

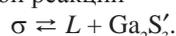
## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Ga–S В ОБЛАСТИ СОСТАВОВ 48.0–60.7 МОЛ. % S

© 2017 С. С. Березин, А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов, И. Н. Некрылов, Н. Ю. Брежнев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия  
e-mail: alzavr08@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.07.2017 г.

**Аннотация.** Целью настоящей работы является исследование фазовой  $T$ - $x$ -диаграммы системы Ga–S в концентрационной области 48.0–60.7 мол. % S при температурах до 1150 °C. В качестве основного метода исследования был использован дифференциальный термический анализ (ДТА) при низких скоростях нагревания ( $< 1$  К/мин). Данные ДТА сопоставлялись с результатами разработанного авторами метода хроматотермографического анализа (ХТА), позволяющего проводить исследования в статическом режиме, а также с данными высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ РФА). Установлено, что в противоположность низкотемпературной части диаграммы, где присутствуют только фазы  $Ga_2S_3$  и GaS, высокотемпературная часть (870–1110 °C) данной  $T$ - $x$ -диаграммы оказывается сложной. Обосновывается, что в узкой области составов (59.0–60.7 мол. % S) существуют три различающиеся по составу фазы, обозначенные как  $\sigma$ ,  $Ga_2S'_3$  и  $Ga_2S_3$ .  $\sigma$ -Фаза с содержанием серы около 59.0 мол. % S существует в весьма узком температурном интервале (877–922 °C) и распадается при температуре около 922 °C по перитектической реакции



**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, термические методы анализа, хроматотермографический анализ, дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурный анализ.

### ВВЕДЕНИЕ

Почти все бинарные системы, составленные из нерадиоактивных  $s$ - и  $sp$ -элементов, изучены очень подробно. За исключением некоторых деталей (особенности нестехиометрии промежуточных фаз, детализация линии ликвидуса и т. п.) соответствующие  $T$ - $x$  фазовые диаграммы непротиворечиво описаны в литературе, равно как и большая часть  $P$ - $T$ -диаграмм.

В этой связи вызывает вопросы фазовая диаграмма системы Ga–S, по которой литературные данные согласуются лишь в отношении конгруэнтно плавящихся выше 950 °C фаз GaS и  $Ga_2S_3$  и эвтектики между ними. Так, в широкоцитируемых работах [1, стр. 106] и [2, стр. 138] упомянутыми твердыми фазами исчерпываются соединения в системе (рис. 1). Совершенно другое представление фазовой диаграммы дается в работах [3] и [4], где в качестве промежуточных фаз, помимо GaS и  $Ga_2S_3$ , указаны инконгруэнтно плавящиеся  $Ga_2S$  и  $Ga_4S_5$  (рис. 2).

Хотя с момента опубликования [3] прошло несколько десятилетий, в современной справочной

базе данных [5] приводится диаграмма именно из этой работы. Этот факт обусловлен, по-видимому, детальностью данного исследования [3], а также подтверждением получения фаз  $Ga_2S$  и  $Ga_4S_5$  в независимом исследовании [6]. Существование фазы, промежуточной по составу между GaS и  $Ga_2S_3$ , обосновывается авторами малоизвестных франкоязычных работ [7] и [8]. На сложный характер фазовых отношений в системе Ga–S указывает аномальный и не интерпретированный однозначно ход температурной зависимости парциального давления одного из компонентов насыщенного пара ( $Ga_2S$ ) над сплавами галлия с серой при содержании последнего компонента 59–60 мол. % [9–11].

Вместе с тем часть результатов [3–5] вызывает сомнения в связи с отсутствием каких-либо структурных подтверждений для фаз  $Ga_2S$  и  $Ga_4S_5$  [12]. Целью настоящей работы является исследование фазовых отношений в системе Ga–S на предмет существования твердых фаз, промежуточных по составу между GaS и  $Ga_2S_3$ , то есть в концентрационной области 48.0–60.7 мол. % S, при температурах до 1150 °C.

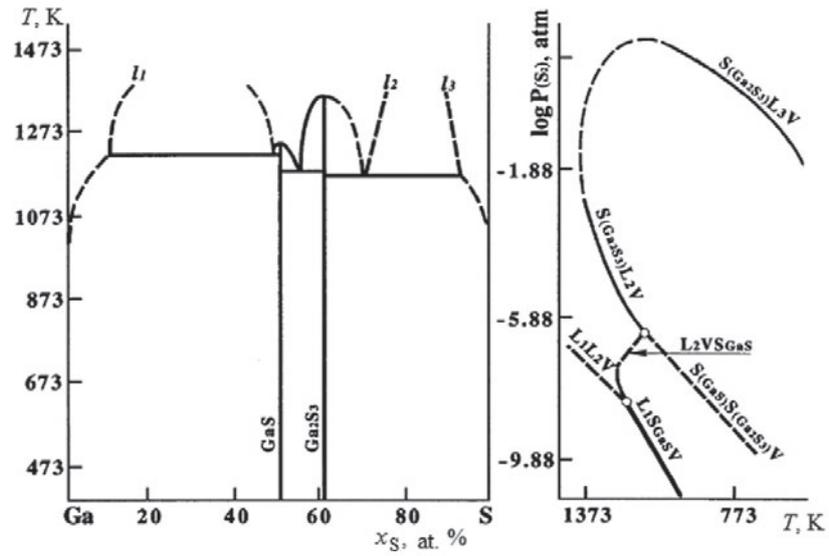


Рис. 1.  $T$ - $x$  диаграмма системы Ga-S по данным [1, 2]  
 [Fig. 1.  $T$ - $x$  diagram of the Ga-S system according to [1, 2]]

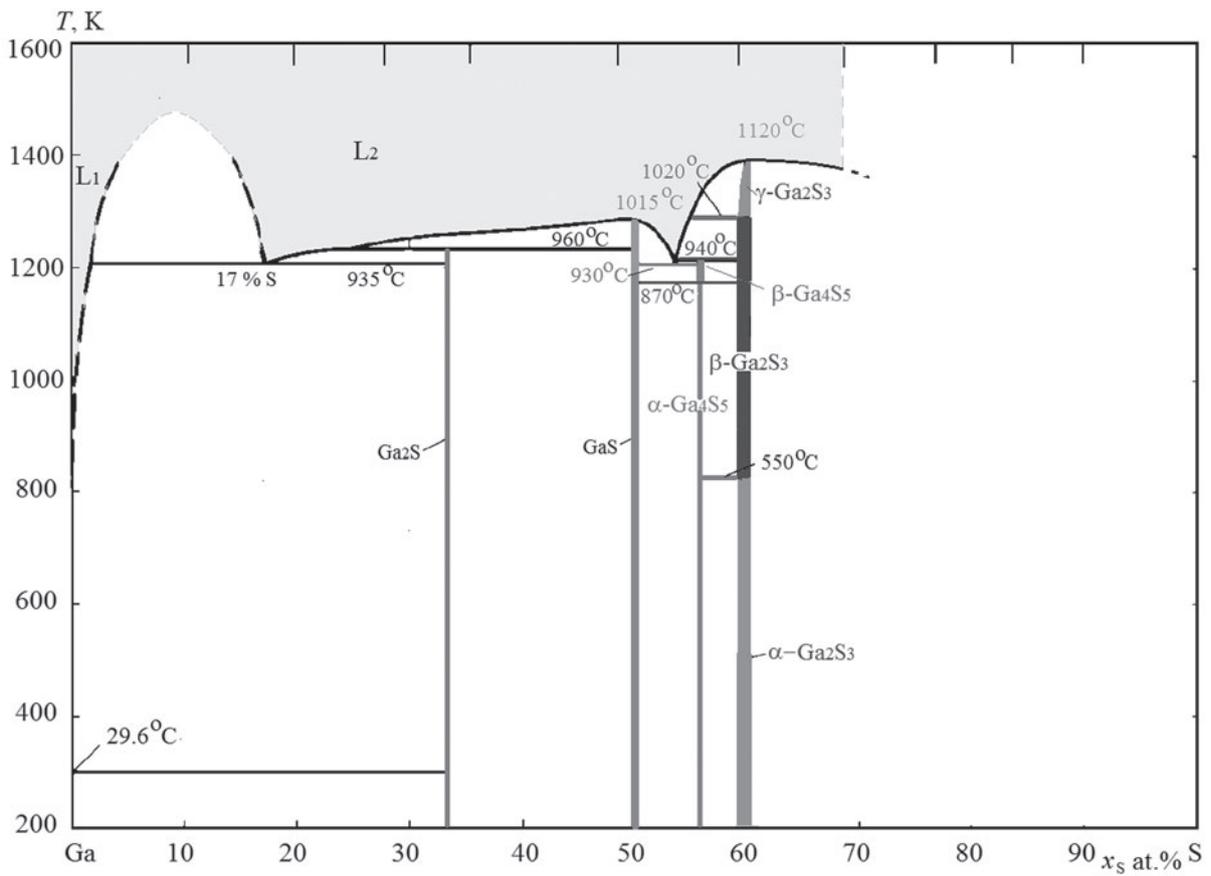


Рис. 2.  $T$ - $x$  диаграмма системы Ga-S по данным [3-5]  
 [Fig. 2.  $T$ - $x$  diagram of the Ga-S system according to [3-5]]

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве основного метода исследования *T-x*-фазовой диаграммы нами был выбран дифференциальный термический анализ (ДТА), результаты которого сопоставлялись с данными хроматографического (ХТА) и высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ РФА).

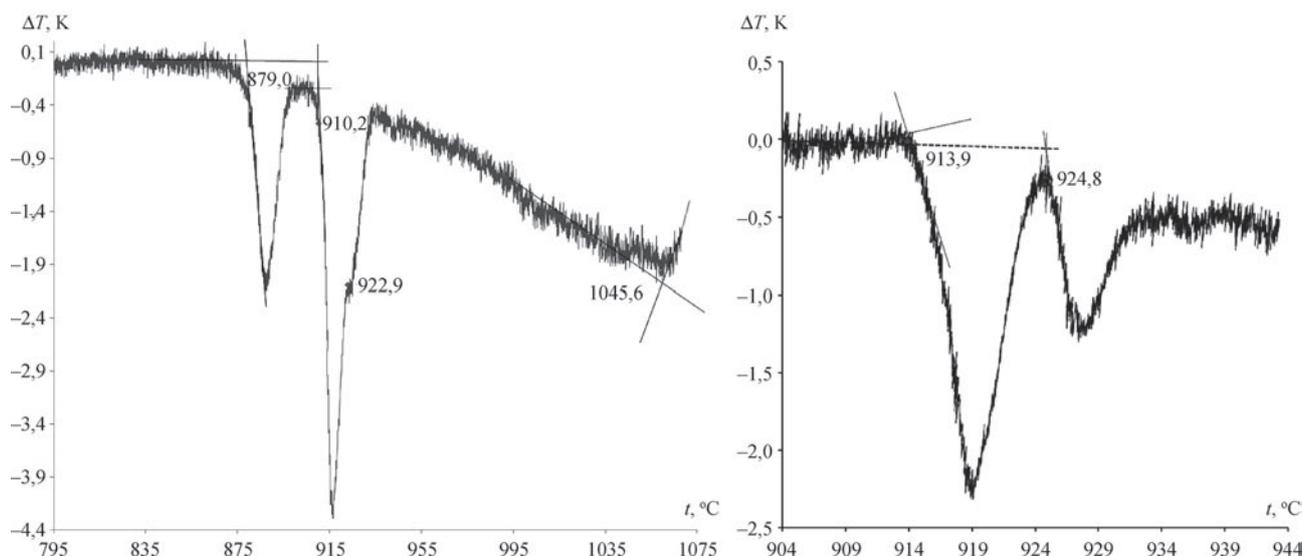
**Дифференциальный термический анализ.**

С учетом склонности фаз систем  $A^{III}B^{VI}$  к формированию метастабильных состояний, нами была использована установка, сконструированная на основе терморегулирующих блоков ТРМ-101 и ТРМ-200. Такая установка (подробнее см. [13]) позволяет поддерживать низкие скорости нагревания (< 1 К/мин) при линейном изменении температуры во времени и высокой частоте передачи данных на компьютер (1 опрос 1 термопары за 1 с). Типичные дифференциальные термограммы для различных скоростей нагревания представлены на рис. 3.

Для синтеза сплавов системы Ga-S навески галлия (Ga-00) и серы (ОСЧ), общей массой 1–2 г помещали в кварцевую трубку, которую вакуумировали до давления  $\leq 10^{-4}$  Па и отплавляли. Полученный таким образом реактор вводили в горизонтальную двухзонную печь и нагревали до 1150 °С ту часть ампулы, в которой содержался галлий. Далее постепенно (за 2–3 ч) до этой же температуры нагревали и другую часть реактора, в которую в начале реакции отгонялась элементарная сера. Для лучшей гомогенизации полученного распла-

ва ампулу встряхивали, а после выключения печи ее оставляли в слегка наклонном положении так, чтобы образец закристаллизовался в виде компактного слитка. Измельченные в порошок навески исследуемого сплава массой 0.6–2.0 г помещали в кварцевые сосуды Степанова, которые вакуумировали и отплавляли. Термографические эксперименты производили в металлическом блоке типа Берга [14], коаксиально установленном в вертикальную печь. В качестве датчиков температуры использовали хромель-алюмелевые термопары.

Обработку термографических данных проводили в координатах Ле Шателье–Саладена  $\Delta t = f(t_2)$  [14], выделяя базовую линию и изотермический (в идеале) участок термографического пика. На полученной разностной (дифференциальной) термограмме в указанных координатах изотермическому эффекту теоретически соответствует вертикальный участок пика (см. рис. 3). Для учета систематической погрешности при регистрации температуры проводили калибровку по эффекту плавления германия квалификации «о. с. ч.» (938.0 °С, [15]). Температуры неинвариантных точек определяли в режимах линейного увеличения температуры с использованием скоростей нагревания 0.9, 1.8 и 3.7 К/мин. Режимы охлаждения использовали только с целью качественного подтверждения фазовых превращений. Согласно известным рекомендациям [14], за температуры всех эффектов, кроме полного плавления вещества (пересечения



**Рис. 3.** Дифференциальные термограммы нагревания для сплава с содержанием серы 58.4 мол. % со скоростями 3.7 (a) и 0.9 К/мин (b)

**[Fig. 3.** Differential thermal patterns (heating) of the alloy of the Ga-S system (58.4 mol. % S, heating rates: 3.7 (a) и 0.9 K/min (b)]

линии ликвидуса) принимали температуры *начала* эффекта (рис. 3а, б); для определения температуры на линии ликвидуса определяли точку минимума (см. рис. 3а).

**Хроматотермографический анализ.** Для независимой проверки и уточнения полученных при помощи ДТА результатов, нами использовался новый статический вариант термического анализа, который мы далее будем называть хроматотермографическим анализом (ХТА). Суть этого метода состоит в получении и последующем анализе серии цифровых цветных изображений освещенной поверхности исследуемого вещества, температура которого ступенчато изменяется. В условиях эксперимента исследуемое вещество – измельченный в порошок сплав системы Ga–S, – находилось в цилиндрическом кварцевом сосуде, дно которого представляло собой окно из плоского кварцевого оптического стекла и служило для получения изображения поверхности образца. Сосуд был помещен в блок Берга, который, в свою очередь, был закреплен в вертикальной цилиндрической печи. Для получения изображений вещество в сосуде освещалось белым светом от светодиодной лампы, а отраженный и рассеянный поверхностью вещества свет фокусировался и попал на матрицу цифровой камеры.

Для проведения исследования сосуд с веществом длительно выдерживали в печи при фиксированной температуре, после чего поверхность образца фотографировали. Далее с шагом 2–4 К переходили к другой температуре и повторяли цикл с термостатированием, получением изображения и новым изменением температуры. Из оцифрованных в формате RGB изображений формировали видеопоследовательность, соответствующую изменению температуры образца. При этом получали однозначное соответствие между номером кадра  $n$  и температурой образца  $t_n$ . Далее последовательные кадры сравнивали. Если, начиная с некоторой температуры  $t_j$ , кадры демонстрировали значительные визуальные отличия от кадров, полученных при меньших температурах, то предполагали, что в температурном интервале от  $t_{j-1}$  до  $t_j$  происходит фазовый переход. Помимо визуального сравнения изображений для подтверждения вывода о фазовом переходе использовались и количественные критерии. Эти критерии, а также подробное описание методики ХТА, изложены в [15]. Подчер-

кнем, что описанный здесь вариант ХТА позволял максимально приближаться к равновесным состояниям за счет использования режимов, как пошагового увеличения, так и пошагового уменьшения температуры при сколько угодно длительном отжиге образцов.

**Высокотемпературный рентгеновский фазовый анализ (ВТ РФА)** проводился на дифрактометре Thermo ARL X'TRA в диапазоне температур от комнатной до 800 °С с шагом около 100 °С. Находящийся в непрерывно вакуумируемой камере растертый в порошок образец (состава 58.0 мол. % S) выдерживался при каждой температуре около 1 часа. Рентгеновское исследование вели на  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  излучении на интервале углов  $2\theta$  от 10 до 90° с шагом 0.05° и экспозицией в каждой точке 0.2 с. Обработку данных проводили при помощи программы PowerCell.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ДТА были исследованы 40 образцов 24-х различных составов в интервале от 48.0 до 60.7 мол. % S при температурах от комнатной до 1150 °С. Большая часть измерений проводилась при скоростях нагревания 1.9 и 3.7 К/мин, а также при скорости охлаждения 3.7 К/мин. Некоторые образцы были исследованы по специальному алгоритму при малой скорости нагревания 0.9 К/мин. В этих экспериментах были зафиксированы эффекты, указанные в табл. 1 (пояснения к колонкам 5 и 6 табл. даются ниже). Заметим, что определяемые температуры эффектов практически не зависели от скоростей нагревания.

Все наблюдаемые эффекты фиксировались и в режимах уменьшения температуры. Однако для определения температур фазовых превращений такие режимы не подходили, поскольку почти во всех случаях переохлаждение составляло десятки °С. Заметим, что неожиданным малым ( $\leq 5$  °С) оказалось переохлаждение, соответствующее линии ликвидуса. Погрешность в определении температуры находили в результате статистической обработки полученных данных. Поскольку известно, что погрешность при определении температуры ХА-термопарой обычно составляет  $\pm 2$  °С, именно это значение указывали, если при статистической обработке формально получалась меньшая величина.

Поскольку в условиях наших экспериментов сосуд Степанова почти полностью заполнен порошком, а объем такого сосуда мал ( $< 1$  мл), дальнейшие рассуждения вели в приближении существования в исследуемой системе только конденса-

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

[Table 1. Detected effects and the relevant equilibria of condensed phases]

№	К-во эксп. точек [Number of points]	Температура эффекта, $t, ^\circ\text{C}$ [Temperature of detected effects, $t, ^\circ\text{C}$ ]	Состав или область составов, $x_s, \text{mol. \%}$ [Composition or the composition area, $x_s, \text{mol. \%}$ ]	Состав ( $x_s, \text{mol. \%}$ ), при котором приведенная площадь ( $S^*$ ) эффекта максимальна [Composition ( $x_s, \text{mol. \%}$ ), corresponded to the maximum reduced effect ( $S^*$ )]	Фазовое равновесие [Phase equilibrium]
1	32	877.4±3.3	50.5–59.7	59.0	$\text{GaS} + \text{Ga}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \sigma$ , эвтектоидное [Eutectoid]
2	25	909.5±2.2	50.5–58.8	55.0	$\text{GaS} + \sigma \rightleftharpoons L$ , эвтектическое [Eutectic]
3	13	921.6±4.5	57.0–59.0	59.0	$\sigma \rightleftharpoons L + \text{Ga}_2\text{S}'_3$ , перитектическое [Peritectic]
4	3	911.3±2.0	59.5	–	$\sigma + \text{Ga}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{S}'_3$ , эвтектоидное [Eutectoid]
5	8	1106.0±2.0	60.0–60.7	–	$\text{Ga}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ga}_2\text{S}'_3 + L$ , перитектическое [Peritectic]
6	3	968.7±2.0	50.0	–	$\text{GaS} \rightleftharpoons L$ , конгр. плавление [Congruent melting]
7	3	1109.7±2.0	60.05	–	$\text{Ga}_2\text{S}'_3 \rightleftharpoons L$ , конгр. плавление [Congruent melting]
8	28	от ~ 910 до ~ 1110 [from ~ 910 to ~ 1110]	52.0–60.7	–	$S \rightleftharpoons L$ ликвидус [Liquidus]

**Примечание:**  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  – обозначение низкотемпературной модификации сесквисульфида галлия с моноклинной структурой,  $\text{Ga}_2\text{S}'_3$  – обозначение высокотемпературной модификации;  $L$  – расплав;  $S$  – твердая фаза.

[Annotations:  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  refers to the low-temperature modification sulfide, having the monoclinic structure and  $\text{Ga}_2\text{S}'_3$  refers to the high-temperature one.]

рованных фаз. Такое приближение представляется корректным также с учетом того, что давление паров в системе невелико и немного превышает атмосферное только для сплавов с содержанием серы от 60.0 до 60.7 мол. % при температурах, близких к плавлению этих сплавов. Тогда количество вещества, перешедшего в пар при фазовом превращении, оказывается ничтожным по сравнению с изменением количеств веществ в конденсированном состоянии.

**Природа горизонталей на  $T$ - $x$ -диаграмме и уточнение составов конденсированных фаз,**

**участвующих в неинвариантных равновесиях.**

Известно [12], что значительная информация о фазовой диаграмме может быть извлечена из оценки площадей пиков на дифференциальных кривых нагревания или охлаждения, которые пропорциональны мольным теплотам фазовых превращений. Так, при термографическом исследовании трехфазного превращения



выделение или поглощение теплоты максимально в случае, когда валовый состав исследуемого вещества совпадает с составом фазы  $C_2$  (при одинаковых

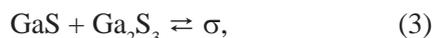
условиях: теплопроводности, теплопотерь, количеств исследуемых веществ). Соответственно, такому составу должна отвечать и максимальная площадь пика на дифференциальной термограмме.

Поскольку в разных экспериментах использовали разные количества веществ, при анализе концентрационных зависимостей использовали не абсолютные ( $S$ ), а приведенные площади ( $S^*$ ), рассчитываемые как

$$S^* = \frac{S}{n}, \quad (2)$$

где  $n$  – количество вещества в сосуде Степанова.

При анализе зависимостей  $S^* = f(x_s)$  (рис. 4) было обнаружено, что для самого низкотемпературного эффекта № 1 (табл. 1, ~ 877 °С) величина  $S^*$  (см. ломаную 1 рис. 4) оказывается максимальной для образцов с содержанием серы 59.0 мол. % и именно такой состав должен отвечать образующейся в ходе превращения фазы. Анализ положения линии ликвидуса на рис. 5 показывает, что эта фаза не может быть расплавом  $L$ , а превращение – эвтектическим. Мы полагаем, что описываемое превращение является эвтектоидным



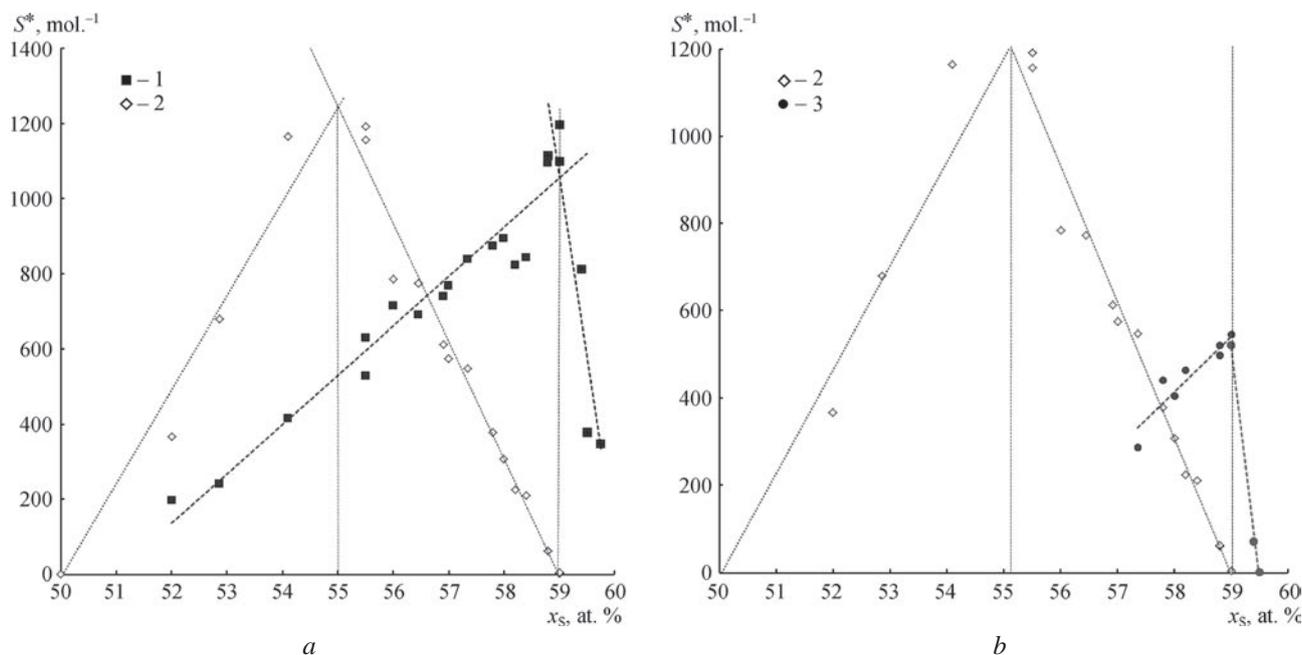
причем оно связано с образованием некоторой не описанной в сводных обзорах (например, [4, 5])

фазы, промежуточной по составу между  $\text{GaS}$  и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Для второго, более высокотемпературного эффекта № 2 (~ 910 °С) аналогичная величина  $S^*$  максимальна при содержании серы в образцах 55.0 мол. % (рис. 4а, ломаная 2). С учетом того, что экстраполяция ветвей линии ликвидуса к точке их пересечения дает координаты  $x_s \approx 55$  мол. %,  $t \approx 910$  °С, мы полагали, что именно эффект № 2 связан с эвтектическим превращением. Поскольку для составов от 50.0 до 59.0 мол.% S в интервале температур 877–910 °С на термограммах не наблюдалось никаких эффектов, считали, что это эвтектическое превращение сводится к реакции



Из рис. 4а также можно видеть, что максимальная приведенная площадь пика для эффекта № 2 оказывается примерно в 5 раз больше таковой для эффекта № 1, что хорошо согласуется с предположениями об эвтектической природе эффекта № 2 и эвтектоидной эффекта № 1, поскольку молярная теплота плавления эвтектического гетерофазного сплава почти всегда больше аналогичной величины для твердофазного (например, эвтектоидного) превращения. Это подтверждается и в ходе анализа концентрационной зависимости отношения площадей второго и первого эф-



**Рис. 4.** Величины приведенных площадей пиков на дифференциальных термограммах в зависимости от состава сплава системы Ga – S: 1 – для эффекта №1 (~ 877 °С); 2 – для эффекта № 2 (~ 910 °С), уменьшены в пять раз; 3 – для эффекта № 3 (~ 922 °С)

**[Fig. 4.** Reduced peak areas (under the DTA-curves) vs composition of Ga-S-alloys for the following thermal effects: No. 1, ~ 877 °С; 2 – No. 2, ~ 910 °С (peaks areas reduced by 5 times), 3 – No. 3, ~ 922 °С]

эффектов  $\frac{S_1}{S_2} = f(x_s)$  (рис. 6), которое обсуждается

в приложении.

**Перитектический распад  $\sigma$ -фазы. Разрешение двух близких эффектов при температуре около 910 °С.** После сделанных выводов основной вопрос состоял в определении верхней температуры устойчивости обнаруженной  $\sigma$ -фазы. Мы обратили внимание на то, что:

а) на дифференциальных кривых охлаждения расплавов с содержанием серы от 52.0 до 58.8 мол. % наблюдается, помимо ликвидуса, три (а не два) четко выраженных экзоэффекта. Эти эффекты проявляются с сильным переохлаждением (до 100 °С), но почти всегда четко разнесены друг относительно друга;

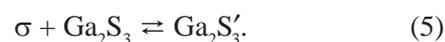
б) дифференциальная кривая нагревания при низких скоростях нагревания часто имеет «плечо» при температуре ~ 920 °С. Эти данные заставили выдвинуть предположение о наличии еще одного температурного эффекта в температурной области 910–925 °С. Для его обнаружения исследуемые сплавы выдерживали в термографическом эксперименте при постоянной температуре 900 °С течение 2–3 часов, а затем начинали нагревание с малой скоростью 0.9 К/мин. При этом для области составов 57.4–59.4 мол. % S два эффекта четко разделялись и на  $T$ - $x$ -диаграмме проявлялась горизонталь с температурой  $921.6 \pm 4.5$  °С (№ 3 по табл. 1). На концентрационной зависимости  $S_3^* = f(x_s)$  (ломаная 3 рис. 4b) наблюдается максимум, отвечающий составу 58.8 мол. % серы. С учетом того, что максимум, отвечающий тому же составу, фиксируется для концентрационной зависимости относительной площади первого пика (ломаная 1 рис. 4), мы полагали, что данный эффект соответствует перитектическому превращению  $\sigma$ -фазы.

Следует заметить, что, как видно из рис. 4, молярная теплота рассматриваемого перитектического превращения мала и примерно на порядок меньше молярной теплоты эвтектического превращения. Вероятно, по этой причине данный эффект не наблюдается для составов с валовым содержанием серы меньшим 57.0 мол. % S. Действительно, для таких гетерофазных сплавов количество перитектически распадающейся  $\sigma$ -фазы оказывается настолько малым, что не поддается регистрации в ходе термического анализа.

Таким образом, полученные данные дают достаточное основание утверждать, что в системе Ga-S в небольшом температурном интерва-

ле (~ 877–922 °С) существует фаза, содержащая ~ 59.0 мол. % серы и оказывающаяся по составу промежуточной между фазами GaS и  $Ga_2S_3$  (рис. 5).

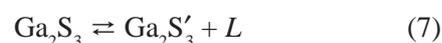
Для интерпретации других обнаруженных эффектов нами были привлечены надежные литературные данные высокотемпературных (*in situ*) исследований твердых фаз рассматриваемой системы при помощи нейтронографического анализа [9]. Согласно этим данным при температурах около 970 °С сосуществуют две близкие по составу полиморфные модификации сесквисульфида галлия: низкотемпературная модификация  $Ga_2S_3$  (с моноклинной структурой) и высокотемпературная фазой  $Ga_2S'_3$  (со структурой вюрцита). С учетом данных [9] эффект, воспроизводимо наблюдаемый для единственного состава 59.5 мол. % S при ~ 911 °С мы приписывали эвтектоидному равновесию



Тогда перитектический распад  $\sigma$ -фазы при ~ 922 °С (эффект № 3 табл. 1) должен быть связан уже с высокотемпературной модификацией  $Ga_2S'_3$



Наконец, эффект, наблюдаемый вблизи 1006 °С для сплавов с большим содержанием серы (№ 5 табл. 1) мы связывали с перитектическим распадом низкотемпературной модификации сесквисульфида:



Полученная  $T$ - $x$ -диаграмма представлена на рис. 5. Вид этой диаграммы близок к результатам работ [3] и, особенно, [7] и [8]. Отличием от [3] является то, что промежуточная между GaS и  $Ga_2S_3$  фаза (у нас –  $\sigma$ -фаза) существует только в узкой высокотемпературной области (877–922 °С). Заметим, что эту фазу не удастся выделить при закаливании и охарактеризовать структурно. Предлагаемая нами  $T$ - $x$ -диаграмма несколько отличаются и от результатов работ [7] и [8]. В частности, мы не наблюдали перитектического распада высокотемпературной модификации фазы сесквисульфида галлия ( $Ga_2S'_3$ ) вблизи 1080 °С, а наблюдаемые для сплавов с содержанием серы от 60.0 до 60.7 мол. % S превращения, по-видимому, связаны с перитектическим распадом низкотемпературной фазы  $Ga_2S_3$  (равновесие 7).

**Проверка результатов ДТА при помощи ВТ РФА и ХТА.** Полученные результаты подтверж-  
дались в высокотемпературных рентгеновских экспериментах, а также в ходе хроматотермографического анализа. К сожалению, заметное равно-

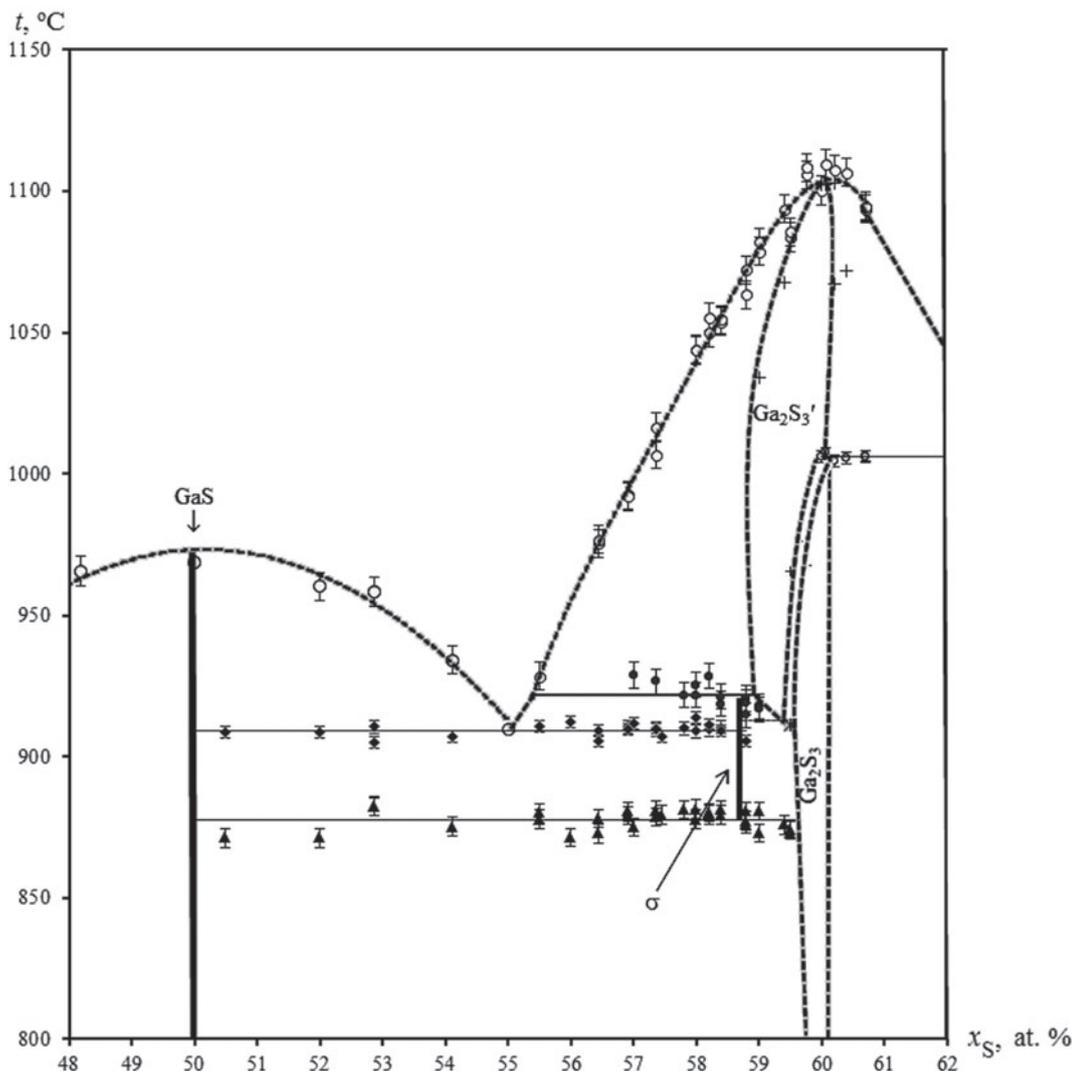
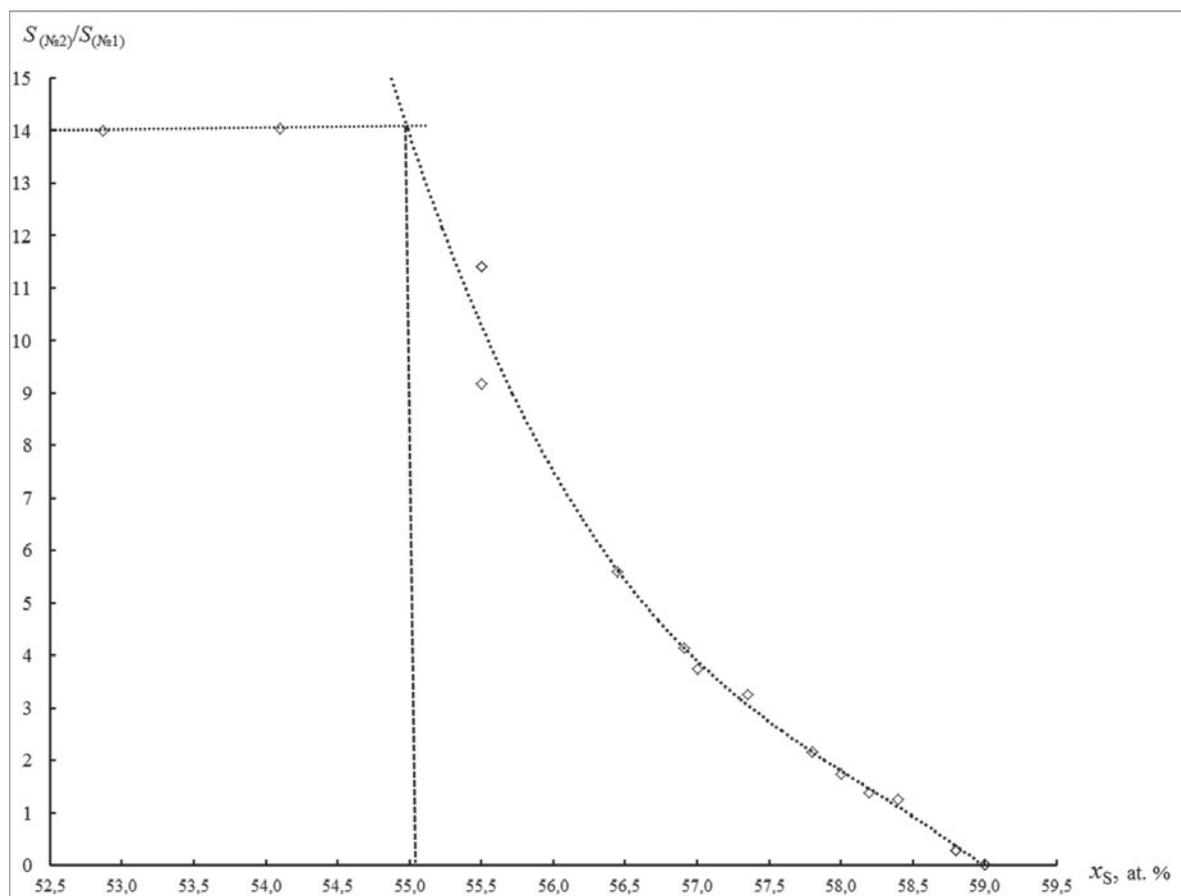


Рис. 5.  $T$ - $x$ -диаграмма системы Ga – S по результатам настоящей работы  
 [Fig. 5.  $T$ - $x$  diagram of the Ga – S system according to our data]

весное давление паров над сплавами GaS + Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не позволило получать рентгеновские данные при температурах выше 800 °С. При этой и меньшей температурах на дифрактограммах фиксировались только фазы GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Рассчитанные параметры решеток Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> мало изменяются с температурой ( $a \approx 11.09_1$ ,  $b \approx 9.58_1$ ,  $c \approx 6.38_1$  Å,  $\gamma \approx 141.1_1^\circ$ ), а параметры гексагональной решетки GaS увеличиваются: параметр  $a$  – весьма слабо, от 3.580<sub>9</sub> при 25 °С до 3.603<sub>9</sub> Å при 800 °С, а параметр  $c$  – гораздо более явно, от 15.50<sub>1</sub> при 25 °С до 15.62<sub>1</sub> Å при 800 °С. Отметим, что обнаруженное слабое изменение параметра  $c$  с температурой характерно для жестких ковалентных сульфидных структур [16]. Явное исключение из этого правила – заметное увеличение температурой параметра  $c$  для решетки GaS, – хорошо объясняется слоистой структурой

моносulfида галлия. Для этой структуры увеличение параметра  $c$  связано с увеличением ван-дер-Ваальсовых щелей, т. е. промежутков между отдельными пакетами.

В отличие от высокотемпературного РФА, хроматотермографический анализ (ХТА) позволил проводить исследования в наиболее интересном высокотемпературном интервале. Напомним, что ХТА дает возможность достигать равновесных состояний при проведении экспериментов в статическом режиме. Для получения предварительной информации из отдельных, полученных для фиксированных температур изображений, нами монтировался анимационный видеофайл, в котором отдельные слайды располагались в порядке от меньших температур к большим. Для сплавов с содержанием серы 57.5 и 58.8 мол. % S при просмотре этого видеофайла:



**Рис. 6.** Концентрационная зависимость отношения абсолютных (не отнесенных к количествам веществ) площадей второго (~ 910 °С) и первого (~ 877 °С) эффектов

**[Fig. 6.** Concentration dependency of the ratios of absolute peak areas:  $\frac{S_{No.2 (-910^{\circ}C)}}{S_{No.1 (-877^{\circ}C)}} = f(x_S)$ ]

– выявляются явные изменения поликристаллической поверхности, происходящие при  $t \approx 870$  °С;

– наблюдается формирование почти однотонного изображения (с исчезновением границ между отдельными кристаллитами) при  $t \approx 910$  °С. Последнее превращение мы связываем с образованием жидкой фазы за счет эвтектического превращения (4).

Для извлечения количественной информации из каждого отдельного кадра, полученного при фиксированной температуре, вычисляли долю красного ( $x_R$ ), зеленого ( $x_G$ ) и синего ( $x_B$ ) каналов (об этом подробнее см. [17, с. 593]), после чего рассчитывали величину  $\frac{\Delta x_i}{\Delta t}$  и строили зависимости

$$\frac{\Delta x_i}{\Delta t} = f(t_{cp}). \quad (8)$$

В (8)  $x_i$  принимает значения  $x_R, x_G, x_B$ , а  $\Delta x_i, \Delta t$  и  $t_{cp}$  вычисляется при сравнении текущего кадра с предыдущим:

$$\Delta x_i = x_i(t_n) - x_i(t_{n-1}); \quad (9)$$

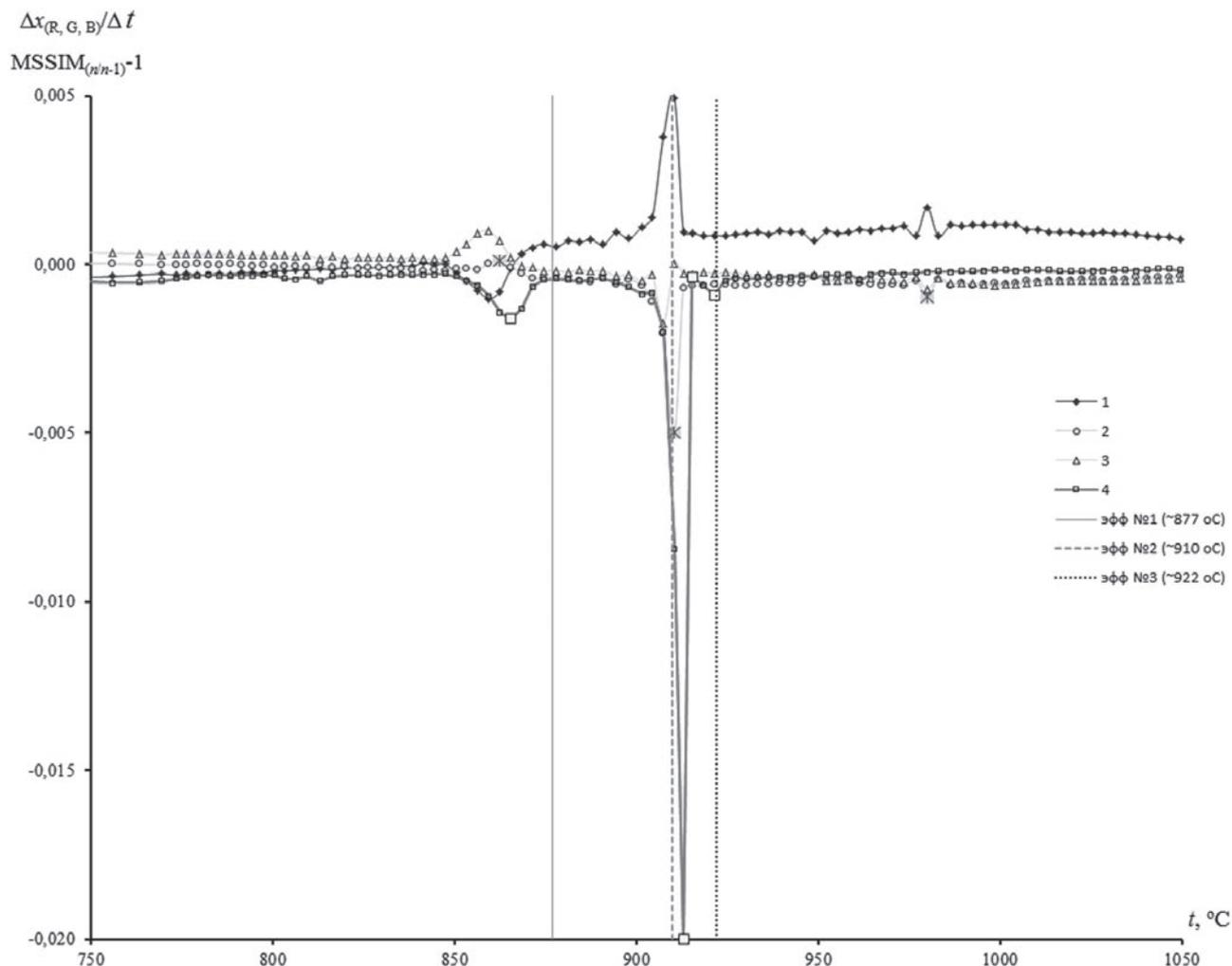
$$\Delta t = t_n - t_{n-1}; \quad (10)$$

$$t_{cp} = (t_n + t_{n-1})/2. \quad (11)$$

Здесь значения  $t_n$  и  $t_{n-1}$  относятся к двум ближайшим температурам, для которых сравниваются характеристики соответствующих изображений.

В ходе хроматотермографического анализа (ХТА) предоставляется возможность получать и анализировать изображения, как в режиме пошагового увеличения, так и пошагового уменьшения температуры (при удерживании температуры на каждом таком шаге сколь угодно долго). В наших экспериментах более информативными оказались результаты, полученные при пошаговом снижении температуры.

Полученные для образца с содержанием серы 56.5 мол. % S температурные зависимости (8) представлены на рис. 7. На этот же рисунок нанесена температурная зависимость критерия структурно-



**Рис. 7.** Температурные зависимости  $\Delta x_i/\Delta t$  (1 – 3) и критерия  $MSSIM_{(n/n-1)} - 1$  (4) для образца системы Ga – S с содержанием серы 56.5. мол. % S: 1 – красный канал; 2 – зеленый канал; 3 – синий канал

[Fig. 7. Temperature dependencies of the  $\Delta x_i/\Delta t$  – values (curves 1 – 3) and  $(MSSIM_{(n/n-1)} - 1)$  value (curve 4) for the Ga-S alloy (56.5. mol. % S): 1 – red channel; 2 – green channel; and 3 – blue channel of the RGB-image of the sample surface]

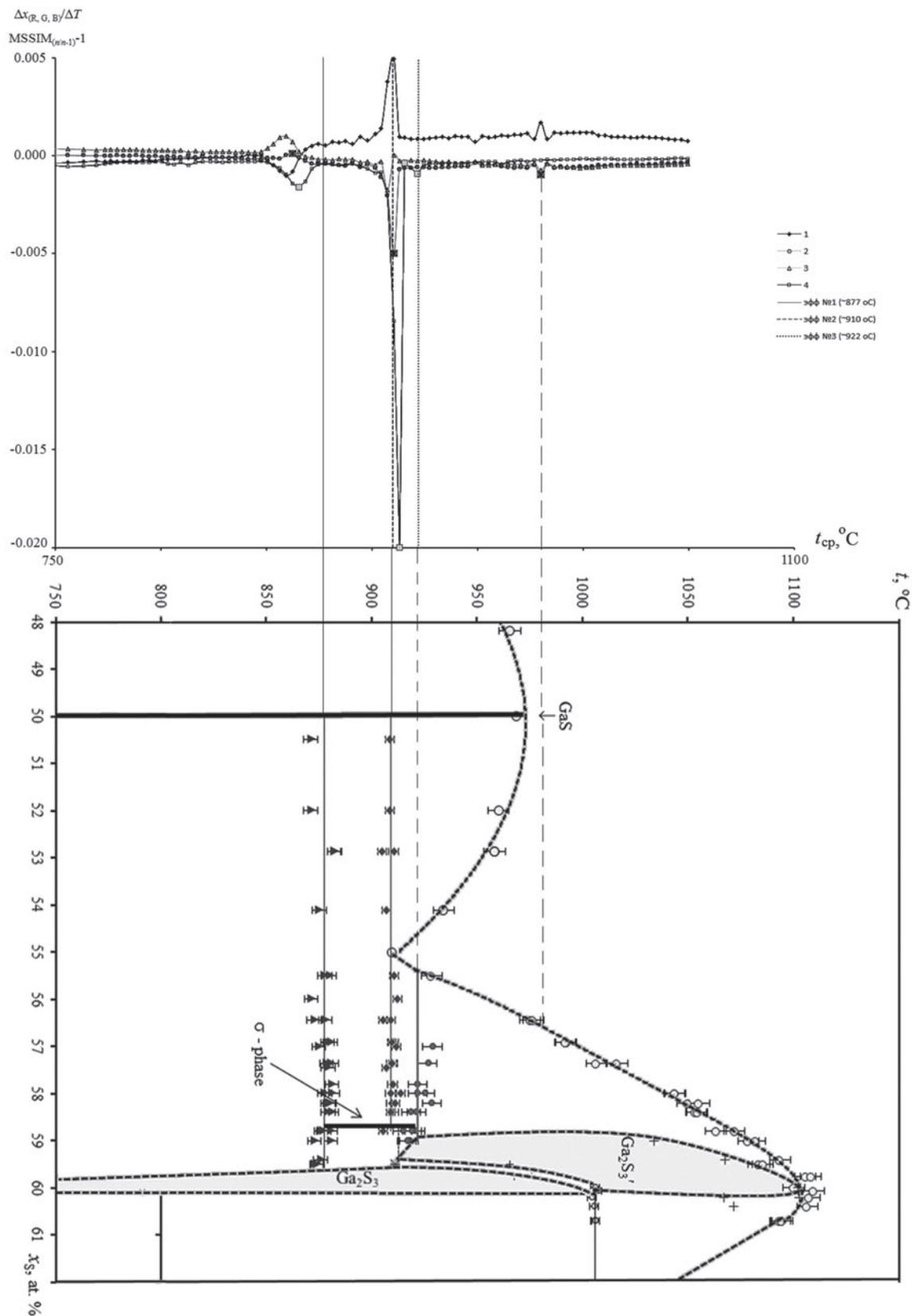
го подобия  $MSSIM_{(n/n-1)}$ .<sup>1</sup> При получении такой зависимости также покадрово сравниваются изображения, полученные при двух ближайших температурах  $t_n$  и  $t_{n-1}$ . (Подробнее о критерии  $MSSIM_{(n/n-1)}$  см. [17, с. 595].)

На рис. 8 эти результаты совмещены с диаграммой, полученной в ходе ДТА. Из этого рисунка видно, что на зависимостях (8) четко прослеживаются эффекты, которые с учетом данных ДТА мы связываем с эвтектоидным превращением (3) (~ 877 °C по ДТА) и эвтектическим (4) (~ 910 °C). Также фиксируется эффект, связанный с прохождением ликвидуса. На зависимости  $(MSSIM_{(n/n-1)} - 1) = f(t_{cp})$  проявляются первые два эффекта и, кроме того,

<sup>1</sup> Для лучшего масштабирования на рисунке из величины  $MSSIM_{(n/n-1)}$  вычитали единицу, т.е. рассматривается функция  $(MSSIM_{(n/n-1)} - 1) = f(t_{cp})$ .

фиксируется превращение, которые мы связываем с перитектическим распадом  $\sigma$ -фазы (6). Температуры всех эффектов, за исключением превращения (3), хорошо совпадают с результатами ДТА. Меньшие значения температур, полученные в ходе ХТА (в сравнении с данными ДТА) могут объясняться переохлаждением  $\sigma$ -фазы, которое сохраняется длительное время (напомним, данные ХТА получали в режиме «изотермическая выдержка – снижение температуры – изотермическая выдержка...»).

Таким образом, в ходе хроматотермографического анализа удалось подтвердить основные эффекты, связанные с образованием и распадом  $\sigma$ -фазы, которая была обнаружена в системе Ga – S в ходе дифференциального термического анализа.



**Рис. 8.** Результаты исследования образца системы Ga – S с содержанием серы 56.5. мол. % S при помощи ХТА в режиме пошагового уменьшения температуры с наложенной  $T$ - $x$ -диаграммой по данным ДТА. Обозначения соответствуют рис. 7

[Fig. 8. The alignment of the fig. 7 image with the  $T$ - $x$  diagram. The notation refers to the fig. 7]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе ДТА-экспериментов с использованием низких скоростей нагревания получена  $T$ - $x$ -фазовая диаграмма системы Ga–S. Установлено существование новой промежуточной фазы с содержанием серы около 59 мол. % серы. Эта фаза существует в узком температурном интервале от ~ 877 до 922 °С, при охлаждении ниже 877 °С она распадается по эвтектидной реакции на GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, при нагревании выше 922 °С – плавится по перитектической реакции. Обнаружено также, что низкотемпературная модификация Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> инконгруэнтно плавится при 1006 °С с образованием расплава и высокотемпературной модификации Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'. Определены температуры невариантных равновесий и уточнены температуры конгруэнтного плавления фаз GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'. Данные хроматотермографического анализа подтвердили основные выводы ДТА. Результаты высокотемпературных рентгеновских исследований подтвердили, что при температурах, меньших ~ 877 °С, в системе Ga – S реализуется две промежуточные фазы – гексагональный слоистый GaS и моноклинный Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'. Кроме того, эти эксперименты позволили получить данные по величине параметров решетки фаз GaS и Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>'.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**О концентрационной зависимости отношения абсолютных площадей пиков.** Такое отношение пропорционально отношению молярных теплот соответствующих эффектов и должно характеризоваться меньшей относительной погрешностью по сравнению со значениями приведенной площади  $S^*$ , поскольку при ее определении не требуется стандартизация по форме и размерам сосудов Степанова. Для получения этой зависимости также не принципиальным оказывается разное количество вещества в этих сосудах. Функция  $\frac{S_2}{S_1} = f(x_s)$

должна быть убывающей, если диспропорционирующая (или, наоборот, образующаяся) при температуре пика № 2 фаза характеризуется большим содержанием серы по сравнению с составом фазы для пика № 1. Это утверждение справедливо только для случая, когда состав исследуемого образца находится между составами срединных фаз в превращениях, площади эффектов которых сравниваются. Для области, когда термографируемый состав находится с одной стороны таких составов, величина  $S_2/S_1$  не должна изменяться с составом (что

наблюдается на левой части рис. 5). Именно такой вид зависимости  $\frac{S_2}{S_1} = f(x_s)$ , при котором диспропорционирующая или образующаяся при более высокотемпературном превращении № 2 фаза должна обладать меньшим содержанием серы по сравнению с такой же фазой для превращения № 1, и наблюдается на рис. 5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зломанов В. П., Новоселова А. В. *P-T-x-диаграммы состояния систем металл-халькоген*. / Отв. ред. В. Б. Лазарев. М.: Наука, 1987. 207 с.
2. Greenberg. J. *Thermodynamic Basis of Crystal Growth: P-T-X Phase Equilibrium and Nonstoichiometry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002, 247 p.
3. Рустамов П. Г., Мардахаев Б. И. Сафаров М. Г. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, 1967, т. 3, № 3, с. 479–484.
4. Massalski T. B. (editor-in chief). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Second Edition, Materials Information Soc., Materials Park, Ohio, 1990, vol. 2, 1269 p.
5. 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
6. 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.
7. Pardo M. P., Tomas A., Guittard M. // *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, pp. 1677–1684.
8. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. // *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433.
9. Jones C. Y., Edwards J. G. // *J. Phys. Chem., ser. B*, 2001, vol. 105, pp. 2718–2724.
10. Roberts J. A., Searcy J. W. // *Science*, 1977, vol. 196, pp. 525–527.
11. Edwards J. G., Franzen H. F. // *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, № 13, pp. 4779–4786.
12. 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.
13. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Аноров П. В. и др. // *Неорган. Материалы*, 2006, т. 42, № 12, с. 1420–1424.
14. Берг Л. Г. *Введение в термографию*. М.: Наука, 1969, 392 с.
15. Balikci E., Abbaschian R. // *J. Mater. Sci.*, 2005, vol. 40, pp. 1475–1479.

16. Webster J. (ed.), *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering: III–VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999, pp.147–158.

17. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю. и др. // *Неорган. Материалы*, 2013, т. 49, № 6, с. 590–599.

## THE PHASE DIAGRAM OF THE Ga-S SYSTEM IN THE CONCENTRATION RANGE FROM 48.0 TO 60.7 mol.% S

© 2017 S. S. Berezin, A. Y. Zavrazhnov, A. V. Naumov, I. N. Nekrylov, N. Y. Brezhnev

Voronezh State University, 1 Universitetskaya sq., 394018, Voronezh, Russia  
e-mail: alzavr08@rambler.ru

Received 18.07.2017

**Abstract.** Almost all binary systems composed of non-radioactive *s*- and *sp*- elements have been studied in great detail. With the exception of small details (features of non-stoichiometry of intermediate phases, liquidus line details, etc.), for almost all such systems, the corresponding *T*-*x* phase diagrams are consistently described in the literature as well as most of the *P*-*T* diagrams. In light of the foregoing, the phase diagram of the Ga – S system causes an obvious bewilderment, according to which the available literature is consistent only with the presence of GaS Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> phases congruently melting above 950 °C and eutectic between them. Thus, in widely quoted works [1, p. 106] and [2, p. 138], the intermediate solid phases mentioned are considered to be single for the given system. A completely different representation of the phase diagram is given in [3], where incongruently melting Ga<sub>2</sub>S and Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub> are indicated as intermediate phases along with GaS and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Although several decades have passed since the publication of [3], a modern diagram of the data is given in this modern reference database.

At the same time, the questionability of some of [3] the results is manifested in the absence of any structural evidence for the Ga<sub>2</sub>S and Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub> phases. The purpose of this paper is to investigate the phase relationships in the Ga – S system for the possibility of the solid phase formations with intermediate stoichiometries between GaS and Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (for example, Ga<sub>4</sub>S<sub>5</sub>) at temperatures up to 1150 °C.

As the main method of studying the *T*-*x* phase diagram, we chose differential thermal analysis (DTA). Taking into account the propensity of the phases of the A(III)B(VI) systems to the formation of metastable states, we used equipment [4] that allows to maintain low heating rates (<1 K / min) with high linearity of temperature changes in time and high frequency of transmission of temperature Data to the computer (1 poll 1 thermocouple per 1 s). The DTA data were compared with the results of the new method of chromatothermographic analysis (CTA) [5], which allows to carry out research in the static mode, as well as with the data of high-temperature X-ray phase analysis (HT XRD).

By the DTA method, 40 samples of 24 different compositions were examined, which made it possible to obtain a fragment of the *T*-*x* diagram of the Ga – S system at a concentration interval of 48,0 – 60.7 mol. % S at temperatures from room temperature to 1150 °C. The results of the experiments are presented in Fig. 1.

According to the set of available contours and the number of existing and coexisting phases, the constructed *T*-*x* diagram is in contradiction with the data [1, 2] and has a remote similarity with [3] and it is most correlated with the results of little-known works by Pardo [6, 7].

It is found that, in contrast to the low-temperature part of the diagram, where only Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and GaS phases are present, the high-temperature part (870 – 1110 °C) of this *T*-*x* diagram is complicated. It is substantiated that in a narrow range of compositions (59.0 – 60.7 mol. % S) there are three separate phases ( $\sigma$ , Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>', Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) of different stoichiometry. These solid phases are connected with each other, as well as with gallium monosulfide, by peritectoid and eutectoid transformations.

It is shown that the eutectic equilibrium, which was previously associated with the reaction



in fact corresponds to the eutectoid equilibrium



which is realized at  $t \approx 880$  °C, where  $\sigma$  is a solid phase with a sulfur content of about 59.0 mol %, and  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  is a low-temperature modification of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Actually, the eutectic equilibrium corresponds to the reaction



and has a temperature of  $909.5 \pm 2.2$  °C.

In order to define two closely spaced contours (909.5 and 921.6 °C), special techniques have been developed, which are discussed in this paper. These methods made it possible to establish that the  $\sigma$ -phase decays at a temperature of about 922 °C according to the peritectic reaction



where  $\text{Ga}_2\text{S}'_3$  is a high-temperature modification of gallium sesquisulfide. Thus, the detected  $\sigma$ -phase with a sulfur content of about 59.0 mol. % exists in a very narrow temperature range (877–922 °C).

The  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  phase formed by the last of these reactions is obtained from the low-temperature modification of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  and the  $\sigma$ -phase by eutectoid transformation at  $\sim 911$  °C:



The high-temperature modification of  $\text{Ga}_2\text{S}'_3$  is enriched with gallium compared with the low-temperature one, both phases coexisting in the temperature range of  $\sim 911$ – $1006$  °C. When the final temperature is reached, the low-temperature form of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  melts peritectically:



The high-temperature phase of  $\text{Ga}_2\text{S}'_3$  exists in the temperature range 911–1109 °C and when the upper value of the interval is reached, it melts congruently. The gallium monosulfide GaS ( $\sim 969$  °C) also melts congruently.

**Keywords:** phase diagram, thermal analysis, chromatothermal analysis, DTA, power diffraction.

#### REFERENCES

- Zlomanov V. P., Novoselova A. V. *P-T-x-Diagrams for the Metal-Chalcogen Systems*. / editor-in-chief: V. B. Lazarev. Moscow, Nauka Publ., 1987. 207 p. (in Russian).
- 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
- Rustanov P. G., Mardakhaev B. N., Safarov M. G. *Inorg. Mater.* (Engl. Transl.), 1967, vol. 3, no. 3, pp. 429–433.
- Massalski, T. B. (editor-in chief). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Second Edition, Materials Information Soc., Materials Park, Ohio, 1990, vol. 2, 1269 p.
- 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, pp. 1–2.
- Spandau H., Klanberg F. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1958, pp. 300–308.
- Pardo M. P., Tomas A., Guittard M. *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, pp. 1677–1684.
- Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433.
- Jones C. Y., Edwards J. G. *J. Phys. Chem., ser. B*, 2001, vol. 105, pp. 2718–2724
- Roberts J. A., Searcy J. W. *Science*, 1977, vol. 196, pp. 525–527.
- Edwards J. G., Franzen H. F. *J. Phys. Chem.*, 1995, vol. 99, no. 13, pp. 4779–4786. DOI 10.1021/j100013a056
- 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.
- Zavrazhnov A. Y., Naumov A. V., Anorov P. V. *Inorg. Mater.* (Engl. Transl.), 2006, vol. 42, no. 12, pp. 1294–1298.
- Berg L. G. *Introduction to the Thermal Analysis*. Moscow, Nauka Publ., 1969, 392 p. (in Russian).
- Balikci E., Abbaschian R. *J. Mater. Sci.*, 2005, vol. 40, pp. 1475–1479.
- Webster J. (ed.) *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering: III–VI Semiconductors*. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999, pp. 147–158.
- Berezin S. S., Berezina M. V., Zavrazhnov A. Y. *Inorg. Mater.* (Engl. Transl.), 2013, vol., no 6, pp. 555–563.

Березин Сергей Сергеевич – ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

Berezin Sergey S. – Lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: bss-15.11.88@mail.ru

*Завражнов Александр Юрьевич* – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru)

*Наумов Александр Владимирович* – к. х. н., н. с. кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: [aither@bk.ru](mailto:aither@bk.ru)

*Некрылов Иван Николаевич* – студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел. +7(950) 7607532, e-mail: [icq492164858@gmail.com](mailto:icq492164858@gmail.com)

*Брежнев Николай Юрьевич* – студент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет

*Zavrazhnov Alexander Y.* – Dr. Sci. (Chem.), Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru)

*Naumov Alexander V.* – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Department of General and Inorganic Chemistry; e-mail: [aither@bk.ru](mailto:aither@bk.ru)

*Nekrylov Ivan N.* – student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: [icq492164858@gmail.com](mailto:icq492164858@gmail.com)

*Brezhnev Nikolai Yu.* – student, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University