

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КУБИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ ($x_s = 59$ мол. %) И T, x -ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Ga–S

© 2019 В. В. Волков¹, В. И. Сидей², А. В. Наумов³, И. Н. Некрылов³,
Н. Ю. Брежнев³, Е. Н. Малыгина³, А. Ю. Завражнов^{*3}

¹Институт общей и неорганической химии

Ленинский просп., 31, 119991 Москва, Российская Федерация

²Ужгородский национальный университет

пл. Народна, 3, Закарпатска обл., 88000 Ужгород, Украина

³Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Уточнена фазовая диаграмма системы Ga–S в области составов от 30.0 до 60.7 mol % серы и в области температур от комнатной до 1220 °C. Выделена и структурно охарактеризована фаза σ -Ga₂S₃, имеющая сфалеритоподобную структуру (пр. гр. $F43m$, параметр решетки 5.21 Å) с дефицитом атомов в подрешетке галлия, существование которой подтверждено также термическими методами анализа. Определены температурные зависимости параметров решеток моноклинной фазы α -Ga₂S₃ (Cc) и гексагональной слоистой фазы β -GaS ($P6_3/mmc$), причем показано, что параметр c последней существенно зависит от температуры вследствие увеличения ван-дер-ваальсовой щели.

Ключевые слова: сульфиды галлия, фазовая диаграмма, сесквисульфид галлия, сфалеритоподобные структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что многие интересные в структурном и материаловедческом отношении твердые фазы не могут быть получены в чистом виде при условиях, близких к обычным, но легко стабилизируются при введении небольшого количества примесей. Одними из наиболее известных примеров являются тетрагональная и кубическая модификации ZrO₂, стабилизированные примесями оксидов щелочноземельных или редкоземельных элементов (т. н. YSZ-материалы [1]), а также стабилизированная в форме анатаза модификация TiO₂ [2]. Однако почти все такие структуры относятся к широкозонным полупроводникам (практически изоляторам). Гораздо менее известна стабилизация бинарных соединений для получения перспективных полупроводниковых материалов с меньшей шириной запрещенной зоны ($E_g = 1.0 - 2.5$ eV).

В настоящей работе рассматривается возможность получения одной из высокотемпературных фаз системы Ga–S. Выбор системы объясняется, с одной стороны, тем, что в этой системе существуют перспективные для современного матери-

аловедения фазы: GaS, фазы состава, близкого к Ga₂S₃ [3, 4]; с другой – возможностью существования в этой системе «дефектных алмазоподобных» структур A₂^{III}B₃^{VI} [5], которые по данным работ [6–8] стабилизируются примесями d -элементов. В наших недавних исследованиях [9, 10] при помощи двух независимых методов термического анализа уточнена фазовая диаграмма системы Ga–S (рис. 1) в области составов от 48.0 до 60.7 mol % S и установлено существование новой фазы (названной σ -фазой) с содержанием серы около 59 mol %, существующей в узком интервале температур (~ 877–922 °C). Однако прямые, в том числе структурные, доказательства существования σ -фазы в этих работах представлены не были. Отсутствие прямых доказательств во многом связано с неудачными попытками закалки этой новой фазы.

Целью настоящей работы является выделение нелегированной σ -фазы и ее структурная идентификация. В задачи работы входило также исследование структурных параметров соседних фаз при повышенных температурах, а также уточнение T, x -диаграммы системы Ga–S.

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

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы синтеза. Для синтеза σ -фазы системы Ga–S использовали галлий (Ga-00) и серу (ОСЧ 15-3), перегнанную после многочасового кипячения при атмосферном давлении с обратным холодильником. Взятые в количествах, отвечающих составу 59.0 mol % S, навески простых веществ общей массой 3–4 г приводили во взаимодействие по методике, описанной в [10]. Полученный после охлаждения слиток переносили в тонкостенную кварцевую ампулу (диаметром 12 mm с толщиной стенок ~ 1 mm), вакуумировали и расплавляли при температуре 1120 °C. Расплав медленно (в течение 2–3 h) охлаждали до 905 \pm 2 °C и выдерживали при этой температуре в течение суток для образования ожидаемой фазы по реакции



где L – расплав; $\text{Ga}_2\text{S}_3'$ – высокотемпературная модификация сесквисульфида галлия (рис. 1). Температура отжига (905 °C) выбиралась исходя из наибольшей вероятности попадания в область стабильности σ -фазы. По завершении отжига ампулу с веществом сбрасывали в ледяную воду для закаливания. Синтезированные таким образом слитки имели светло-коричневый цвет, в то время как при попытке закаливания ампул с достаточно толстыми стенками (23 мм), а также при медленном охлаждении, получались образцы соломенно-желтого цвета, характерного для гетерогенной смеси GaS– Ga_2S_3 .

Рентгеновская дифракция. Порошковые дифрактограммы закаленных и незакаленных образцов при комнатной температуре записывали на дифрактометре Empyrean V.V. (излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, диапазон 2θ от 10° до 95°, шаг – 0.02°, время экспозиции в каждой точке – не менее 0.2 s). При помощи дифрактометра Thermo ARL X'TRA проводили высокотемпературный (ВТ) рентгенофазовый анализ (непрерывно вакуумируемая камера, диапазон температур – от комнатной до 800 °C, шаг изменения температуры – 100 °C). Условия такого эксперимента аналогичны предыдущему исследованию с той разницей, что шаг изменения угла 2θ выбирался большим для уменьшения сублимации вещества и составлял 0.05°. Фазовый состав всех исследуемых образцов определяли путем сравнения экспериментально полученных дифрактограмм с теоретически рассчитанными для фаз, образование которых было вероятным, исходя из условий синтеза. Моделирование теоретических порошковых дифрактограмм на основе литературных струк-

турных данных проводили при помощи программы *PowderCell* 2.3 [11]. Для уточнения параметров элементарной ячейки использовали программу *UnitCell* [12].

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ). Исследования проводились в Лаборатории ЦКП «Микроанализ» «Сколково» на приборе FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN с разрешающей способностью по точкам и информационным пределом 80 pm. Подготовка вещества состояла в растирании образца до состояния мелкого порошка, последующем ультразвуковом диспергировании в инертном растворителе (безводном пропанол-2), отстаивании (для седиментации крупных частиц) и отборе мелкодисперсной фракции в жидкости. После нанесения капли взвеси на проводящую поддерживающую сетку капля высушивалась на воздухе в течение 15 min и вводилась в прибор. Для ТЕМ-исследований выбирали фрагменты кристаллитов с толщинами от единиц до сотни nm. Полученные результаты обрабатывали с использованием программы *Gatan Microscopy Suite Software* 2.1.

Термический анализ использовался для уточнения T , x -диаграммы системы Ga–S в области составов от 30 до 48 mol % серы и проводился при помощи дифференциального термического (ДТА) и хроматотермографического анализа (ХТА). В экспериментах, выполняемых по методикам, описанным в [9, 10], применяли режимы нагревания при небольших скоростях: 0.9, 1.9 и 3.8 K/min.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структуры σ -фазы и продуктов ее диспропорционирования (GaS, Ga_2S_3). На рис. 2 приведены порошковые дифрактограммы двух образцов системы Ga – S с содержанием серы 59 mol %. Идентификацию рефлексов на дифрактограммах проводили при сравнении с литературными данными для моноклинного сесквисульфида α - Ga_2S_3 [13], гексагонального моносульфида GaS (β -политип) [14], а также кубической сфалеритоподобной фазы с составом, близким к сесквисульфиду галлия. В последнем случае использовались данные [15], которые были позднее воспроизведены и более адекватно интерпретированы в [16, 17].

Напомним, что образцы синтезировали из расплава и отжигали в течение суток при 905 °C, однако дальнейшая термообработка исследованных образцов различалась. *Кривая 1* на рис. 2 соответствует веществу, полученному при охлаждении в режиме выключенной печи, а *кривая 2* – образцу, закаленному в ледяной воде. На рис. 2 видно раз-

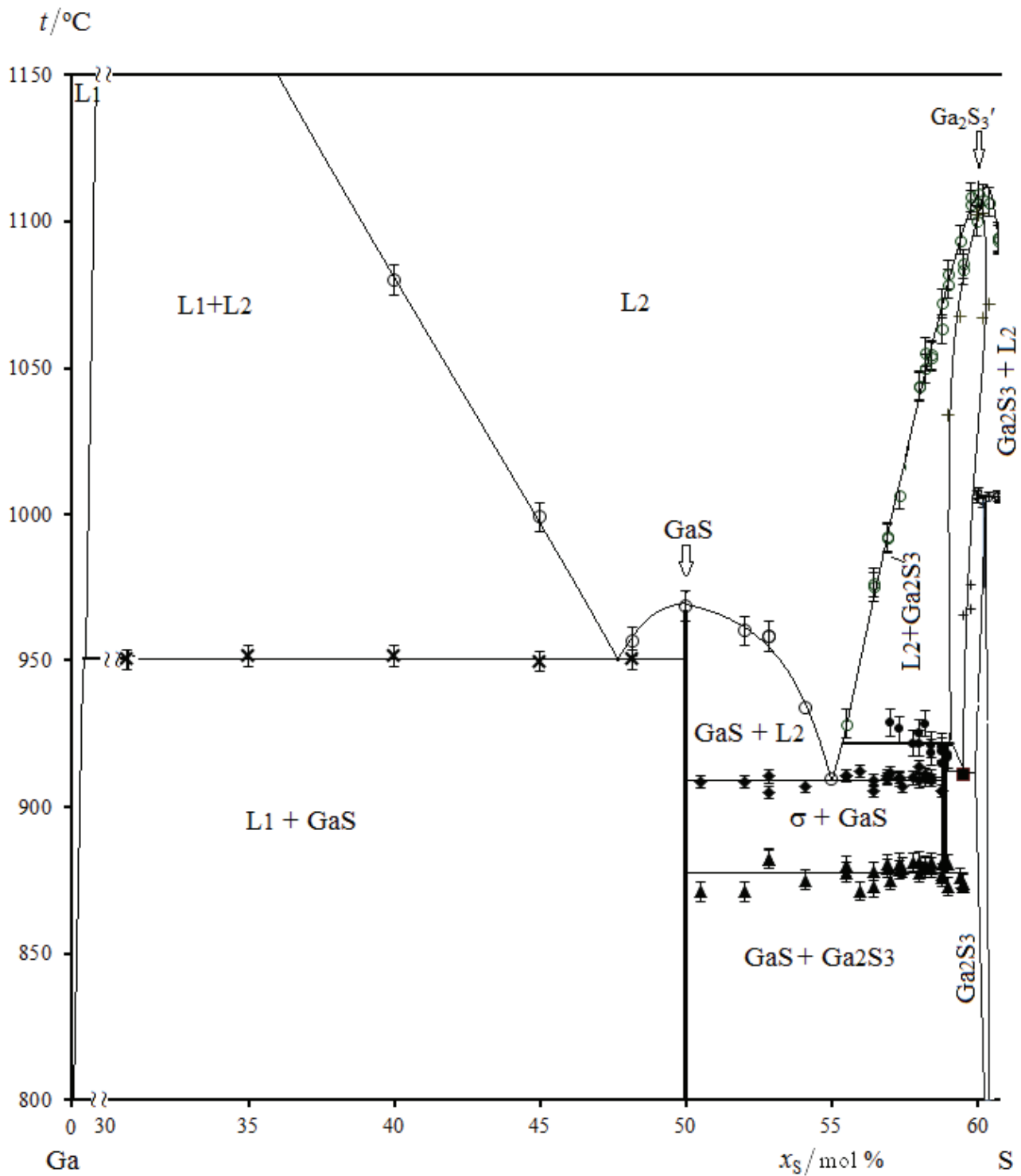


Рис. 1. Фрагмент T - x -диаграммы системы Ga-S по данным [9],
 дополненный результатами настоящего исследования
[Fig. 1. The diagram of the Ga-S system according to [9], with the results of present study]

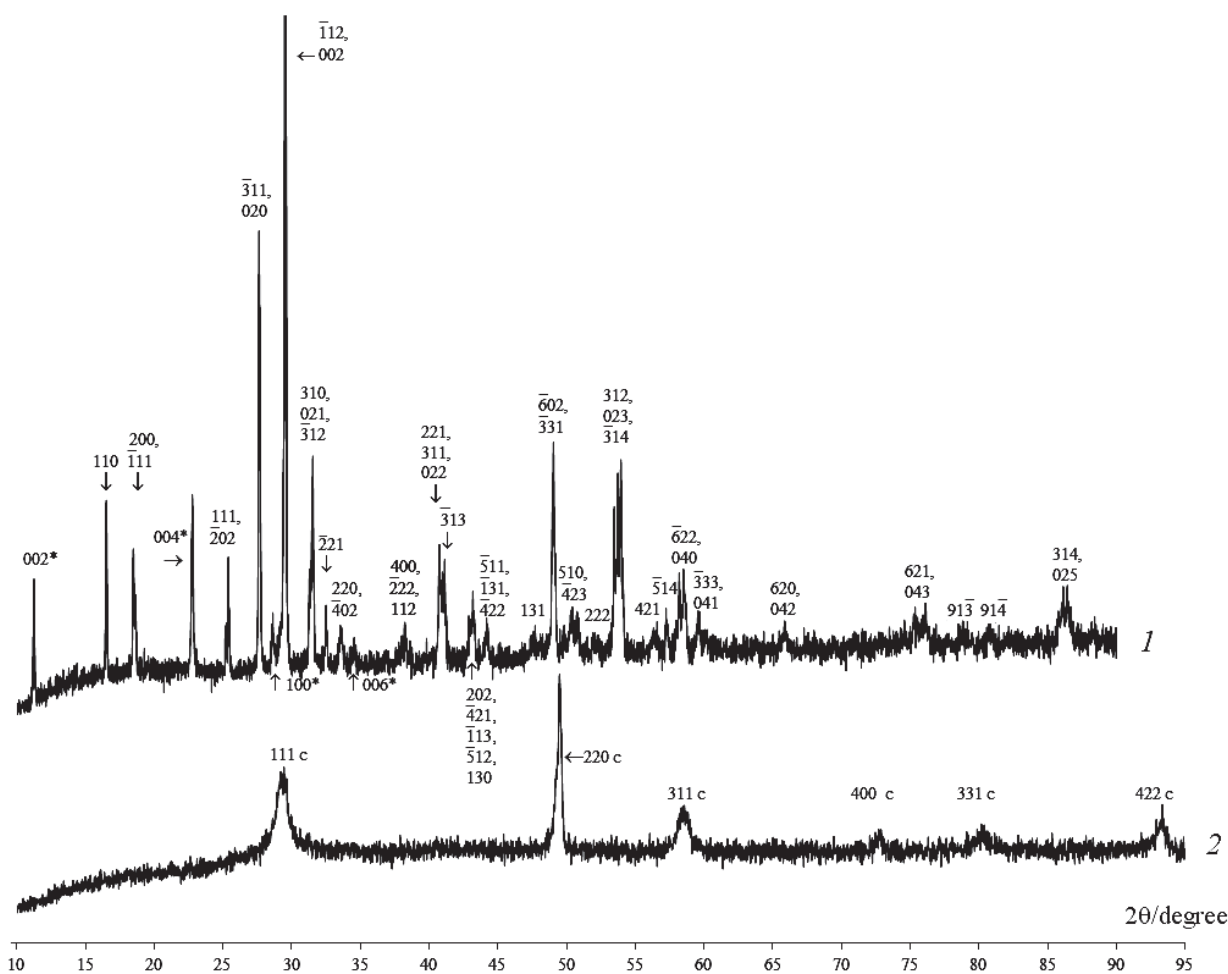


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы ($\text{Cu } K_{\alpha 1}$) образцов системы Ga–S с содержанием серы 59.0 mol %: 1 – образца, охлажденного от 905 °C в режиме выключенной печи; 2 – образца, закаленного от 905 °C. Обозначения рефлексов: c – кубической фазы $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$; * – гексагональной фазы $\beta\text{-GaS}$; без пометки – моноклинной фазы $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ($C1c1$)

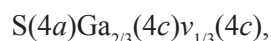
[Fig. 2. XRD of the Ga – S system samples for a composition of 59.0 mol % sulfur: 1 – slowly cooled sample; 2 – quench cooling from 905 °C. Designations: c – cubic phase $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$; * – hexagonal phase $\beta\text{-GaS}$; unmarked – monoclinic phase $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ ($C1c1$)]

личие обеих дифрактограмм. На относящейся к незакаленному образцу дифрактограмме 1 фиксируется множество рефлексов, которые указывают на двухфазный характер образца: часть из них принадлежит моноклинному сесквисульфиду галлия $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (пр. гр. Cc , символ Пирсона $mC20$) с рассчитанными параметрами решетки: $a = 11.14 \text{ \AA}$, $b = 6.41 \text{ \AA}$, $c = 7.04 \text{ \AA}$, $\beta = 121.2^\circ$ (установка $C1c1$), а другая часть – гексагональному моносульфиду $\beta\text{-GaS}$ ($P6_3/mmc$, $hP8$) с параметрами $a = 3.59 \text{ \AA}$, $c = 15.47 \text{ \AA}$. Близкая дифракционная картина наблюдалась нами и при анализе продуктов закаливания при использовании ампул с более толстыми стенками, когда закаливание, однако, не удалось.

Напротив, для хорошо закаленного образца (дифрактограмма 2 на рис. 2) заметны только редкие широкие пики, которые могут быть индентифицированы исходя из погасаний для пр. гр. $F\bar{4}3m$. Рассчитанный параметр решетки составляет $5.2104(2) \text{ \AA}$ (что несколько больше указанной в [15] величины 5.17 \AA). Таким образом, в условиях закаливания при быстром теплоотводе (тонкие стенки ампулы) удалось получить рентгеновски чистый образец кубической модификации сульфида галлия с содержанием серы 59.0 mol %, которая ранее была обозначена нами как σ -фаза ($\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$).

Структуру этого соединения можно описать как дефицитную по катионообразователю сфалерито-

подобную структуру, в решетке которой примерно $1/3$ позиций галлия вакантна:



где $4a(000)$ и $4c\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$ – позиции Уайкоффа

(Wyckoff) относительно группы $F\bar{4}3m$. Этим она отличается от структурного типа цинковой обманки, причем незанятые позиции $v(4c)$ распределены, по-видимому, стохастически. Нужно заметить, что отсутствующие на экспериментальной дифрактограмме (2 рис. 2) рефлексы 200, 222 и 420 слабы и на расчетной дифрактограмме, смоделированной для такой структуры.

Данные исследований этих же образцов при помощи просвечивающей электронной микроскопии в качественном отношении полностью согласуются с результатами рентгеновского анализа и дополняют их. На рис. 3 представлено HRTEM-изображение фрагмента кристаллита закаленного образца, а на рис. 4 – SAED-электронограмма того же фрагмента. Оптическая дифракция на вставке рис. 3 получена как Фурье-образ исходного сним-

ка. Она доказывает наличие ГЦК-кристалла, снятого вдоль зоны $[01\bar{1}]$, с параметром решетки, близким к 5.217 \AA .

При анализе данных, соответствующих рис. 4, показательным является присутствие слабых рефлексов 200, которые иногда называют «химически чувствительными» для сфалеритоподобных ГЦК-структур группы $F\bar{4}3m$. Интенсивность I_{200} этих рефлексов в кинематическом приближении пропорциональна квадрату структурного фактора F_{200} , который, с учетом базисных атомов $A(4c)$ и $B(4a)$ сфалеритной структуры, дает разность атомных структурных факторов (f), пропорциональную разности атомных номеров катионо- и анионообразователей или электронной плотности на атом в каждой из подрешеток:

$$I_{200} \sim |F_{200}|^2 = (f_A - f_B)^2 \sim \Delta_e^2 = [N_e(A) - N_e(B)]^2,$$

где $N_e(A)$ и $N_e(B)$ – число электронов для катионо- и анионообразователей. Для сравнения, на порошковых дифрактограммах кубического GaAs со структурой сфалерита рефлекс I_{200} почти не виден в силу малой разницы электронной плотности Ga-

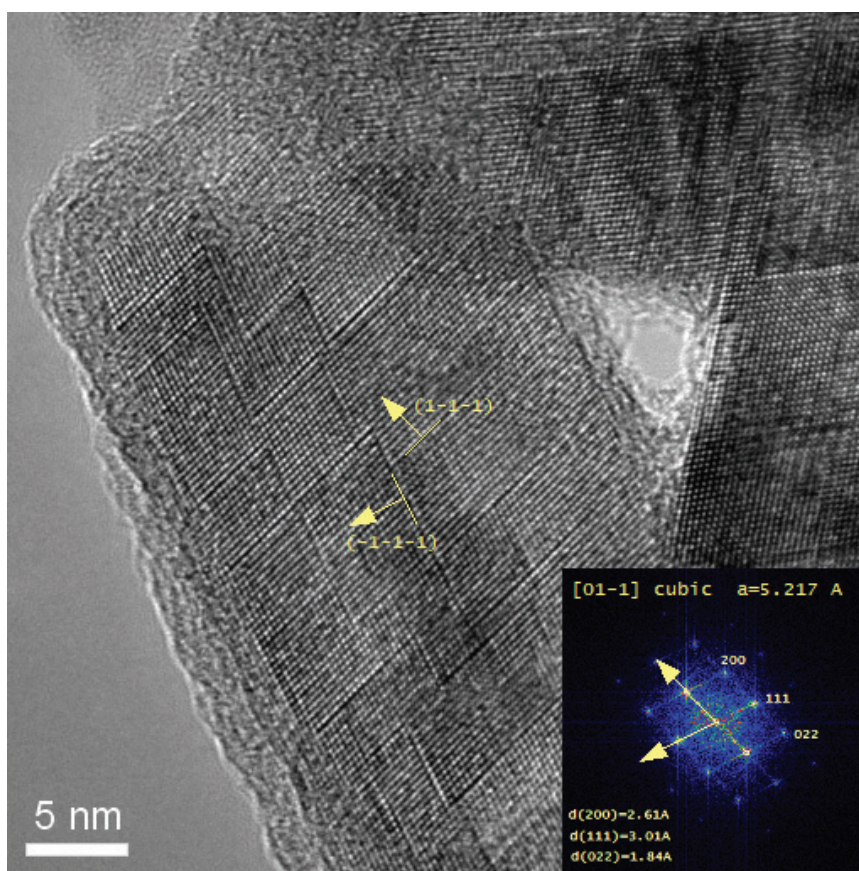


Рис. 3. HRTEM-изображение фрагмента кристаллита закаленного образца системы Ga–S с содержанием серы 59.0 mol %

[Fig. 3. HRTEM image of a crystallite fragment of quenched sample of for a composition of 59.0 mol % sulfur]

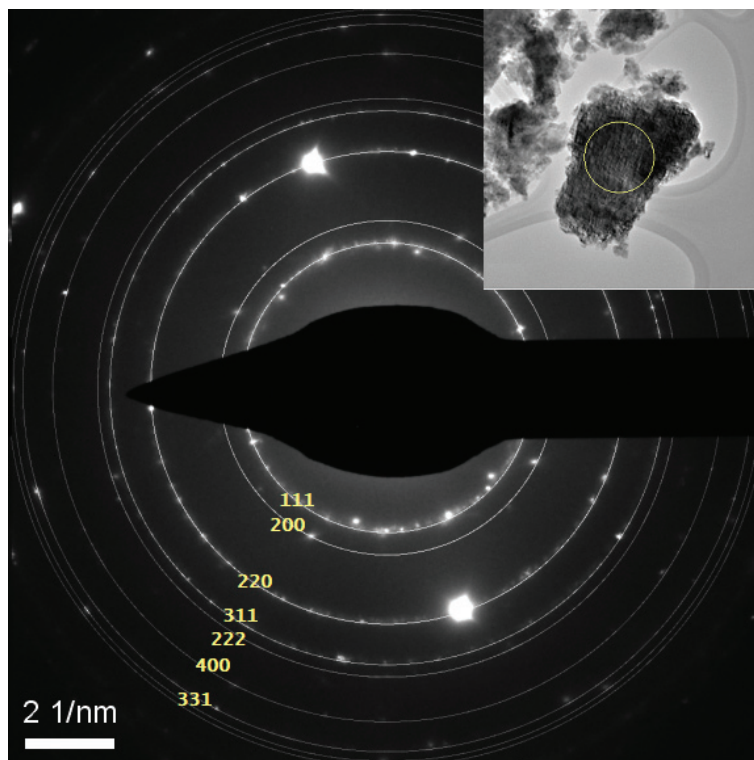


Рис. 4. SAED-электронограмма представленного на предыдущем рисунке фрагмента закаленного образца. Дифракционные кольца получены путем вращения относительно точки (0, 0, 0).

[Fig. 4. SAED electron diffraction pattern of the previous fragment of quenched sample. Diffraction rings are obtained by rotating about a point (0, 0, 0)]

и As-подрешеток: $\Delta_e \approx 2.0$ электрона. Для кубической структуры σ - Ga_2S_3 с учетом заполнения позиции $\text{Ga}_8(4c)$ эта разность также достаточно мала:

$$\Delta_e = |\delta N(\text{Ga}) - N(\text{S})| \approx 5.55 \text{ электрона,}$$

считая заполнение δ по заданной при синтезе доле галлия: $\delta = x_{\text{Ga}}/(1 - x_{\text{Ga}})$. Поэтому для наших образцов отражение 200 на порошкограммах почти не прослеживается, но уже отчетливо наблюдается на снимках локальной электронной микродифракции (рис. 4). Наряду с высокой чувствительностью SAED-электронограмм по сравнению с порошковыми рентгенограммами, особенно в области малых дифракционных углов 2θ , в реальном SAED-эксперименте есть возможность снять дифрактограммы от малой группы зерен или одиночных зерен правильной ориентации и тем самым многократно усилить сигналы от слабых рефлексов, плохо наблюдаемых при рентгеновской дифракции. Рис. 4 дает пример наблюдения структурно важного, рефлекса 200 фазы σ - Ga_2S_2 в системе Ga-S.

Обработка данной электронограммы с помощью программы *Gatan Microscopy Suite Software* 2.1 дала параметр решетки 5.217(1) Å, что хорошо согласуется с данными порошковой рентгеновской дифракции.

Обратим также внимание на отсутствие посторонних рефлексов между окружностями, отнесенными к рефлексам 200 и 220, а также на область, свободную от рефлексов, внутри окружности с наименьшим радиусом для 111. Этот факт свидетельствует в пользу того, что в данном фрагменте образца σ -фазы отсутствуют включения других фаз. Действительно, как следует из рис. 5, именно в этих областях дифракционных углов проявляются рефлексы продуктов распада σ -фазы на более стабильные при комнатной температуре моноклинный α - Ga_2S_3 и слоистый гексагональный β -GaS. Вместе с тем нарушения чередования атомных слоев на HRTEM-снимке, видимые на рис. 3, т. е. клиновидные дефекты упаковки вдоль атомных плоскостей $\{111\}$, и тяжи на Фурье-вставке, аморфизированные участки, а также некоторый разброс рефлексов относительно радиусов окружностей (см. рис. 4), особенно заметный для рефлексов 111 и 200, указывают на локальные нарушения структуры обсуждаемой фазы. Следует отметить, что все эти особенности характерны не только для анализируемого здесь кристаллита, но и других исследованных данным методом фрагментов образца (всего более десятка электронограмм).

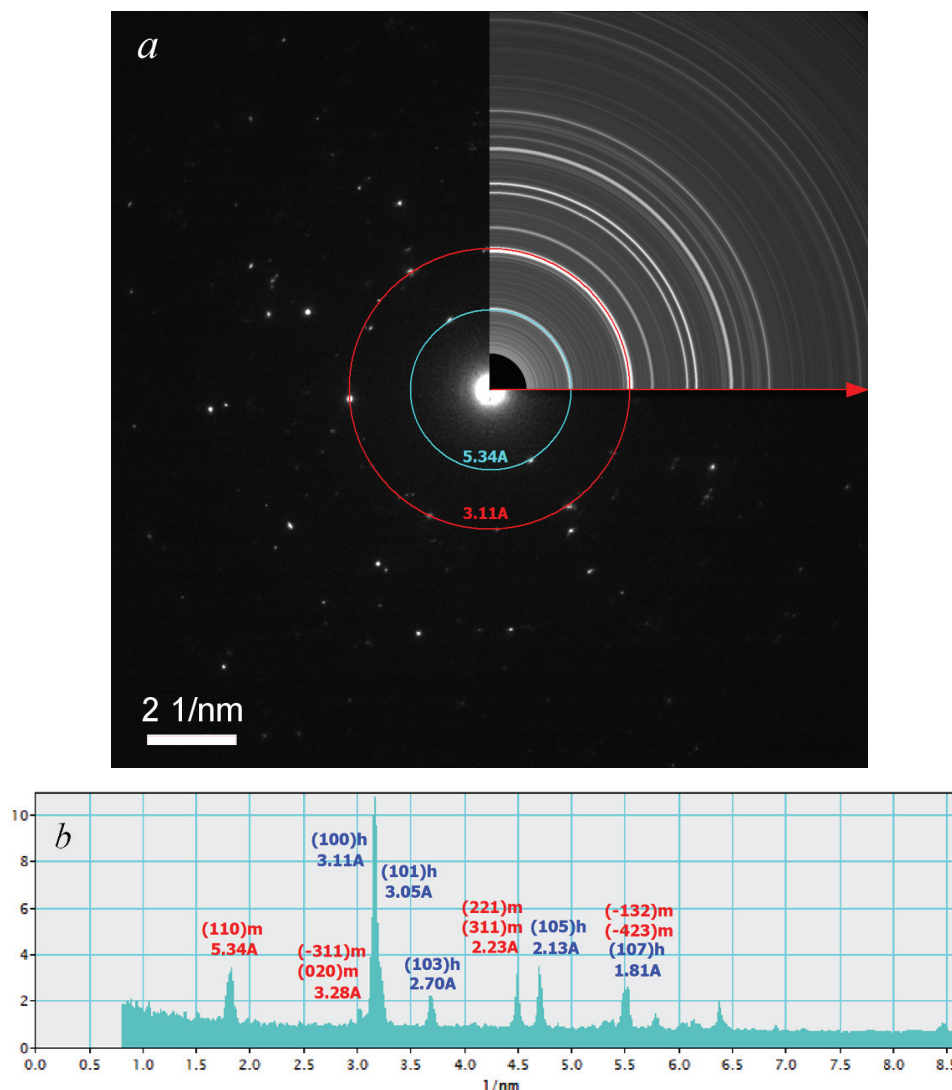


Рис. 5. SAED-электрограмма гетерофазной (α - Ga_2S_3 – β -GaS) микрообласти образца системы Ga – S с содержанием серы 59.0 mol. % (a) и радиальный профиль интенсивности кольцевой электрограммы (b)
[Fig. 5. SAED electron diffraction pattern of a heterophase (α - Ga_2S_3 – β -GaS) area (a) and the radial intensity profile of the ring electron diffraction pattern (b)]

На рис. 5a представлена SAED-электрограмма от группы кристаллитов в образце, полученном без закаливания. Эта электрограмма содержит принципиально другой набор рефлексов по сравнению с предыдущей (рис. 4), что указывает на наличие в образце кристаллитов гетерогенной смеси моноклинной (α - Ga_2S_3) и гексагональной (β -GaS) фаз. Для доказательства проведем вращение наблюдаемых рефлексов относительно точки (0, 0, 0), чтобы получить кольцевую электрограмму, приведенную в первом квадранте этого снимка. Радиальный профиль интенсивностей для рефлексов кольцевой электрограммы построен в направлении выделенного вектора и приведен на рис. 5b как функция обратного радиус-вектора $1/r$. Для удобства на

рис. 5a добавлены две окружности от рефлексов 110 α - Ga_2S_3 ($d = 5.34 \text{ \AA}$) и 100 β -GaS ($d = 3.11 \text{ \AA}$). Отметим, что интенсивности пиков на таком графике могут сильно отличаться от интенсивностей рефлексов порошковой рентгенограммы в силу крайне малого количества используемого материала. Вместе с тем положения пиков дают два набора межплоскостных расстояний ожидаемых только для двух фаз: α - Ga_2S_3 и β -GaS.

На рис. 6 приведена локальная электрограмма от плоскости (001)*, перпендикулярной оси c^* обратной решетки, для одиночного кристаллита гексагональной фазы β -GaS. Электрограмма снята от соседней по отношению к рис. 5 микрообласти в гетерогенном образце. Соответствующее этой электрограмме HRTEM-изображение монокрис-

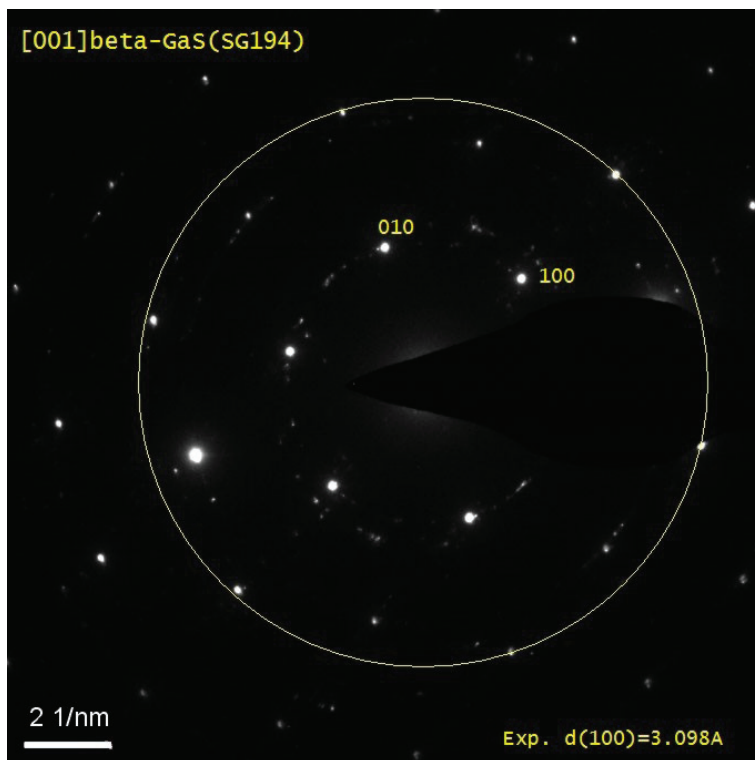


Рис. 6. SAED-электронограмма монокристаллической (β -GaSe) области в гетерофазном образце (α -Ga₂S₃- β -GaS). Ось c^* направлена нормально к плоскости снимка (001)*
[Fig. 6. SAED electron diffraction pattern of the single crystal (β -GaSe) area in a heterophase sample (α -Ga₂S₃- β -GaS). Axis c^* is normal to the image face]

таллического фрагмента (рис. 7) получено вдоль оси c , т. е. нормально к слоям (001) гексагонального монокристалла. Оптическая Фурье-дифракция на вставке доказывает гексагональную симметрию базовой плоскости (001). Определенное из рисунка среднее межплоскостное расстояние $d = 3.13$ Å относится к атомным плоскостям (100) и хорошо коррелирует с параметром a решетки β -GaS, полученным из рентгеновских экспериментов (ср. с табл. 1). Действительно, исходя из известного для гексагональной кристаллографической системы соотношения:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{1}{c^2} l^2,$$

для отражения 100 имеем:

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} d_{100}.$$

Тогда, с учетом обработки данных HRTEM, согласно которым $d_{100} \approx 3.13$ Å для параметра a получим величину 3.62 Å, которая хорошо коррелирует, в частности, с данными [14].

Параметры кристаллических решеток GaS и Ga₂S₃ по данным высокотемпературной рентгеновской дифракции. Этот анализ проводился

для сплава с содержанием серы 58.0 mol %, который мог образовать σ -фазу при достаточно высоких температурах (877–922 °C). К сожалению, заметное равновесное давление пара над сплавами GaS–Ga₂S₃ не позволило получить рентгеновские данные при температурах выше 800 °C. При этой и меньшей температурах на дифрактограммах фиксировались только фазы GaS и Ga₂S₃, для которых были определены параметры решеток при различных температурах.

Для решетки моноклинной модификации α -Ga₂S₃ рассчитанные параметры мало изменяются с температурой ($a \approx 11.09(1)$ Å, $b \approx 9.58(1)$ Å, $c \approx 6.38(1)$ Å, $\gamma \approx 141.1(1)^\circ$). Параметр a гексагональной решетки β -GaS также изменяется слабо: от 3.580(9) Å при комнатной температуре до 3.603(9) Å при 800 °C. Небольшое влияние температуры на величины параметров решеток (табл. 1) характерно для жестких ковалентных сульфидных структур [18]. Однако параметр c решетки β -GaS, напротив, заметно увеличивается с температурой: от 15.50(1) Å при 25 °C до 15.62(1) Å при 800 °C (рис. 8, табл. 2). Этот факт хорошо объясняется слоистой структурой моносульфида галлия: увеличение параметра c при увеличе-

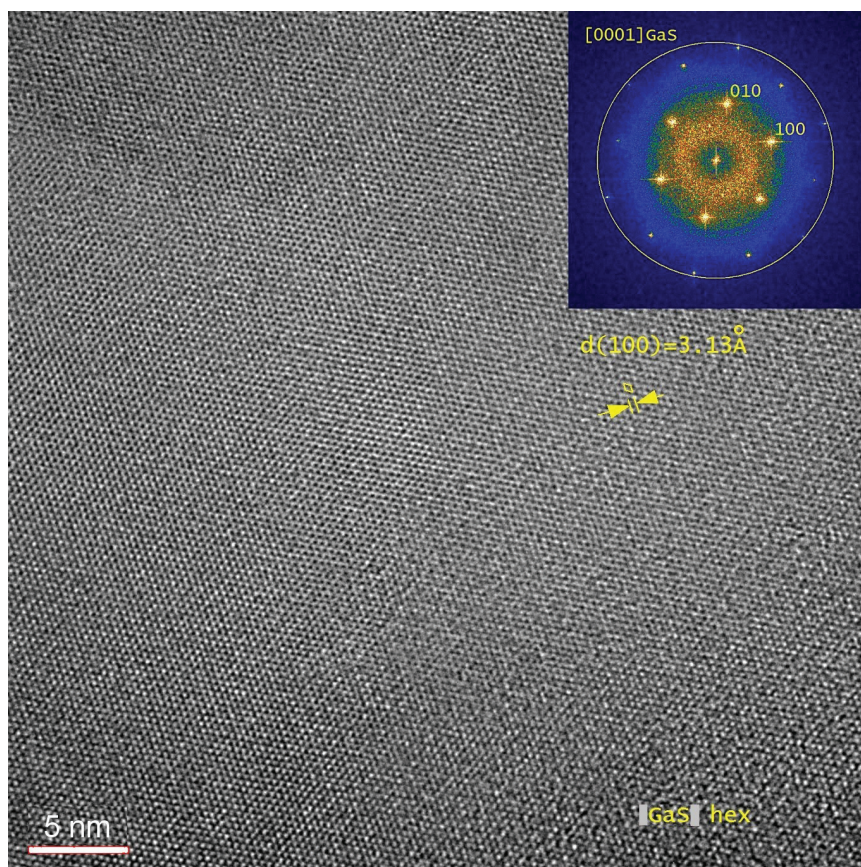


Рис. 7. HRTEM-изображение монокристаллического фрагмента моносulfида галлия β -GaS. Видна плоскость (001), перпендикулярная оси c

[Fig. 7. HRTEM image of the single crystal area β -GaS. The face (001) is shown perpendicular to the axis c]

Табл. 1. Параметры решеток фаз β -GaS и α -Ga₂S₃ в зависимости от температуры

[Table 1. Temperature dependence of lattice parameters of β -GaS and α -Ga₂S₃]

$t, ^\circ\text{C}$	β -GaS, $P6_3/mmc$			α -Ga ₂ S ₃ , $B11n$					
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	γ°	$V, \text{Å}^3$	$\phi, \%$
25	3.584	15.500	172.4	11.095	9.576	6.378	141.11	425.4	68.8
100	3.585	15.502	172.6	11.095	9.574	6.371	141.10	425.0	74.8
200	3.588	15.524	173.1	11.094	9.577	6.380	141.10	425.7	71.7
300	3.590	15.532	173.4	11.094	9.583	6.361	141.07	424.9	75.3
400	3.594	15.557	174.0	11.094	9.578	6.395	141.10	426.7	64.7
500	3.593	15.553	173.9	11.094	9.579	6.385	141.10	426.1	67.9
600	3.599	15.583	174.8	11.094	9.590	6.394	141.04	427.7	73.1
700	3.602	15.615	175.5	11.094	9.578	6.394	141.10	426.7	88.3
800	3.603	15.616	175.6	11.093	9.583	6.394	141.07	427.1	98.2
25*	3.580	15.496	172.0	11.094	9.578	6.394	141.10	426.7	100.0

Примечания. 1. Погрешность определения параметров решеток находилась в пределах 0.005 – 0.010 Å.

2. Символ «25*» относится к исследованиям при комнатной температуре после измерений при высоких температурах.

3. ϕ – объемная доля фазы в образце.

Notes. 1. The error in determining the lattice parameters was within 0.005 – 0.010 Å.

2. The symbol '25*' refers to studies at room temperature after measurements at high temperatures.

3. ϕ – the volume fraction of the phase in sample.

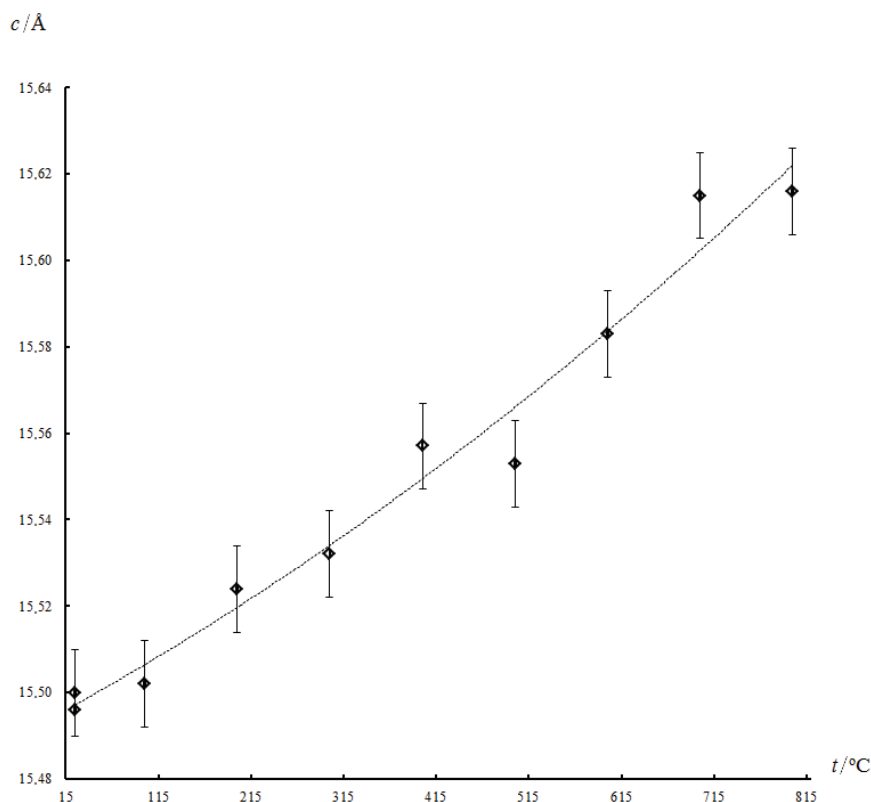


Рис. 8. Температурная зависимость параметра решетки c гексагонального β -GaS по данным высокотемпературных рентгеновских исследований
[Fig. 8. Temperature dependence of the lattice parameter c of hexagonal β -GaS phase according to high-temperature X-ray data]

нии температуры связано с увеличением ван-дер-ваальсовой щели – промежутков между пакетами ...– S – Ga – Ga – S –...

Помимо структурной информации о сульфидах галлия при высоких температурах, полученные данные являются дополнительным независимым доказательством отсутствия любых стабильных фаз в системе Ga–S, которые бы оказывались промежуточными между стехиометрическими составами GaS и Ga₂S₃ при температурах ниже 800 °С.

Термографические исследования. При помощи термических методов анализа ДТА и ХТА [9, 10, 19] нами проводилось уточнение T , x -диаграммы системы Ga–S в области составов от 30.0 до 48.0 mol % S (ДТА) и от 55.5 до 58.8 mol % S (ХТА). Объединенные результаты настоящего исследования (интервал 30.0–48.0 mol % серы) и работ [9, 10] (48.0 – 60.7 mol % S) приведены на рис. 1. При использовании ДТА установлено, что монотектической горизонтали на рис. 1 соответствует температура 951 ± 2 °С. Эндозффекты монотектического фазового превращения:



фиксируются для всех исследованных составов (30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 48.0 mol % S).

С помощью хроматермографического анализа (ХТА) были исследованы составы системы Ga–S со следующим содержанием серы: 55.5, 57.5, 58.5 и 58.8 mol %. ХТА является статическим вариантом термического анализа, этот метод позволяет фиксировать фазовые превращения как визуально, так и при помощи специально разработанных количественных критериев [9, 19]. Для всех перечисленных выше составов (кроме первого, который соответствовал эвтектическому сплаву GaS–Ga₂S₃) даже при простом визуальном наблюдении отмечалось образование σ -фазы и последующий ее распад при входе в температурный коридор стабильности этой фазы и при выходе из него. Также четко фиксировалось образование жидкой фазы L_2 , когда температура соответствовала началу плавления по ранее построенной T , x -диаграмме данной системы. Таким образом, дополнительно подтверждена корректность той области диаграммы системы Ga–S, которая заключена между составами 55.5 и 58.9 mol % серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным результатом данной работы является получение и структурная идентификация новой промежуточной фазы в системе Ga – S с содержанием серы около 59 mol %. Эта фаза с ГЦК-решеткой (пр. гр. $F\bar{4}3m$), обозначенная нами как σ -Ga₂S₃, существует в узком температурном интервале от ~ 877 до 922 °С. При быстром закаливании ее удалось выделить при комнатной температуре и показать, что она имеет сфалеритоподобную структуру с дефицитом в подрешетке катионообразователя, известную для некоторых фаз систем A^{III}–B^{VI}, близких по стехиометрии к A₂B₃ [6, 8]. Рассчитанный параметр решетки (5.210 Å по данным РФА и 5.217 Å по данным HRTEM) оказался значительно меньшим по сравнению с параметрами близких по элементному составу и атомным радиусам фаз со структурой собственно сфалерита (так, для GaP и AlP $a \approx 5.45$ Å [20]). Полученное значение вполне согласуется с представлениями о том, что многие неслоистые фазы A^{III}B^{VI} имеют значительное количество вакантных позиций в подрешетке A^{III}, что приводит к уменьшению средних межатомных расстояний в кристаллах. Для σ -фазы проведена полная структурная идентификация (РФА, SAED, HRTEM). Она оказывается структурно идентичной описанному еще в 1949 году кубическому сескви-сульфиду галлия [15] *.

В настоящей работе верифицирована фазовая диаграмма системы Ga–S в области составов от 30.0 до 60.7 mol % серы и в области температур от комнатной до 1220 °С. При помощи термических методов анализа независимо подтверждено выдвинутое нами ранее [9, 10] предположение о наличии σ -фазы. Получены структурные данные для моноклинной α -Ga₂S₃ (*Cc*) и гексагональной β -GaS (*P6₃/mmc*) фаз, которые внутренне согласованы и также находятся в согласовании с уточненной фазовой диаграммой системы Ga – S.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00900-мол-а.

* Авторы [15] работали, по всей видимости, с весьма загрязненным образцом данного сульфида (восстановление сероводородом оксида галлия). Вероятно, именно загрязнение, прежде всего, атомами кислорода, позволило выделить эту модификацию, нестабильную в чистом виде при комнатной температуре относительно моноклинного сульфида α -Ga₂S₃. В следующих ближайших работах мы предполагаем показать, что даже малые концентрации некоторых примесей очень заметно повышают стабильность сфалеритоподобного σ -Ga₂S₃.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kogler M., Kock E. M., Klotzer B., Penner S. // *J. Phys. Chem. – Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 120, iss. 39, pp. 22443–22454. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07234
2. Локшин Э. П., Седнева Т. А. // *Журн. прикл. хим.*, 2006., т. 79, вып. 8, с. 1238–1241.
3. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. // *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 3766–3798. DOI: 10.1021/cr300263a
4. Zhang M. J., Jiang X. M., Zhou L. J., Guo G. C. // *J. Mater. Chem.*, vol. C1, 2013. pp. 4754–4760. DOI: 10.1039/c3tc30808a
5. Партэ Э. Некоторые главы структурной неорганической химии. М.: Мир, 1993, 144 с.
6. Pardo M., Tomas A., Guittard M. // *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, pp. 1677–1684. DOI: 10.1016/0025-5408(87)90011-0
7. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. // *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054
8. Ормонт Б. Ф. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*. М.: Высш. школа, 1982, 528 с.
9. Березин С. С., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Некрылов И. Н., Брежнев Н. Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017. т. 19, № 3, с. 321–335. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/208/26>
10. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosyakov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 134, iss. 1, pp. 483–492. DOI 10.1007/s10973-018-7124-z
11. Nolze G., Kraus W. // *Powder Diffraction*, 1998, vol. 13, № 4, pp. 256–259.
12. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. // *J. Appl. Cryst.*, 1997, vol. 30, pp. 84. DOI: /10.1107/s0021889896011673
13. Goodyear J., Steigmann G.A. // *Acta Crystallogr.*, 1963, vol. 16, pp. 946–949. DOI: 10.1107/s0365110x63002565
14. Kuhn A., Bourdon A., Rigoult J., Rimsky A. // *Phys. Rev. B*, 1982, vol. 25, iss. 6, pp. 4081–4088. DOI 10.1103/PhysRevB.25.4081
15. Hahn H., Klingler W. // *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, 1949, vol. 259, pp. 135–142. DOI: 10.1002/zaac.19492590111
16. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x
17. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. // *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054

18. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x

19. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю. // *Неорганические материалы*, 2013, т. 49, № 6, с. 590–599. DOI: /10.7868/S0002337X13060018

20. Streetman B. G. *Solid State Electronic Devices*, Pearson, 2016, 621 p.

UDC 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/715

Received 15.01.2019

Accepted 15.02.2019

THE CUBIC HIGH-TEMPERATURE MODIFICATION OF GALLIUM SULPHIDE ($x_s = 59$ mol %) AND THE T, x -DIAGRAM OF THE Ga – S SYSTEM

© 2019 V. V. Volkov¹, V. I. Sidey², A. V. Naumov³, I. N. Nekrylov³,
N. Yu. Brezhnev³, E. N. Malygina³, A. Yu. Zavrazhnov^{*3}

¹*Institute of General and Inorganic Chemistry
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation*

²*Uzhgorod National University*

³*Narodna sq., Transcarpathian region, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

³*Voronezh State University*

¹*Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation*

Abstract

Recently, in our previous works we have argued that in contrast to traditional views on the Ga–S system, the phase diagram of this system is more sophisticated in the regions of pre-melting temperatures and concentrations between 50 and 60 mol % of sulphur. When using two independent methods of thermal analysis (DTA and ChTA), it was argued that in a narrow temperature range (877–922°C) there is a new phase (σ -phase) with a sulphur content of ~ 59.0 mol %.

Objective. The goal of this work was to provide direct evidence of the existence of the high-temperature phase in the Ga–S system (σ -phase). Another task was to construct the the Ga–S phase diagram in the concentration range from 30.0 to 60.7 mol % S.

Methods and methodology. A high speed quenching procedure and further structural analysis with XRD (*Empyrean B. V.*) and transmission electron microscopy (TEM: *FEI Tecnai G2 F20 S TWIN*) were used to solve the tasks. The high-temperature XRD (*Thermo ARL X'TRA*) was also applied. The T - x diagram of the Ga–S system was verified with the help of the thermal analysis techniques: DTA and ChTA.

Results. It was found that the σ -phase has a defective zinc-blende structure ($a = 5.210$ Å according to XRD and 5.217 Å according to TEM). Out of the range of stability, this phase easily decomposes to the heterogeneous composite of monoclinic Ga_2S_3 (Cc , $a = 11.14$ Å, $b = 6.41$ Å, $c = 7.04$ Å, $\beta = 121.22^\circ$) and layered hexagonal β -GaS ($P6_3/mmc$, $a = 3.59$ (1) Å, $c = 15.47$ Å). The obtained results were verified with the use of the high-temperature XRD and chromathermographic analysis. Unfortunately, substantial vapour pressure over the GaS– Ga_2S_3 alloys at high temperatures does not make it possible to obtain the XRD-data for above 800 °C. At 800 °C and below only GaS and Ga_2S_3 phases were detected in the diffraction patterns. There is a small change in the calculated lattice parameters of monoclinic Ga_2S_3 with a change in temperature. The lattice constant a for hexagonal GaS also shows insignificant changes with the change of temperature: from 3.580(9) at 25 °C to 3.603(9) Å at 800 °C. On the contrary, the lattice constant c for GaS increases more with temperature: from 15.50(1) at 25 °C to 15.62(1) Å at 800 °C. The detected weak temperature changes in the lattice constants for Ga_2S_3 and GaS are characteristic of such rigid structures as sulphides of light elements. A notable increase in the lattice parameter c for GaS with increasing temperature that is seen to be an explicit exception to that rule is well explained by the layered structure of gallium monosulphide. For that structure the increase in the c parameter with temperature is connected with the growth of van der Waals gaps (i. e. with the growth of the distance between the S–Ga–Ga–S packets).

✉ Zavrazhnov Alexander Yu., e-mail: alzavr08@rambler.ru.

Conclusion. Therefore, we proved that the σ -phase exists as thermodynamically stable phase in a narrow temperature and concentration range. However, it can be quickly quenched and can be characterized by structural methods as a cubic zinc-blende-type phase. Considering the fact that the σ -phase in the Ga–S system and the $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ -phase are similar in composition (molar sulphur content), differences in these structures are also discussed.

Keywords: gallium sulfides, phase diagram, gallium sesquisulfide, zinc-blende structure structures.

SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-33-00900-mol-a).

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article

REFERENCES

1. Kogler M., Kock E. M., Klotzer B., Penner S. *J. Phys. Chem. – Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 120, iss. 39, pp. 22443–22454. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07234
2. Lokshin E. P., Sidneva T. A. *Zhurn. prikl. chim.* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2006, vol. 79, iss. 8, pp. 1220–1224. DOI: 10.1134/S1070427206080027
3. Xu M., Liang T., Shi M., Chen H. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 3766–3798. DOI: 10.1021/cr300263a
4. Zhang M. J., Jiang X. M., Zhou L. J., Guo G. C. *J. Mater. Chem.*, vol. C1, 2013. pp. 4754–4760. DOI: 10.1039/c3tc30808a
5. Parthé E. *Elements of Inorganic Structural Chemistry*. Wien, 1990, 144 p.
6. Pardo M., Tomas A., Guittard M. *Mat. Res. Bull.*, 1987, vol. 22, pp. 1677–1684. DOI: 10.1016/0025-5408(87)90011-0
7. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M. P., Guittard M., Chilouet A. *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054
8. Ormont B. F. *Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu i kristallogimiyu poluprovodnikov* [Introduction to Physical Chemistry and Crystal Chemistry of Semiconductors]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1982, 528 p. (in Russ.)
9. Berezin S. S., Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V., Nekrylov I. N., Brezhnev N. Yu. *Condensed Matter and Interphases*, 2017, vol. 19, no. 3, pp. 321–335. URL: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/208/26> (in Russ.)
10. Zavrazhnov A., Berezin S., Kosyakov A., Naumov A., Berezina M., Brezhnev N. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 134, iss. 1, pp. 483–492. DOI: 10.1007/s10973-018-7124-z
11. Nolze G., Kraus W. *Powder Diffraction*, 1998, vol. 13, no. 4, pp. 256–259.
12. Holland T. J. B., Redfern S. A. T. *J. Appl. Cryst.*, 1997, vol. 30, p. 84. DOI: /10.1107/s0021889896011673
13. Goodyear J., Steigmann G. A. *Acta Crystallogr.*, 1963, vol. 16, pp. 946–949. DOI: 10.1107/s0365110x63002565
14. Kuhn A., Bourdon A., Rigoult J., Rimsky A. *Phys. Rev. B*, 1982, v. 25, iss. 6, pp. 4081 – 4088. DOI 10.1103/PhysRevB.25.4081
15. Hahn H., Klingler W. *Z. Anorg. Allgem. Chemie*, 1949, vol. 259, pp. 135–142. DOI: 10.1002/zaac.19492590111
16. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x
17. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. Pardo M.P., Guittard M., Chilouet A. *J. Solid State Chem.*, 1993, vol. 102, pp. 423–433. DOI: 10.1006/jssc.1993.1054
18. Webster J. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. John Wiley & Sons, 1999, pp. 147–158. DOI: 10.1002/047134608x
19. Berezin S. S., Berezina M. V., Zavrazhnov A. Yu. *Inorganic Materials*, 2013, vol. 49, no. 6, pp. 555–563. DOI: 10.1134/S0020168513060010
20. Streetman B. G. *Solid State Electronic Devices*, Pearson, 2016, 621 p.

Волков Вячеслав Владимирович – к. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории магнитных материалов института общей и неорганической химии им Н. С. Курнакова (ИОНХ РАН), Москва, Российская Федерация; ORCID 0000-0003-0199-0264.

Сидей Василь Иванович – к. х. н., с. н. с. Ужгородского национального университета, Ужгород, Украина; ORCID 0000-0002-5343-8968.

Volkov Vyacheslav V. – Cand. Sci. (Phys. and Math.), Leading Researcher, Laboratory of Magnetic Materials, Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russian Federation; ORCID 0000-0003-0199-0264.

Sidey Vasil I. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine; ORCID 0000-0002-5343-8968.

Наумов Александр Владимирович – к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: aither@bk.ru. ORCID 0000-0002-1313-8573.

Некрылов Иван Николаевич – студент II курса магистратуры химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж, Российская Федерация; ORCID 0000-0003-4491-4739.

Брежнев Николай Юрьевич – аспирант кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Российская Федерация; ORCID 0000-0002-3287-8614.

Малыгина Екатерина Николаевна – студентка V курса химического факультета Воронежского государственного университета; Воронеж, Российская Федерация; ORCID 0000-0001-7179-335X.

Завражнов Александр Юрьевич – д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alzavr08@rambler.ru. ORCID 0000-0003-0241-834X.

Naumov Alexander V. – Cand. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: aither@bk.ru. ORCID 0000-0002-1313-8573.

Nekrylov Ivan N. – Student II year master at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID 0000-0003-4491-4739.

Brezhnev Nikolay Yu. – graduate student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID 0000-0002-3287-8614.

Malygina Ekaterina N. – 5th year Student at Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; ORCID 0000-0001-7179-335X.

Zavrazhnov Alexander Yu. – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: alzavr08@rambler.ru. ORCID 0000-0003-0241-834X.