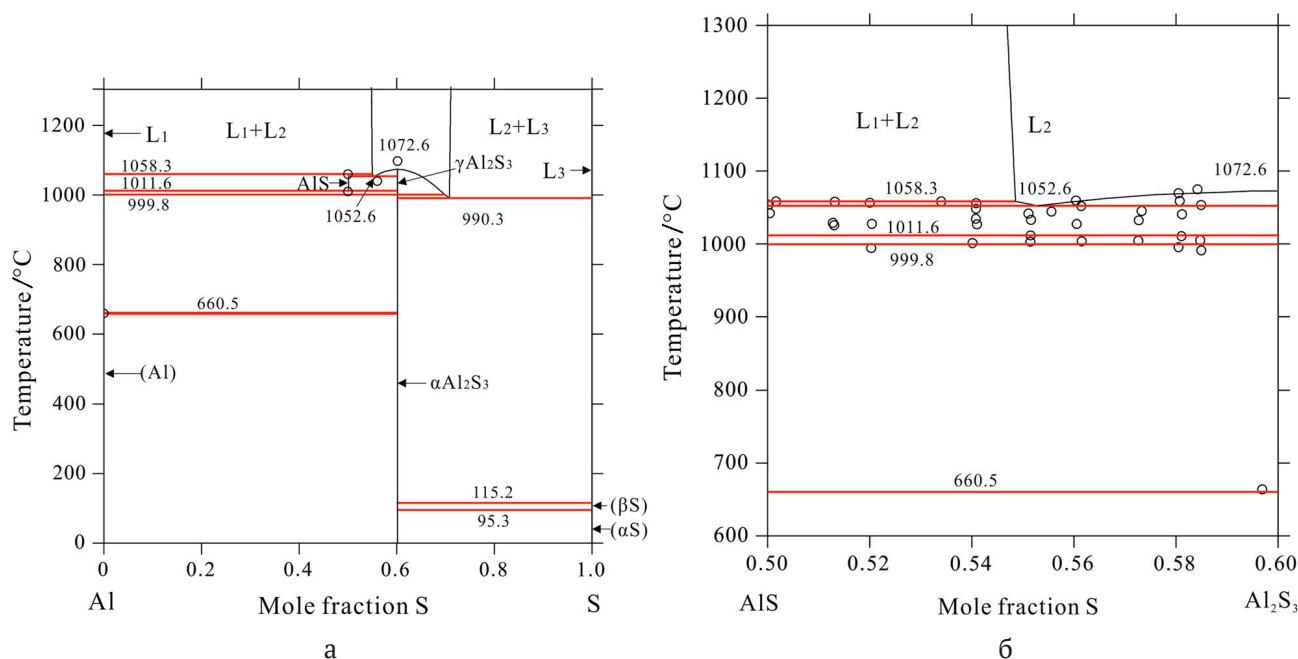


Рис. 1. *T-x*-диаграмма системы Al – S [3] (a) и увеличенный фрагмент этой диаграммы в области составов с содержанием серы от 50 до 60 мол. % (b) [3]. Результаты расчета CALPHAD по модели растворов замещения по модели растворов замещения приводятся вместе с экспериментальными данными

даемого на *T-x*-диаграмме в узком диапазоне температур, следует отметить две модификации Al₂S₃ (α и γ; последняя плавится конгруэнтно), а также три жидкие фазы, разделенные широкими областями расслоения: L₁ – почти чистый расплавленный алюминий, L₃ – почти чистая жидкая сера и L₂ – расплав, близкий по составу формуле Al₂S₃. Кроме того, авторы нового подробного анализа системы Al – S [3] пришли к мнению, что верхний предел существования моносulfида алюминия связан не с перитектическим (1), а с весьма редким среди фазовых равновесий синтетическим превращением, в котором твердая фаза может быть получена при охлаждении двух несмешивающихся расплавов (смещение вправо равновесия 3):



В структурном отношении моносulfид AlS до сих пор не исследован. Причиной тому является высокая агрессивность соединений «низковалентного» алюминия по отношению к почти любым твердым материалам и невозможность закалки AlS без разложения. Для Al₂S₃ выявлено несколько полиморфных модификаций, но, судя по данным [8] и [3], которые недавно подтвердились результатами экспериментальных [9] и расчетных [10, 11] работ, устойчивыми могут быть только две модификации: гексагональная форма α-Al₂S₃ (ПГ P6₁, существует

от комнатных температур до ~1000 °C) и фаза γ-Al₂S₃ с тригональной структурой корунда (ПГ R3c). γ-фаза существует при высоких температурах: от ~1000 °C до точки конгруэнтного плавления (~1070 °C). Наибольший интерес представляет собой α-модификация, поскольку именно она имеет структуру со стехиометрическими вакансиями. Эта структура производится от кристаллической решетки «дефектного» вюртцита и подробно рассматривалась выше при анализе «дефектных» сесквисulfидов галлия модификация α-Ga₂S₃.

2.2. Физико-химические основы использования равновесий с участием sulfидов алюминия. Получение металлического алюминия по карбосulfидному способу

Несмотря на кажущуюся полную «академичность» вопроса о существовании на фазовой диаграмме моносulfида AlS, который образуется только в узкой температурной области и не сохраняется при закаливании, управление процессами синтеза и разложения этого вещества представляется очень важным для разработки новой схемы промышленного получения металлического алюминия (см. ниже). Поиск новых путей получения металлического алюминия связан с тем, что традиционная технология выплавки алюминия при помощи электролиза (процесс Холла–Эру) сопровождается выброса-

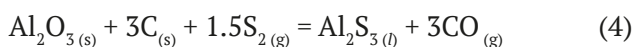
Таблица 1. Трехфазные равновесия конденсированных фаз в системе Al – S по литературным данным. В колонках «Составы» численные значения приводятся для фаз, перечисляемых в соответствии с соответствующими уравнениями фазовых реакций. Все расчетные (по различным моделям) данные таблицы относятся к работе [3], экспериментальные величины – к источникам [6–8]

Уравнение	Тип фазовой реакции	T, °C	Составы, мол. % S*			Источник информации
$L_1 = Al_s + \alpha-Al_2S_3$	Эвтектическая (вырожденная)	~ 660	–	0	60	Эксперимент, [6]
		660.5	0	0	60	Модель растворов замещения (Substitutional solution model), (Далее – модель SSM)
		660.5	0	0	60	Модель ассоциированных растворов, (Associate model) (Далее – модель AM)
$L_1 + L_2 = AlS$	Синтектическая	1060.0	–	–51	50	Эксперимент, [6]
		1058.3	0	54.3	50	Модель SSM
		1059.9	4.1	54.8	50	Модель AM
$L_1 = AlS + \gamma-Al_2S_3$	Эвтектическая	1040.0	56.0	50.0	~ 59	Эксперимент, [6]
		1052.6	55.3	50.0	60	Модель SSM
		1052.6	55.7	50.0	60	Модель AM
$AlS = L_1 + \gamma-Al_2S_3$	Кататектическая	1010.0	50.0	...	< 60	Эксперимент, [6]
		1011.6	50.0	0	60	Модель SSM
		1011.5	50	2.6	60	Модель AM
$L_2 = \gamma-Al_2S_3 + L_3$	Моноэвтектическая	973.0	–	Эксперимент, [7]
		990.3	70.7	60	100	Модель SSM
		970.6	63.6	60	100	Модель AM
$L_3 = \alpha-Al_2S_3 + \beta-S$	Эвтектическая (вырожденная)	~ 115	~ 100	60	~ 100	Эксперимент, [8]
		115.2	100	60	100	Модель SSM
		115.2	100	60	100	Модель AM
$\beta-S = \alpha-Al_2S_3 + \alpha-S$	Эвтектоидная (вырожденная)	~ 95.5	~ 100	60	~ 100	–
		95.3	100	60	100	Модель SSM
		95.3	100	60	100	Модель AM

ми экологически вредных фторидов углерода. Эти фториды (CF₄ с примесью C₂F₆) выделяется как побочные продукты на жертвенном графитовом аноде, который погружен в расплав Al₂O₃ – Na_{3x}K_x[AlF₆].

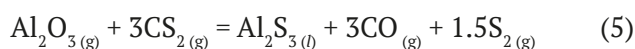
Шаг 1. Карбосульфидизация алюминиевой руды, содержащей, в основном, Al₂O₃ [12]

Один из наиболее перспективных альтернативных путей получения Al основан на т. н. карбосульфидном способе, который состоит из трех следующих стадий. Способ Loutfy основан на том, что алюминиевая руда (Al₂O₃) реагирует с углем (графит) и парами серы при температуре 1027 – 1227 °C с образованием расплава Al₂S₃ (4):

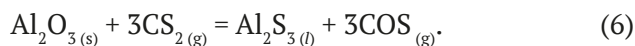


Немного другой путь получения сесквисульфида алюминия предложили Sportel и Verstraten. По этой схеме γ -Al₂O₃ реагирует с парами сероу-

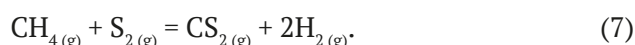
глерода при несколько меньшей температуре (\geq 750 °C), но под давлением от 5 до 35 атм:



Поскольку СО и пары серы реагируют с образованием сероокиси углерода, последнее уравнение иногда представляют как:



Используемый в этой схеме сероуглерод может быть получен непосредственно в том же реакторе при взаимодействии природного газа с парами серы:



Шаг 2. Инконгруэнтная сублимация расплава Al₂S₃. Полученный расплав нагревают при пониженном давлении до температур от ~1330 до ~1630 °C. Это приводит к удалению из распла-

ва части серы, в результате чего состав жидкости (L_2) смещается к составу с содержанием серы 53 – 54 мол. %:



Шаг 3. Выделение Al при кататектическом распаде AlS. Снижение температуры расплава L_2 , полученного на предыдущем шаге, вызывает кристаллизацию фазы AlS (рис. 1). Дальнейшее охлаждение до $t < 1010$ °C вызывает диспропорционирование моносульфида алюминия по реакции (2). В результате наряду с твердым Al_2S_3 получается почти чистый жидкий алюминий. Расплавленный металл стекает в нижнюю часть реактора, а сесквисульфид алюминия направляется на повторное нагревание для удаления части серы.

В последнее время были найдены и другие сферы применения сесквихалькогенидов алюминия. В частности, $\alpha-Al_2S_3$ нашел применение в перспективных химических источниках тока (ХИТ) [13, 14]. Al-S-аккумуляторы работают при относительно невысоких температурах (~85 °C) за счет переноса электронов от анода (металлического Al или Al-сплава) к катоду – сере (S^0). Свободная сера интеркалирована в графитоподобный нитрид бора ($\alpha-BN$) или распределена в массиве углеродных нанотрубок. При разряде аккумулятора сера превращается в микрокристаллический $\alpha-Al_2S_3$. При заряде ионы Al^{3+} удаляются из сульфида, а сера переходит в исходное окисленное состояние S^0 . Подчеркнем, что возможность быстрого заряда Al-S-аккумуляторов, по видимому, связана со особенностями структуры $\alpha-Al_2S_3$, которая содержит *стехиометрические вакансии* V_{Al} , что облегчает диффузию ионов Al^{3+} в твердой фазе. Для переноса ионов Al^{3+} в жидком электролите используется ионная жидкость, в которой катионы представлены азот-органическими ионами (например, катионом 1-этил-3-метилимидазолия), а анионы – ионами $[AlCl_4]^-$ и $[Al_2Cl_7]^-$. Имеются также сообщения и о высокой перспективности таких ХИТ, в которых в материале катода сера частично или полностью замещена селеном [15], [16], причем такие ХИТ могут эксплуатироваться уже при комнатной температуре.

2.3. Система Al – Se и селенид алюминия Al_2Se_3

В этой же части обзора вместе с системой Al – S рассмотрим и соответствующую селеновую систему. Это связано с тем, что селениды алюминия изучены гораздо хуже сульфидов, а практическое применение единственной промежуточной фазы этой системы – сесквиселе-

нида алюминия (Al_2Se_3) – находится на зачаточном уровне.

Согласно [3], в этой системе при давлениях вблизи атмосферного существует конгруэнтно плавящееся узкогомогенное соединение (рис. 2), моноклинная (Cc) структура которого характеризуется упорядоченным расположением вакансий и более подробно рассматривается в главе 2.1 (при рассмотрении изоструктурной фазы $\alpha'-Ga_2S_3$). Вместе с тем отметим, что представленная на рис. 2 диаграмма представляет собой результат расчетов по определенным моделям растворов и нуждается в проверке. Тот факт, что этому селениду ранее приписывали формулу Al_3Se_4 , может указывать на заметное смещение состава в сторону избытка алюминия относительно идеальной стехиометрии с содержанием селена 60 мол. % (ср. с составом фазы $\gamma-Ga_{2+\delta}S_3$ в следующей описываемой системе).

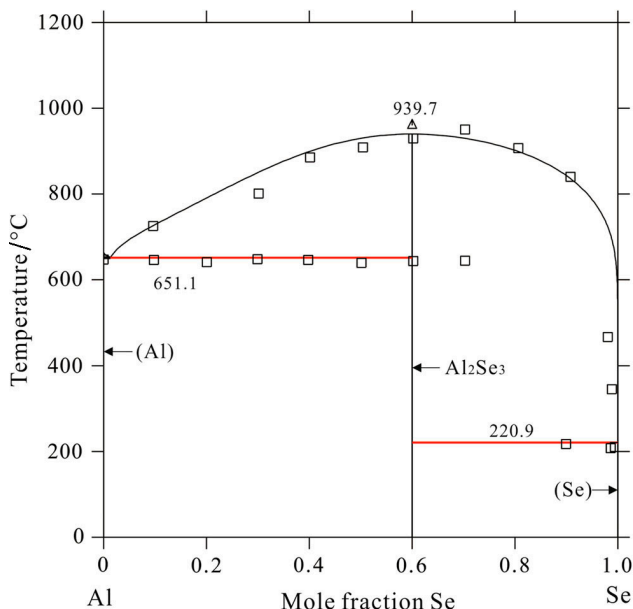


Рис. 2. T - x -диаграмма системы Al – Se [3]. Результаты расчета CALPHAD по модели растворов замещения по модели растворов замещения приводят вместе с экспериментальными данными

3. Система Ga – S

При поиске путей воспроизводимого синтеза кристаллических фаз, особенно в случае существования многих полиморфных модификаций, очень желательно найти условия, при которых эти фазы оказываются устойчивыми относительно других соединений этой системы*. Ины-

* Конечно, синтез можно вести так, чтобы сразу получать метастабильное или даже неустойчивое (в условиях реакции) вещество. Но на таком пути возникает риск невозможности методики.

ми словами, при выборе такой стратегии получаемая модификация должна присутствовать на равновесной фазовой диаграмме данной системы. Тогда можно получить данную фазу в близких к равновесным условиям и, далее, закалить ее. Именно с противоречивыми данными о фазовых равновесиях и о фазовой диаграмме связаны, на наш взгляд, неудачные и взаимоисключающие описания путей формирования тех или иных объемных структур. Ярким примером необходимости детального изучения P - T - x - (или, хотя бы, T - x -) диаграмм служит система Ga – S.

До настоящего времени в этой системе не вызывал разногласий лишь тот факт, что в ней присутствуют твердые конгруэнтно плавящиеся фазы со стехиометриями GaS и Ga_2S_3 , а также то, что последней стехиометрии отвечают сразу несколько модификаций с «дефектными» кристаллическими решетками, которые базируются на структурных типах сфалерита или вюрцита [17], [18]. Кроме того, не вызывал вопросов и тот факт, что насыщенный пар над сульфидами галлия представлен молекулами Ga_2S и S_2 . При этом GaS сублимирует инконгруэнтно с образованием почти только Ga_2S , а для Ga_2S_3 в области гомогенности находятся конгруэнтно испаряющиеся составы [19, 20]. Заметим, что и другие халькогениды алюминия, галлия и индия при сублимации ведут себя аналогичным образом [1, 21].

Однако до сих пор не было ясности относительно того, какие другие фазы могут реализо-

вываться в этой системе и какова структура соответствующей диаграммы. В частности, в работах известных авторов [20] (с. 106) и [19] (с. 138) сульфиды GaS и Ga_2S_3 рассматриваются как единственные кристаллические промежуточные вещества в данной системе (рис. 3). Однако в исследовании [22] дается совершенно иная картина, где помимо моно- и сесквисульфида галлия указаны также субсульфид (Ga_2S), а также Ga_4S_5 – оба с инконгруэнтным типом плавления. В относительно современных справочных работах [23] и [24] система Ga – S представлена также в соответствии с [22] (рис. 4). Кроме того, существование фаз Ga_2S и Ga_4S_5 нашло подтверждение в независимом исследовании [25].

Однако в наших последних подробных исследованиях [26-31] получена T - x -диаграмма системы Ga – S (рис. 5), которая заметно отличается от любого из двух приведенных выше изображений. При этом диаграмма рис. 5 оказалась близкой к изображениям, опубликованным в малоизвестных франкоязычных работах [18, 32]. Подчеркнем, что соответствующие рис. 5 представления о системе и равновесиях получены с использованием различных подтверждающих друг друга методов: рентгеновского анализа (XRD, HTXRD – до 600 °C), *in-situ* рентгеновским анализом с использованием синхротронного рентгеновского излучения для высокотемпературного (до ~ 1030 °C) исследования фазовых равновесий, дифференциальный термиче-

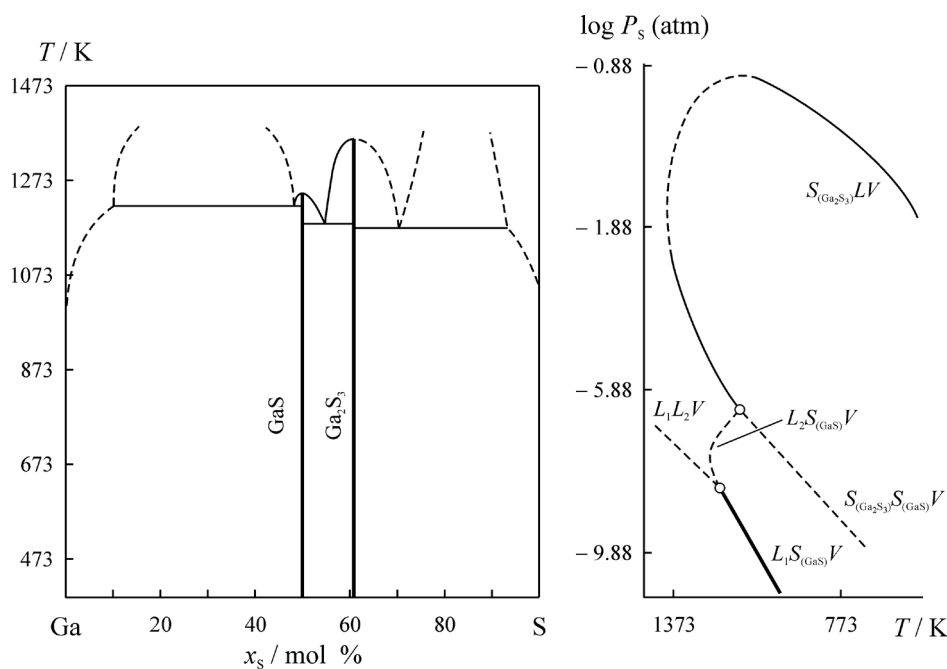


Рис. 3. T - x диаграмма системы Ga-S по данным [19, 20]

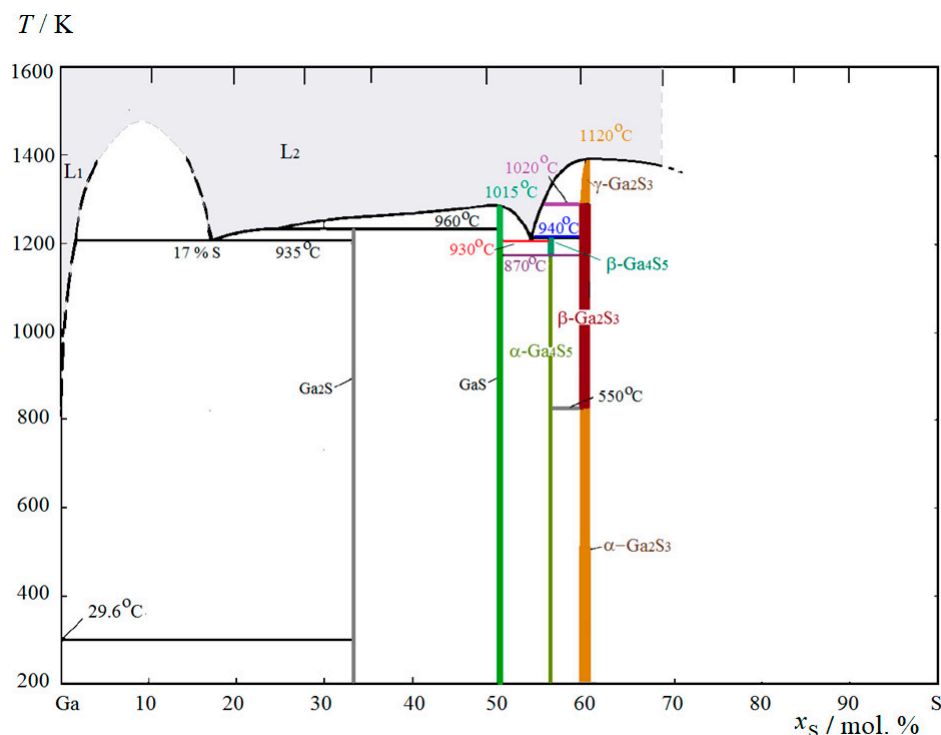


Рис. 4. T - x диаграмма системы Ga-S по данным [22]

ский анализ (DTA) совместно с новым статическим методом термического анализа [33], методы просвечивающей электронной микроскопии (HRTEM, SAED). Эта диаграмма и присутствующие на ней фазы подробно проанализированы в совсем недавно опубликованной статье [31]. Не пересказывая подробно эту работу, остановимся лишь на основных особенностях системы Ga – S.

1. Никакие эксперименты не подтверждают существование твердой фазы Ga_2S . Более того, в литературе отсутствуют структурные данные по этому веществу. Наиболее вероятно, что ошибочные представления о твердом субсульфиде галлия возникли, исходя из анализа валового состава продукта пересублимации моносульфида галлия из горячей зоны в холодную. Действительно, сублимация GaS происходит инконгруэнтно с преимущественным образованием паров Ga_2S . Однако при конденсации пары субсульфида диспропорционируют, давая гетерогенный порошкообразный образец Ga + GaS.

2. Для фазы Ga_4S_5 , обнаруженной в [22], скорее всего, была допущена ошибка в определении состава. Скорее в этой работе авторы получили одну из фаз семейства Ga_2S_3 , а именно, γ - $Ga_{2+\delta}S_3$ с содержанием серы около 59.3 мол. %.

3. Если моносульфид галлия является практически строго стехиометрическим соедине-

нием, то для сесквисульфида галлия существует целое семейство фаз с «дефектными» структурами сфалерита или вюрцита. При этом фаза с наибольшим упорядочением стехиометрических вакансий при генезисе от структуры вюрцита – α' - Ga_2S_3 – является, согласно представлениям [18], единственной устойчивой при комнатной температуре. Кроме того, как и GaS, она является узкогомогенной и практически строго стехиометричной. Другие фазы этого семейства могут быть устойчивы (относительно других фаз) только при высоких температурах. При этом наиболее смещена в сторону галлия относительно идеального состава – до 0.7 мол. % – «дефектно-сфалеритная» модификация γ - $Ga_{2+\delta}S_3$, которая реализуется на фазовой диаграмме в узкотемпературной области около 900 °C. Еще более высокотемпературные формы – α - и β - Ga_2S_3 – группируются ближе к составу 60 мол. % S. Все они могут быть выделены индивидуально и сохраняться при комнатной температуре после отжига в равновесных условиях, завершаемого закаливанием.

4. Получение той или иной модификации семейства Ga_2S_3 , по всей видимости, очень сильно зависит от наличия даже малых концентраций примеси, о чем свидетельствуют следующие факты.

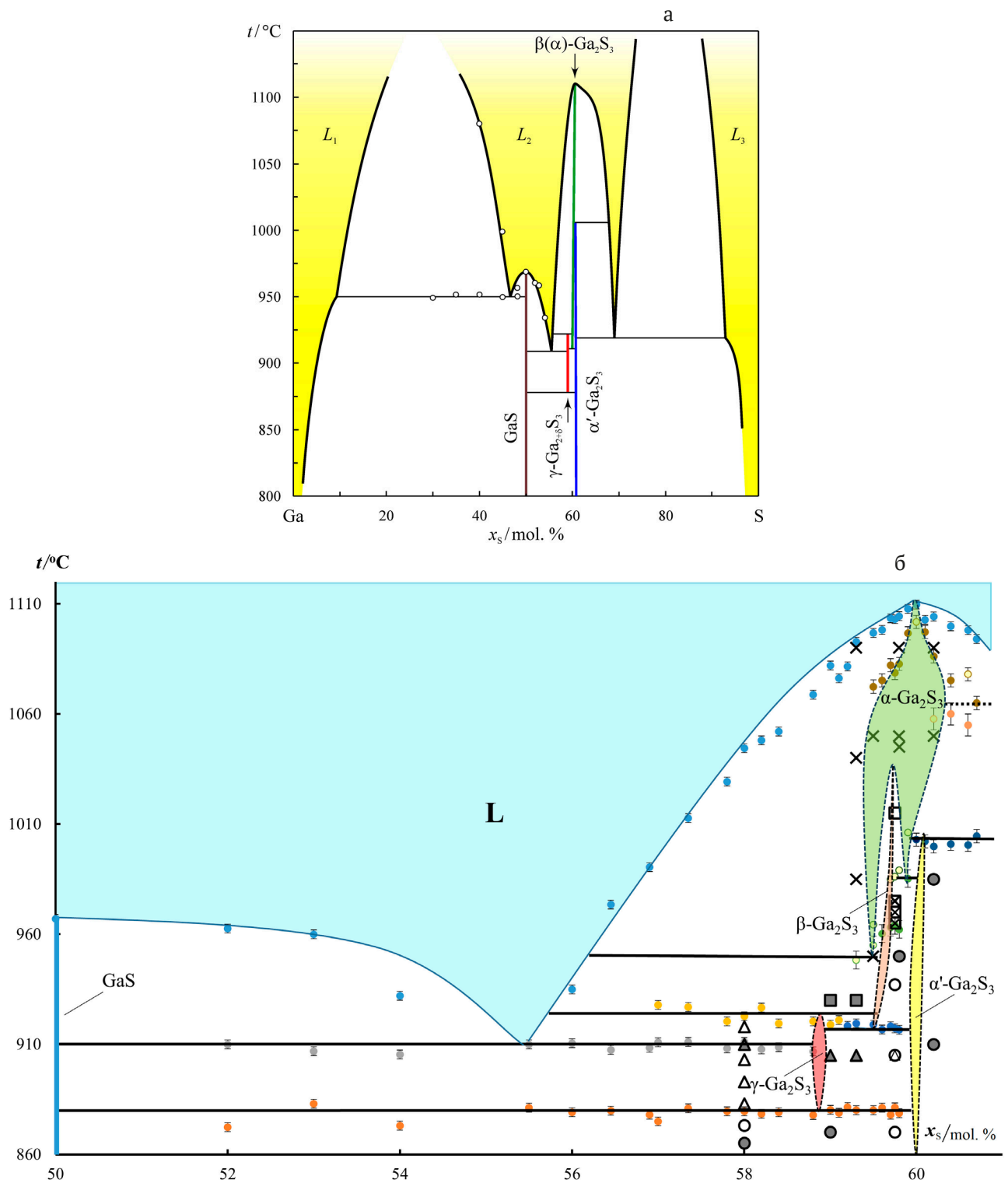


Рис. 5. Новые данные по T - x диаграммы Ga – S: общий вид [29] (а) и подробно исследованный фрагмент, в котором реализуется 4 «дефектные» модификации семейства Ga_2S_3 [31] (б)

а). В частности, мы наблюдали стабилизацию кубической фазы $\gamma-Ga_{2+8}S_3$ при введении уже 0.5 мол. % железа [34]. Гексагональные модификации – α - и $\beta-Ga_2S_3$ – стабилизировались примесью марганца [35]. Эти модифика-

ции наблюдались при температурах, намного меньших тех, которые допускает для данной системы фазовая диаграмма системы Ga – S даже при учете небольшого возможного переохлаждения.

б). О выделении кубической формы при кристаллизации из расплавов йодида калия или хлорида свинца сообщали авторы [36]. Более того, в последней работе сам порядок выделения равновесных фаз семейства Ga₂S₃ при разных температурах оказывался совершенно иным, чем это следует из T-x-диаграммы системы Ga – S (ср. рис. 5 и рис. 6).

в). Кубическая γ-фаза выделялась и при кристаллизации стекол системы Ga-Ge-S (разрез Ga₂S₃ – GeS₂) при 750 °C. Напомним, что для чистого сесквисульфида галлия фаза γ-Ga₂₊₈S₃ становится метастабильной при температурах меньше 878 °C и быстро превращается в α'-Ga₂S₃ при t < 840 °C (при медленном охлаждении или отжиге) [37].

г). При получении сесквисульфида галлия путем окисления расплава трийодида галлия элементарной серой при 500 °C также выделялась кубическая высокотемпературная модификация γ-Ga₂₊₈S₃; при небольшом повышении температуры (до 650 °C) выделялась другая фаза с гексагональной структурой (P6₁) [38]. Заметим, что для чистого сесквисульфида галлия обе модификации должны при указанных температурах однозначно превращаться в моноклинный α'-Ga₂S₃*

* Авторы [38] для гексагональной модификации с ПГ P6₁ используют название β-Ga₂S₃. В большей части литературных источников и в наших работах эта фаза фигурирует как α-Ga₂S₃, а обозначение β-Ga₂S₃ закрепилось за вюрцитоподобной «дефектной» формой с ПГ P6₃mc.

Соединения из семейства сесквисульфидов галлия должны быть очень перспективными для материаловедения (люминесцентные свойства [39], [40], нелинейная оптика [40] и т. д.). Однако неполная воспроизводимость выделения каждой индивидуальной модификации заметно ограничивает их использование. Можно надеяться, что уточненная фазовая диаграмма системы Ga – S, а также подробные исследования тройных диаграмм Ga – S – X (X – примесь) – особенно с учетом чрезвычайно высокой чувствительности устойчивости различных модификаций к очень малым концентрациям примесей – внесут свой вклад в решение вопроса о применении фаз семейства Ga₂S₃ в современном материаловедении.

4. Система Ga – Se

На сегодняшний день система Ga – Se видится самой бедной среди A^{III} – B^{VI} по числу промежуточных твердых фаз [3, 21]. На T-x-диаграмме обсуждаемой системы присутствует две полиморфные модификации слоистого моноселенида галлия [40] и две модификации сесквиселенида галлия [41], [42] (рис. 7).

«Дефектные» соединения семейства Ga₂Se₃ представлены высокотемпературной модификацией β-Ga₂Se₃ со структурой сфалерита (с неупорядоченными вакансиями) и низкотемпературной моноклинной формой α-Ga₂Se₃, которая изоструктурна α'-Ga₂S₃ (с упорядоченными

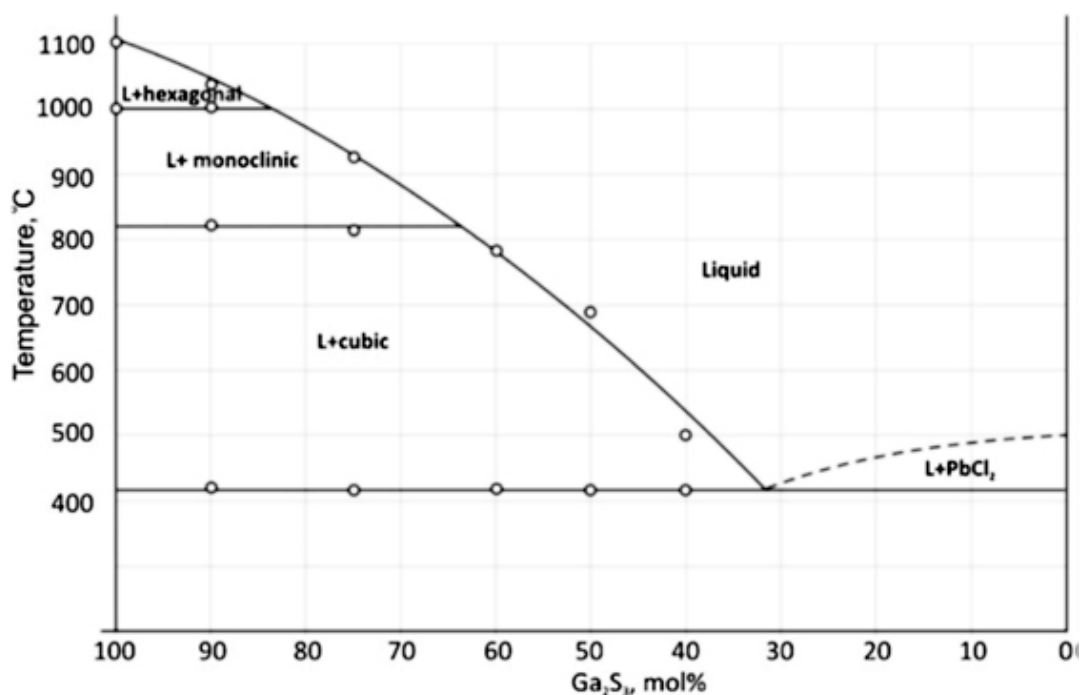


Рис. 6. T-x-диаграмма системы Ga₂S₃ – PbCl₂ по данным [36]

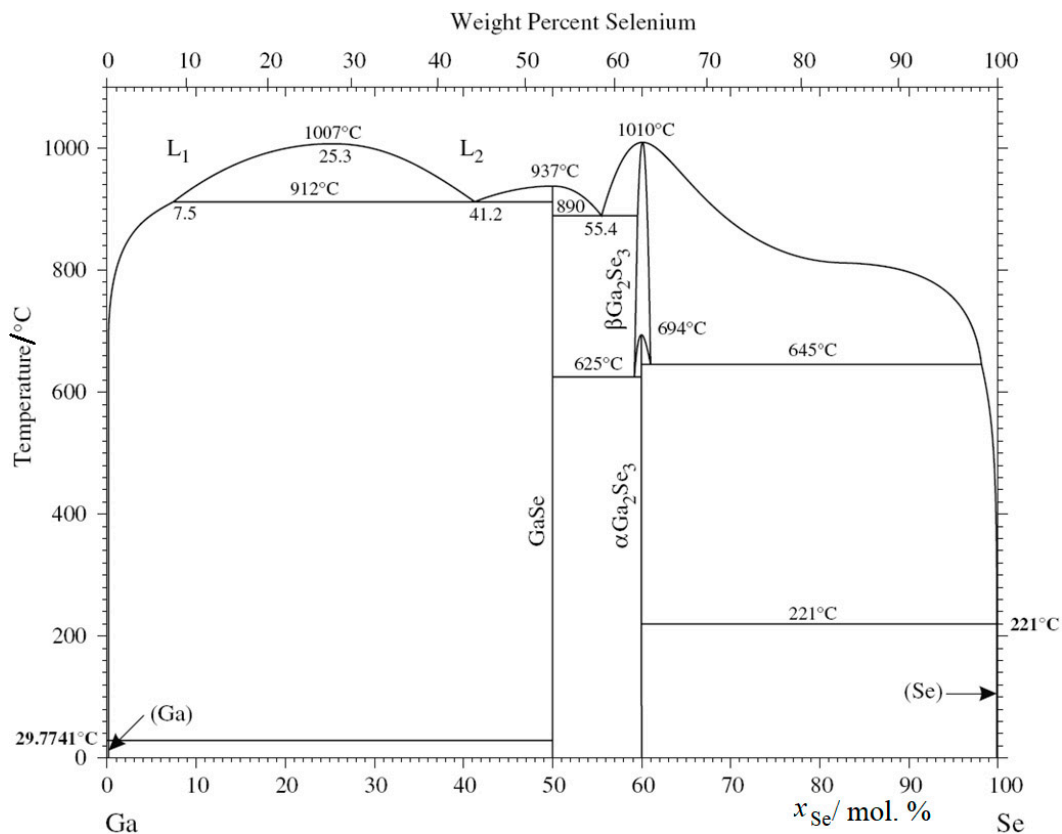


Рис. 7. T - x -диаграмма системы Ga – Se согласно [41, 42]

вакансиями) [41, 42]. Вместе с тем отметим, что в наших предварительных исследованиях нам пока не удалось подтвердить равновесное существование высокотемпературной α -фазы, несмотря на достаточно подробное исследование. В последнем, помимо ДТА, применяли *in-situ* рентгеновский порошковый анализ с использованием рентгеновского синхротронного излучения. Это позволяло отжигать образец системы Ga – Se в конкретных высокотемпературных условиях в течение нескольких часов для установления равновесия.

4.1. Регулирование политипической структуры и состава GaSe по методу СХТР

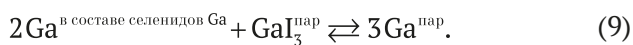
В наших работах воспроизводимо удалось получать отдельные политипы слоистого моноселенида галлия [43–45]. Для этого использовался неизотермический вариант управления составом фазы (как фазовым, так и в пределах области гомогенности) по методу селективных химических транспортных реакций (СХТР).

Суть СХТР состоит во введении или удалении одного из компонентов твердой фазы (в нашем случае – Ga) в ходе селективной газотранспортной реакции. В эксперименте по регулиро-

ванию фазового состава по методу СХТР исходный образец помещается в один конец ампулы, а шихта, являющаяся источником транспортируемого компонента – в другой конец. Также в ампулу вводится некоторое количество транспортного агента, который в условиях опыта дает ненасыщенный пар. Далее после удаления воздуха запаянная ампула размещается в печи так, чтобы большая температура (T_2) соответствовала образцу, а меньшая (T_1) – шихте. В системе происходит селективный перенос только одного компонента между шихтой и образцом. Подчеркнем, что этот перенос постепенно прекращается по мере того, как регулируемый образец достигает определенного фазового состава (т. е. определенной структуры) и определенной нестехиометрии (т. е. конкретного состава в пределах области гомогенности). В результате в системе реализуется стационарное состояние без массопереноса, в котором образец может существовать сколь угодно долго при фиксированных температурах горячей и холодных зон (T_2, T_1) [46].

В наших работах [43], [46] для регулирования составом и структурой селенидов галлия в качестве шихты использовался чистый галлий, а в

качестве транспортного агента – триодид галлия. Химизм селективного переноса сводился к обратимой реакции (9):



Заметим, что при температурах ~ до 900 °С селениды галлия имеют лишь небольшие значения насыщенных паров (давление Ga₂Se, Se₂ не превышает нескольких мм рт. ст. [1, 21]). Этот факт, а также отсутствие устойчивых форм бинарных и тройных йодидов селена в паре приводят к тому, что роль селена или его соединений в массопереносе оказывается минимальной. Последнее дает возможность говорить о селективном характере йодидного химического массопереноса селенидов галлия.

По результатам исследования установлено, что γ-модификация GaSe (чередование пакетов типа ...A-B-C-A-B-C..., рис. 8) существует на фазовой диаграмме только при избытке селена и только высоких температурах, близких к температуре плавления. Политип ε-GaSe (чередование пакетов типа ...A-B-A-B-..., рис. 8) всегда оказывается стабильным относительно других фаз при невысоких температурах (до ~700 °С), а также при температурах вплоть до плавления в случае высокого содержания галлия в пределах области гомогенности [43, 44]. На T-x-диаграмме

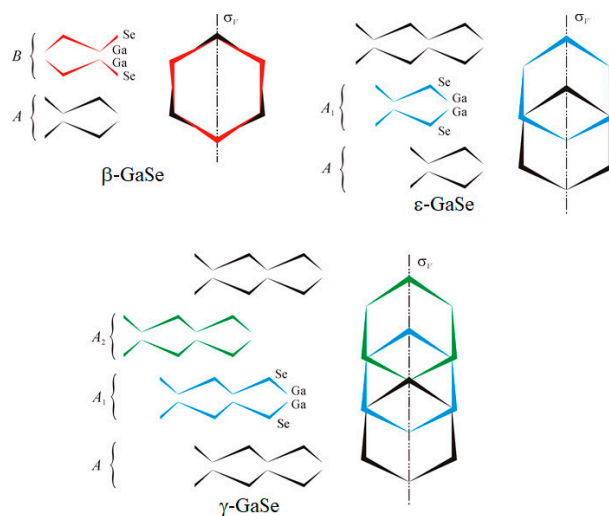


Рис. 8. Структуры различных политипов GaSe (по работе [44])

эти политипы по данным наших исследований отражаются на рис. 9.

Таким образом, удается решать достаточно сложную задачу о воспроизводимом получении определенного политипа. Деформационный характер превращения одного политипа в другой позволяет в данном случае сохранять монокристаллы веществ без их разрушения. Отметим также, что в [43], [44] показана возможность регулирования не только политипической струк-

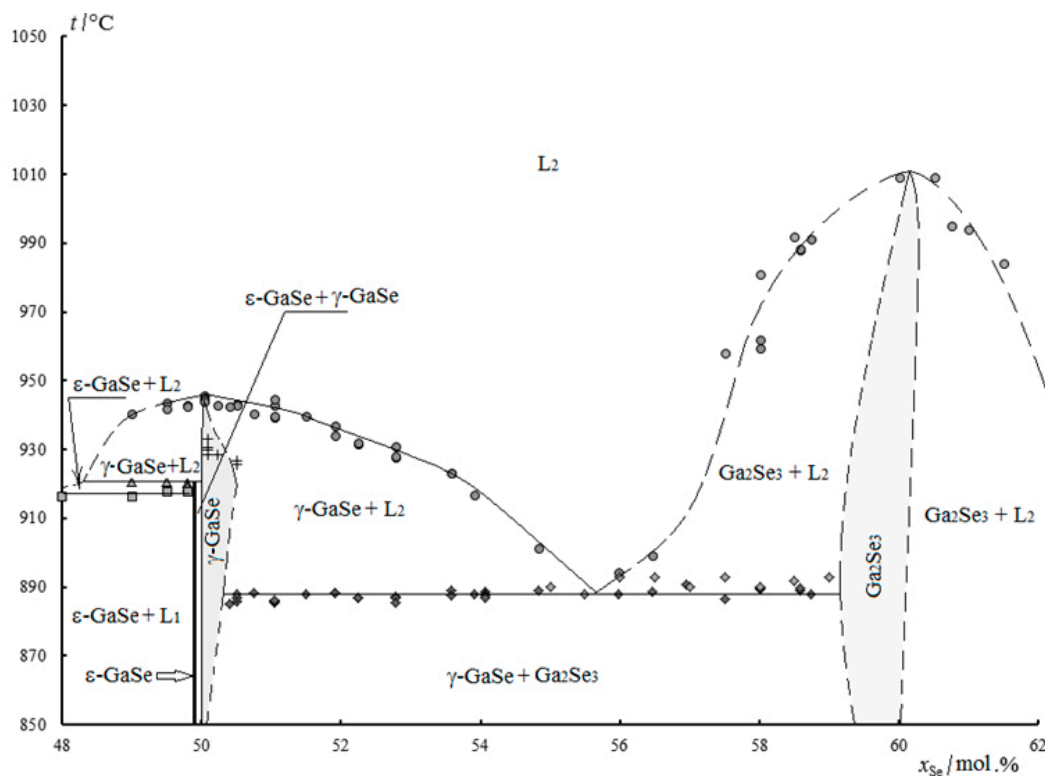


Рис. 9. Высокотемпературный фрагмент T-x-диаграммы системы Ga – Se по данным [45]

турой, но и составом в пределах областей гомогенности этих фаз.

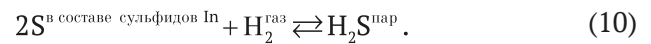
5. Система In – S

При переходе к халькогенидам индия наблюдается гораздо большее разнообразие промежуточных фаз. Обычно это связывают с большей склонностью индия к образованию соединений с большей долей ионной составляющей химической связи (особенно по сравнению с галлием) при разнообразии зарядовых состояний (In⁺¹, In⁺³, в меньшей степени In⁺²). Так на фазовой диаграмме In – S ([47-49], рис. 10) присутствуют фазы InS (две модификации: низкотемпературная форма InS, превращающаяся в по дистектоидному пути в высокотемпературную форму), In₆S₇, In_{3-x}S₄ (она же по ряду источников – α-In₂S₃), а также полиморфные модификации сесквисульфида индия – низкотемпературная β-In₂S₃ и высокотемпературная γ-In₂S₃. Высокотемпературная форма InS, а также In₆S₇ и In_{3-x}S₄ плавятся инконгруэнтно. γ-In₂S₃ является наиболее устойчивой к высоким температурам и плавится конгруэнтно при 1097 °C [49] (1090 °C по [50]).

С учетом относительно низких величин парциальных давлений над сульфидами индия их

инконгруэнтной сублимацией и затрудненной кинетикой установления равновесий между конденсированными фазами и собственным паром, для системы In – S оказывается затруднено использование классических тензиметрических методов исследования, а также классических способов регулирования состава данных сульфидов через паровую фазу. По этой причине метод вспомогательного компонента (ВК) представляется перспективным как при детальном анализе рассматриваемой системы, так и в задачах по синтезу сульфидов индия.

Система In – S изучалась по методу ВК, прежде всего, с использованием водорода при помощи спектрофотометрической методики [47], [48], [51]. Исследуемое равновесие в этом случае может быть записано как (10):



Для достижения равновесия исследуемый образец системы In – S выдерживали в контакте с водородом при температуре от 400 до 725 °C. После такого многочасового отжига реактор с веществами (герметичную кювету из кварцевого стекла) закачивали и исследовали абсорбционный спектр в области поглощения сероводорода ($\lambda_{H_2S}^{\text{max}} \approx 197$).

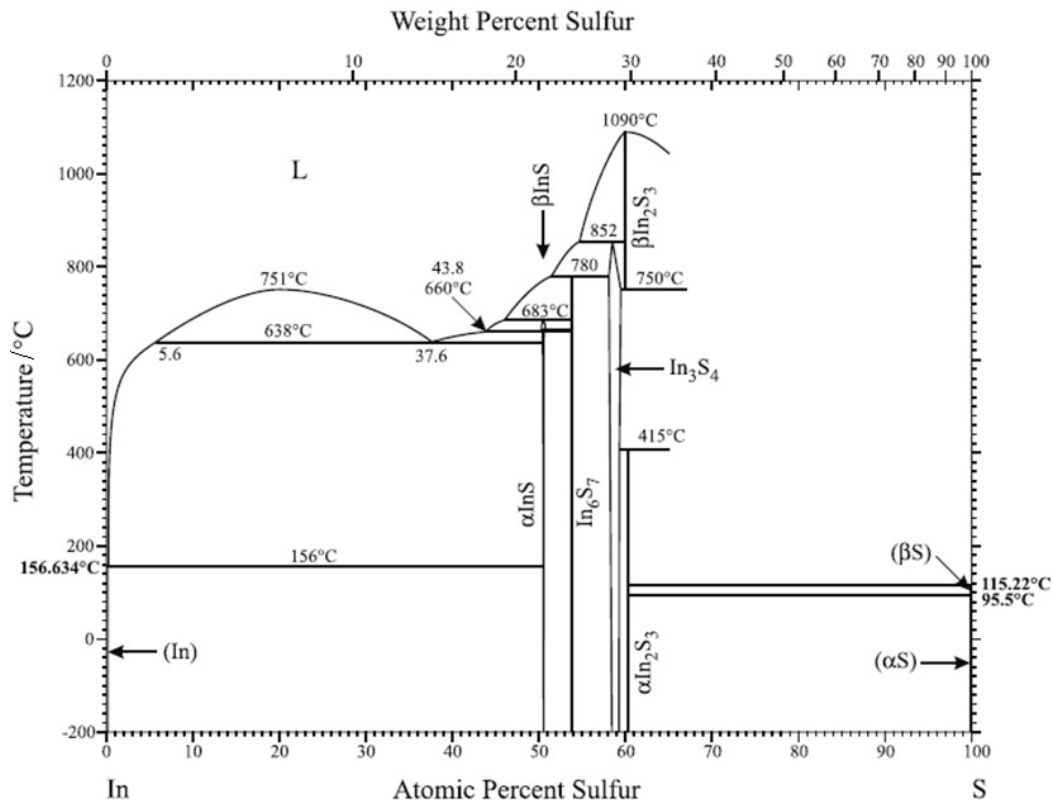
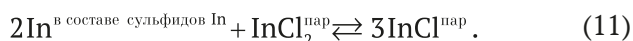


Рис. 10. T-x-диаграмма системы In – S [50] с учетом данных [49]

Помимо установленного ранее набора промежуточных фаз системы In – S (модификации InS, In₆S₇, In_{3-x}S₄, In₂S₃) установлено, что фаза In_{3-x}S₄^{*} имеет широкую область гомогенности: от ~ 58.0 до 59.8 мол. % S. При этом поведение концентрационных зависимостей химического потенциала серы^{**} на этой области гомогенности оказалось очень необычным. Эти зависимости состояли из чередующихся почти горизонтальных и наклонных участков, что, по мнению авторов [51], может свидетельствовать о тенденции этой кубической фазы к распаду на отдельные самостоятельные модификации с близкими, но различающимися составами.

Метод вспомогательного компонента также использовался и для решения задач, связанных с синтезом веществ с заданным составом – как фазовым, так и в пределах областей гомогенности. В этих экспериментах цель состояла в том, чтобы направленно варьировать состав предварительно синтезированных сульфидов индия – как мелкокристаллических пленок, так и объемных образцов [52–54]. Для этого в качестве вспомогательного компонента (он же – транспортный агент) использовали хлор в форме хлоридов индия. При этом использовался перенос по обратной реакции (11), аналогичной (9):



При этом атомы серы, химически связанные в сульфиде индия, практически не переходят в пар, что позволяет говорить о селективности (11). Однако использование металлического индия в качестве управляющей шихты оказалось в таких экспериментах невозможным по причине того, что индий дает гораздо более устойчивые галогениды In⁺¹ по сравнению с аналогичными соединениями галлия. В результате равновесие (11) оказывается предельно смещенным вправо в равновесиях пара InCl₃ с In_{мет.} Для того, чтобы обойти указанную сложность, нами использовался прием разбавления индия в шихте химически инертным разбавителем. Это позволя-

* Напомним, что моно- и сесквисульфиды индия отличаются от структур других соединений моно- и сесквигалогенидов A^{III}B^{VI} (за исключением γ-In₂S₃). В частности, фаза In_{3-x}S₄ (часто не вполне корректно именуемая β-In₂S₃) имеет структуру «дефектной» обращенной шпинели (см. 1-ю часть работы настоящего цикла).

** Точнее, речь о величине (обозначим ее ln(K_p[#]), см. [51]), которая при постоянной температуре T линейно связана с химическим потенциалом μ_S в твердой фазе

[51]: $\ln(K_p^{\#}) = \frac{\mu_S}{RT} + Y$, где Y – постоянная величина (при T = const).

ло снижать активность индия по отношению к высшим галогенидам. Действительно, при использовании растворов-расплавов In – Au удавалось менять направление массопереноса индия между образом и шихтой и воспроизводимо получать сульфид требуемого состава и структуры в зависимости от содержания золота в шихте [44, 53]. В [54] также была показана возможность регулирования состава сульфидов индия при помощи шихты из гетерогенных смесей самих сульфидов индия (например, In₆S₇ + In_{3-x}S₄) вместо дорогого золота.

6. Система In – Se

Согласно нашим последним исследованиям [30, 55] и данным других авторов [56, 57], T-x-диаграмма системы In – Se отличается огромным разнообразием фаз даже в сравнении с системой In – S. Твердые селениды реализуются на небольшом концентрационном отрезке (40–60 мол. % S) и демонстрируют выраженный полиморфизм (рис. 11). Это селениды In₄Se₃ (при этом аналогичного сульфида не существует, равно как и халькогенидов галлия с такой стехиометрией), InSe (слоистая структура, аналогичная ε-GaSe), In₆Se₇ и In₂Se₃ (несколько модификаций). В наших последних исследованиях, которые проводились в том числе и с использованием новой спектrophотометрической методики с использованием вспомогательного компонента ([58–60]), обнаружено следующее [30], [56].

1. Показано что высокотемпературная (650 – 890 °C) модификация δ-In₂Se₃, является вюрцитоподобной (ПГ P6₃mc; может содержать стехиометрические вакансии), в то время как в литературе ее относят к ПГ P3m1.

2. Вблизи состава, отвечающего стехиометрии In₆Se₇, существуют две фазы с близкими, но различными структурами и составами. При выявлении этого с помощью рентгеновского фазового анализа исследованы сплавы системы In – Se с содержанием селена 54.0 и 57.5 мол. % Se. Перед исследованием сплавы гомогенизировались в повторяющихся процедурах длительного отжига (500 °C, 72 ч) и перетирания порошка (всего 2 цикла). Выявлено, что первый образец представлен моноклинной (ПГ P2₁) структурой, а второй оказался смесью двух фаз и содержал в качестве примеси α-3R-In₂Se₃. Основная же фаза образца с повышенным содержанием селена (57.5 мол. %) по сравнению со стехиометрией In₆Se₇ идентифицировалась как моноклинная и походила на описанную выше структуру In₆Se₇.

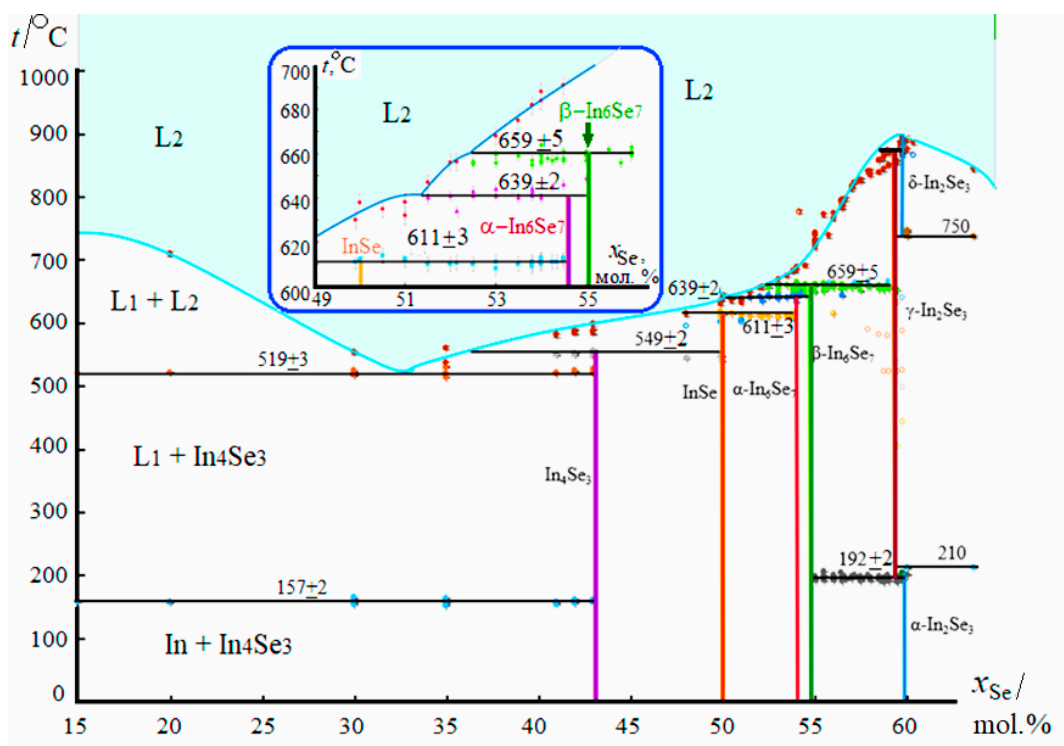


Рис. 11. T-x-диаграмма системы In – Se в области составов 15.0 – 63.4 мол. % Se [30]

Однако она хорошо описывалась другой пространственной группой ($P2_1/m$) и, следовательно, являлась отдельной фазой. Обе структуры ($P2_1$ и $P2_1/m$) упоминаются в научных работах, однако для описания структуры In_6Se_7 [61–64] чаще используется вторая ПГ [61]. Предполагается, что кристаллическая решетка соединения с ПГ $P2_1/m$ соответствует описываемой в ряде работ [62, 63], но до сих пор не охарактеризованной структурно фазе со стехиометрией In_6Se_{11} . Состав этой фазы, которую мы обозначаем как $\beta-In_6Se_7$ [30], близок 55.0 мол. % Se. Состав же более богатой индием модификации с ПГ $P2_1$ (обозначаем ее как $\beta-In_6Se_7$ [30]) лучше соответствует стехиометрии In_6Se_7 (~54 мол. % Se).

3. При исследовании данной диаграммы нами не обнаружены структуры, которые могли бы отвечать стехиометриям In_5Se_7 и In_5Se_4 . Фазы с такими составами не нашли подтверждения ни в рентгеновских порошковых исследованиях, ни и в термографических или тензиметрических экспериментах.

Таким образом, основными соединениями индия и селена являются $In_4Se_3(P_{nm})$, $InSe(P6_3/mmc)$, In_6Se_7 (две близкие, но различающиеся между собой по составу модификации: $P2_1$ и $P2_1/m$) и In_2Se_3 (представленная как минимум тремя модификациями, $3R-\alpha-In_2Se_3$, $\gamma-In_2Se_3$, а также $\delta-In_2Se_3$). Большинство из этих фаз распа-

даются при нагревании по перитектическим реакциям (за исключением конгруэнтно плавящегося $\delta-In_2Se_3$). В ходе термического анализа (ДТА, ХТА [33]) нами следующие количественные данные по температурной устойчивости конденсированных фаз системы In – Se и равновесиям с участием этих фаз (табл. 2).

Из вопросов, по которым пока нет полной ясности, отметим, что для данной системы необходимы дополнительные исследования образцов с составами, близкими к 60 мол. % содержанию селена. В этих работах еще предстоит более детально определить положения модификаций семейства In_2Se_3 на соответствующей фазовой диаграмме. На сегодняшний день не вызывает вопросов лишь точное положение низкотемпературной фазы $3R-\alpha-In_2Se_3$.

7. Заключение

В завершение нашего обзора суммируем наиболее важные результаты исследования. В первую очередь проанализируем, что нам известно о системах $A^{III}-B^{VI}$, а также фазах семейств $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$, которым, в первую очередь, посвящена настоящая работа.

1. Во всех рассматриваемых системах реализуются немалекулярные кристаллические соединения со стехиометриями $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$. Частичное исключение представляет собой моноселе-

Таблица 2. Наблюдаемые эффекты и фазовые равновесия в системе In – Se

№	К-во эксп. точек	Температура, при которой наблюдался эффект, t , °C	Состав или область составов, для которой наблюдался эффект x_{Se} , мол. %	Соответствующее эффекту фазовое равновесие
1	9	156.5±2	30.0–43.01	$In_4Se_3 + In \leftrightarrow L$, эвтектическое
2	9	519±2	30.0–43.01	$L_1 + In_4Se_3 \leftrightarrow L_2$, монотектическое
3	7	549±3.7	41.0–49.9	$In_4Se_3 \leftrightarrow InSe + L$, перитектическое
4	25	611±3.3	49.9–55.0(54.5)	$InSe \leftrightarrow \alpha-In_6Se_7 + L$, перитектическое
5	15	639±2.0	51.5–55.0	$\alpha-In_6Se_7 \leftrightarrow \beta-In_6Se_7 + L$, перитектическое
6	30	659±4.5	53.5–59.5	$\beta-In_6Se_7 \leftrightarrow \gamma-In_2Se_3 + L$, перитектическое
8	18	191±2.0	55.0–60.0	$\beta-In_6Se_7 + \alpha-In_2Se_3 \leftrightarrow \gamma-In_2Se_3$, эвтектоидное
9	2	890±5.0	60.0	$\sigma-In_2Se_3 \leftrightarrow L$, конгр. плавление
10	52	от ~520 до ~891	15.0–63.35	$S \leftrightarrow L$ (ликвидус)
11	3	211±2.0	60.0–63.5	$\alpha-In_2Se_3 \leftrightarrow \gamma-In_2Se_3 + L$, перитектическое

нид алюминия, но, как уже отмечалось, в виде пленок реализуется и такое соединение.

2. **Монохалькогениды** $A_1^{III}B_1^{VI}$ образуют типичные слоистые структуры, которые имеют значительное сходство с графитом (аналоги графенов, нанотрубки и прочие нанообразования, реакции интеркалирования, в том числе, и такие, в ходе которых имеет частичное повреждение структуры самого интеркалируемого кристалла). Среди моносulfидов и моноселенидов индия и галлия частичное исключение представляет собой лишь моносulfид индия, в котором, несмотря на четырехслойную структуру, связи между отдельными слоями уже нельзя отнести к исключительно ван-дер-Ваальсовым.

3. **Сесквихалькогениды** алюминия, галлия и индия дают целые семейства «дефектных» полупроводников, в которых реализуются кристаллические соединения с упорядоченными и неупорядоченными стехиометрическими вакансиями на базе структур вюрцита и сфалерита, в которых в качестве структурных единиц присутствуют стехиометрические вакансии. Частичное исключение в очередной раз представляет со-

бой система In – S: из трех модификаций, близких по стехиометрии к сесквисulfиду индия, только самую высокотемпературную можно отнести к «алмазоподобным дефектным» структурам на основе сфалерита или вюрцита. Две другие формы – хотя тоже содержат стехиометрические вакансии – являются производными дефектной шпинели.

4. Для всех промежуточных твердых соединений в системах $A^{III} - B^{VI}$ характерны кинетические затруднения и «залипания» в метастабильных состояниях. Особенно это важно при работе с термическими методами анализа. В частности, в ДТА-экспериментах мы наблюдали эффект «переключения» с одного типа фазовой диаграммы на другой при превышении порога скорости нагревания свыше 13 К/мин [49]. Достаточно воспроизводимые и ясно интерпретируемые результаты появляются только при самых низких скоростях нагревания (0.5–2 К/мин). Именно для устранения этой проблемы и был разработан статический метод термического анализа [33]. Кроме того, для того чтобы обойти затруднения с кинетическими затруднения-

ми, может быть рекомендован метод вспомогательного компонента [54], который может применяться как в решении исследовательских задач, так и для синтеза веществ с прецизионно заданными составом [46].

5. Фазовые равновесия в системах $A^{III}-B^{VI}$ – особенно, с участием «дефектных» фаз семейств $A_2^{III}B_3^{VI}$ – очень чувствительны даже к малым концентрациям примесей. Легирование даже малыми концентрациями примесей может принципиально менять картину фазовых равновесий и вид фазовых диаграмм систем, которые уже не могут считаться бинарными, а должны быть рассмотрены как много- (как минимум, трех-) компонентные.

Перейдем теперь к проблемам, остающимся открытыми в отношении обсуждаемых систем и фаз семейств $A_1^{III}B_1^{VI}$ и $A_2^{III}B_3^{VI}$

1. На сегодняшний день в качестве открытой проблемы можно считать соотношение различных дефектов в фазах $A_2^{III}B_3^{VI}$. В частности, *a priori* предполагается, что в кубической модификации γ - $Ga_{2+8}S_3$ заметное отклонение фазы от идеальной стехиометрии (59.3 вместо 60.0 мол. % S) происходит за счет «залечивания» части стехиометрических вакансий атомами галлия. Однако это предположение до сих пор никем не проверялось.

2. Другой вопрос связан с поиском более адекватного определения того, что же собой представляют стехиометрические вакансии. Дело в том, что в некоторых случаях упорядочения (например, для α' - Ga_2S_3), строго говоря, уже нельзя говорить о таких вакансиях, поскольку формируется новый тип кристаллической решетки, в котором стехиометрия соответствует новому структурному типу. Вместе с тем, многие свойства (возможность создания слоёв-прослоек при эпитаксии, высокие коэффициенты диффузии, сохраняющаяся радиационная стойкость и т. д.) указывают на наличие таких вакансий как самостоятельных структурных единиц в кристаллических решетках $A_2^{III}B_3^{VI}$.

3. В отношении монокалькогенидов $A_1^{III}B_1^{VI}$ до сих пор нет понимания, когда, в каких условиях и действием каких реагентов можно проводить интеркалационные взаимодействия, а когда такие реакции невозможны. Сюда же следует отнести вопрос о том, какие области затрагиваются интеркаляцией – в случае, если она происходит – а какие – нет (и по какой причине). Нет на сегодняшний день и понимания вопроса о том, как можно проводить интеркалирование, дости-

гая равновесия – так, чтобы этим равновесием можно было бы управлять, меняя концентрацию гостевого вещества в слоистом кристалле и его упорядоченное или неупорядоченное расположение в щелях Ван-дер-Ваальса.

Эти вопросы ждут своего ответа в следующих работах.

Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли примерно равный вклад в создание статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Piacente V., Bardi G., Di Paolo V., Ferro D. The vapour pressure over Ga_2S_2 and Ga_2Se_2 . *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1976;8(4): 391–401. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90080-x](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90080-x)
2. Murakami T., Shibata N. The action of sulfur against metals at high temperatures. 3-rd report. The action of sulfur against aluminum alloys. *Nippon Kinzoku Gakk.* 1940;4: 221–228. <https://doi.org/10.2320/jinstmet1937.4.8.221>
3. Shi C., Yang B., Hu B., Du Y., Yao S. Thermodynamic description of the Al–X (X = S, Se, Te) systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40: 392–402. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00733-z>
4. Kohlmeyer E. J., Retzlaff H. W. Aluminum sulfide, silicon sulfide and the Al – Si – S system. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1950;261: 248–260. <https://doi.org/10.1002/zaac.19502610314>
5. Forland T., Gomez J., Ratkje S. K., Ostvold T. Measurements of phase equilibria in the aluminum-aluminum sulfide system. *Acta Chemica Scandinavica*. 1974;28a(2): 226–228. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.28a-0226>
6. Sharma R. C., Chang Y. A., The Al – S (aluminum-sulfur) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1987;8(2): 128–131. <https://doi.org/10.1007/BF02873197>
7. Flahaut J. A variety of aluminum sulfide stable at high temperature. *Comp. Rend.* 1951;232: 2100–2102.
8. Flahaut. J. Contribution a l'étude du sulfure d'aluminium. *Annales de Chimie*. 1952;12: 632–696.
9. Huda N., Rhamdhani M. A., Brooks G. A., Monaghan B. J., Prentice L. Aluminium production route through carbosulfidation of alumina utilizing H_2S . In: *Light Metals*. B. A. Sadler (ed.). 2013: 1299–1304. https://doi.org/10.1007/978-3-319-65136-1_219
10. Ramadhan M. R., Khansa S. A., Zulindra Q., Handayania D. P., Wardania N. A., Astuti F. Electronic structure calculation of α - Al_2X_3 system (X = O, S) based on r++scan functional. *East European Journal of Physics*. 2023;4: 210–215. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-4-26>
11. Shimomura Y., Ohno S., Hayashi K., Akamatsu H. Quadruple-well ferroelectricity and moderate switching

- barrier in defective wurtzite α -Al₂S₃: a first-principles study. *arXiv: Condensed Matter – Materials Science*. 2024;2406.04084: 1–35. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2406.04084>
12. Rhamdhani M. A., Huda N., Khaliq A., ... Prentice L. Novel multi-stage aluminium production: part 1 – thermodynamic assessment of car-bosulphidation of Al₂O₃/bauxite using H₂S and sodiothermic reduction of Al₂S₃. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2017;127: 1–12. <https://doi.org/10.1080/03719553.2017.1293352>
13. Klimpel M., Kovalenko M. V., Kravchuk K. V. Advances and challenges of aluminum–sulfur batteries. *Communications Chemistry*. 2022;77(5): 1–12. <https://doi.org/10.1038/s42004-022-00693-5>
14. Meng J., Hong X., Xiao Z. Rapid-charging aluminium-sulfur batteries operated at 85 °C with a quaternary molten salt electrolyte. *Nature Communications*. 2024;15(596): 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44691-8>
15. Gordon L. W., Jay R., Jadhav A. L., Bhalekar S. S., Messinger R. J. Elucidating consequences of selenium crystallinity on its electrochemical reduction in aluminum–selenium batteries. *ACS Materials Letters*. 2024;6(7): 2577–2581. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00531>
16. Wu S. C., Ai Y., Chen Y.-Z. High-performance rechargeable aluminum–selenium battery with a new deep eutectic solvent electrolyte: thiourea – AlCl₃. *ACS Materials Letters*. 2020;12: 27064–27073. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.4c00531>
17. Hahn H., Klingler W. Über die Kristallstrukturen von Ga₂S₃, Ga₂Se₃ und Ga₂Te₃. *Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1949;259(1-4): 110–119. <https://doi.org/10.1002/zaac.19492590111>
18. Pardo M. P., Tomas A., Guittard M. Polymorphisme de Ga₂S₃ et diagramme de phase Ga-S. *Materials Research Bulletin*. 1987;22: 1677–1684. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90011-0)
19. Greenberg J. *Thermodynamic basis of crystal growth: P-T-X phase equilibrium and nonstoichiometry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin; 2002. 247 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04876-4>
20. Зломанов В. П., Новоселова А. В. *P-T-x-диаграммы состояния систем металл-халькоген* / под ред. В. Б. Лазарева. М.: Наука; 1987. 187 с. Режим доступа: <https://f.eruditor.link/file/1843241/>
21. Ider M., Pankajavalli R., Zhuang W., Shen J. Y., Anderson T. J. Thermochemistry of the Ga-Se system. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2015;4(5): Q51–Q60. <https://doi.org/10.1149/2.0011507jss>
22. Рустамов П. Г., Мардахаев Б. И. Сафаров М. Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1967;3(3): 479–484.
23. Massalski T. *Binary alloy phase diagrams*. *Materials Information Soc.* 2-nd Ed., Volume. 2. Materials Park, Ohio; 1990. 1269 p.
24. Predel B., Ed.: O. Madelung. Ga-S (Gallium-Sulfur) System. In: *Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys*. Berlin: Springer; 1996;2(1-2): 2. https://doi.org/10.1007/10501684_1396
25. Spandau H., Klanberg F. Thermische Untersuchungen an Sulfiden. II. Das thermische Verhalten der Sulfide des Galliums. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1958;295(5-6): 300–308. <https://doi.org/10.1002/zaac.19582950504>
26. Завражнов А. Ю., Березин С. С., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю. Фазовая диаграмма системы Ga – S в области составов 48.0 – 60.7 мол.% S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(3): 321–335. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/208>
27. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosykov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol% S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134: 483–492. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7124-z>
28. Волков В. В., Сидей В. И., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Малыгина Е. Н., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная кубическая модификация сульфида галлия (xs = 59 мол. %) и T, x-диаграмма системы Ga–S. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 37–50. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/715>
29. Volkov V. V., Sidey V. I., Naumov A. V., ... Zavrazhnov A. Yu. Structural identification and stabilization of the new high-temperature phases in A(III) – B(VI) systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: high-temperature phases in the Ga – S system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;899: 163264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163264>
30. Брежнев Н. Ю. *Системы Ga-S и In-Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T-x-диаграммы*. Диссертация кандидата хим. наук. Воронеж; 2023. Режим доступа: https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_012131968/
31. Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Кольшкин Н. А., Некрылов И. Н., Трушин В. Н. Высокотемпературные сесквисульфиды галлия и фрагмент T-x-диаграммы системы Ga – S с участием этих фаз. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>
32. Pardo M., Guittard M., Chilouet A., Tomas A. Diagramme de phases gallium-soufre et études structurales des phases solides. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;102: 423–433. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1054>
33. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа. *Неорганические материалы*. 2013;49(6): 590–598. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13060018>
34. Завражнов А. Ю., Некрылов И. И., Березин С. С., Журавлев И. А. Фазы семейства сесквисульфида галлия, стабилизированные примесями железа и марганца. *Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием, 3–7 июля 2023*. Новосибирск: ИНХ СО РАН; 2023. с. 35. https://doi.org/10.26902/THERM_2023_015
35. Zavrazhnov A. Yu., Nekrylov I. N., Berezin S. S., Brezhnev, N. Y., Zavaluev V. Y., Kosyakov A. V. Phase diagrams for the Ga – S and Mn – Ga – S systems. *XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024), July 1-5, Ivanovo*. Ivanovo State University of Chemistry and Technology; 2024: 125. ISBN 978-5-6051371-2-2. Режим доступа: <https://rcct.isc-ras.ru/sites/default/files/collectionabstracts/56/rcct-2024.pdf>

36. Kokh K. A., Huang Z. M., Huang J. G., Gao Y. Q., ... Andreev Yu. M. Study of Ga_2S_3 crystals grown from melt and $PbCl_2$ flux. *Materials Research Bulletin*. 2016;84: 462–467. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.08.046>
37. Tyurina E. A., Velmuzhov A. P., Sukhanov M. V., ... Shiryaev V. S. Phase formation during crystallization of melts and glasses of the $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023;622: 122686 <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122686>
38. Вельмузов А. П., Суханов М. В., Потапов А. М., Сучков А. И., Чурбанов М. Ф. Получение особо чистого Ga_2S_3 взаимодействием GaI_3 с серой. *Неорганические материалы*. 2014;50(7): 708–712 <https://doi.org/10.7868/S0002337X1407015X>
39. Lee J., Won Y. H., Kim H. N. Photoluminescence of Ga_2S_3 and $Ga_2S_3:Mn$ single crystals. *Solid State Communications*. 1996;97(12): 1101–1104. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00728-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00728-8)
40. Kokh K., Lapin I. N., Svetlichnyi V., Galiyeva P., Bakhadur A., Andreev Y. Synthesis and bridgman growth of Ga_2S_3 crystals. *Key Engineering Materials*. 2016;683: 71–76. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.71>
41. Косяков А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю., Малыгина Е. В., Завражнов А. Ю. Т-х-диаграмма системы Ga – Se в диапазоне составов 48.0 – 61.5 мол. % Se по данным термического анализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 519–527. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2363>
42. Okamoto H. Ga-Se (Gallium-Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2009;30: 659. <https://doi.org/10.1007/s11669-009-9601-3>
43. Zavrzhnov A. Yu., Naumov A. V., Kosyakov A. V., Ryzhskikh M. V. Ancillary component method: using in the research and synthesis of pure inorganic compounds. *Materials Science and Engineering B*. 2011;1(12): 906–912.
44. Zavrzhnov A. Yu., Naumov A. V., Pervov V. S., Ryzhskikh M. V. Chemical vapor transport for the control of composition of low-volatile solids: II. The composition control of indium sulfides: Technique of the charge dilution. *Thermochimica Acta*. 2012;532: 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.10.004>
45. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Турчен Д. Н., Зарцын И. Д., Зломанов В. П. Химический транспорт для управления составом конденсированных тел II. Управление составом моноселенида галлия в пределах области гомогенности и диагностика нестехиометрии GaSe. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;6(4): 322–335. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29833369>
46. Zavrzhnov A. Yu., Zartsyn I. D., Naumov A. V., Zlomanov V. P., Davydov A. V. Composition control of low-volatility solids through chemical vapor transport reactions. I. Theory of selective chemical vapor transport. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007;28: 510–516. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9200-0>
47. Косяков А. В., Наумов А. В., Завражнов А. Ю. Уточнение фазовой диаграммы системы In–S с помощью спектrophотометрического исследования равновесия водорода с сульфидами индия. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13724715>. *Inorganic Materials*. 2010; 46(4): 343–345. <https://doi.org/10.1134/s0020168510040035>
48. Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. С. Уточнение фазовой диаграммы системы In – S по данным спектrophотометрических исследований равновесия между сульфидами индия и водородом. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 28–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12992199>
49. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Аноров П. В., Гончаров Е. Г., Сидей В. И., Первов В. С. Т-х-фазовая диаграмма системы In – S. *Неорганические материалы*. 2006;42(12): 1420–1424. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9428740>
50. Okamoto H. In-S (Indium-Sulfur). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2012;34(2): 149–150. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0152-7>
51. Zavrzhnov A., Kosyakov A., Naumov A., Sergeeva A., Ryzhskikh M., Berezin S. Study of the In–S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Thermochimica Acta*. 2013;566: 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.031>
52. Наумов А. В., Сергеева А. В., Семенов В. Н. Ориентированные пленки $In_{3-x}S_x$ на поверхности (100) монокристаллов Si, GaAs, InP. *Неорганические материалы*. 2017;53(6): 570–577. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060124>
53. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Селективный химический транспорт как метод изменения состава нестехиометрических сульфидов индия. *Неорганические материалы*. 2007;43(11): 1303–1315. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9553787>
54. Zavrzhnov A., Naumov A., Kosyakov A., Ryzhskikh M. Ancillary component method: using in the research and synthesis of pure inorganic compounds. *Materials Science and Engineering B*. 2011;1: 906–912. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/247931076_Ancillary_Component_Method_Using_in_the_Research_and_Synthesis_of_Pure_Inorganic_Compounds
55. Брежнев Н. Ю., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Косяков А. В., Завалюев В. Ю. Уточнение Т-х-диаграммы состояния системы In-Se, а также структура промежуточных фаз данной системы. *Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием, 3–7 июля 2023. Новосибирск: ИНХ СО РАН; 2023. с. 74.* https://doi.org/10.26902/THERM_2023_054
56. Okamoto H. In-Se (Indium-Selenium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2004;25: 201. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0031-y>
57. Liu L., Dong J., Huang J., ... Liu Z. Atomically resolving polymorphs and crystal structures of In_2Se_3 . *Chemistry of Materials*. 2019;31: 10143–10149. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03499>
58. Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Березин С. С., Черненко К. К. Высокотемпературная *in situ* спектrophотометрия пара как статический вариант тензиметрического метода исследования равновесий на примере системы Ga – I. *Конденсированные среды и*

межфазные границы. 2015;17(4): 417–436. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/87>

59. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Малыгина Е. Н., Косяков А. В. Давление насыщенного пара монохлорида индия по данным спектрофотометрии и нульманометрии. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 60–71. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/717>

60. Брежнев Н. Ю., Косяков А. В., Стейч А. В., Завражнов А. Ю. Высокотемпературная спектрофотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 482–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3667>

61. Walther R., Deiseroth J. Redetermination of the crystal structure of hexaindium heptaselenide, In₆Se₇. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1995;210: 359–365. <https://doi.org/10.1524/zkri.1995.210.5.359>

62. Gödecke T., Haalboom T., Sommer F. Stable and metastable phase equilibria of the In–Se system. *Journal of Phase Equilibria*. 1998;19(6): 572–576. <https://doi.org/10.1007/BF02701021>

63. Vassilev G. P. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction data of In–Se compounds. *Int. International Journal of Materials Research*. 2007;98(1): 60–63 <https://doi.org/10.3139/146.101428>

64. Peng Y.-H., Muhimmah L. C., Ho C.-H. Phosphorus-doped multilayer In₆Se₇: the study of structural, electrical, and optical properties for junction device. *JACS Au*. 2023;4(1): 58–71. <https://doi.org/10.1021/jacsau.3c00653>

Информация об авторах

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>
alzavr08@rambler.ru

Брежнев Николай Юрьевич, старший преподаватель кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>
brezhnevnick@gmail.com

Некрылов Иван Николаевич, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4491-4739>
Icq492164858@gmail.com

Косяков Андрей Викторович, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9662-7091>
lavchukb@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2024; одобрена после рецензирования 18.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.