

На правах рукописи



Аноров Петр Владимирович

**СЕЛЕКТИВНЫЕ ТРАНСПОРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ КАК
МЕТОД РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ
ФАЗ В СИСТЕМЕ ИНДИЙ-СЕРА**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2006

Работа выполнена в Воронежском государственном университете

Научный руководитель доктор химических наук,
 профессор Гончаров Евгений Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
 профессор Яценко Олег Борисович
 кандидат химических наук,
 доцент Битюцкая Лариса Александровна

Ведущая организация: Московский государственный университет
 им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится «27» декабря 2006 г. в 14 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.038.19 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан «24» ноября 2006 года

Ученый секретарь диссертационного совета



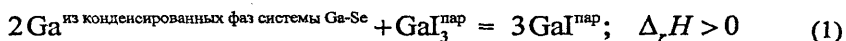
Крысин М.Ю..

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Прецизионное управление составом кристаллов нестехиометрических соединений является важнейшей задачей неорганической химии и химии твердого тела. Известно, что химические транспортные реакции (ХТР) широко применяются для синтеза совершенных кристаллов, получение которых другими способами невозможно или затруднено. В ряде работ метод ХТР использовался для управления составом неорганических соединений. Однако на состав растущих из газовой фазы кристаллов влияют многие факторы: природа транспортного агента, температуры источника и продукта, распределение температур в реакторе, состав исходного образца, форма реактора, наличие микропримесей в паре и материале реактора. Все это делает прогноз и реализацию ХТР-регулирования состава крайне сложной задачей.

Вместе с тем, метод газового транспорта можно реализовать для направленного изменения состава исходного образца, а не растущих из паровой фазы кристаллов, как при традиционном подходе. При этом требуется, чтобы перекристаллизация образца вообще не происходила или была минимальной. Такой метод ведения транспорта может быть особенно полезным в случаях, когда материал с требуемой структурой синтезируется сравнительно легко, но прецизионное регулирование его состава затруднено (например, из-за низкой летучести).

Главная идея метода состоит во введении или удалении одного из компонентов малолетучего кристалла при помощи обратимой селективной химической транспортной реакции (СХТР). Так, для управления содержанием галлия в малолетучих селенидах галлия (GaSe или Ga_2Se_3) используется обратимая реакция



Скорость переноса соединений селена пренебрежимо мала по сравнению со скоростью транспортной реакции с галлием (1).

В зависимости от температурных условий, взаимодействие (1) может проходить в прямом направлении — извлечение галлия из образца, или же в обратном — насыщение образца галлием; при этом легко достигается равновесное состояние. Образец (GaSe или Ga_2Se_3) помещается в один конец ампулы, а шихта, служащая источником или геттером галлия — в другой. Пар в ампуле состоит из йодидов галлия, которые обеспечивают перенос: GaI доставляет галлий, а GaI_3 возвращает йод к образцу GaSe или Ga_2Se_3 [1, 2].

В настоящей работе в качестве основного экспериментального объекта для дальнейшего развития и наиболее полного рассмотрения возможностей метода (СХТР) была выбрана система In-S .

Управление нестехиометрией массивных образцов и пленок сульфидов индия с использованием классических методик отжига представляет собой сложную задачу по причине слишком низких величин давлений насыщенного пара. Однако эту проблему можно решить при использовании метода СХТР. В работе использовался преимущественно изотермический вариант данного метода. Это

позволило более надежно прогнозировать конечное (равновесное при $T=\text{const}$) состояние транспортной системы и исключить влияние транспортного агента на это состояние. Необходимо отметить, что среди систем халькоген – металл система In-S относится к одной из наименее изученных, что делает необходимым ее дополнительное исследование.

С учетом изложенного, целью настоящей работы является разработка основ однотемпературного регулирования состава (а, следовательно, - и свойств) нестехиометрических соединений на примере промежуточных фаз системы In-S. Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

1. Построение $T-x$ и $P-T$ -проекций фазовой диаграммы системы In-S.
2. Выбор селективных транспортных агентов и компонентов регулирующей шихты. Разработка приемов варьирования химического потенциала транспортируемого компонента в такой шихте.
3. Прогноз финального (равновесного по транспортируемому компоненту) состояния для различных систем и условий его достижения.
4. Применение различных вариантов метода СХТР для регулирования состава нестехиометрических фаз системы In – S и оценка перспективности этих вариантов.

Научная новизна. Расширены возможности применения селективного химического транспорта для управления составом соединений с низкой летучестью. Разработаны и применены различные способы регулирования химического потенциала транспортируемого компонента в материале шихты для направленного изменения состава образца.

Первый способ основан на добавлении к шихте инертного разбавителя, что позволило реализовать метод СХТР как для введения транспортируемого компонента в кристалл, так и его удаления. При использовании расплавов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов стало возможным плавно управлять нестехиометрией фазы и получать вещество практически любого нестехиометрического состава (в пределах области гомогенности).

Второй способ основан на регулировании химического потенциала транспортируемого компонента материала шихты посредством связывания этого компонента в определенные неорганические соединения. Это позволило более строго задавать определенные нестехиометрические составы регулируемого образца, что обусловлено возможностью жестко контролировать химический потенциал транспортируемого компонента при использовании в качестве управляющей шихты гетерогенной смеси граничных фаз.

Уточнена $T-x$ и построены p_i-T -проекции диаграммы системы In – S. Получены температурные зависимости давлений паров в различных гетерогенных равновесиях с участием фаз системы In – S.

Практическая значимость работы вытекает из необходимости развития методов синтеза материалов с заранее заданными свойствами. Кроме того, основные тестовые объекты работы – сульфиды индия являются перспективными материалами нелинейной оптики. Решение задачи тонкого неразрушающего регулирования нестехиометрии (свойств) этих соединений актуально для совре-

менного материаловедения.

Достоверность и обоснованность. Результаты диссертационной работы получены с использованием комплекса современных методов исследования: ДТА, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрия, весовой статический метод. Результаты обрабатывались с помощью специализированных компьютерных программ. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов измерений, наличием сопоставимых данных, полученных разными методами, статистическим анализом данных.

На защиту выносятся:

1. $T-x$ - диаграмма системы In-S;
2. $P-T$ и p_i-T -проекция диаграммы этой системы ($i = \text{In}_2\text{S}, \text{S}_2$);
3. Два способа реализации нового метода селективных химических транспортных реакций для регулирования состава нестехиометрических фаз;
4. Диаграммы соответствия составов, полученные при исследовании селективного химического транспорта индия или серы в закрытых изотермических газотранспортных системах

«Образец сульфид индия – Пар хлориды In – Шихта расплав In-Au». И

«Образец сульфид индия – Пар $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ – Шихта сульфид меди»

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, из которых 3 статьи и 8 тезисов докладов. Основные результаты работы доложены на XII конференции "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", Н. Новгород, 2004; II-III Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" ФАГРАН, Воронеж, 2004, 2006; XV Международная конференция по химической термодинамике в России, Москва, 2005; V Всероссийская школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 2005, Звенигород; XV Российская студенческая конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии", Екатеринбург 2005 г.

Структура диссертации. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков, 10 таблиц, 6 приложений. Список литературы включает 108 библиографических наименований.

Вклад автора в разработку проблемы: Синтез веществ, создание установки ДТА, построение фазовой диаграммы, разработка различных вариантов и реализация метода, гравиметрические исследования, а также обработка основных результатов выполнены лично автором.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: проекты №№ 02-03-33086 и 05-03-32761.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 содержит обзор и анализ литературных данных. В первой части этой главы анализируются как традиционные подходы к синтезу неорганиче-

ских материалов, так и приведено описание и теория метода селективного химического транспорта как способа управления составом кристаллов. Указывается, что в отличие от классического метода ХТР, в котором основное внимание сконцентрировано на управлении условиями роста новых кристаллов, в рамках метода селективных химических транспортных реакций (СХТР) регулирование состава проводится для уже выращенного кристалла, что позволяет пренебречь влиянием на состав множества факторов, актуальных при кристаллизации. Для проведения такого неразрушающего транспорта в систему вводится вспомогательный компонент C , который должен селективно взаимодействовать только с одним компонентом A малолетучего образца (соединения A_xB_y). В самом простом случае реакцию можно представить следующим образом



Таким образом, в паре должны присутствовать, как минимум, две молекулярные формы компонента C , которые играют роль транспортного агента.

Эксперимент проводится в двухзонной печи резистивного нагрева в закрытой кварцевой ампуле, заполненной ненасыщенными парами транспортного агента (C) и его соединения (AC). В одну часть ампулы помещен регулируемый образец, в другую – шихта (источник или геттер компонента A). В такой реализации метод селективного (неразрушающего) химического транспорта можно представить как двухтемпературный отжиг образца в парах транспортного агента, выполняемый в присутствии источника (геттера) переносимого компонента.

Для успешного проведения неразрушающего транспорта необходимо выполнения следующих требований к системе:

1. Соизмеримости количеств молекулярных форм C и AC в паре в равновесии (1).
2. Отсутствия в условиях эксперимента бинарных или тройных соединений между транспортным компонентом C и вторым (нетранспортируемым) компонентом образца и шихты (условие индифферентности третьего компонента по отношению ко второму).
3. Практически полной нерастворимости компонента C в соединении A_xB_y .
4. Сохранения нелетучести образца A_xB_y и шихты в условиях эксперимента.

В [3] показано, что транспорт компонента A будет продолжаться до установления стационарного состояния. Условием наступления стационарного состояния в общем случае является равенство

$$\kappa_p(P, T_1, x_1) = \kappa_p(P, T_2, x_2), \quad (2)$$

где $\kappa_p(P, T, x) = \bar{p}_{AC} / \bar{p}_C$; индексы 1 и 2 относятся к образцу и шихте или, с учетом логарифмической зависимости химического потенциала от давления для газа

$$\frac{\mu_A^{\text{опр}}(T_2, x_2) + F(T_2)}{T_2} = \frac{\mu_A^{\text{ш}}(T_1, x_1) + F(T_1)}{T_1} \quad (3)$$

где $F(T) = \mu_{AC}^0(T) - \mu_C^0(T)$. В записи (3) и в далее мы пренебрегаем влиянием давления на потенциалы компонентов конденсированных фаз. Возможность управления составом образца является следствием единственности стационар-

ного состояния. В случае изотермического варианта СХТР условие стационарного состояния (3) упрощается в общеизвестное условие равновесия по одному из компонентов $\mu_A(x_2) = \mu_A(x_1)$.

Очевидно, что такое состояние не зависит от природы транспортного агента и определяется только химическими потенциалами переносимого компонента в образце и шихте, которые являются функциями температуры и состава. Использование шихты с определенным химическим потенциалом заставляет подстраиваться состав образца под состав шихты, что позволяет управлять нестехиометрией этого образца.

В заключение первой части главы 1 проводится обоснование выбора промежуточных фаз системы $\text{In} - \text{S}$ в качестве тестовых объектов для отработки различных способов организации неразрушающего регулирования состава по методу СХТР. Отмечается, что указанный метод был успешно применен для регулирования полиморфной принадлежности и нестехиометрии халькогенидов галлия с использованием галогенидов галлия в качестве транспортного агента [1, 2]. Логичным продолжением изучения возможностей метода является переход к родственным соединениям — халькогенидам индия. Выбор сульфидов среди прочих халькогенидов обусловлен простотой применения селективного транспортного регулирования состава материала по неметаллическому компоненту. Малая устойчивость галогенидов индия при высоких температурах исключила прямое перенесение известного нам способа реализации СХТР на соединения индия и сделала необходимым проведение всесторонних предварительных исследований: как потенциальных возможностей самого метода, так и основной тестовой системы ($\text{In}-\text{S}$), используемой в работе.

Во второй части главы 1 систематизированы и обсуждаются литературные данные по системе $\text{In}-\text{S}$. Отмечается значительное рассогласование данных по этой системе между различными источниками. Если существование стабильных фаз InS и In_2S_3 не вызывает сомнений, то вопрос о присутствии соединений In_5S_4 , In_5S_6 , In_6S_7 и In_3S_4 на фазовой диаграмме остается спорным. В наиболее поздних работах в качестве промежуточных фаз отмечаются InS (2 полиморфные модификации, устойчивые при различных температурах), In_6S_7 , $\text{In}_{3-8}\text{S}_4$ ($\text{In}_{2,8}\text{S}_4$), In_2S_3 (2 или 3 модификации); при этом не рассматривались типы полиморфных превращений. Изучение фазовой диаграммы также осложняется наличием метастабильных модификаций и равновесий. Еще менее изучена $P - T$ -диаграмма рассматриваемой системы.

Глава 2 посвящена описанию методик экспериментов по построению $T - x$ -диаграммы системы $\text{In}-\text{S}$ по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) с учетом результатов рентгенофазового анализа (РФА) и $P - T$ -проекции диаграммы этой системы по данным высокотемпературной масс-спектрометрии.

Для исследования фазовых превращений в системах при различных температурах была сконструирована термографическая установка с компьютерным контролем. Блок-схема установки приведена на рис. 1.

Компьютерный контроль позволяет управлять температурой печи и скоростью линейного нагрева, а также записывать в файл информацию об изменении температуры во времени.



Рис. 1. Блок-схема разработанной нами установки для проведения ДТА

Показания термомпар записываются независимо, но согласовано по времени: для образца сравнения температура $T_1=f(\tau_i)$, для исследуемого образца температура $T_2=f(\tau_i)$. При этом вычисленные значения разности $\Delta T(\tau_i) = t_2(\tau_i) - t_1(\tau_i)$ в отдельные моменты времени τ_i получены без использования компенсационных схем и не содержат дополнительных аппаратных погрешностей. Обработку термографических данных проводили в координатах Ле Шателье – Саладена $\Delta T=f(T_2)$, выделяя базовую линию и линейный участок термографического пика. Для учета систематической погрешности установки в режиме нагревания была проведена калибровка по 10 веществам-стандартам марки «ОСЧ». Результаты калибровки позволили определить систематическую погрешность связи «прибор-термомпара» как функцию температуры. В дальнейшей работе значения температур эффектов корректировались с учетом этой погрешности. Кроме того, при калибровке была выявлена заметная зависимость температуры фазового перехода от скорости нагрева. Поэтому для исключения фактора неравновесности, исследования проводились при различных скоростях нагрева, и значение температуры фазового перехода экстраполировалось к нулевой скорости.

Изучение давления и состава пара проводились при помощи масс-спектрометрического метода, поскольку низкие давления паров не позволяют применить другие известные тензиметрические методы, например, нульманометрический метод. Работу выполняли на масс-спектрометре МС-1301 при напряжении ионизации 25 эВ. В качестве внутреннего стандарта давления использовали металлическое серебро. В условиях эксперимента серебро имеет те же порядки величин давлений паров, что и исследуемые фазы, однако оно реа-

гирует с сульфидами индия и образует тройные твердые соединения. Вместе с тем, серебро взаимодействует с сульфидами только поверхностно, образует рыхлую пленку, при этом индий и сера практически не растворяются в серебре. Тогда давление пара серебра будет определяться равновесием в гетерогенной системе «Ag – продукты взаимодействия» и не должно существенно отличаться от давления над чистым серебром.

В главе 3 приведены результаты исследования фазовой диаграммы системы In – S, выполненного с использованием более чем 30 различных составов в диапазоне от 48 до 60 мол. % S. Для термографирования использовали, в основном, режим нагревания при низких скоростях изменения температуры – от 0.93 °C. Дополняя результаты ДТА идентификацией образцов, выполненной с помощью рентгенофазового анализа (см. таблицу 1), получили T - x - диаграмму системы In – S, которая приведена на рис. 2.

Из T - x -диаграммы видно, что в интервале составов от 48 до 60 ат. % S существует 6 различных фаз: InS, In₂S₃, в виде двух полиморфных модификаций, а также две промежуточные между ними фазы: In₆S₇ и In₃S₄. Полиморфное превращение фазы InS носит, по-видимому, дистектоидный характер, в пользу чего говорит эндотермический эффект для состава 50,5 ат. % S, температура которого (667,4 °C) выше двух смежных эвтектоидных горизонталей (662,3 и 665,3 °C). Температуры перитектического плавления фаз In₆S₇ и In₃S₄ составили 786,4 и 855,5 °C соответственно.

Таблица 1. Рентгенофазовый анализ сплавов системы In–S.

Фаза	Сингония, класс	Параметры, Å			Цвет	Состав, мол. % S
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
InS	ромб., <i>mmm</i>	3,955 ₁	4,464 ₂	10,674 ₄	кр.-кор.	< 50,0
In ₆ S ₇	монокл., <i>2/m</i>	9,116 ₈	3,900 ₃	17,24 ₁	черн.	53,8
		9,113 ₉	3,892 ₂	17,203 ₆		54,5
In ₃ S ₄	куб., <i>m3m</i>	10,736 ₁			черн.	54,5
		10,741 ₁				57,1
β-In ₂ S ₃	тетрагон., <i>4/mmm</i>	7,634 ₄		32,38 ₁	кирпично-кр.	60,0

Установлено, что низкотемпературная модификация фазы In₂S₃ существует до температуры 417,7 °C, по достижении которой происходит ее перитектический распад на фазу-расплав со стороны серы и In₃S₄. При дальнейшем нагревании при 752,0 °C фаза In₂S₃ образуется вновь в виде высокотемпературной модификации по реакции эвтектоидного типа из фазы In₃S₄ и расплава, обогащенного серой. Высокотемпературная модификация In₂S₃ конгруэнтно плавится при 1097 °C. Сводные данные по моновариантным равновесиям в системе In-S приведены в таблице 2. Заметим, что факты фазового превращения фазы InS вблизи 665 °C, а также перитектического распада β-In₂S₃ с образованием преимущественно In₃S₄ были подтверждены нами в ходе высокотемпературных рентгенофазовых исследований.

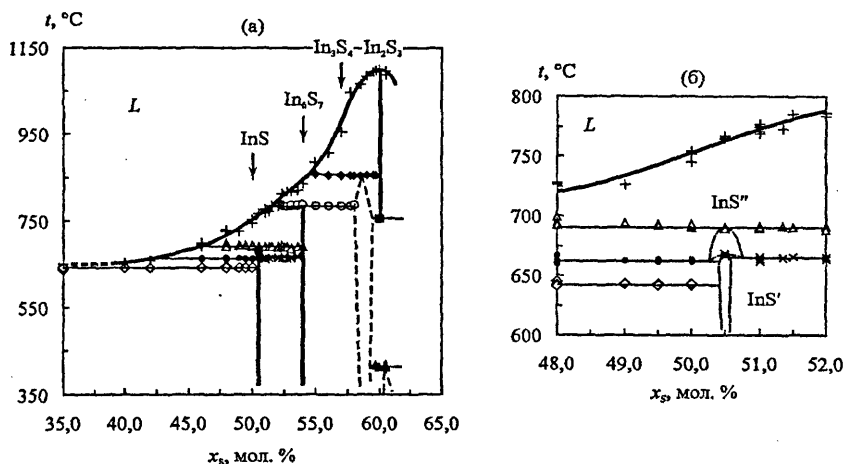


Рис. 2. T - x -диаграмма системы In-S. а) – общий вид; б) – фрагмент.

Таблица 2.

Характеристики трехфазных равновесий в системе In – S по данным ДТА

Равновесие *		Область составов, мол. % S	$t, ^\circ\text{C}$	Кол-во точек для стат. об- работки
1	2	3	4	5
p	$\text{In}_2\text{S}_3' = \text{In}_3\text{S}_4 + L(S)$	60,0–60,5	$417,7 \pm 3,1$	4
μ	$L_1(\text{In}) + \text{InS}' = L_2$	30,0–50,0	$642,1 \pm 0,3$	22
e	$\text{InS}' + L_2(?) = \text{InS}''$	46,0–50,0	$662,3 \pm 0,6$	16
e	$\text{InS}' + \text{In}_6\text{S}_7(?) = \text{InS}''$	51,0–53,5	$665,3 \pm 1,3$	19
p	$\text{InS}'' = \text{In}_6\text{S}_7 + L_2$	48,0–54,0	$691,1 \pm 0,7$	30
e	$\text{In}_3\text{S}_4 + L(S) = \text{In}_2\text{S}_3''$	60,0–60,1	$752,0 \pm 2,5$	4
p	$\text{In}_6\text{S}_7 = \text{In}_3\text{S}_4 + L_2$	52,5–58,0	$786,4 \pm 1,5$	15
p	$\text{In}_3\text{S}_4 = \text{In}_2\text{S}_3'' + L(S)$	55,0–59,5	$855,5 \pm 1,2$	10

Обозначения: e – эвтектичное, p – перитектическое, μ – монотектическое равновесия. Символы (') и (") обозначают соответственно низко- и высокотемпературные фазы.

Приведенные результаты сопоставлялись с данными, полученными в режимах охлаждения. Последние показали, что все высокотемпературные жидкие и твердые фазы склонны к переохлаждениям, поэтому температуры соответствующих эффектов, измеренные на скоростях охлаждения $0,94\text{--}3,00\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, оказываются заметно заниженными (на $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с температурами, найденными при нагревании). Более того, увеличение скорости охлаждения сверх определенного предела позволяет получать данные о метастабильных со-

стояниях системы. Так, охлаждение сплава с содержанием серы 40,00 мол. % S приводит к плавному уменьшению температуры начала экзотекста для ликвидуса по мере повышения скорости охлаждения (рис. 3). Однако уже при скорости охлаждения 13 °C/мин наблюдается резкое уменьшение температуры начала кристаллизации (от 638 до 595 °C). Дальнейшее уменьшение скорости снова лишь незначительно изменяет эту величину. Эффект «переклечения» на метастабильные состояния связывается нами с существованием метастабильной фазы InS, которая дает метастабильное монотектическое превращение при температурах и составах, иных, чем для равновесной фазовой диаграммы.

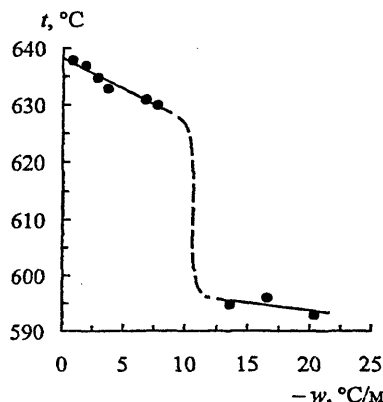


Рис. 3. Изменение температуры ликвидуса в зависимости от скорости охлаждения ($-w$): состав сплава — 40,00 мол. % S.

Во второй части главы 3 приводятся результаты исследования масс-спектров насыщенных паров над сульфидами индия, что позволило построить P — T -диаграмму системы In — S. При этом использовались сплавы системы In — S с содержанием серы от 48 до 60 мол. %.

В масс-спектрах пара над изученными образцами в температурном интервале 890–1130 К фиксировались пики ионов S^+ , S_2^+ , In^+ , InS^+ , In_2^+ и In_2S^+ . Происхождения ионов — в результате ионизации молекулы с диссоциацией или без нее — было определено из сравнения потенциалов появления ионов, т.е. потенциалов, при которых впервые появляется характерный для данного иона пик и энергий ионизации соответствующих молекул. Для этого ионные токи снимались при различных значениях ионизирующего напряжения и экстраполировались в ноль.

Величины потенциалов появления составили S^+ (12.4), S_2^+ (9.5), In^+ (8.4), InS^+ (7.0), In_2^+ (10.8), In_2S^+ (7.5) эВ. Анализ масс-спектров пара над изученными образцами, а также величины энергий появления ионов в сравнении с энергиями ионизации молекул S , S_2 , In , InS , In_2 и In_2S свидетельствуют о том, что пар над изученными фазами системами In-S во всем интервале составов от 48 до 61 ат. % S состоит из молекул In_2S , S_2 и InS . Последняя форма фиксировалась над сплавами с высоким содержанием серы (>59.75 мол. %), однако содержание InS в паре не превышало 1–2 мол. %, и в дальнейшем не учитывалось. Указывается, что соответствующие ионы S_2^+ , InS^+ и In_2S^+ являются продуктами прямой ионизации соответствующих молекул, ионы S^+ — продуктами диссоциативной ионизации молекул S_2 , а In^+ и In_2^+ — диссоциативной ионизации молекул In_2S .

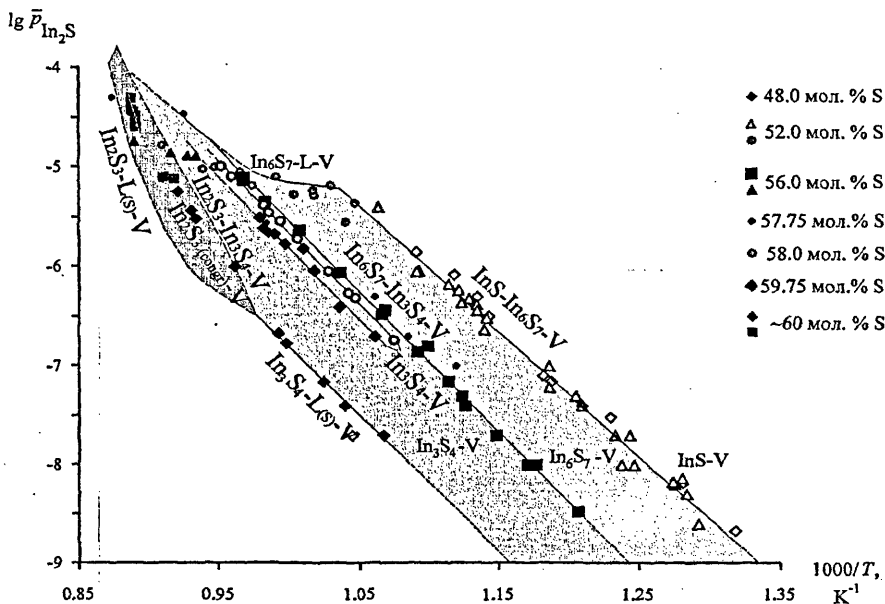


Рис. 4. P_{S_2} – T -диаграмма системы In – S.

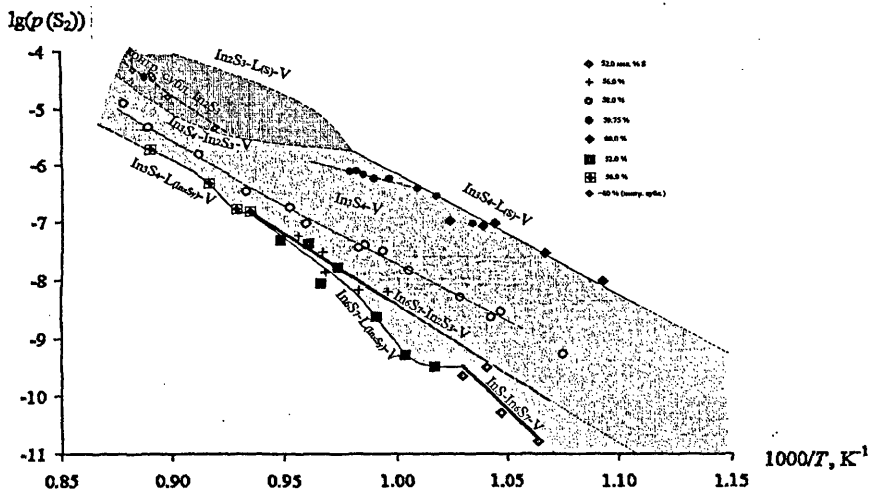


Рис. 5. $P_{\text{In}_2\text{S}} - T$ -диаграмма системы In - S.

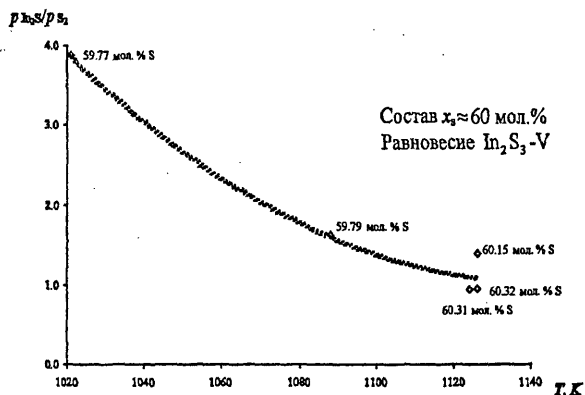


Рис. 6. Температурная зависимость соотношения давлений $p_{\text{In}_2\text{S}}/p_{\text{S}_2}$ при сублимации навески сплава системы In – S с исходным содержанием серы $x_s = 59.74$ мол. % в условиях масс-спектрометрического эксперимента.

Температурные зависимости парциальных давлений паров над вышеуказанными сплавами приведены на рис. 4 и 5. Анализ указанных зависимостей выявляет следующее:

1. По мере увеличения содержания серы в исходных сплавах доля формы In_2S в паре понижается, а S_2 — повышается. Форма In_2S заметно преобладает в паре над формой S_2 . В частности, для сплава с $x_s = 56$ мол. % (равновесие In_6S_7 - In_3S_4 - пар) содержание этих форм в паре различается в сотни раз. Это различие уменьшается при возрастании температуры.
2. Сплав с исходным содержанием серы 59.75 мол. % эволюционирует (как и другие сплавы) в сторону обогащения серой. При содержании серы ~60.3 % сублимация становится практически конгруэнтной: отношение давлений $p(\text{In}_2\text{S})/p(\text{S}_2) \rightarrow 1$) как показано на рис. 6.
3. С учетом данных ДТА и РФА (включая высокотемпературные рентгенофазовые исследования) полагали, в равновесиях пара со сплавами с $x_s = 48.0, 52.0, 56.0, 57.75, 60$ мол. % наблюдаются моновариантные равновесия с участием двух конденсированных фаз, (см. рис. 4, 5), а с $x_s = 58.0, 59.75$ — равновесия с участием одной нестехиометрической фазы. Эволюция последнего состава в процессе сублимации приводила к составу фазы In_2S_3 с конгруэнтной сублимацией.
4. На основании данных P_1 — T -диаграмм были определены энтальпии сублимации для различных гетерогенных реакций.

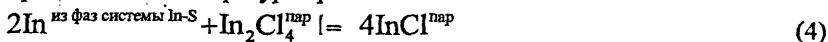
Полученные данные по фазовой диаграмме системы In – S позволяют перейти к разработке способов реализации метода СХТР для сульфидов индия.

Глава 4 посвящена описанию газотранспортного эксперимента для управления нестехиометрическим составом сульфидов индия и результатов этих экспериментов. Отмечается, что в качестве управляющего источника/геттера индия по аналогии с предыдущими работами по селективному транспорту пытались использовать чистый транспортируемый компонент в конденсированном состоянии — металлический индий. Однако было выявлено, что наложения од-

ного лишь температурного градиента в системе

“Образец (сульфид индия) — ПАР (галогениды индия) — Шихта (элементарный In)” недостаточно для заметного самопроизвольного переноса индия из его сульфидов в сторону шихты. Любой образец в указанной системе независимо от условий эксперимента превращался в фазу InS , который представляет собой сульфид с максимальным содержанием индия. Дальнейшее регулирование состава оказывалось невозможным. Перенос не осуществляется даже в наиболее упрощенной транспортной системе, в которой, помимо транспортного агента присутствовал только металлический индий (образец). Отсутствие переноса объясняли следующим.

При высоких температурах равновесие



с участием чистого жидкого индия практически полностью смещено вправо ($\kappa_p \rightarrow +\infty$). Форма In_2Hal_4 , возвращающая галоген к шихте индия, практически отсутствует в паре, и перенос индия оказывается невозможным. С учетом связи между величиной κ_p и химическим потенциалом индия в равновесной с паром конденсированной фазе, возникшую проблему можно представить как слишком высокое значение величины μ_{In} в шихте из металлического In:

$$\mu_{\text{In}} = 1/2 \cdot RT \ln \kappa_p + F(T), \quad (5)$$

где μ_{In} — химический потенциал In в шихте; $F(T)$ — член, связанный со стандартными потенциалами и зависящий только от температуры:

$$F(T) = 1/2 \mu_{\text{In}_2\text{Hal}_4}^0 - 2 \mu_{\text{InHal}}^0 \quad (6)$$

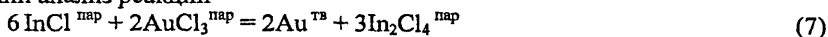
Для снижения химического потенциала μ_{In} в шихте возможны два пути: 1 — разбавление индия посторонним компонентом с образованием *раствора* и 2 — связывание индия в *химическое соединение* определенной стехиометрии, которое далее используется в качестве шихты.

Рассмотрим вначале первый вариант, связанный с *разбавлением* активного компонента шихты до состояния раствора (непрерывный ряд составов). Можно ожидать, что разбавление индия будет сопровождаться уменьшением активности и приводить к снижению μ_{In} согласно известному выражению $\mu_{\text{In}} = \mu_{\text{In}}^0 + RT \ln a_{\text{In}}$. По уравнению (3) такое снижение вызовет уменьшение величины κ_p и, следовательно, увеличение содержания в паре формы, необходимой для химического переноса формы In_2Hal_4 .

В работе указывается необходимость предъявления к компоненту-разбавителю R следующих требований:

1. Пренебрежимо малых величин давления паров этого компонента.
2. Индифферентности по отношению к транспортному компоненту;
3. Образующийся раствор не должен проявлять больших положительных отклонений от идеальности: для активности всегда должно выполняться $a_{\text{In}} < 1$.

В качестве такого разбавителя нами было использовано золото, выбор которого удовлетворяет перечисленным требованиям. Оценочный термодинамический анализ реакции



показал, что содержание хлорида золота в паре не должно превышать 10^{-5} мол.%. В системе Au — In имеется большое количество достаточно легкоплавких интерметаллидов. Использование *расплавов* представляется оптимальным по сравнению с твердыми растворами на основе интерметаллидов с точки зрения быстроты обмена индия в объеме шихты.

В начальном тестовом эксперименте проверяли корректность сделанных предположений. В качестве исходного образца использовал чистое золото (999), а в качестве шихты — металлический индий. Хлоридный транспорт ($p_{\text{InCl}} = 10^4$ Па) вели в изотермических условиях при температуре 823 К. Перенос индия фиксировали с помощью весового статического метода. Обнаружено, что индий достаточно быстро транспортируется в сторону золотой пластинки (рис. 7), и растворяется в ней. При этом скорость переноса максимальна в начале процесса, когда активность индия в шихте минимальна. По мере разбавления золота индием концентрация и активность индия в расплаве возрастают, и по достижении величины $x_{\text{In}} \approx 0,55$ транспорт практически прекращается.

Далее переходили к исследованию газотранспортной системы

«Образец сульфиды индия — Пар хлориды индия — Шихта расплав индий — золото» (8)

Ожидалось, что по отношению к образцам сульфидов индия, для которых $\mu_{\text{In}} < \mu_{\text{In}}^{\circ}$, расплавы $\text{In}_x\text{Au}_{1-x}$ могут выступать как в качестве геттера, так и в качестве донора индия.

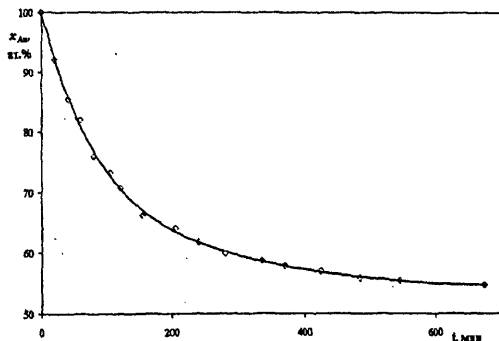


Рис. 7. Изменение состава шихты In-Au (исходно содержащей только золото) в результате переноса индия в газотранспортной системе «Образец металлический In — Пар хлориды индия — Шихта исходно — Au»

Для такого варианта *изотермический* химический транспорт должен приводить к установлению состояний *частичного равновесия* по транспортируемому компоненту. Условием этого равновесия является известное равенство:

$$\mu_{2\text{In}} = \mu_{1\text{In}}, \quad (9)$$

где символы «2» и «1» относятся к образцу и шихте. Условие (9) приводит к тому, что если *состав шихты можно варьировать непрерывно*, то открывается перспектива получения образцов практически любой существующей стехиометрии. Напротив, если в одготемпературном СХТР используется шихта фик-

сированного состава, то для данного состава ($x_{\text{шихты}}$) и данной температуры возможно достижение только *единственного* стехиометрического состава регулируемого образца ($x_{\text{образца}}$). Таким образом, можно ожидать, что при селективном химическом транспорте применение *шихты переменного состава* на основе раствора-расплава будет иметь определенные преимущества перед материалом постоянного состава (чистый транспортируемый компонент либо его соединения определенной стехиометрии).

Эксперименты выполняли в кварцевых ампулах при температурах 550 - 650 °C и содержании хлора, соответствующему $P_{\text{InCl}} = 10^4$ Па. По истечении определенного времени отжига ампулы закачивали, вскрывали и измеряли изменения масс образца и шихты – это позволяло рассчитать соответствующее изменение составов, вызванное переносом индия. После измерений эксперимент возобновляли и повторяли описанную выше процедуру. Количественная оценка составов конденсированных материалов после термообработки дополнялась результатами РФА, а также отдельными измерениями при помощи весового статического метода. Выявлено, что после 200 часов отжига массы образца и шихты перестают меняться, что является аргументом в пользу предположения о достижении равновесного (по In) состояния. Согласно данным локального рентгеноспектрального анализа конденсированных фаз не обнаружено примесей серы в материале шихты, а также примесей золота в фазах образца. Это подтверждает селективный характер транспорта.

Эволюция составов образца и шихты, а также финальные (равновесные) составы могут быть наглядно представлены на графике, который мы называли *диаграммой соответствия*. Суть диаграммы состоит в том, что составы конденсированных тел (образец и шихта) могут быть представлены точкой на графике. Так, для изотермической газотранспортной системы с селективной реакцией [здесь – системой типа (8)] составы образца нужно отложить по оси ординат, а шихты – по оси абсцисс¹. Составы могут относиться к телам в исходном, промежуточном и конечном – равновесном (по In) состоянии системы. Это позволяет наблюдать за ходом изменений, и проследить соответствие между конечными составами конденсированных тел в рассматриваемой системе.

Для *финальных (равновесных по In) состояний*, отражаемых диаграммой, важно подчеркнуть следующее. На интервалах концентраций, в которых *образец* является гетерогенным (двухфазным), а шихта – гомогенной, линия, показывающая соответствие составов образца и шихты этих фаз, должна быть вертикальной. Такой прогноз объясняется тем, что *различным* валовым составам гетерогенного образца, представленного смесью двух фаз, соответствует один и тот же химический потенциал индия. Этому потенциалу, в свою, очередь, отвечает *строго определенный* состав гомогенного источника/геттера (см. вертикальные участки ломаной линии рис. 8). Напротив, если состав образца изменя-

¹ Очевидно, что равновесное состояние рассматриваемой изотермической газотранспортной системы определяется также *температурой*. Тогда рассматриваемая диаграмма должна представляться как трехмерная (координаты «состав образца» - «состав шихты» - «температура»). Таким образом, обсуждаемые ниже двухмерные графики представляют собой, строго говоря, *изотермические сечения* диаграмм соответствия.

ется монотонно с составом шихты, это должно служить признаком, что образец регулируемого сульфида представлен единственной фазой с заметной областью гомогенности. В частности, полученные результаты (рис. 8) дают основание предполагать, что область гомогенности фазы $\text{In}_{3-8}\text{S}_4$ достигает нескольких процентов.

Полученная диаграмма соответствия представлена на рис. 8. Стрелками показано, как составы образца и шихты перераспределяются от исходных до конечных состояний, когда массоперенос в системе заканчивается.

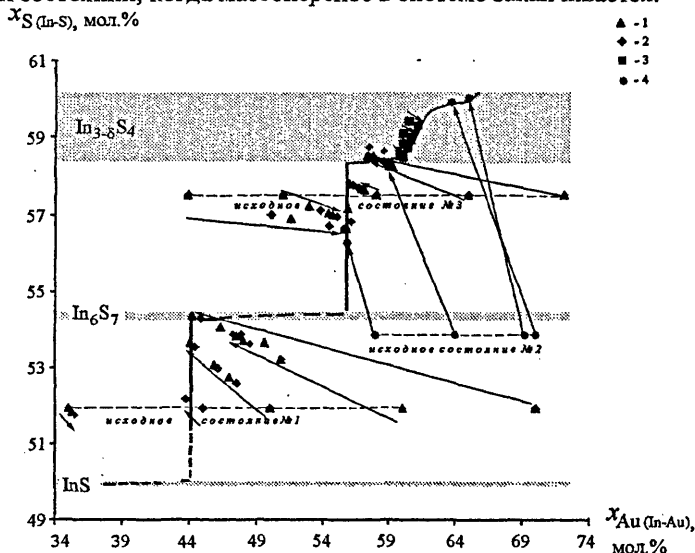


Рис. 8. Диаграмма соответствия между составами образца ($\text{In} - \text{S}$) и шихты ($\text{In} - \text{Au}$) по результатам гравиметрических экспериментов в системе «Образец сульфида индия — Пар хлориды индия — Шихта расплав индий — золото».

Обозначения: 1, 3, 4 — расчет по изменению массы шихты (сплав In-Au); 2 — расчет по изменению массы образца In-S . Стрелками показана взаимная эволюция составов образца и шихты: начало соответствует исходному состоянию, указатель стрелки — конечному (200 ч отжига). Жирная линия соответствует составам образца и шихты в равновесном (по In) состоянию при 650°C.

Представленные на рисунке данные, а также результаты дополнительных экспериментов доказывают следующее.

а) Направление массопереноса при $T_2 = T_1$ определяется исходными составами образца и шихты. При высоком содержании разбавителя (золота) в шихте перенос индия происходит в сторону последней, и образец обедняется индием. Использование шихты с низким содержанием золота ведет к смене направления транспорта на противоположное. При этом индий переносится к образцу и поглощается им.

б) Дополнительным свидетельством реализации в рассматриваемой газотранспортной системе равновесного (по In) состояния является возможность получения одного и того же состава как от более богатых разбавителем составов, так и от более бедных при различном направлении транспорта (см. разнонаправленные стрелки на рис. 8).

в) Конечный состав образца может быть получен при использовании различных исходных состояний (см. на рис. 8 точки вблизи 57 мол. % S и 55 мол. % Au). При этом эволюционная траектория зависит — по причине гомогенного характера шихты — не только от исходных составов, но и от *количеств* исходного образца и шихты.

г) Между составами конечных материалов образца и шихты имеется четкое соответствие: увеличение содержания разбавителя в шихте коррелирует с уменьшением доли индия в образце. Каждая точка, соответствующая финальному равновесному состоянию должна определяться *только* температурой (при небольших вариациях общего давления) и не зависит от прочих факторов (природа транспортного агента, количества твердых тел и т.д.).

д). Небольшие изменения температуры: здесь — на 100 К, — по-видимому, мало влияют на соответствие фаз образца и шихты.

Представленные на рис. 8 результаты позволяют также сделать некоторые выводы относительно областей гомогенности промежуточных фаз системы In-S. Выше уже упоминалось о достаточно широкой области гомогенности фазы $\text{In}_{3-5}\text{S}_4$, которая при $T=650^\circ\text{C}$, простирается ~ от 58.3 до 60.3 мол.% S, т.е. захватывает стехиометрический состав " In_2S_3 ". Немонотонный характер изменения линии соответствия в области существования соединения $\text{In}_{3-5}\text{S}_4$ может свидетельствовать о различных типах точечных дефектов, доминирующих в различных концентрационных областях этой фазы.

В заключение этой части работы делается вывод о близости *диаграмм соответствия* и *классических фазовых диаграмм*, поскольку эти диаграммы отражают состояния фаз бинарных систем в условиях равновесия. Отмечается, что наличие диаграммы соответствия для конкретной системы позволяет управлять составом образца в ходе селективного химического транспорта.

Во второй части главы 4 рассматривается применение другого способа, позволяющего изменять химический потенциал компонента шихты. Этот способ основан на связывании транспортируемого компонента в химическое соединение. В этой части работы использовались транспортные реакции, селективные по сере. В качестве транспортного агента был выбран водород, который имеет перед другими переносчиками серы ряд преимуществ (незначительная растворимость почти во всех полупроводниках, включая сульфиды индия, строгая селективности взаимодействия).

Малые значения собственного давления пара серы для сульфидов индия позволяют осуществлять транспорт исключительно за счет взаимодействия



Направление переноса определяется соотношением химических потенциалов серы в образце и шихте. Для проверки возможности регулирования состава

в системе $\text{In} - \text{S}$ в качестве образца и шихты использовались сульфиды индия различного фазового состава. Ожидалось, что при изотермическом отжиге составы образца и шихты будут сближаться до выравнивания химических потенциалов. Последнее возможно в двух случаях: в 1-ом из них образец и шихта находятся в области гомогенности одной фазы – тогда составы обоих материалов в состоянии частичного (по сере) равновесия должны совпасть между собой. Во 2-ом случае шихта в равновесном (по S) состоянии соответствует гетерогенной смеси двух фаз. При этом транспорт будет продолжаться до тех пор, пока состав образца не станет соответствовать границе области гомогенности одной из сосуществующих фаз.

Для проверки этих рассуждений в изотермической системе

«Образец In-S , состав x_1 – Пар $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ – Шихта In-S , состав x_2 » (11)

выполнялся гравиметрический эксперимент по селективному водородному транспорту серы. Навески сульфидов в кюветах помещали в ампулу, которая затем заполнялась при обычных условиях ($T = 293 \text{ K}$, $P = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$) водородом и далее запаивалась. Изотермический отжиг проводили при температуре 650°C в течение 50, 100 и 200 часов. По изменению массы кювет определяли конечный состав сульфидов. Результаты эксперимента представлены на рис. 9. В опыте использовались образцы состава 60 и 51 мол % S и шихта состава 54 и 57 мол % S (точки 1 и 4, 2 и 3 соответственно). Оказалось, что система приходит в состояние близкое к частичному равновесию уже после 100 часов эксперимента.

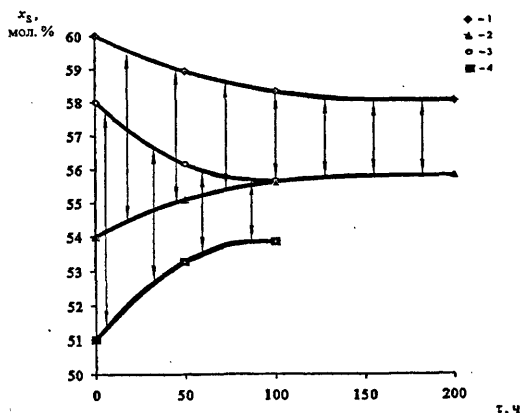


Рис. 9. Изменения составов образца и шихты при селективном транспорте серы при 650°C в системе

«Образец In-S , состав x_1 –

Пар $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ –

Шихта In-S , состав x_2 »

Стрелками показана взаимная эволюция составов образца и шихты. 1, 2, 3, 4 – составы эволюционирующих конденсированных тел (образец или шихта).

В отжиге 1 – 2 (цифры соответствуют точкам на рисунке) состав шихты эволюционировал в область сосуществования $\text{In}_6\text{S}_7 + \text{In}_3\text{S}_4$ и химический потенциал серы в шихте оставался постоянным. Напротив, потенциал серы в образце менялся, до тех пор, пока состав не достигал нижней (по индию) границы области гомогенности фазы $\text{In}_{3.5}\text{S}_4$. Конечные составы образца и шихты составили 58,1 и 56 мол % S. Во втором эксперименте составы образца и шихты (источни-

ка серы) эволюционировали до 53,84 и 55,6%, что соответствует границе фазы In_6S_7 , обогащенной серой для образца и гетерогенной области $\text{In}_6\text{S}_7 + \text{In}_3\text{S}_4$ для шихты. Таким образом, полученные результаты полностью совпадают с прогнозом эволюции составов сульфидов. Использование гетерогенной шихты — при условии сохранения ее гетерогенного характера в условиях эксперимента — позволяет получать образцы с наиболее жестко зафиксированными нестехиометрическими составами.

В случае проведения селективного химического транспорта с участием шихты *не из соединений системы* $\text{In} - \text{S}$ для определения направления транспорта достаточно сравнить давления собственных паров серы образца и шихты (несмотря на то, что абсолютные величины их весьма малы). Для многих малолетучих сульфидов давления паров серы хорошо известны, что позволяет выбрать необходимый материал шихты. К этому материалу также предъявлялось требование о полностью инконгруэнтном характере испарения, т.е. таком, чтобы в паре существовали только молекулы серы.

Всем эти условиям соответствуют фазы системы $\text{Cu} - \text{S}$. Сопоставление приведенных зависимостей с результатами выполненного нами масс-спектрометрического исследования в системе $\text{In} - \text{S}$ позволяет провести оценочное сравнение давления паров серы над сульфидами индия и меди для определения направления транспорта, на основании чего были сделаны следующие предсказания.

При условиях, обеспечивающих постоянство давления паров серы над шихтой (большой запас вещества или использование смеси двух соседних фаз), образец системы $\text{In}-\text{S}$, независимо от исходного состава, должен:

- превращаться в фазу In_2S_3 при использовании шихты из фаз CuS или $\text{Cu}_{1.75-8}\text{S}$, т.к. давление паров S_2 над этими соединениями меди значительно больше, чем давление серы над любыми сульфидами индия, кроме In_2S_3). При этом состав In_2S_3 в пределах области гомогенности фазы будет, очевидно, зависеть от состава шихты;

- переходить в фазу In_6S_7 или даже в InS , если геттер представляет собой сплав $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}$ (т.к. давления паров серы над этими сплавами соизмеримы).

Для проверки сделанного прогноза в изотермической системе

«Образец $\text{In}-\text{S}$ — Пар $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ — Шихта $\text{Cu}-\text{S}$ » (12)

при температуре 410 °C были выполнены гравиметрические эксперименты по методике, описанной для системы (11). Температура проведения эксперимента выбиралась для достижения наибольшего фазового разнообразия в системе $\text{Cu}-\text{S}$ (когда существуют фазы Cu_2S , широкогомогенная $\text{Cu}_{1.76-8}\text{S}$ и CuS). Исходные составы образцов системы $\text{In} - \text{S}$ соответствовали области сосуществования фаз In_6S_7 и In_3S_4 и различным составам в пределах фазы In_3S_4 . В качестве исходных составов шихты использовались сплавы сульфидов меди с содержанием серы от 30 до 50 мол. %.

Результаты представлены на диаграмме соответствия. Отличие представленной на рис. 10 диаграммы от диаграммы соответствия сульфидов индия сплавов $\text{In} - \text{Au}$ (рис. 8) состоит в дискретном характере изменения фазовых со-

ставов, как образца, так и шихты. В результате непрерывные взаимные изменения образца и шихты возможны только в прямоугольных областях, соответствующих пересечению областей гомогенности таких фаз систем $\text{Cu} - \text{S}$ и $\text{In} - \text{S}$, для которых химические потенциалы серы были бы близки. На рис. 10 такие прямоугольные области выделены заливкой.

Полученные результаты (рис. 10), дополненные данными РФА позволяют сделать следующие заключения:

1. При длительном (свыше 100 часов) отжиге система переходит в состояние, по-видимому, близкое к частичному равновесию (изменения составов с каждым последующим отжигом уменьшаются и при 200 часах практически прекращаются).
2. Направление массопереноса в разных экспериментах различно и зависит от природы шихты. Так, использование сплавов составов CuS и $\text{Cu}_{1.76}\text{S}$ приводит к превращению образца сульфида индия в фазу In_2S_3 , нестехиометрия которых, по-видимому, различна: при отжиге со сплавом CuS образец In_2S_3 содержит больше серы (61.0 % S), чем при отжиге со сплавом $\text{Cu}_{1.76}\text{S}$ (60.1% S в In_2S_3). Заметим, что в каждом из таких экспериментов образцы сульфида индия приобрели ярко-красный цвет, характерный только для фазы $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.
3. При использовании шихты с изначальным составом $x_S=30$ мол. % (смесь $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$) перенос идет в сторону шихты, но изменения составов невелики: скорее всего, селективный транспорт заканчивается при исчезновении в шихте фазы на основе меди и смещении состава анилита в пределах области гомогенности. (В этом случае гетерофазную смесь $\text{In}_3\text{S}_4 + \text{In}_6\text{S}_7$ можно, наоборот, использовать в качестве управляющей шихты для задания определенного нестехиометрического состава фазы Cu_{2-x}S .)

Высокая селективность метода СХТР в данном способе реализации подтверждена была подтверждена рентгено-люминесцентным анализом (установка VRA-30): в продуктах отжига не выявлено присутствия меди в сульфидах индия, а индия – в сплавах системы Cu-S .

В завершение главы 4 делается вывод о том, что для неразрушающего регулирования составов твердых тел по методу СХТР в случае связывания транспортируемого компонента в индивидуальные конденсированные соединения наиболее перспективным может быть способ жесткой фиксации определенных нестехиометрических составов. Такая фиксация может быть достигнута путем подбора гетерофазной композиции (из смеси двух фаз) такой природы, для которой бы выполнялось равенство соответствующих химических потенциалов образца и шихты. Например, гетерофазная композиция ($\text{Cu}_{1.76}\text{S} + \text{CuS}$) при температурах около 400 °C может быть использована для приведения нестехиометрии фазы $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ к составу, обогащенному серой ($x_S \approx 61$ мол. %).

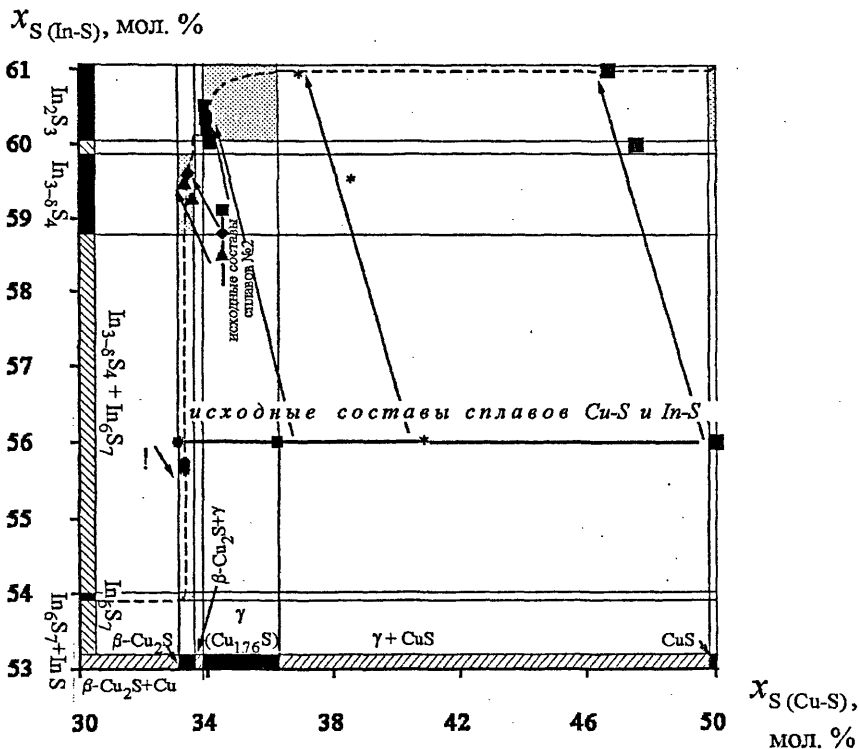


Рис. 10. Диаграмма соответствия между составами образца (In-S) и шихты (Cu-S) по результатам гравиметрических экспериментов в системе «Образец In-S – Пар H_2+H_2S – Шихта Cu-S». Пунктирная линия соответствует составам образца и шихты в равновесном (по S) состоянию при 410°C.

Список цитируемой в автореферате литературы:

1. Chemical transport reactions as a new variant of the phase composition control / A.Y. Zavrazhnov [et al.] // Journal of Phase Equilibria – 2003. – V. 24, № 4, P. 330-339.
2. Управление составом моноселенида галлия в пределах области гомогенности и диагностика нестехиометрии GaSe / А.Ю. Завражнов [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – Воронеж, 2004, Т. 6, № 4. – С. 322-335.
3. Chemical Vapor Transport as a Means of Controlling the Composition of Condensed Phases / A.Y. Zavrazhnov [et al.] // Inorganic Materials (Russia). – 2004. – V. 40, Suppl. 2. – P. 101-127.

ВЫВОДЫ:

1. В рамках метода СХТР, используемого нами для получения сульфидов индия заданного состава, предложены и успешно применены два способа регулирования химического потенциала в управляющей шихте. 1-й способ основан на разбавлении компонента, способного к переносу (In) индифферентным разбавителем; 2-й способ – на связывании транспортируемого компонента в нестехиометрическое соединение.
2. Показана возможность СХТР с селективным переносом как индия (транспортный агент – хлор), так и серы (транспортный агент – водород). Установлено, что регулирование состава нестехиометрических сульфидов индия может осуществляться при помощи водородного селективного химического транспорта серы с использованием сульфидов меди в качестве управляющей шихты. При этом высшие сульфиды меди (CuS и $\text{Cu}_{1,76-6}\text{S}$) позволяют получить составы в пределах области гомогенности фазы $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.
3. Предложены и построены диаграммы соответствия в координатах *состав образца – состав шихты*, которые, близки фазовым диаграммам и необходимы для решения задач по направленному синтезу твердых фаз заданной структуры и нестехиометрии по методу СХТР.
4. Построена $T - x$ -фазовая диаграмма системы In – S. Выявлено, что фазы InS (высокотемпературная модификация), In_6S_7 , $\text{In}_{3-6}\text{S}_4$ и $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ плавятся перитектически при 691,1; 786,4; 855,5; 417,7 °C соответственно. В интервале от 417,7 до 752 °C соединение со стехиометрией, близкой к In_2S_3 на фазовой диаграмме отсутствует. Высокотемпературная модификация этой фазы ($\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$) становится стабильной при температуре выше 752 °C и существует до конгруэнтного плавления при 1097 °C.
5. При термографических исследованиях в области составов близких к монотектическому превращению, выявлен эффект «переклочения» от стабильной фазовой диаграммы к метастабильной, наблюдающийся даже при относительно невысоких скоростях охлаждения (от 13 °C/мин).
6. Установлено, что при сублимации сульфидов индия в паре находятся молекулы In_2S , S_2 и в виде следов InS . В области температур 700-1100 К конгруэнтная сублимация возможна только для составов в пределах области гомогенности фазы $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$. Определены температурные зависимости давления паров In_2S и S_2 в гетерогенных равновесиях различного характера.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. T - x фазовая диаграмма системы In-S / ... П.В. Аноров [и др.] // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 12, № 12. – С. 1-5.
2. Управление составом сульфидов индия при помощи расплавов $\text{In}_{1-x}\text{Au}_x$ в качестве источника или геттера индия / ... П.В. Аноров [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7, № 1. – С. 39-48.
3. Газотранспортное управление составом сульфидов индия с использованием шихты из расплава In-Au / ... П.В. Аноров [и др.] // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. – Воронеж, 2005. – № 1.

ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. – Воронеж, 2005. – № 1. – С. 64-73.

4. Получение кристаллов GaSe с заранее заданным составом при помощи неразрушающего химического транспорта / ... П.В. Аноров [и др.] // XII конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". – Н. Новгород, 2004. – С. 136-137.

5. Регулирование состава конденсированных тел методом ХТР в условиях минимальной рекристаллизации / ... П.В. Аноров [и др.] // XII конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение". – Н. Новгород, 2004. – С. 46-48.

6. Газотранспортное регулирование составов фаз системы In-S с использованием расплавов In-Au в качестве источника или геттера индия / ... П.В. Аноров [и др.] // II Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН". – Воронеж, 2004. – С. 374-376.

7. Регулирование состава твердых фаз с использованием селективных транспортных химических реакций / ... П.В. Аноров [и др.] // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. – М., 2005. – Т. 2. – С. 185.

8. Новый способ синтеза скелетных структур металлов (Cu, Ni) / ... П.В. Аноров [и др.] // V Всероссийская школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». – Звенигород, 2005. – С. 38.

9. T-x диаграмма системы In-S по данным ДТА с компьютерным управлением и регистрацией / П.В. Аноров [и др.] // V Всероссийская школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». – Звенигород, 2005. – С. 4.

10. Регулирование нестехиометрии и свойств твердых тел при помощи селективных транспортных химических реакций / ... П.В. Аноров [и др.] // XV Российская студенческая конференция "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". – Екатеринбург, 2005. – С. 256.

11. Фазовая диаграмма системы In-S и регулирование составов сульфидов с использованием транспортных агентов, селективных по сере и по индию // III Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН". – Воронеж, 2006. – С. 484.

Работы 1, 3 опубликованы в журналах перечня ВАК РФ

