

*На правах рукописи*



**КЕРТМАН Александр Витальевич**

**СУЛЬФИДНЫЕ И ФТОРСУЛЬФИДНЫЕ ИК-МАТЕРИАЛЫ,  
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ЛАНТАНИДОВ**

**Специальность 02.00.04 – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**доктора химических наук**

**Тюмень - 2010**

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

**Научный консультант:** доктор химических наук, профессор  
**Андреев Олег Валерьевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Луцык Василий Иванович**  
доктор химических наук, профессор  
**Пимнева Людмила Анатольевна**  
доктор химических наук, профессор  
**Федоров Павел Павлович**

**Ведущая организация:** ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»,  
г. Екатеринбург

Защита состоится «03» декабря 2010 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская 15а, ауд. 410

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2010 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.В. Ларина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Материалы на основе тугоплавких многокомпонентных сульфидов и фторидов металлов находят практическое применение в виде многокомпозиционных сульфидных, фторидных, фторсульфидных стекол и оптической керамики. Экспериментальное построение фазовых диаграмм состояния, установление закономерностей эволюции диаграмм в родственных рядах систем, позволяет получить сведения об условиях существования соединений, а также создает предпосылки для исследования гомогенных фаз, их пространственных структур и физико-химических свойств с целью создания новых функциональных материалов. Однако, из-за отсутствия фундаментальных сведений, в первую очередь по фазовым диаграммам состояния, трудно рассчитывать на воспроизводимое получение материалов с заданными свойствами. Получение керамических сульфидных материалов становится наиболее актуальным в связи с выявлением некоторых их важных свойств, которые зависят от состава, чистоты вещества, степени его гомогенности и их кристаллической структуры. Однако, несмотря на определенные достижения в области исследования тройных (и более сложных) соединений с участием элементов IIIБ группы (Ga, In) периодической системы и лантанидов, их свойства изучены недостаточно, поскольку многие свойства веществ объясняются их кристаллической структурой, типом кристаллической решетки, характером нарушений структуры и химическими связями в кристалле. Тем не менее, в настоящее время нет достаточно четких и ясных критериев образования многих соединений, не всегда известны условия и области существования той или иной фазы. Это затрудняет задачу установления связи между физико-химическими и пространственно-структурными характеристиками соединений и создания материалов с заданными свойствами.

Подобная ситуация наблюдается с халькогенидными и галогенхалькогенидными стеклами, в которых возможность формирования смешанной ионно-электронной проводимости может быть использована, в частности, при разработке ионоселективных электродов с твердым контактом. Реализация этих потенциальных возможностей требует дальнейшего изучения влияния состава стекол на их физико-химические свойства. Для таких исследований халькогенидные стекла являются особенно удобным объектом, так как в отличие от других стекол допускают вариацию содержания не только различных соединений, входящих в их состав, но и отдельных химических элементов.

К началу выполнения настоящей работы были известны отрывочные сведения по фазовым равновесиям в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$ , где Me – щелочноземельный элемент. В литературе описаны составы и кристаллические структуры сложных фаз, приводятся некоторые их свойства. Диаграммы состояния систем, как таковые,

систематически не изучены. Отсутствуют сведения о стекловании в системах  $\text{MeS} - \text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Построение фазовых диаграмм состояния, как научной основы создания новых материалов с заданными свойствами, установление закономерностей фазообразования и изменения свойств сложных соединений, в зависимости от характеристик атомов и ионов, входящих в их состав, определение кристаллических структур веществ, установление взаимосвязи между реакционной способностью реагентов, свойствами продуктов от морфологии исходных частиц и условий синтеза, определяют актуальность и своевременность настоящей работы.

**Цель работы** состоит в построении фазовых диаграмм систем  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ); установлении закономерностей изменения фазовых равновесий в рядах систем; определении рентгенографических характеристик образующихся сложных соединений; определении областей стеклообразования в системах  $\text{MeS} - \text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), термической стабильности и прозрачности стеклообразных материалов; изучении кинетики реакций синтеза гомогенных сульфидных фаз с заданной морфологией частиц; определении условий получения стеклообразных и керамических ИК-материалов.

**Задачами исследования являются:**

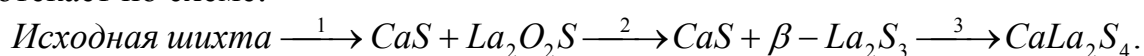
1. Построение фазовых диаграмм состояния систем  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
2. Установление закономерностей изменения фазовых равновесий в рядах систем  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) исходя из соотношения геометрических и энергетических характеристик атомов и катионов металлов, а также соотношения кислотно-основных свойств сульфидов  $\text{MeS}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ;
3. Поиск новых соединений в системах, определение их рентгенометрических характеристик;
4. Определение областей стеклования расплавов образцов систем  $\text{MeS} - \text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и условий получения стекол, изучение термической стабильности и оптической прозрачности стекол.
5. Определение условий существования  $\gamma$ -фазы со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  в системах  $\text{MeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ).
6. Определение условий получения порошков и горячепрессованных керамических образцов сложных сульфидов на основе  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  с кубической структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  и изучение их физико-химических свойств.

**Научная новизна** работы заключается в следующих результатах:

1. Систематически изучена химия сложных сульфидных соединений в системах, образованных сочетанием сульфидов s-элементов ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с сульфидами p- ( $\text{Ga}, \text{In}$ ) элементов, а также фторидов s-элементов

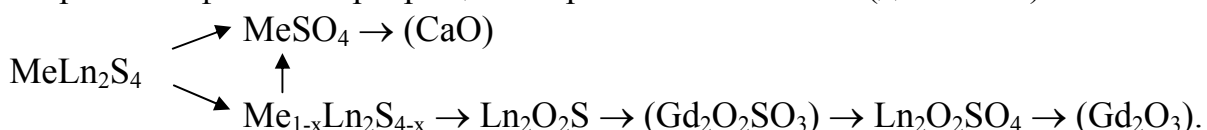
(Me = Mg, Ca, Sr, Ba) с сульфидами s- (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) и p- (Ga, In) элементов. Впервые построены фазовые диаграммы состояния 20 систем в температурном интервале от 570 К до температур полного расплава. Системы разделены на две основные группы: с образованием сложных соединений MeS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba), MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) и эвтектического типа MeF<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba), MeF<sub>2</sub> – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba), MeS – MeF<sub>2</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba).

2. Показана корреляция закономерностей изменения фазовых диаграмм систем с геометрическими и энергетическими характеристиками атомов и ионов s-, p-элементов, кислотно-основных свойств простых соединений. Увеличение различия в геометрических и энергетических характеристиках атомов и катионов в рядах систем MeS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) приводит к усложнению фазовых равновесий и увеличению числа образующихся промежуточных соединений.
3. Впервые синтезирован сложный сульфид состава Sr<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>7</sub> с кубической структурой типа NaCl с a = 0,6008 нм, пр. гр. Pa3, разлагающийся по твердофазной реакции при 870 К.
4. В системах MeS – MeF<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) расчетным путем определены области стеклования, границы которых подтверждены экспериментальными исследованиями. Имеющаяся корреляция между расчетными значениями областей стеклования и результатами эксперимента свидетельствует о достоверности выбора критериев стеклообразования, которые являются значимыми факторами в исследованных фторсульфидных системах.
5. Определены характеристические температуры, критерии термической стабильности и области прозрачности стекол. Введение фторидов щелочноземельных металлов в сульфидные стекла, образующихся в системах MeS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba), приводит к увеличению термической стабильности фторсульфидных стекол. В сравнении с сульфидными стеклами, разница между температурой начала кристаллизации и температурой стеклования ( $\Delta T = T_x - T_g$ ) во фторсульфидных стеклах увеличивается на 75-105 К. В тройных системах с увеличением радиуса иона щелочноземельного металла область стеклования увеличивается, а термическая стабильность стекол уменьшается. Область прозрачности синтезированных стекол находится в интервале 0.40 – 8 мкм.
6. Впервые установлены закономерности кинетики реакции образования фазы CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в зависимости от состава исходной шихты. Синтез порошка CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> протекает по схеме:



Продолжительность стадий 1 и 2 определяется морфологией зерен исходных веществ, а также их термической устойчивостью, а стадии 3 – от характера распределения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в частицах обрабатываемой шихты.

7. Впервые определены температуры изменения фазового состава поликристаллических порошков сложных сульфидов с размером частиц от 1 до 45 мкм (масса навески < 1.35 г) при их термической обработке в атмосфере воздуха, паров воды. Образование окисульфидных фаз начинает происходить при температурах выше 730-900 К. При дальнейшем нагревании фазовые превращения протекают по схеме (до 1550 К):



При обработке в парах воды изменение фазового состава порошков сложных сульфидов происходит, начиная с температур 750-770 К.

#### **Практическая значимость.**

Фазовые диаграммы состояния 20 систем являются научной основой для получения гомогенных и гетерогенных образцов заданного состава в поли- и монокристаллическом состоянии, а также являются справочным материалом для баз данных по диаграммам состояния систем. Впервые получены кинетические закономерности синтеза простых и сложных сульфидов, фазовые диаграммы состояния, физико-химические свойства соединений в порошкообразном, керамическом и стеклообразном состояниях, что существенным образом расширяет знания о физико-химическом взаимодействии простых и сложных сульфидных и фторсульфидных фаз в системах, образованных сочетанием s- (Mg, Ca, Sr, Ba), p- (Ga, In, S, F) и 4f- (La-Lu) элементов.

Установлены рентгенометрические характеристики для впервые синтезированного соединения  $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ .

Определены области стеклования в системах  $\text{MeS} - \text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba). Синтезированные стекла, обладающие высокими значениями пороговых длин волн в инфракрасной области (до 8.0 мкм), предложены к использованию в качестве ИК окон и нелинейных оптических материалов.

Предложен новый способ получения фазово- и гранулометрически однородных порошков двойных сульфидов редкоземельных металлов состава  $x\text{MeS} \cdot (1-x)\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Me = Ca, Sr, Ba; Ln = La, Ce, Pr, Nd;  $0 < x \leq 0,5$ ) со структурой  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , как исходного сырья для получения оптически прозрачных керамических материалов.

Разработаны физико-химические основы получения оптической поликристаллической керамики на основе  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , определяющие зависимости получения прозрачной керамики от условий синтеза исходного порошкообразного сырья, его химического, фазового и

гранулометрического состава. Определены требования к свойствам порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , используемого для создания оптически прозрачной поликристаллической керамики. Получены (около 2 кг) образцы сложных сульфидов на основе РЗЭ со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  и изготовлены опытные партии оптически прозрачной (до 20 мкм) поликристаллической керамики.

Полученные новые результаты могут быть использованы как справочные данные, дополняющие представления о химии сульфидных, фторсульфидных соединений галлия, индия, лантанидов в поликристаллическом и стеклообразном состояниях.

#### **На защиту выносятся:**

1. Впервые построенные фазовые диаграммы состояния систем  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
2. Закономерности фазовых равновесий в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$  и их корреляция с геометрическими и энергетическими характеристиками атомов и ионов, а также кислотно-основной природы сульфидов s-, p-элементов.
3. Кристаллохимические характеристики впервые синтезированного соединения  $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ .
4. Теоретический расчет стеклообразующей способности ковалентного расплава и экспериментальное подтверждение областей стеклования в системах  $\text{MeS} - \text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Термическая стабильности и оптическая прозрачность полученных стекол.
5. Кинетика реакции образования соединения  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Влияние дисперсности и формы частиц исходной шихты, а также характера распределения в ней катионов кальция и лантана, на скорость протекания реакции и фазовую однородность конечного продукта.
6. Физико-химические основы получения оптической поликристаллической сульфидной керамики из порошка состава  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  с кубической структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Устойчивость порошков и керамических изделий при нагревании в атмосфере воздуха и парах воды.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на IV и V Всесоюзных конференциях по физике и химии редкоземельных полупроводников (Новосибирск, 1987; Саратов, 1990), Всесоюзной Уральской школе молодых ученых (Свердловск, 1989), VII Всесоюзном совещании «Кристаллические оптические материалы» (Ленинград, 1989), Международной конференции «Молодые ученые в решении комплексной программы НТП стран – членов – СЭВ» (Киев, 1989), Всесоюзных школах по актуальным вопросам физики и химии соединений на основе РЗЭ (Дивногорск, 1989; Апатиты, 1991), I Международном Советско-Китайском семинаре по физике и химии РЗЭ

(Новосибирск, 1989), IV Всесоюзном совещании по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1990), Международной конференции «Химия твердого тела» (Одесса, 1990), II и III Международной конференции по развитию и применению редкоземельных элементов (Beijing, China, 1991, 1995), VI совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Львов, 1992), Всероссийской конференции по электронным материалам (Новосибирск, 1992), V Международном симпозиуме по явлениям растворимости (Москва, 1992), XII Международной конференции по химической термодинамике (Snowbird, USA, 1992), XI конференции по термическому анализу (Самара, 1993), XI Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (Wrocław, Poland, 1994), V Международной школе «Фазовые диаграммы в материаловедении» (Крым, Украина, 1996), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и новые материалы» (Екатеринбург, 1996), V международном симпозиуме по редкоземельным элементам (Beijing, China, 1999), IV Международной конференции по f-элементам (Madrid, Spain, 2000), Всероссийских конференциях «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2000, 2004, 2008), II семинаре СО РАН-УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002), I и II Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2002, 2004), V научно-практической конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука – XXI веку» (Майкоп, 2004), I Всероссийской конференции «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2004), XVII Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологии» (Кострома, 2004), Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005), Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2007).

**Диссертационная работа выполнялась в рамках** хоздоговорной работы с Государственным оптическим институтом им. С.И. Вавилова г. Санкт-Петербурга «Поиск способа синтеза порошка сульфида кальция-лантана для оптической керамики», (1986-1988 г. г.), № гос. рег. 018678709; госбюджетной научно-исследовательской работы (Тюменский государственный университет) «Исследование фазовых равновесий в сульфидсодержащих системах», (2002-2003 г. г.), № гос. рег. 1.1.02; государственного контракта ФЦП №6К/143-09 (П646) «Получение монокристаллов лазерных материалов, создание термогенератора, на основе соединений s- (Ca, Sr, Ba), d- (Sc, Mn, Fe, Cu, Ag), 4f- (La-Lu), p-(O, S, Se, F) элементов, прогноз, структура, свойства новых соединений», (2009-2011 г. г.).

**Личный вклад автора** заключается в выборе направления исследования, постановке конкретных задач исследования. Лично обобщена и



проанализирована литература по теме исследования. Самостоятельно выполнен основной объем экспериментальной работы, представленный в диссертационном исследовании. Автором лично предложено использование концепции расчета теоретической стеклообразующей способности вещества для изученных стеклообразующих систем. Проведен комплекс расчетных работ. Выполнен анализ и интерпретация полученных результатов, поиск закономерностей изменения фазовых диаграмм состояния и физико-химических характеристик соединений. Сформулированы основные научные выводы и определены перспективы продолжения исследований на основании полученных результатов.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 69 научных работ, в том числе 1 монография, 24 статьи (из них – 15 в журналах из списка ВАК), получено 1 авторское свидетельство, 2 отчета по НИР, а также представлен 41 тезис докладов, опубликованных в материалах Международных, Всесоюзных и Всероссийских конференций, совещаний и симпозиумов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 342 страницах, включая 133 рисунка и 31 таблицу. Список литературы содержит 438 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** изложено состояние задачи исследования, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели, определены объекты исследования, научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, и апробация представленной работы.

**В первой главе** обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в бинарных системах Me – S (Me = *s*- (Mg, Ca, Sr, Ba); *p*- (Ga, In); *f*- (La – Lu, Y)), Me – F<sub>2</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba); квазибинарных системах MeS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MeS – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba; Ln = La – Lu, Y). В бинарных системах Ln – S, Ga – S, In – S, Me – S, Me – F<sub>2</sub> дана общая характеристика химического взаимодействия, рассмотрено многообразие образующихся сульфидных соединений, их структуры, структурные вакансии, возможная нестехиометрия, полиморфизм, кристаллохимические характеристики и физико-химические свойства. Достаточно полно представлены характеристики и свойства полиморфных фаз, существующих в системах Ga – S, In – S и Ln – S. Рассмотрена природа твердого раствора между Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Ln<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (СТ Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>).

Фазовые диаграммы состояния систем являются одной из составных частей физико-химической основы создания новых материалов с заданными свойствами. Кроме того, малоизученные системы являются перспективными

объектами с точки зрения поиска в них новых сложных индивидуальных соединений, которые могут обладать уникальными свойствами. Диаграммы состояния  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ , как таковые, систематически не изучались. Синтетико-препаративными методами были получены образцы тройных сульфидных фаз  $\text{Me}_x\text{Ga}_y\text{S}_z$ ,  $\text{Me}_x\text{In}_y\text{S}_z$ , определены их кристаллохимические характеристики – структурный тип, пространственная группа, параметры элементарной ячейки. Для некоторых сложных сульфидов, определены температуры плавления. Системы  $\text{MeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  систематически изучены в конце 1980-х – начале 1990-х годов и наиболее подробно рассмотрены в главе 6 диссертационной работы.

Обобщены сведения о методах синтеза сульфидных фаз в моно- и поликристаллическом состоянии, которые требуют дальнейшего развития, в частности, методы получения порошков соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) необходимого фазового и гранулометрического состава, как исходного сырья для создания оптической поликристаллической керамики. Рассмотрена термическая устойчивость сульфидных и фторидных фаз в атмосфере воздуха и парах воды. Практически отсутствуют сведения по термоокислению и термогидролизу сложных сульфидных фаз.

Охарактеризованы свойства и способы получения халькогенидных и галогенидных стекол. Рассмотрены преимущества халькогенидных стекол перед другими видами стекол. Это сравнительно широкая область стеклования, высокая стойкость к воздействию влаги и высокое значение длины волны отсечки. Рассмотрена возможность получения стекол на основе полуторного сульфида галлия. Приводятся критерии стеклообразования и термической стабильности стекол.

**Вторая глава** посвящена описанию использованных методов физико-химического анализа (ФХА) веществ. Дифференциально-термический анализ (ДТА) использовали для определения температур фазовых переходов, температур протекания твердофазных реакций, температур ликвидуса и солидуса. Регистрацию дифференциально-термических кривых до температур 1500 К проводили на установках ДТА-1 и ДТА-1М при нахождении 0.2 – 0.5 г вещества в вакуумированной запаянной кварцевой ампуле, а до температур 1750 К – на установке ДТА-4 производства ИМЕТ им. Байкова при нахождении пробы в молибденовых тиглях с притертой пробкой. Температуру измеряли с помощью термопар ПП-1 или ВР 20/5, ошибка в измерении температур составляла 0.2-0.5% от измеряемой величины. На установке ДТА-1М сигнал от ПП-1 термопары оцифровывался аналого-цифровыми преобразователями типа «ADAM», настроенными на градуировку термопары. Управление установкой осуществлялось с помощью компьютерной программы DTA-Reader, а обработка термограмм – с помощью программы Thermogram Analyser. Термогравиметрический анализ проб сульфидных фаз проводили на дериватографе типа Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500D по стандартной методике

при нахождении проб массой 0.60-1.35 г в открытом платиновом тигле и парциальном давлении кислорода 21.3 кПа, скорость нагрева 15 град/мин. Максимальная температура нагрева составляла 1550 К. Визуально-термический (ВТА) и прямой термический анализы (ТА) использовали для определения положения линий ликвидуса и солидуса. Пробу массой 0.1-0.5 г помещали в молибденовый тигель, устанавливаемый на спай ВР 20/5 термопары. Анализ проводили в атмосфере аргона. Скорость нагрева программировали с помощью терморегулятора РИФ-101. Ошибка в определении температуры составляла 0.7-0.8% от измеряемой величины. Все установки градуировали по стандартным веществам. Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли для кристаллохимического исследования индивидуальных фаз (идентификации вещества и определения параметров э. я.), а также для определения границ твёрдых растворов по результатам построения зависимостей состав – параметры элементарных ячеек (э. я.). Съёмку образцов осуществляли на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3М и ДРОН-6 в фильтрованном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении (Ni – фильтр) и  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении (Fe – фильтр) при комнатной температуре. При необходимости в качестве эталона использовали порошок монокристаллического кремния. Параметры э. я. соединений и твёрдых растворов с кубическими структурами типа NaCl и  $\text{Th}_3\text{P}_4$  определяли из рефлексов в области углов  $\Theta = 60\text{-}80^\circ$  с точностью  $\pm 0,0001\text{-}0,0002$  нм, для ортогональных сингоний – с точностью  $\pm 0,001\text{-}0,003$  нм. Значения параметров элементарных ячеек фаз рассчитывали, используя квадратичные формы и данные картотек ICPDS и PDF-2, применяя программы Powder2 и рентгенографический аналитический комплекс РФА PDWin4.0. Микроструктурный анализ (МСА) применяли для идентификации фаз, определения фазового состава образцов, установления последовательности кристаллизации фаз, положения границ областей гомогенности, размера зёрен, макродефектов структуры. Исследования проводили на полированных и протравленных шлифах в отраженном свете на металлографических микроскопах МИМ-7 и МЕТАМ РВ-22. Измерения микротвёрдости образцов проводили на микротвёрдомерах ПМТ-3 и ПМТ-3М по методу Виккерса. Нагрузка на индентор составляла 20-100 грамм в зависимости от природы образца. Юстировку приборов проводили по рекомендованному монокристаллу NaCl. Ошибка в определении значения микротвёрдости составляла 5-7 % от измеряемой величины. Прозрачность порошков, керамических и стеклообразных образцов в среднем ИК-диапазоне (2,5-25 мкм) определяли с помощью спектрометра SPECORD-75IR и Фурье-спектрометра ФСМ-1201 (ошибка в определении волнового числа  $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ ), в видимой области (0,4-0,8 мкм) – SPECORD-M40. Определение формы и размера частиц проводили на растровых микроскопах типа JSM-T200 (Япония) и РЭМ-200 (СССР). Анализ проводили методом случайных секущих плоскостей на их микрофотографиях.

Микронзондовый анализ осуществляли на рентгеновском анализаторе «Зонд». Удельную поверхность порошков определяли по изотермам адсорбции азота из его смеси с газом-носителем. Химический анализ (ХА) использован для определения массового содержания металла и аниона в образцах.

Представлена концепция расчета стеклообразующей способности вещества на основе природы химического взаимодействия его компонентов с учетом ковалентного, ионного, донорно-акцепторного взаимодействий, металлизации химической связи и атомных характеристик химических элементов [1,2]. Согласно данного метода, одним из критериев способности ковалентного расплава к стеклованию является величина теоретической стеклообразующей способности  $G_T = nK/Z$ , где  $n = \sum_i n_i N_i$  ( $n_i$  – главное квантовое

число валентных электронов  $i$ -го элемента,  $N_i$  – его мольная доля в стекле);  $Z = \sum_i Z_i N_i$  ( $Z_i$  – значение заряда ядра в формульной единице  $i$ -го элемента,  $N_i$  – его мольная доля в стекле),  $K$  – жесткость электронного каркаса химических связей, вычисляемая по формуле:

$$K = \sum_i u_i N_{ik} + \sum_i \left(\frac{x}{y}\right)_i N_{ia} + \sum_i \left(\frac{x}{y}\right)_i N_{id} + \sum_i \left(\frac{x}{y}\right)_i N_{ik} N_{ia} \left(\frac{M_i}{2Z_i} - 1\right).$$

Первый член формулы учитывает ионный вклад катионообразователей, для которых величина электроотрицательности (ЭО) меньше 1,6; второй – вклад ковалентной составляющей связи металл – неметалл; третий – вклад донорно-акцепторного взаимодействия металл ← неметалл; четвертый член уравнения учитывает металлизацию химической связи. Величина  $u_i$  – есть число неспаренных электронов  $i$ -х свободных атомов (или степень окисления катионообразователя) с ЭО < 1,6;  $\left(\frac{x}{y}\right)_i$  – отношение индексов  $i$ -х катионо- и анионообразователей;  $N_{ik}$ ,  $N_{ia}$  и  $N_{id}$  – мольные доли  $i$ -х катионо-, анионообразователей и доноров элементов, входящих в данное вещество;  $M_i$  – их мольная масса. Вторым критерием является относительное отклонение

$$\Delta = \frac{G_T - G_{э.}}{G_{э.}} \cdot 100\%, \text{ где } G_{э.} = \frac{\sqrt{Z_i^2 + A \cdot B} - Z_i}{A} \quad (A=30,84 \pm 3,19 \text{ и } B=9,04 \pm 0,23 -$$

эмпирические коэффициенты). Для стеклующегося расплава должны выполняться условия:  $0,09 \leq G_T \leq 0,36$  и  $\Delta \leq 10\%$  (при самопроизвольном охлаждении),  $\Delta \leq 12\%$  (при скоростях охлаждения более 100 град/с). Используемая концепция расчета стеклообразующей способности вещества, исходящая из электронной структуры свободных атомов, определяемая их квантовыми характеристиками  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $Z$  с учетом природы химической связи между компонентами вещества позволяет достаточно достоверно оценить

стеклообразующую способность вещества любого состава, не прибегая к предварительным экспериментальным исследованиям его свойств и структуры.

**В третьей главе** предложены установки синтеза серосодержащих соединений в потоке сульфидирующих газов, реакторы термической обработки веществ, рассмотрены методы синтеза простых и сложных сульфидов, проведены кинетические исследования реакций образования простых и сложных сульфидных соединений в потоке сульфидирующих газов в зависимости от химического состава и морфологии частиц исходной шихты.

Для оптимизации способа синтеза порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  высокой фазовой однородности проведено исследование кинетики его образования из различных исходных смесей (рис. 1).

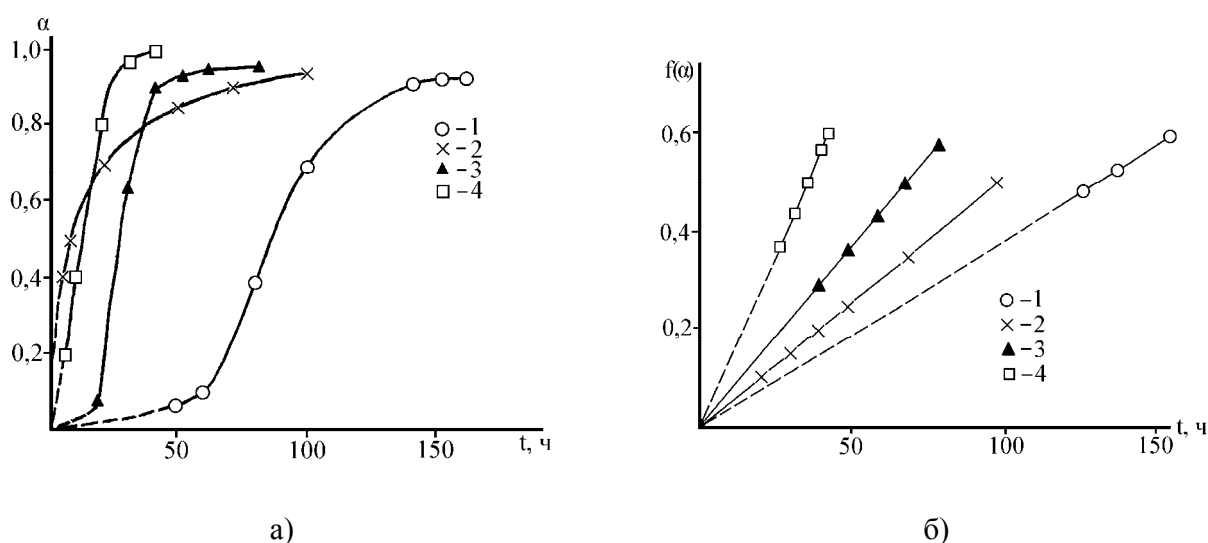
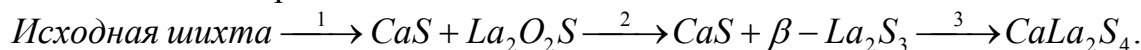


Рис. 1. Кинетические кривые образования соединения  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (а) и зависимость функции выхода продукта реакции образования  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  (б). 1 – смесь оксидов  $\text{CaO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $k = 0.0038 \text{ ч}^{-1}$ ); 2 – смесь сульфидов  $\text{CaS}$  и  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  ( $k = 0.0053 \text{ ч}^{-1}$ ); 3 – совместно осажденные сульфаты кальция и лантана ( $k = 0.0070 \text{ ч}^{-1}$ ); 4 – смесь оксидов, полученной термическим разложением совместно закристаллизованных нитратов кальция и лантана при  $1270 \text{ K}$  ( $k = 0.0147 \text{ ч}^{-1}$ )

Синтез  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  протекает по схеме:



Продолжительность стадий 1 и 2 определяется формой и размерами частиц, а также их термической устойчивостью. Скорость протекания стадии 3 зависит от характера распределения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в частицах шихты. Данная стадия реакции хорошо описывается кинетическим уравнением Яндера:  $\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt$ , где  $\alpha$  – выход продукта;  $k$  – константа скорости реакции;  $t$  – время синтеза, ч. Для подтверждения правильности выбора кинетического уравнения построены зависимости функции выхода  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  от времени  $f(\alpha) - t$ ,

где  $f(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2$ , и определены константы скорости изученных реакций.

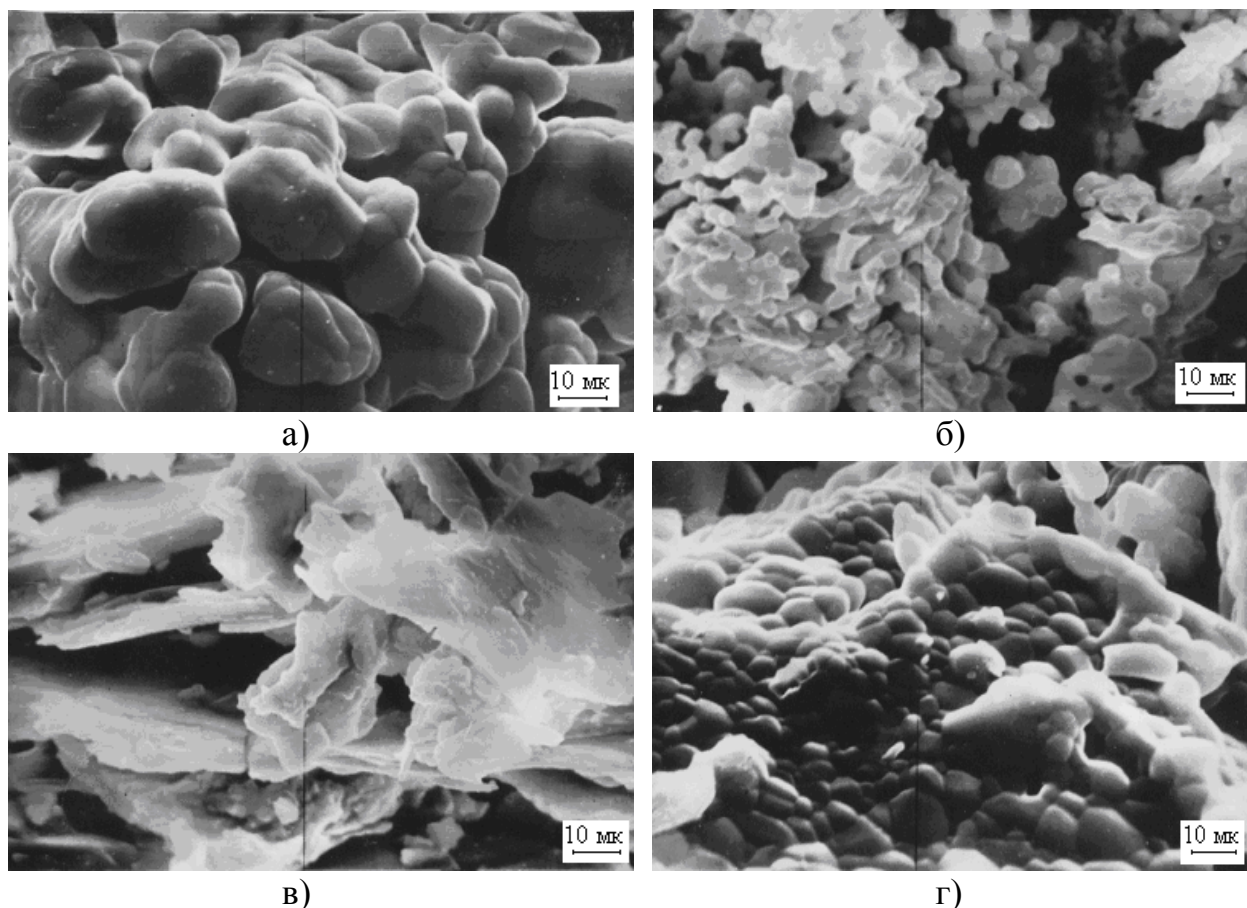


Рис. 2. Микрофотографии частиц: совместно осажденные сульфаты кальция и лантана (а) и  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированный из них в потоке сероуглерода при 1270 К в течение 80 часов (б); смесь оксидов  $\text{CaO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$ , полученная термическим разложением при 1170 К совместно закристаллизованных нитратов кальция и лантана (в) и  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , синтезированный из них в потоке сероуглерода при 1270 К в течение 40 часов (г)

Присутствие в каждом отдельном агломерате частиц шихты катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{La}^{3+}$  в соотношении, близком к стехиометрическому, уменьшение дисперсности частиц, сокращает время синтеза и повышает фазовую однородность порошка сульфида. Химическими методами шихту с заданными характеристиками получали совместным осаждением сульфатов кальция и лантана, а также термическим разложением при 1070-1270 К совместно закристаллизованных нитратов (рис. 2). Меняя условия термообработки последних, получали смеси оксидов, отличающихся гранулометрическим составом. Возможность регулирования дисперсности исходной шихты позволяла получать порошки двойного сульфида заданного гранулометрического состава.

Предложен новый способ получения двойных сульфидов редкоземельных металлов состава  $x\text{MeS} \cdot (1-x)\text{Ln}_2\text{S}_3$ , где Me – Ca, Sr, Ba; Ln – La, Ce, Pr, Nd;  $0 < x \leq 0,5$ , со структурой фосфида тория  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , включающий сульфидирование смеси оксидсодержащих соединений редкоземельных и щелочноземельных металлов сероводородом при нагревании, отличающийся тем, что, с целью снижения энергоемкости процесса за счет сокращения длительности операции нагрева и повышения фазовой однородности целевых продуктов, в качестве исходных соединений используют смесь соосажденных сульфатов металлов, которую перед сульфидированием предварительно обрабатывают водородом при 1020-1220 К, а процесс сульфидирования ведут при 1420-1570 К. Использование в качестве сульфидирующих газов смеси  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  приводит к снижению температуры сульфидирования до 1270-1370 К.

**Четвертая глава** посвящена построению диаграмм состояния и изучению закономерностей фазовых равновесий в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeF}_2 - \text{MeS}$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba). Выбор диаграмм состояния основан на свойствах  $\text{Ga}^{3+}$  ( $\text{ЭО} = 1.82$ ,  $r\text{Ga}^{3+} = 0.062$  нм при КЧ = 6), который по своим энергетическим и геометрическим характеристикам достаточно близок к  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{ЭО} = 1.47$ ,  $r\text{Al}^{3+} = 0,0535$  нм при КЧ = 6), обладающим уникальной стеклообразующей способностью. В сульфидных системах с участием ионов галлия следует ожидать образования оптически прозрачных стеклообразных материалов. Введение в сульфидсодержащие системы фторидов щелочноземельных металлов, обладающих прозрачностью в ИК и видимой области спектрального диапазона, а также имеющих достаточно низкие температуры плавления, позволяет снизить температуры стеклования и повысить стеклообразующую способность фторсульфидных образцов по сравнению с сульфидными. Ион индия, являясь электронным аналогом иона галлия, но, имея большее значение ионного радиуса при практически той же величине электроотрицательности, что и у алюминия ( $\text{ЭО} = 1.49$ ,  $r\text{In}^{3+} = 0.092$  нм при КЧ = 8), также представляет практический интерес в области создания оптических стекол, где роль модификаторов сетки стекла выполняют ионы щелочноземельных металлов.

**Системы  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba)** (рис. 3). Во всех системах при эквимолярном соотношении исходных компонентов образуются индивидуальные соединения состава  $\text{MeGa}_2\text{S}_4$ . С увеличением различия в кислотно-основных свойствах между  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и сульфидами ЩЗМ происходит заметное усложнение химического взаимодействия в системах, которое сказывается в закономерном увеличении количества образующихся соединений:  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$  в системе  $\text{CaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ;  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$  и  $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$  в системе  $\text{SrS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ ;  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$ ,  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$  и  $\text{Ba}_5\text{Ga}_2\text{S}_8$  в системе  $\text{BaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ . Все образующиеся в системах тройные фазы подчиняются закону простых кратных отношений. Характеристики сложных

сульфидов, образующихся в системах, представлены в табл. 1. Во всех системах на основе  $\gamma$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  образуются ограниченные области твердых растворов, протяженность которых уменьшается с ростом ионного радиуса щелочноземельного элемента.

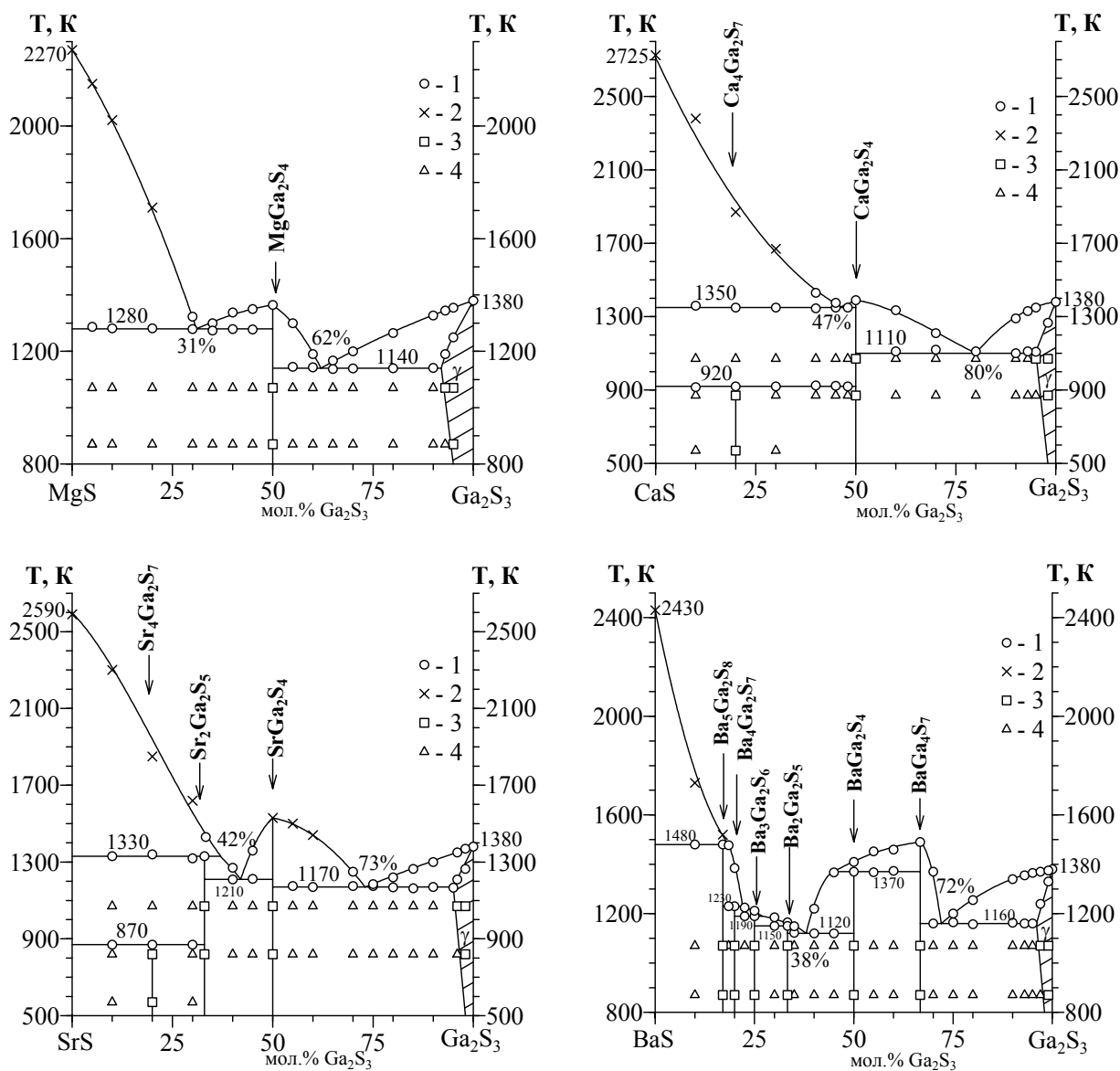


Рис. 3. Фазовые диаграммы состояния систем  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). 1 – результаты ДТА; 2 – результаты ВТА. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 3 – однофазный; 4 – двухфазный

Результатом образования соединений состава  $\text{MeGa}_2\text{S}_4$  является химическое взаимодействие между кислым  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и основными сульфидами ЩЗМ. С увеличением основности сульфида ЩЗМ (ЭО Ga равна 1.82, ЭО Mg – 1.23, ЭО Ca – 1.04, ЭО Sr – 0.99, ЭО Ba – 0.97) и различия в ионных радиусах



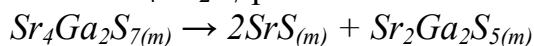
( $r\text{Mg}^{2+}/r\text{Ga}^{3+} = 1.194$ ,  $r\text{Ca}^{2+}/r\text{Ga}^{3+} = 1.678$ ,  $r\text{Sr}^{2+}/r\text{Ga}^{3+} = 1.934$ ,  $r\text{Ba}^{2+}/r\text{Ga}^{3+} = 2.227$ ) в соединениях увеличивается доля ионной составляющей химической связи, что приводит к закономерному повышению температур плавления конгруэнтно плавящихся соединений. Наблюдается повышение симметрии кристаллической структуры соединений: моноклинная для  $\text{MgGa}_2\text{S}_4$ , ромбическая для  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ , кубическая для  $\text{BaGa}_2\text{S}_4$ , что связано с заполнением вакансий в структуре  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ , расположенных параллельно оси  $c$ , которая является одной из ромбоэдрических осей. Наличие таких вакансий вызывает сжатие тетраэдров серы вокруг этих вакансий в направлении оси  $c$ , в результате чего для  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  имеет место образовываться моноклинная ячейка. Заполнение тетраэдрических пустот ионами  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к еще большему сжатию кристаллической ячейки по оси  $c$  ( $\Delta c = -0.063$  нм), в результате чего структура фазы  $\text{MgGa}_2\text{S}_4$  продолжает оставаться моноклинной. Заполнение вакансий ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к увеличению размера кристаллической ячейки по оси  $c$  ( $\Delta c = + 0.507$  нм для  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  и  $\Delta c = + 0.516$  нм для  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ ) и образованию ромбической структуры. Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  значительно превышают размеры тетраэдрических пустот подрешетки серы, поэтому часть ионов бария размещается в тетраэдрических пустотах, а часть – в октаэдрических, что вызывает перестройку кристаллической структуры из моноклинной в кубическую.

Таблица 1

Физико-химические и кристаллохимические характеристики соединений, образующихся в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Соединение	Сингония	Пр. гр	Параметры э. я.				Характер плавления	$T_{\text{пл.}}$ , К	H, МПа
			a, нм	b, нм	c, нм	$\beta$ , °			
$\text{MgGa}_2\text{S}_4$	Монокл.	Fddd	1.275	2.225	0.641	108.80	Конгр.	1365	3755
$\text{CaGa}_2\text{S}_4$	Ромбич.	Fddd	2.008	2.009	1.211	-	Конгр.	1410	3220
$\text{Ca}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$	Кубич.	Pa3	0.5670	-	-	-	Разл. 920К	-	920
$\text{SrGa}_2\text{S}_4$	Ромбич.	Fddd	2.084	2.050	1.220	-	Конгр.	1530	3000
$\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$	Ромбич.	Pbca	1.252	1.202	1.115	-	Инконгр.	1330	1420
$\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$	Кубич.	Pa3	0.6008	-	-	-	Разл. 870К	-	1100
$\text{BaGa}_4\text{S}_7$	Ромбич.	Pmn2 <sub>1</sub>	1.477	0.624	0.593	-	Конгр.	1490	-
$\text{BaGa}_2\text{S}_4$	Кубич.	Pa3	1.2661	-	-	-	Инконгр.	1370	-
$\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$	Монокл.	C2/c	1.529	1.479	0.858	106.04	Инконгр.	1150	-
$\text{Ba}_3\text{Ga}_2\text{S}_6$	Монокл.	C2/c	0.909	1.448	0.903	91.81	Инконгр.	1190	-
$\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$	Монокл.	P2 <sub>1</sub> /m	1.177	0.716	0.903	108.32	Инконгр.	1230	-
$\text{Ba}_5\text{Ga}_2\text{S}_8$	Ромбич.	Cmca	2.249	1.215	1.189	-	Перитект.	1480	-

В системе SrS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> впервые обнаружено ранее неизвестное соединение состава Sr<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Соединение Sr<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>7</sub> проиндицировано в кубической гранецентрированной сингонии с параметром э. я. a = 0.6008 нм, рассчитанном по программе Powder2.0. Рентгенограмма соединения приведена на рис. 4. Соединение Sr<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>7</sub> разлагается по твердофазной реакции:



при температуре 870 К.

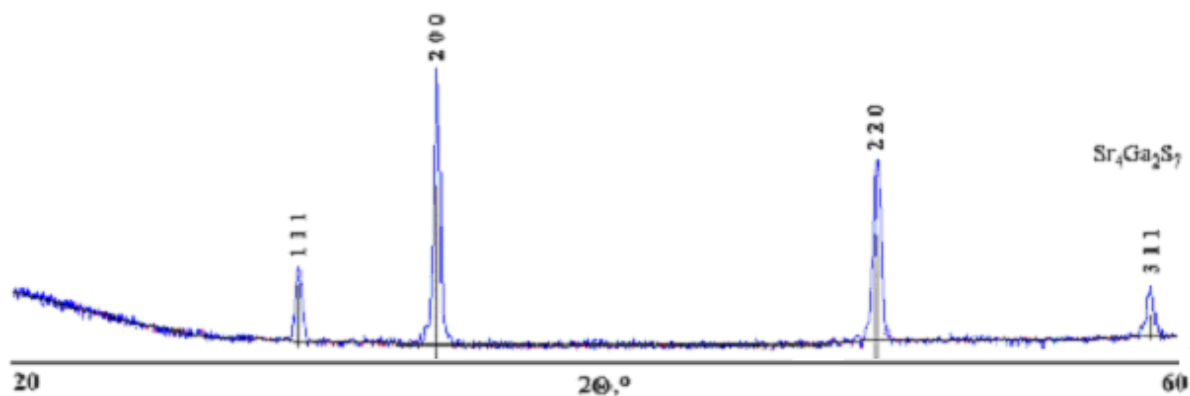


Рис. 4. Рентгенограмма образца системы SrS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, состава Sr<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, отожженного и закаленного от 820 К. ГЦК сингония, СТ NaCl, a = 0.6008 нм, пр. гр. Pa3̄. Дрон-6, CoK<sub>α</sub>-излучение (Fe – фильтр), 2θ=20-60°

В системах на основе γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образуются ограниченные области твердых растворов, существование которых обусловлено наличием катионных вакансий в его кристаллической структуре. Протяженность твердых растворов закономерно уменьшается с увеличением отношения rMe<sup>2+</sup>/rGa<sup>3+</sup>. В системах при 1070 К в γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> растворяется 7 мол. % MgS; 5 мол. % CaS; 4 мол. % SrS; 3 мол. % BaS, соответственно. В области твердых растворов наблюдается закономерное линейное повышение параметров э. я. и уменьшение микротвердости фазы γ-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с a = 1.114 нм, b = 0.641 нм, c = 0.704 нм, β = 121,22°, H = 4950 МПа до a = 1.119 нм, b = 0.648 нм, c = 0.707 нм, β = 121,22°, H = 3900 МПа в системе MgS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; до a = 1.120 нм, b = 0.644 нм, c = 0.706 нм, β = 121,22°, H = 3780 МПа в системе CaS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; до a = 1.122 нм, b = 0.645 нм, c = 0.709 нм, β = 121,22°, H = 3600 МПа в системе SrS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; до a = 1.124 нм, b = 0.647 нм, c = 0.711 нм, β = 121,22° в системе BaS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Во всех системах MeS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не обнаружено образования твердых растворов на основе MeS, а также на основе существующих в системе тройных соединений, являющихся фазами дальтониidного типа.

**Системы MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba)** (рис. 5). В системах при эквимольном соотношении исходных бинарных сульфидов образуются индивидуальные соединения состава MeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, а также нестехиометрическая фаза состава Ca<sub>3.1</sub>In<sub>6.6</sub>S<sub>13</sub> в системе CaS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и соединение Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> в системе

BaS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Во всех системах на основе β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образуются области ограниченных твердых растворов. Характеристики соединений, образующихся в системах, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические и кристаллохимические характеристики соединений, образующихся в системах MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba)

Соединение	Сингония	Пр.гр.	Параметры э. я.				Характер плавления	Т <sub>пл.</sub> , К	Н, МПа
			а, нм	b, нм	с, нм	β, °			
MgIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Кубич.	Fd3m	1.0689	-	-	-	Конгр.	1180	3000
CaIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Кубич.	Fd3m	1.0773	-	-	-	Инконгр.	1190	6500
Ca <sub>3.1</sub> In <sub>6.6</sub> S <sub>13</sub>	Монокл.	C2/m	3.764	0.380	1.370	91.65	Разл.1020К	-	1850
SrIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Ромбич.	Fddd	2.090	2.113	1.302	-	Инконгр.	1220	2650
BaIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Ромбич.	Fddd	2.181	2.165	1.311	-	Инконгр.	1330	2470
Ba <sub>2</sub> In <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Ромбич.	Pbca	1.317	1.272	1.178	-	Инконгр.	1500	2250

Образование соединений состава MeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> связано с дефектной структурой фазы β-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (тетрагональная сингония), в которой атомы индия занимают все октаэдрические места, 2/3 части тетраэдрических мест, а 1/3 часть тетраэдрических мест остается вакантной. Исходя из этого, данную модификацию полуторного сульфида индия можно рассматривать как квазичетверное соединение, а его кристаллографическую формулу можно представить как In<sub>6</sub>(In<sub>2</sub>□)S<sub>12</sub> (Z = 4), где □ – вакансия, а скобки описывают тетраэдрические места в э. я. Полное заполнение тетраэдрических вакансий ионами ЩЗМ приводит к соотношению катион/анион = 3/4 и образованию соединений состава MeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> с перестройкой первоначальной кристаллической структуры, на подобие образования соединения состава In<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, в котором все вакансии кристаллической структуры также заняты, а тип сингонии меняется с тетрагональной на гексагональную.

Соотношение ионных радиусов (rMg<sup>2+</sup>/rIn<sup>3+</sup> = 0.755, rCa<sup>2+</sup>/rIn<sup>3+</sup> = 1.13, rSr<sup>2+</sup>/rIn<sup>3+</sup> = 1.3, rBa<sup>2+</sup>/rIn<sup>3+</sup> = 1.5) и различие в значениях ЭО металлов определяет количество стехиометрических фаз в системах. Меньшая разница в значениях ЭО атомов In и ЩЗМ, по сравнению с подобной величиной в системах с Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не позволяет образовываться большому количеству тройных фаз в системах MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (поскольку In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> проявляет более выраженные основные свойства, чем Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Кроме того, близость ионных радиусов в системах MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr) (13-30 %) приводит к образованию в каждой системе по одной стехиометрической фазе.

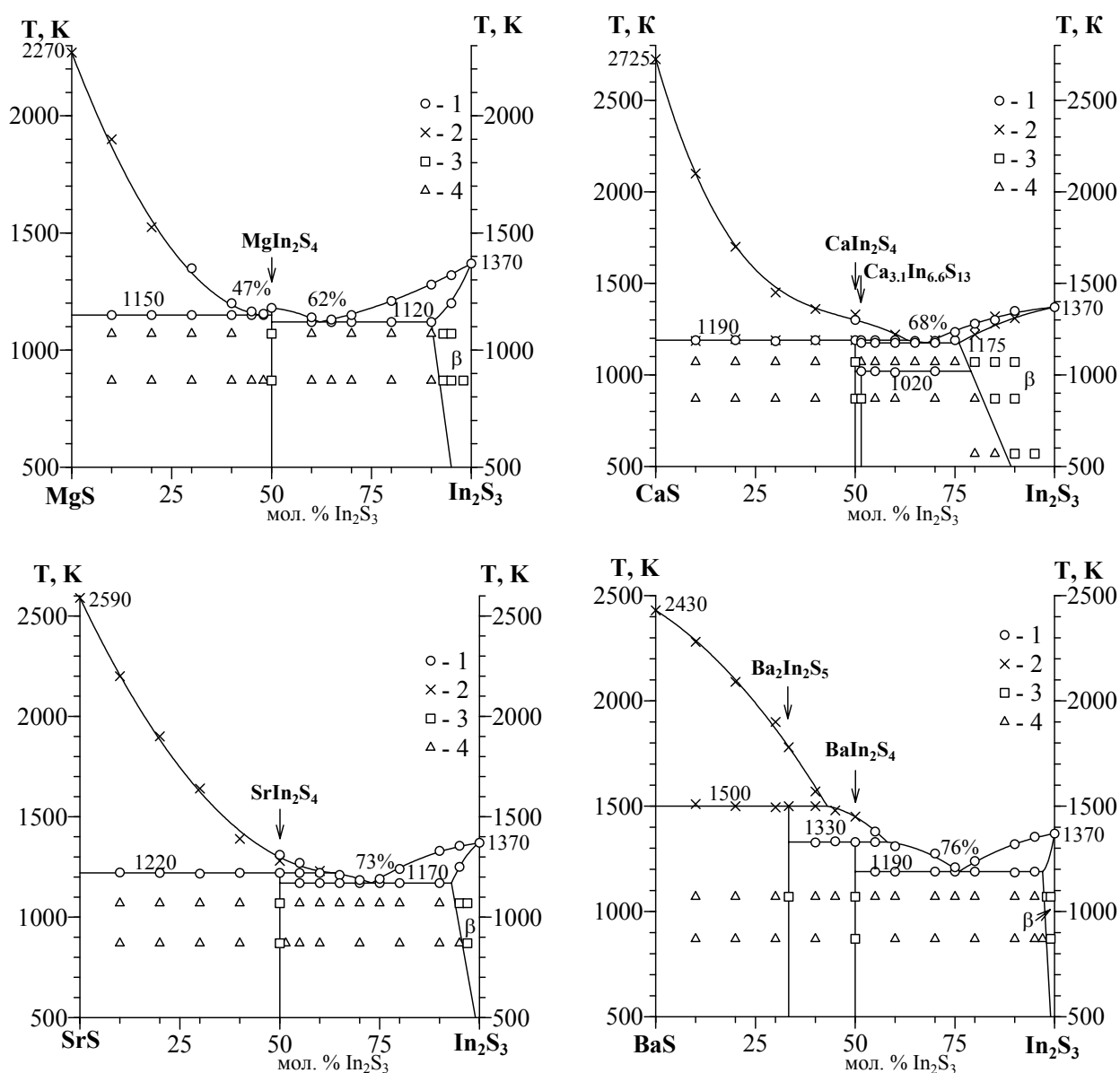


Рис. 5. Фазовые диаграммы состояния систем MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba). 1 – результаты ДТА; 2 – результаты ВТА. Состояние образцов по результатам методов РФА, МСА, ДМА: 3 – однофазный; 4 – двухфазный

В системе MgS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> соотношение радиусов катионов составляет около 20% и также приводит к образованию только одной фазы состава MgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Отличие радиусов катионов на 50% ( $r_{Ba^{2+}}/r_{In^{3+}} = 1.5$ ), что является достаточно близким к соотношению  $r_{Ca^{2+}}/r_{Ga^{3+}} = 1,678$  (68 %), существующему в системе CaS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с образованием двух стехиометрических соединений, также приводит к образованию двух соединений состава BaIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Следовательно, геометрический и энергетический фактор также определяют процесс фазообразования в системах MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba). В системе CaS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (рис. 5), кроме стехиометрической фазы, существует фаза

нестехиометрического состава  $\text{Ca}_{3,1}\text{In}_{6,6}\text{S}_{13}$ , которая образуется при соотношении исходных компонентов 51.5 мол. %  $\text{CaS}$  и 48.5 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Фаза существует до температуры 1020 К, выше которой она разлагается по твердофазной реакции с образованием  $\text{CaIn}_2\text{S}_4$  и твердого раствора на основе  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ .

С увеличением основности сульфида ЦЗМ (ЭО In равна 1.49, ЭО Mg – 1.23, ЭО Ca – 1.04, ЭО Sr – 0.99, ЭО Ba – 0.97) в соединениях увеличивается доля ионной составляющей химической связи, что приводит к закономерному повышению температур плавления соединений  $\text{MeIn}_2\text{S}_4$ . Соединение  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{S}_5$  термически более устойчиво, чем соединение состава  $\text{BaIn}_2\text{S}_4$ , что объясняется большей степенью ионности химической связи в соединении  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{S}_5$  за счет увеличения в нем мольной доли  $\text{BaS}$ .

В системах  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) растворимость соединений  $\text{MeS}$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) в  $\beta$ -модификации полуторного сульфида индия подчиняется правилу Юм-Розери и закономерно уменьшается с увеличением отношения радиусов катионов металлов:  $r\text{Ca}^{2+}/r\text{In}^{3+} = 1.13$  (13 %),  $r\text{Mg}^{2+}/r\text{In}^{3+} = 0.755$  (24.5 %),  $r\text{Sr}^{2+}/r\text{In}^{3+} = 1.3$  (30 %),  $r\text{Ba}^{2+}/r\text{In}^{3+} = 1.5$  (50 %) (рис. 6).

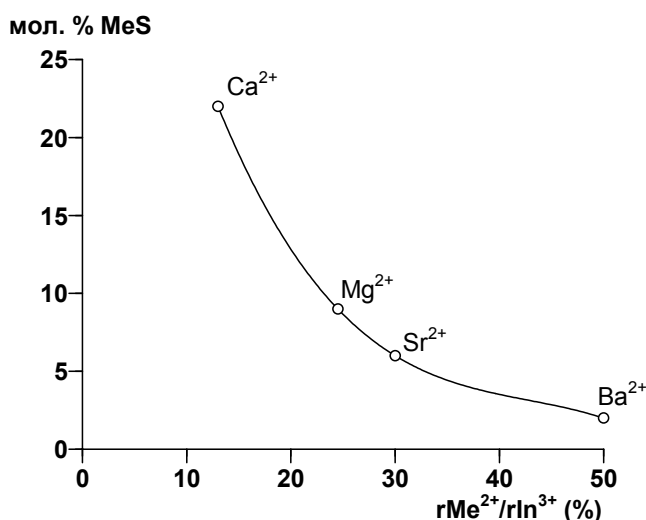


Рис. 6. Зависимость растворимости соединений  $\text{MeS}$  (мол. %) в  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  от отношения радиусов катионов  $r\text{Me}^{2+}/r\text{In}^{3+}$  (в %) в системах  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) при 1070 К

В области твердых растворов в соответствии с правилом Вегарда и соотношением ионных радиусов катионов наблюдается закономерное линейное изменение параметров тетрагональной э. я. и микротвердости  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  с  $a = 0.7580$  нм и  $c = 3.2333$  нм,  $H=2800$  МПа до:  $a = 0.7510$  нм,  $c = 3.2270$  нм ( $\Delta V = -0.038$  нм<sup>3</sup>) и  $H=2890$  МПа ( $\Delta H = +90$  МПа) в системе  $\text{MgS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ;  $a = 0.7634$  нм,  $c = 3.2352$  нм ( $\Delta V = +0.027$  нм<sup>3</sup>) и  $H=2600$  МПа ( $\Delta H = -200$  МПа) в системе  $\text{CaS} - \text{In}_2\text{S}_3$ ;  $a = 0.7630$  нм,  $c = 3.2340$  нм ( $\Delta V = +0.011$  нм<sup>3</sup>) и  $H=2620$  МПа ( $\Delta H = -180$

МПа) в системе SrS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; a = 0.7602 нм, c = 3.2336 нм ( $\Delta V = +0.011 \text{ нм}^3$ ) и H=2710 МПа ( $\Delta H = -90$  МПа) в системе BaS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Во всех системах MeS – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не обнаружено образования твердых растворов на основе MeS. Координаты образующихся эвтектик в системах указаны на рис. 5.

**Системы MeF<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MeF<sub>2</sub> – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MeF<sub>2</sub> – MeS (Me = Mg, Ca, Sr, Ba).**  
Все построенные диаграммы состояния данных систем подобны. Это системы эвтектического типа, между исходными компонентами не происходит химического взаимодействия. В системах не обнаружено образования сложных фторсульфидных фаз и твердых растворов на основе исходных компонентов. Координаты эвтектик, существующих в системах, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Координаты эвтектик в системах MeF<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MeF<sub>2</sub> – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MeF<sub>2</sub> – MeS  
(Me = Mg, Ca, Sr, Ba)

Система	Me - Mg		Me - Ca		Me - Sr		Me - Ba	
	T <sub>пл.</sub> , К	Состав, мол. % MeF <sub>2</sub>	T <sub>пл.</sub> , К	Состав, мол. % MeF <sub>2</sub>	T <sub>пл.</sub> , К	Состав, мол. % MeF <sub>2</sub>	T <sub>пл.</sub> , К	Состав, мол. % MeF <sub>2</sub>
MeF <sub>2</sub> -Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1250	43 (45)	1220	36 (34)	1200	30 (32)	1210	39 (40,5)
MeF <sub>2</sub> -In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1260	40 (40)	1205	35 (34)	1200	32 (30,5)	1215	37 (37)
MeF <sub>2</sub> -MeS	1205	69 (68)	1515	85 (85)	1540	79 (78)	1320	72 (73)

- в скобках указан состав эвтектик, рассчитанный по уравнению Воздвиженского-Ефимова

В системах установлена корреляция между составом эвтектик и разностью температур плавления соединений, образующих эвтектическую смесь. С возрастанием разности температур  $\Delta T = T_{\text{пл.}}(\text{MeF}_2) - T_{\text{пл.}}(\text{Ga}_2\text{S}_3)$ ,  $\Delta T = T_{\text{пл.}}(\text{MeF}_2) - T_{\text{пл.}}(\text{In}_2\text{S}_3)$  и  $\Delta T = T_{\text{пл.}}(\text{MeS}) - T_{\text{пл.}}(\text{MeF}_2)$  состав эвтектик в системах закономерно смещается в сторону более низкоплавкого соединения.

**Пятая глава** посвящена исследованию стеклообразования в системах MeS – MeF<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba). Величина напряженности ионного поля, вычисляемая по уравнению  $H = z/r^2$ , для иона Ga<sup>3+</sup> приводит к значениям 1360 нм<sup>-2</sup> (при rGa<sup>3+</sup> = 0.047 нм и КЧ 4) и 780 нм<sup>-2</sup> (при rGa<sup>3+</sup> = 0.062 нм и КЧ 6), что позволяет отнести его к условным стеклообразователям. В качестве модификаторов сетки стекла использованы катионы ЦЗЭ: H(Mg<sup>2+</sup>) = 365 нм<sup>-2</sup> (0,074 нм, КЧ 6); H(Ca<sup>2+</sup>) = 185 нм<sup>-2</sup> (0,104 нм, КЧ 6); H(Sr<sup>2+</sup>) = 138 нм<sup>-2</sup> (0,120 нм, КЧ 6); H(Ba<sup>2+</sup>) = 105 нм<sup>-2</sup> (0,138 нм, КЧ 6). Для определения теоретической возможности стеклообразования в системах MeS – MeF<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) использованы количественные критерии образования веществ в стеклообразном состоянии [1,2].

Для систем  $\text{MeS} - \text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) проведен математический расчет стеклообразующей способности ковалентного расплава и относительного отклонения («MS Excel»). При расчете жесткости электронного каркаса химических связей исходя из значений электроотрицательности для атомов щелочноземельных элементов ( $\text{ЭО}_{\text{Mg}} = 1.23$ ;  $\text{ЭО}_{\text{Ca}} = 1.04$ ;  $\text{ЭО}_{\text{Sr}} = 0.99$ ;  $\text{ЭО}_{\text{Ba}} = 0.97$ ) учтены ионная, ковалентная и донорно-акцепторная, а для галлия ( $\text{ЭО}_{\text{Ga}} = 1.82$ ) – ковалентная и донорно-акцепторная составляющие уравнения (см. стр. 12).

Для экспериментальной проверки рассчитанных теоретических границ областей стеклования расплавов в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) исследованы образцы составов от 10 до 90 мол. %  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  с шагом 10 мол. %, а вблизи границ стеклования – 5 мол. %, для тройных систем  $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) – с шагом 10 мол. %.

Синтез стекол осуществляли из бинарных соединений  $\text{MeS}$ ,  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  при нахождении исходной шихты соответствующего состава в предварительно вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. При содержании в исходной шихте более 30 мол. %  $\text{MeF}_2$ , для предотвращения взаимодействия фторидов с кварцем, внутренние стенки ампул предварительно покрывали слоем пиролитического углерода. Нагрев смеси порошков до температуры их плавления проводили путем воздействия токов высокой частоты при нахождении ампулы с веществом в графитовом тигле. Выдержка стеклообразующей шихты в расплаве составляла 30 минут. Охлаждение ампул с расплавом проводили в ледяной воде. Для проверки воспроизводимости получаемых результатов синтез стекол одинакового состава проводили трехкратно. Рентгеноаморфность получаемых стекол контролировали методом РФА, а их однородность – путем визуального просмотра на просвет под микроскопом ( $\times 200$ ).

В целом, экспериментально обнаруженные области стеклования хорошо совпадают с областями, рассчитанными с использованием вышеприведенной концепции расчета стеклообразующей способности вещества (рис. 7).

Области стеклования прилегают к двойным системам  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ . Склонность к стеклообразованию в системах  $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) увеличивается с увеличением ионного радиуса катиона  $\text{Me}^{2+}$ , являющимся модификатором сетки стекла, что подтверждает правило стеклообразования по Захариасену, сформулированное для оксидных систем.

Методом ДТА определены характеристические температуры синтезированных стекол. В системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ДТА-кривые имеют вид (рис. 8а), а величины  $T_g$ ,  $T_x$  находятся в пределах 820-870 К и 940-1000 К соответственно (табл. 4), что свидетельствует о достаточно высокой способности их к кристаллизации ( $\Delta T = T_x - T_g$  составляет 75-160 К). Плавление одно- или двухстадийное.

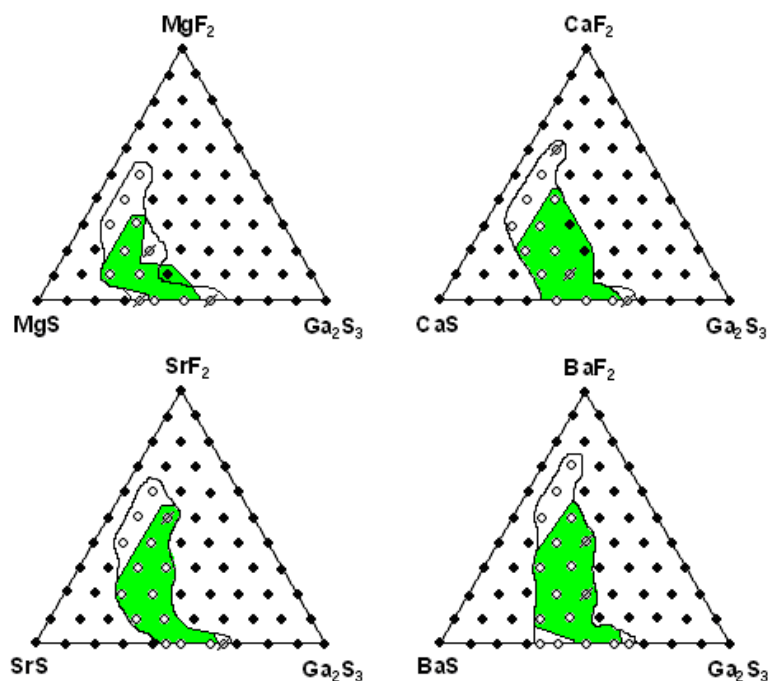


Рис. 7. Прогнозируемые и экспериментально определенные области стеклования расплавов в системах  $MeF_2 - MeS - Ga_2S_3$  ( $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). Теоретический расчет:  $\circ$  – стеклуется в режиме самопроизвольного охлаждения;  $\oslash$  – стеклуется при высоких скоростях охлаждения;  $\bullet$  – не стеклуется;  $\blacksquare$  – экспериментально определенная область стеклования расплавов

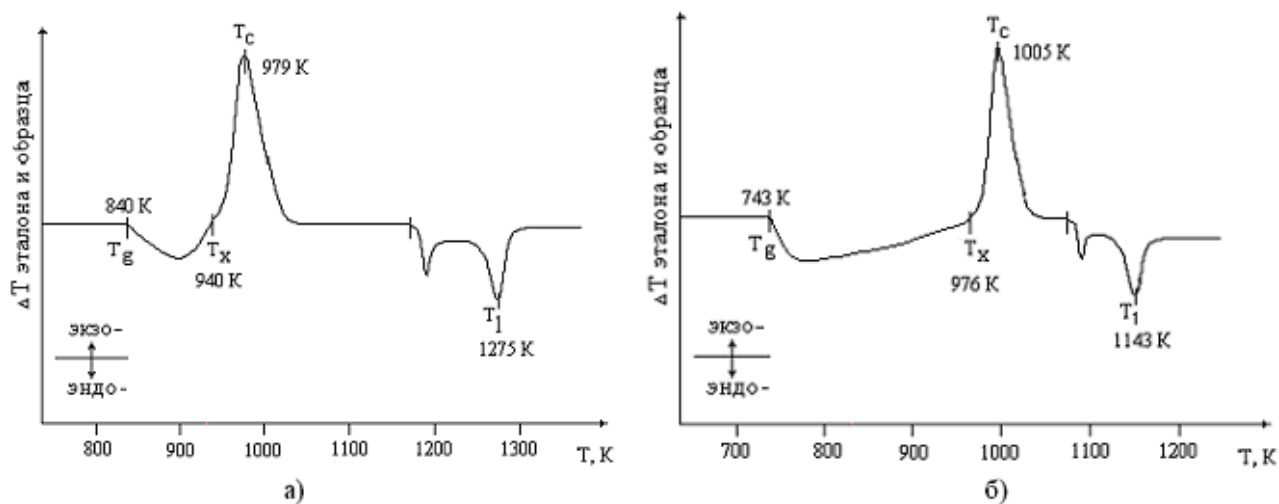


Рис. 8. Типичные кривые ДТА стекол, образующихся в системах  $MeF_2 - MeS - Ga_2S_3$  ( $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) (мол. %): а) 50SrS – 50Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; б) 30SrF<sub>2</sub> – 40SrS – 30Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.  $T_g$  – температура стеклования,  $T_x$  – температура начала кристаллизации;  $T_c$  – температура конца кристаллизации;  $T_l$  – температура ликвидуса



Таблица 4.

Значения характеристических температур стекол, образующихся в системах  
 $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba)

Состав стекла, мол. %	$T_g$ , К	Температура кристаллизации		Температура ликвидуса, $T_l$ , К	$T_g/T_l$
		$T_x$ , К	$T_c$ , К		
50MgS-50Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	870	978	1013	1365	0,64
60MgS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	860	985	1025	1350	0,64
10MgF <sub>2</sub> -50MgS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	755	980	1002	1120	0,67
30MgF <sub>2</sub> -50MgS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	773	994	1030	1130	0,68
10MgF <sub>2</sub> -60MgS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	795	985	1017	1145	0,69
20MgF <sub>2</sub> -60MgS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	797	976	1098	1160	0,69
10MgF <sub>2</sub> -70MgS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	812	975	1093	1180	0,69
40CaS-60Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	850	996	1040	1432	0,59
50CaS-50Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	845	982	1020	1388	0,61
60CaS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	863	1000	1037	1336	0,65
20CaF <sub>2</sub> -40CaS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	770	990	1069	1178	0,65
40CaF <sub>2</sub> -30CaS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	763	984	1073	1145	0,67
40CaF <sub>2</sub> -40CaS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	777	995	1072	1140	0,68
10CaF <sub>2</sub> -50CaS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	765	993	1067	1176	0,65
20CaF <sub>2</sub> -50CaS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	775	987	1069	1180	0,66
30CaF <sub>2</sub> -50CaS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	755	986	1082	1210	0,63
10CaF <sub>2</sub> -60CaS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	778	992	1075	1230	0,63
20CaF <sub>2</sub> -60CaS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	785	996	1070	1225	0,64
40SrS-60Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	820	980	1017	1300	0,63
50SrS-50Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	840	940	979	1275	0,66
55SrS-45Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	850	955	1000	1270	0,67
50SrF <sub>2</sub> -30SrS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	755	962	1010	1150	0,66
30SrF <sub>2</sub> -40SrS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	743	976	1005	1143	0,65
40SrF <sub>2</sub> -40SrS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	740	961	997	1150	0,65
10SrF <sub>2</sub> -50SrS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	767	960	998	1133	0,68
20SrF <sub>2</sub> -50SrS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	793	944	1007	1170	0,68
30SrF <sub>2</sub> -50SrS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	800	984	1011	1160	0,69
10SrF <sub>2</sub> -60SrS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	760	958	1003	1142	0,67
20SrF <sub>2</sub> -60SrS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	815	990	1015	1190	0,68
40BaS-60Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	847	971	1010	1460	0,58
50BaS-50Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	870	945	992	1413	0,62
40BaF <sub>2</sub> -30BaS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	760	950	987	1200	0,64
50BaF <sub>2</sub> -30BaS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	797	935	982	1162	0,69
20BaF <sub>2</sub> -40BaS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	745	953	990	1200	0,62
30BaF <sub>2</sub> -40BaS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	735	957	1002	1165	0,63
40BaF <sub>2</sub> -40BaS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	773	954	998	1162	0,66
10BaF <sub>2</sub> -50BaS-40Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	830	942	988	1220	0,68
20BaF <sub>2</sub> -50BaS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	845	950	993	1240	0,68
30BaF <sub>2</sub> -50BaS-20Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	815	937	980	1190	0,68
10BaF <sub>2</sub> -60BaS-30Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	860	956	989	1270	0,68

Для повышения способности ковалентных расплавов к стеклованию и, соответственно, понижения способности к кристаллизации ( $T_x - T_g$ ) стекол, образующихся в системах  $MeS - Ga_2S_3$  ( $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ ), предложено ввести в исходную сульфидсодержащую шихту подходящий низкоплавкий компонент. Фториды щелочноземельных металлов имеют невысокие температуры плавления, а также прозрачны в ИК-области спектра, поэтому оптимально подходят для решения поставленной задачи, при этом сохраняется катионный состав стекла, а следовательно, и его структура. Образующиеся фторсульфидные стекла более устойчивы к кристаллизации. По данным ДТА (типичная кривая приведена на рис. 8б), температуры стеклования находятся в пределах 740-860 К, а разность  $\Delta T = T_x - T_g$  составляет 96-233 К в зависимости от состава стекла. Плавление фторсульфидных стекол преимущественно двухстадийное, реже – трехстадийное.

Для количественной оценки термической стабильности полученных сульфидных и фторсульфидных стекол использованы критерии, основанные на характеристических температурах:  $T_g/T_1$  (правило Каузмана, или правило «двух третей»),  $\Delta T = T_x - T_g$ ,  $H_r = (T_x - T_g)/(T_1 - T_x)$  (критерий Нгубы),  $H' = (T_x - T_g)/T_g$  (приведенная температура) и  $S = (T_c - T_x) \cdot (T_x - T_g)/T_g$  (уравнение Сааде-Пуле). Возрастание значений данных параметров свидетельствует о повышении термической стабильности стекла. Анализируя зависимости усредненных значений критериев термической стабильности сульфидных и фторсульфидных стекол от ионных радиусов ЩЗЭ (рис. 9) сделано заключение, что введение фтора в виде фторидов ЩЗМ в сульфидные стекла приводит к повышению стеклообразующей способности систем и к заметному увеличению термической стабильности стекол. С увеличением радиуса щелочноземельного элемента наблюдается тенденция понижения термической стабильности стекол и увеличения области стеклования. Термическая стабильность заметно снижается с увеличением содержания в стекле сульфида щелочноземельного металла.

Все синтезированные стекла прозрачны в видимой и ИК-области спектра. Типичные спектры пропускания в видимом и среднем ИК-диапазоне представлены на рис. 10, 11. Физико-химические характеристики стекол представлены в табл. 5. Оптическая ширина запрещенной зоны рассчитана, используя длину волны коротковолнового края полосы поглощения, по уравнению  $\Delta E$  (эВ) =  $1.24/\lambda$  (мкм).

Ограничение пропускания с коротковолновой стороны обусловлено началом фундаментального поглощения, а поглощение длинноволнового края определяется собственными колебаниями кристаллической решетки веществ. В видимой области спектра все стекла представляют собой типичные полосовые фильтры. Они обладают широкой полосой пропускания в диапазоне длин волн от 420 нм.

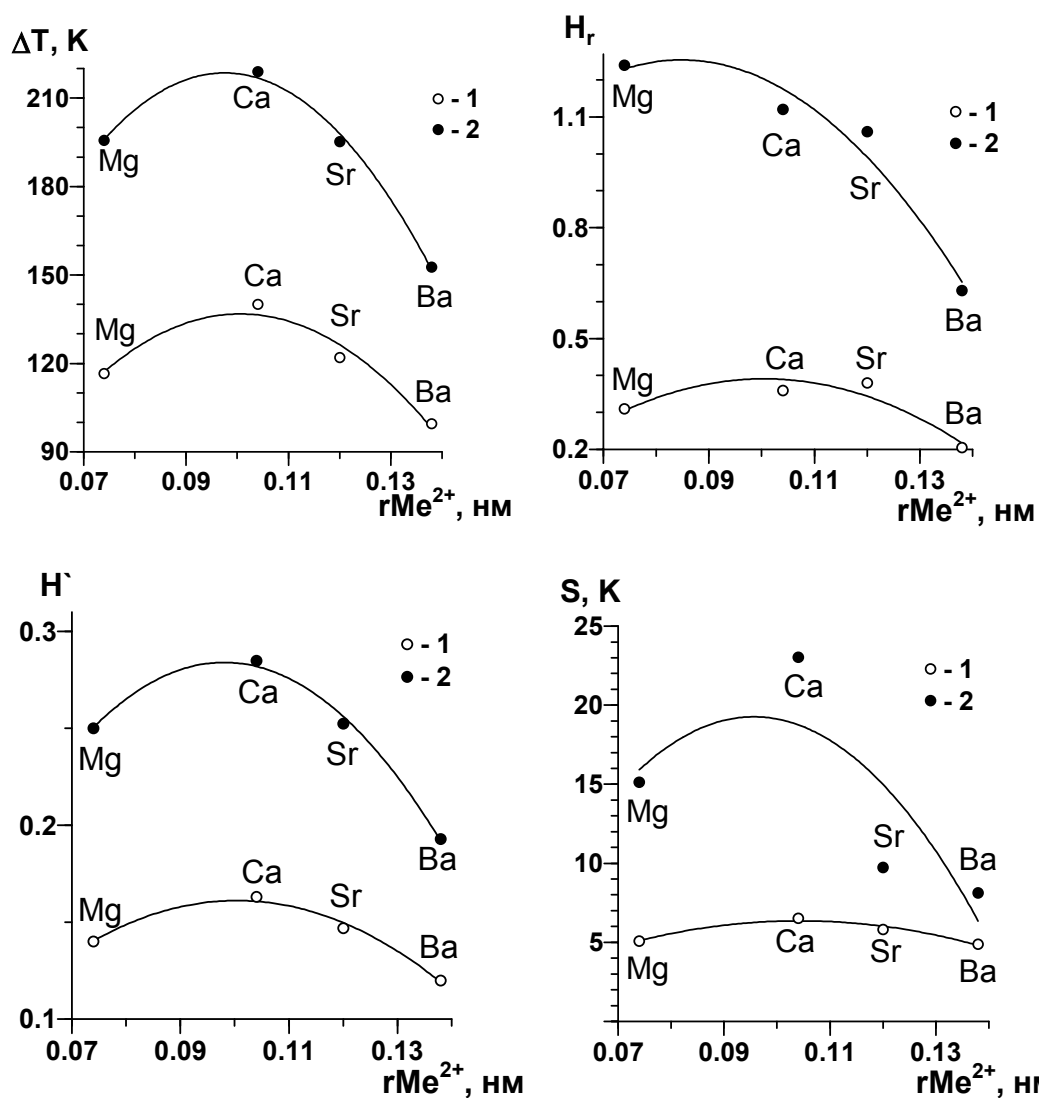


Рис. 9. Зависимость средних значений критериев термической стабильности стекол в системах MeS – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (1) и MeS – MeF<sub>2</sub> – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (2) ( Me = Mg, Ca, Sr, Ba) от ионного радиуса щелочноземельного элемента

На ИК спектрах фторсульфидных стекол наблюдали полосы, интенсивность которых зависела от природы вводимого фторида (рис. 11б), характеризующие колебания гидроксогрупп молекул воды в области спектра  $\nu = 3500-3400 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu = 1640 \text{ см}^{-1}$ , несмотря на то, что расплав шихты выдерживали при высоких (1000-1270 К) температурах, а отгонка воды из соединений заканчивается при температурах ниже 500 К. Вероятно это связано с тем, что полученные фторсульфидные стекла из-за наличия в них фторидов металлов весьма гигроскопичны и в процессе хранения поглощают влагу.

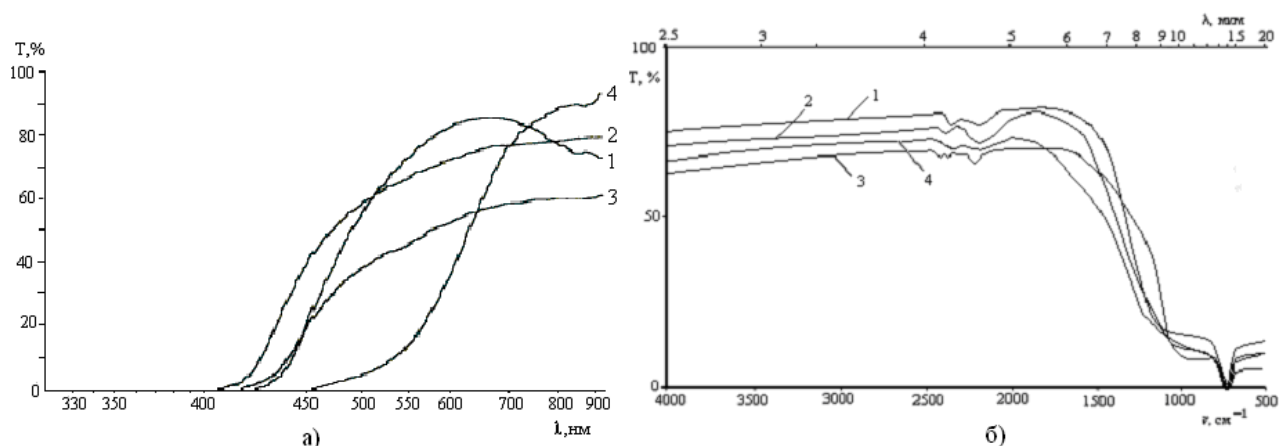


Рис. 10. Типичные спектры пропускания стекол, образующихся в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ , в видимой (а) и ИК-области (б) спектра. Состав стекол (мол. %): 1.  $50\text{MgS} - 50\text{Ga}_2\text{S}_3$ ; 2.  $40\text{CaS} - 60\text{Ga}_2\text{S}_3$ ; 3.  $50\text{SrS} - 50\text{Ga}_2\text{S}_3$ ; 4.  $50\text{BaS} - 50\text{Ga}_2\text{S}_3$

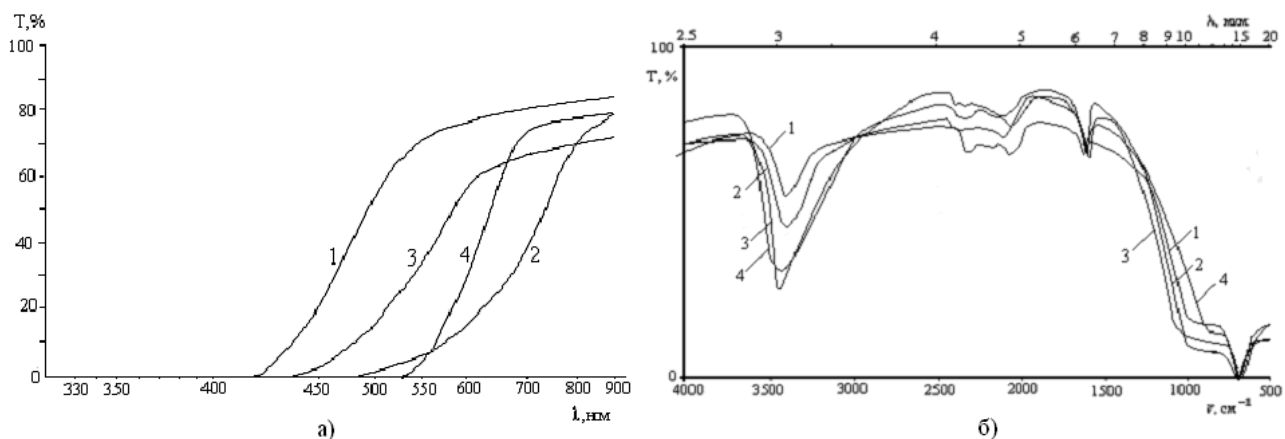


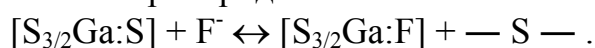
Рис. 11. Типичные спектры пропускания стекол, образующихся в системах  $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ , в видимой (а) и ИК-области (б) спектра. Состав стекол (мол. %): 1.  $10\text{MgF}_2 - 60\text{MgS} - 30\text{Ga}_2\text{S}_3$ ; 2.  $20\text{CaF}_2 - 50\text{CaS} - 30\text{Ga}_2\text{S}_3$ ; 3.  $20\text{SrF}_2 - 50\text{SrS} - 30\text{Ga}_2\text{S}_3$ ; 4.  $10\text{BaF}_2 - 50\text{BaS} - 40\text{Ga}_2\text{S}_3$

Таблица 5

Некоторые физико-химические свойства стекол в системах  $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Состав	$\rho_{\text{пикн.з}}$ г/см <sup>3</sup>	Н. МПа	Оптическая ширина запрещенной зоны, эВ	Пропускание, %	
				Видимая область	ИК область
$\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$	2.8-3.0	1300-2200	3.02-2.75	50-70	50-65
$\text{MgF}_2 - \text{MgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$	3.6-3.9	2300-2500	2.95-2.98	70-80	70-85
$\text{CaF}_2 - \text{CaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$	3.1-3.3	1900-2000	2.63-2.53	80-90	75-90
$\text{SrF}_2 - \text{SrS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$	3.0-3.25	1800-2000	2.92-2.97	80-90	80-95
$\text{BaF}_2 - \text{BaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$	2.6-2.7	1500-1700	2.25-2.38	70-85	70-80

В сульфидных стеклах подобные полосы отсутствовали (рис. 10б). Существование этих полос косвенно предопределяет возможность наличия протонной проводимости у полученных фторсульфидных стекол. Во фторсульфидном стеклообразующем расплаве присутствует процесс взаимодействия, который представляет собой конкуренцию ионизированных атомов фтора и мостиковых атомов серы за их положение в первичной координационной сфере галлия. В кристаллическом  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  координационное число галлия по сере равно четырем. В матрице стекла  $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ион галлия вероятнее всего также должен быть четырехкоординирован по сере вследствие дополнительного взаимодействия атома галлия, принадлежащего структурной группировке  $[\text{Ga}_2\text{S}_3]$ , с мостиковым атомом серы, который находится в позициях  $\text{Ga} - \text{S} - \text{Ga}$  или  $\text{Ga} - \text{S} - \text{Me}$ . Четырехкоординированность иона галлия подтверждается наличием пика поглощения на ИК спектрах при волновом числе  $720-700 \text{ см}^{-1}$  (рис. 10б, 11б). Широкая полоса поглощения с центром при  $500 \text{ см}^{-1}$ , приписываемая шестикоординированным ионам  $\text{Ga}^{3+}$ , на ИК спектрах отсутствовала. Все это может приводить к формированию группировок атомов определенного состава, однако атом серы продолжает оставаться мостиковым атомом:



Полоса поглощения при волновом числе  $1200-1000 \text{ см}^{-1}$  определяет валентные колебания связей  $\text{Me} - \text{S}$ . Полосы поглощения при  $2500-2000 \text{ см}^{-1}$  по их положению и низкой интенсивности, отнесены к обертонам низкочастотных колебаний.

При исследовании сульфидных и фторсульфидных стекол показана хорошая сходимость теоретических и экспериментальных результатов и применимость концепции расчета количественного критерия стеклообразующей способности вещества на основе учета природы химической связи к стеклообразующим системам на основе  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Синтезированные стекла устойчивы к расстекловыванию и к действию агрессивной среды, прозрачны в широком спектральном диапазоне видимого и ИК-излучения, обладают высокими значениями пороговых длин волн в инфракрасной области (до  $7.0 - 8.0 \text{ мкм}$ ). Предложены к использованию в качестве инфракрасных окон и нелинейных оптических материалов.

**В шестой главе** рассмотрены фазовые диаграммы состояния систем  $\text{MgS} - \text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}$ ),  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ),  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Lu}$ ), построенные в соавторстве с коллегами кафедры неорганической и физической химии ТюмГУ под общим руководством О.В. Андреева. Фазовые диаграммы использованы в дальнейших исследованиях в качестве физико-химической основы создания новых функциональных материалов. Типичные фазовые диаграммы состояния систем, в которых образуется  $\gamma$ -фаза (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ), представлены на рис. 12.



Анализ фазовых диаграмм состояния систем позволил проследить закономерности взаимодействия в изученных и малоизученных системах и определить области существования  $\gamma$ -фазы со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  в рядах систем.

Система  $\text{MgS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  эвтектического типа с образованием ограниченных твердых растворов на основе  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{Ln}_2\text{S}_3$ . Согласно литературным данным, в системах  $\text{MgS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) образуются ограниченные твердые растворы на основе  $\gamma$ -фазы (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ).

Системы  $\text{CaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) и  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) качественно подобны. В них образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения состава  $\text{CaLn}_2\text{S}_4$  и  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  с кубической структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Возможность образования индивидуальных соединений состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  с кубической структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  объясняется близостью энергетических и геометрических характеристик металлов, образующих данные соединения: значения электроотрицательности  $\text{Ca} \ 1.04, \text{Sr} \ 0.99, \text{La} \ 1.08, \text{Nd} \ 1.07, \text{Gd} \ 1.11, \text{Dy} \ 1.10$ ; отношение ионных радиусов  $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Ln}^{3+}}$  ( $\text{La} - \text{Dy}$ ) = 0.971-1.145,  $r_{\text{Sr}^{2+}}/r_{\text{Ln}^{3+}}$  ( $\text{La} - \text{Gd}$ ) = 1.120-1.279. Это определяет возможность изоморфного статистического заполнения катионами  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$  структурных вакансий в дефектной фазе  $\gamma$ - $\text{Ln}_2\text{S}_3$  до соотношения катион : анион = 3 : 4, реализуемое в соединениях  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$ . Проведенные расчеты силовой константы связи для соединений типа  $\text{AB}_2\text{X}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ), выполненные по уравнению:

$$K_{AB} = \frac{\chi_A \chi_B}{(r_A + r_X)^2 + (r_B + r_X)^2 + 1.155(r_A + r_X) \cdot (r_B + r_X)},$$

где  $\chi_A$  и  $\chi_B$  – электроотрицательности катионов  $\text{A}^{2+}$  и  $\text{B}^{3+}$ ;  $r_A, r_B, r_X$  – радиусы ионов  $\text{A}^{2+}, \text{B}^{3+}, \text{X}^{2-}$ , в соответствии с методикой, изложенной в [3], согласно которой, известные фазы состава  $\text{AB}_2\text{X}_4$  со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  образуются в области значений величин  $K_{AB} = 0.028 - 0.048, r_A/r_B = 0.92 - 1.28$ , также подтверждают образование вышеуказанных соединений, кристаллизующихся в кубической сингонии структурного типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Так, для соотношения ионных радиусов  $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{La}^{3+}} = 0.971$  величина силовой константы связи составляет  $K_{\text{CaLa}} = 0.044$ , для  $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.045 - K_{\text{CaNd}} = 0.044$ , для  $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.109 - K_{\text{CaGd}} = 0.046$ , для  $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{Dy}^{3+}} = 1.145 - K_{\text{CaDy}} = 0.046$ , для  $r_{\text{Sr}^{2+}}/r_{\text{La}^{3+}} = 1.120 - K_{\text{SrLa}} = 0.038$ , для  $r_{\text{Sr}^{2+}}/r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.206 - K_{\text{SrNd}} = 0.039$ , для  $r_{\text{Sr}^{2+}}/r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.279 - K_{\text{SrGd}} = 0.041$ , что находится в области значений устойчивого существования фаз данного состава со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Близость характеристик атомов и ионов:  $\text{Ca}$  и  $\text{La} - \text{Dy}$ ;  $\text{Sr}$  и  $\text{La} - \text{Gd}$ , также определяет подобный характер взаимодействия в соответствующих системах  $\text{CaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ . В системах, с уменьшением ионного радиуса РЗЭ и, соответственно, возрастанием соотношения  $r_{\text{Me}^{2+}}/r_{\text{Ln}^{3+}}$ , плавно и закономерно уменьшаются параметры кубической э. я., температуры плавления и значения микротвердости

соединений состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (рис. 13). Понижение температур плавления соединений  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) связано с уменьшением ионной составляющей химической связи из-за эффекта f-сжатия в ряду лантанидов. Свойства соединений  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  приведены в табл. 6.

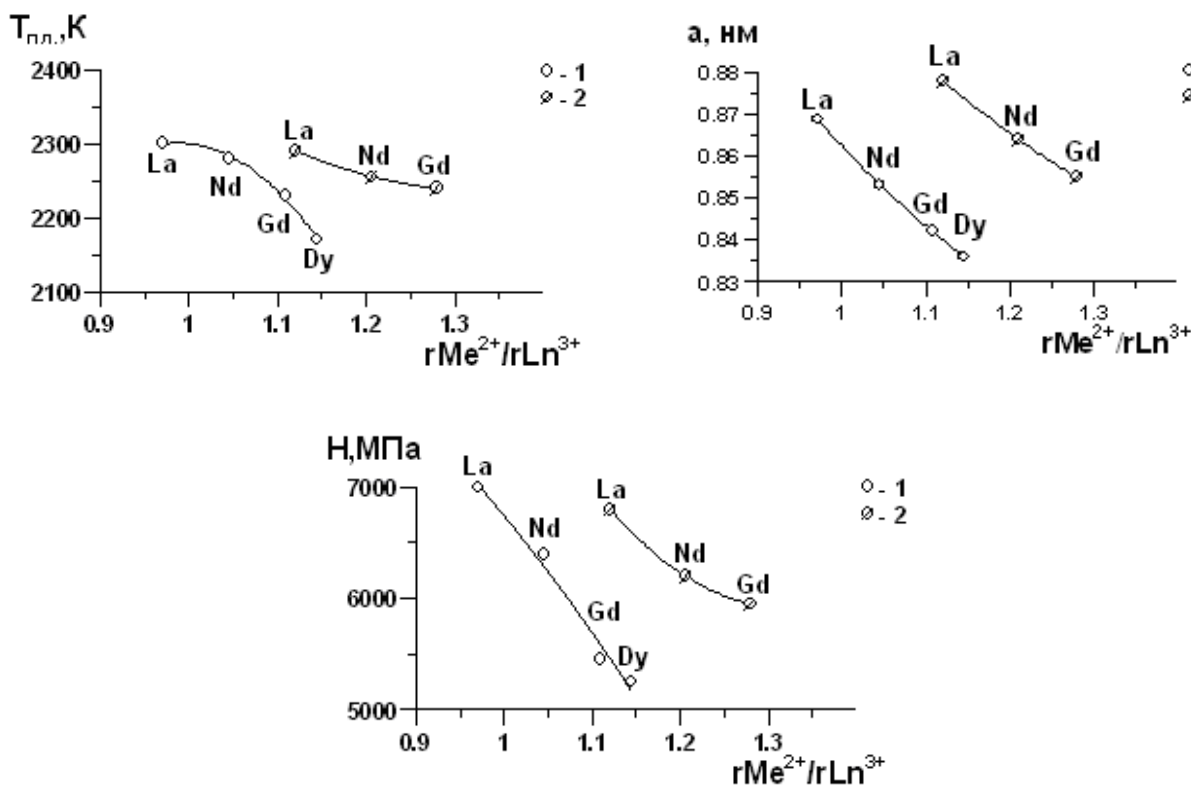


Рис. 13. Зависимость температуры плавления, параметра э. я. и микротвердости соединений состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  от соотношения ионных радиусов катионов: 1 – в системах  $\text{CaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ); 2 – в системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ )

Таблица 6  
Некоторые свойства соединений состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ )

Соединение	$a, \text{nm}$	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	$H, \text{MPa}$	Соединение	$a, \text{nm}$	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	$H, \text{MPa}$
$\text{CaLa}_2\text{S}_4$	0.8687	2300	7000	$\text{SrLa}_2\text{S}_4$	0.8780	2290	6800
$\text{CaNd}_2\text{S}_4$	0.8530	2280	6400	$\text{SrNd}_2\text{S}_4$	0.8640	2255	6200
$\text{CaGd}_2\text{S}_4$	0.8422	2230	5450	$\text{SrGd}_2\text{S}_4$	0.8550	2240	5950
$\text{CaDy}_2\text{S}_4$	0.8360	2170	5250				

Между изоструктурными соединениями  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) и  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  образуются области непрерывных твердых растворов с кубической структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , распад которых происходит при субсолидусных температурах вблизи координаты 100 мол. %  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ввиду полиморфизма соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ .



Увеличение различия в значениях электроотрицательности атомов и соотношениях ионных радиусов металлов приводит к тому, что состав  $\gamma$ -фазы не достигает максимально возможного соотношения катион : анион = 3 : 4. Это наглядно отражают диаграммы состояния систем  $\text{CaS} - \text{Y}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) и  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ).

Взаимодействие в системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) приводит к образованию катионно-упорядоченных соединений  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  ромбической структуры (СТ  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ). В системах с  $\text{BaS}$  в ряду РЗЭ происходит закономерное увеличение количества соединений, кристаллизующихся в ромбической сингонии [4, 5].

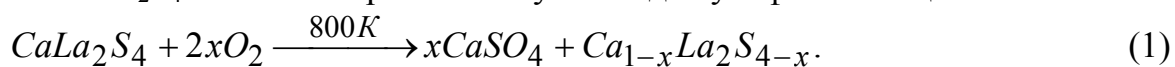
Образующаяся в системах  $\gamma$ -фаза (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) является исходным материалом для создания оптической поликристаллической керамики. В большинстве изученных систем  $\text{MeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )  $\gamma$ -фаза существует до расплава и в области концентраций 50 – 100 мол. %  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , крайними составами которого являются соединения  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (аналоги соединений  $\text{Ln}_3\text{S}_4$  с кубической структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ). Порошки двойных сульфидов состава  $x\text{MeS} \cdot (1-x)\text{Ln}_2\text{S}_3$  получают в стабильном состоянии в инертной или сульфидирующей атмосфере при 1070-1370 К. Изучена термическая стабильность порошков двойных сульфидов на воздухе и в парах воды и их спектры пропускания в ИК-области, что позволяет спрогнозировать свойства оптической керамики, изготовленной на их основе. Установлена взаимосвязь между условиями получения порошка двойного сульфида, его морфологией, структурно-чувствительными характеристиками и свойствами горячепрессованной керамики, что позволило сформулировать требования к порошку сульфида, как к исходному сырью для оптической поликристаллической керамики.

Одним из критериев возможности использования порошков соединений состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  и твердых растворов (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) как оптических материалов в различных условиях атмосферного воздействия является их устойчивость к нагреванию на воздухе и в парах воды. Для соединений  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  величины  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  неизвестны, но по аналогии с сульфидами  $\text{MeS}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , из которых они образованы, можно предположить, что с точки зрения термодинамики протекание реакций взаимодействия соединений  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  с кислородом воздуха и парами воды при стандартных условиях также возможно. Действительно, над сульфидными фазами существует атмосфера сероводорода, с течением достаточно длительного времени (годы) незначительно уменьшается оптическая прозрачность порошков соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  в области 0.5-20 мкм, что связывают с увеличением содержания в них непрозрачных окисульфидных фаз. Вместе с тем, эти реакции протекают крайне медленно. Возможные изменения фазового состава порошков находятся за пределами чувствительности большинства методов физико-химического анализа и ими

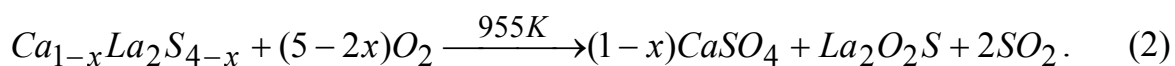
практически не фиксируются. При нагреве проб порошков соединений  $MeLn_2S_4$ ,  $MeS$  и  $Ln_2S_3$  на воздухе или в парах воды до определенных температурных интервалов также отсутствует заметное изменение их фазового состава. В реакциях окисления сдерживающее влияние оказывает энтропийный фактор, поскольку уменьшение числа моль газов в реакции окисления приводит к отрицательным значениям изменения энтропии и положительным значениям энтропийного фактора  $-T\Delta S$ . Другой причиной, вызывающей тормозящее действие процесса окисления порошков сульфидов, являются диффузионно-кинетические параметры. Они определяются как химической и фазовой индивидуальностью порошка, так и состоянием кристаллической решетки, которая практически всегда имеет определенные отклонения от идеального состояния ввиду наличия различного рода дефектов. Кроме того, большое значение для протекания процесса имеет площадь поверхности и поверхностная энергия зерен порошка. Поскольку скорость гетерогенного взаимодействия между веществами пропорциональна площади поверхностного контакта реагирующих фаз, то при участии газовой фазы площадь реакционной поверхности в начале реакции равна или близка площади поверхности зерен твердой фазы. Следовательно, для замедления реакции взаимодействия необходимо уменьшать поверхность зерен порошка сульфида путем их укрупнения, что также должно приводить к торможению процесса за счет увеличения диффузионного слоя продуктов реакции. Гетерогенные реакции взаимодействия порошков сульфидных фаз с кислородом воздуха как в пробе в целом, так и в каждой отдельных частицах протекают от поверхности к центру. Диффузия кислорода к реакционной зоне и отток газообразных продуктов реакции, происходящие при непрерывном нагреве порошка, приводят к волнообразному прохождению процессов окисления, их протяженности во времени и, в отдельных случаях, одновременному протеканию различных реакций у поверхности зерна и в его центре.

Температуры начала протекания реакций окисления порошков сульфидов определены экспериментально исходя из отклонений от квазистационарного хода термогравиметрических и дифференциально-термических кривых. На рис. 14 представлены кривые окисления порошка состава  $CaLa_2S_4$  и керамики, изготовленной на его основе, в атмосфере воздуха.

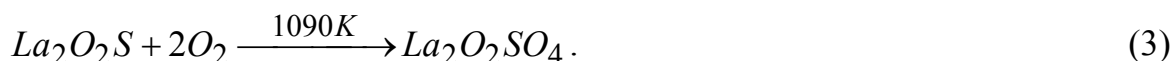
При нагревании порошка  $CaLa_2S_4$  на ДТА-кривой (рис. 14а) обнаружен ряд экзотермических эффектов, первый из которых начинается при 800 К и сопровождается незначительным увеличением массы образца, что отображается на ТГ-кривой, до температуры 955 К. Данный процесс связан с окислением порошка  $CaLa_2S_4$  по его поверхностному слою до сульфата кальция по схеме:



Дальнейший нагрев приводит к началу протекания процесса, который описывается реакцией:



Поскольку массовая доля CaS в CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> достаточно мала, то некоторое увеличение массы образца за счет образования CaSO<sub>4</sub> должно компенсироваться ее уменьшением при образовании La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, что и наблюдалось экспериментально на ТГ-кривой. При 1090 К на ДТА-кривой появляется интенсивный пик экзотермического эффекта, который характеризует начало реакции:



Принимая во внимание резкое увеличение массы образца начиная с температуры 1125 К, можно сделать заключение, что процессы (2) и (3) протекают параллельно и в интервале температур 1090-1125 К. Убыль массы образца определяется преобладанием реакции (2), а выше 1125 К начинает доминировать реакция (3). Реакция (2) оканчивается при 1270 К. В условиях проведения полной съемки ДТА и ТГ-кривых (1540 К) реакция (3) не завершается, поскольку в конечном продукте также обнаружено сосуществование фаз CaSO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сравнивая процессы окисления порошков фаз CaS, β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, следует отметить, что окисление последнего протекает аддитивно окислению фаз CaS и β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

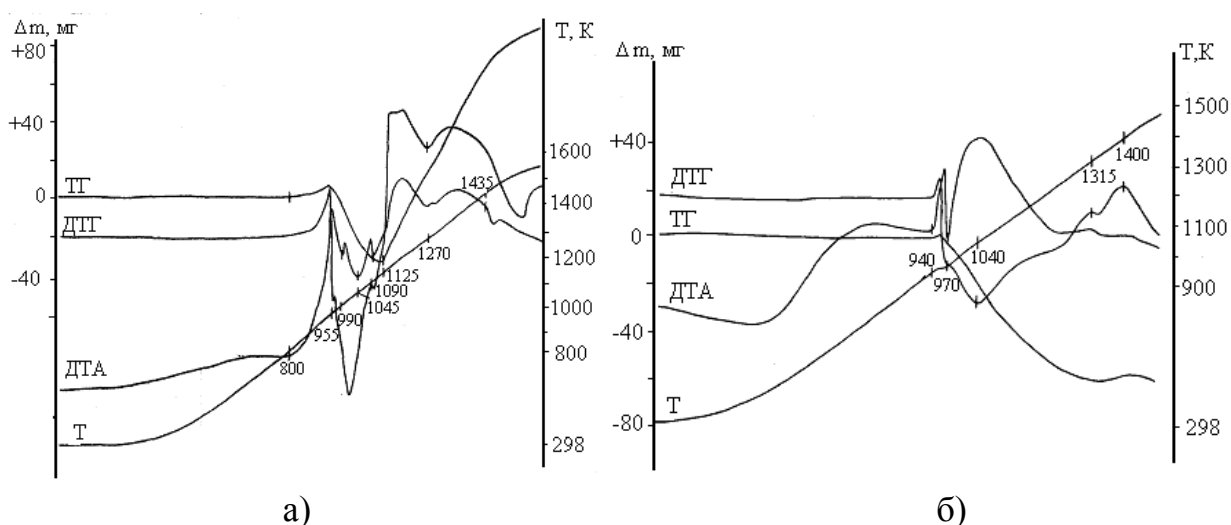


Рис. 14. Термогравиметрические (ТГ), дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) и дифференциально-термические (ДТА) кривые окисления порошка (а) и оптической керамики (б) состава CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> на воздухе (p(O<sub>2</sub>) = 21.3 кПа). Скорость нагрева 15 град/мин

При окислении горячепрессованной керамики ( $\rho_{\text{экс.}} = 0,996\rho_{\text{теор.}}$ ) возрастает значимость диффузионно-кинетических параметров реакции, о чем свидетельствует более высокая температура начала протекания реакции (940 К) и наличие структуры фазы CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в образце, закаленном от конечной температуры нагрева. Однако более длительные процессы диффузии кислорода

вглубь керамической пластинки по сравнению с порошком того же состава не изменяют пути протекания реакции.

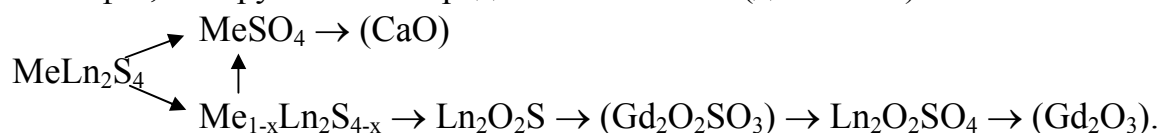
Окисление остальных сложных сульфидов на основе РЗЭ протекает подобно окислению  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ . Температуры начала окисления порошков, их дисперсность и образующиеся продукты реакции представлены в табл. 7.

Таблица 7.

Термоустойчивость соединений  $\text{MeS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) на воздухе ( $P(\text{O}_2) = 21.3$  кПа)

Соединение	Размер зерна, мкм	Масса навески, мг	Окисление фаз на воздухе, $P(\text{O}_2)=21,3$ кПа	
			Температура начала реакции, К	Фазовый состав проб после нагревания до 1440 К
CaS	5-12	950	770	CaS, CaSO <sub>4</sub> , CaO
SrS	7-15	1140	760	SrS, SrSO <sub>4</sub>
BaS	4-11	955	735	BaS, BaSO <sub>4</sub>
$\gamma$ -La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	8-25	870	900	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\beta$ -La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4-15	650	775	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\alpha$ -Nd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	10-18	370	800	Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\alpha$ -Gd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	15-25	1000	730	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1-10	600	800	CaSO <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> керамика	-	1096	940	CaSO <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
CaNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	15-25	1000	810	CaSO <sub>4</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CaGd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	25-40	380	790	CaSO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SrLa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	5-12	1350	780	SrSO <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SrNd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	17-30	1130	810	SrSO <sub>4</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
SrGd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	25-45	1300	760	SrSO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Отличительной особенностью порошков состава  $\text{MeGd}_2\text{S}_4$ , также как и фазы  $\alpha$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, является образование в качестве промежуточного продукта окисульфита гадолиния состава Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и относительно низкая температура разложения окисульфата гадолиния Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до полуторного оксида Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В целом, наблюдалась последовательность фазообразований, подобная для всех изученных фаз, которую можно представить схемой (до 1550 К):



Методом ДТА определены температуры начала окисления порошков твердых растворов (структурный тип Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>) состава  $[\text{La}_{((8-2x)/3)}\text{Me}_x\text{V}_{((1-x)/3)}]_4$ , ( $x=0-1$ ), где V – вакансия в катионной решетке. Они окисляются подобно соединений

состава  $MeLa_2S_4$ , которые являются крайними составами вышеуказанного твердого раствора. При этом наблюдается закономерное уменьшение температурной устойчивости твердого раствора к окислению на воздухе от мольной доли менее устойчивого компонента псевдобинарной системы (рис. 15).

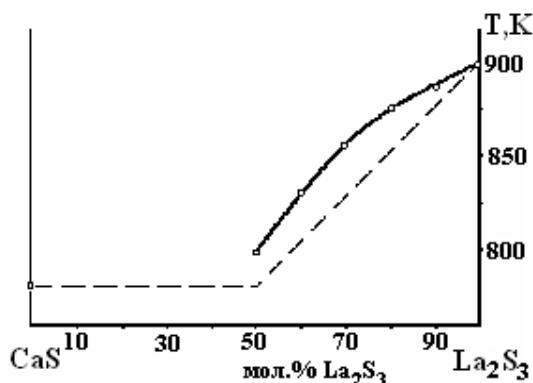


Рис. 15. Зависимость температуры начала окисления порошков сульфидов из области твердого раствора  $[La_{((8-2x)/3)}Ca_xV_{((1-x)/3)}]S_4$ , ( $x = 0 - 1$ ) от состава на воздухе. Скорость нагрева 15 град/мин

Исследование процессов, происходящих при обработке порошков соединений составов  $MeLn_2S_4$  ( $A = Ca, Sr; Ln = La, Nd, Gd$ ) перегретым водяным паром, показало, что взаимодействие начинает протекать при температурах 740-770 К по схеме:  $MeLn_2S_4 + 2H_2O \xrightarrow{740-770K} MeS + Ln_2O_2S + 2H_2S$ .

Дальнейшее увеличение температуры (820 К) и времени обработки порошков сульфидов в парах воды приводит к полному разрушению структуры типа  $Th_3P_4$ .

Вторым критерием характеристики вещества, как исходного сырья для получения оптической поликристаллической керамики являются спектральный диапазон пропускания порошкообразных материалов, величина прозрачности, наличие или отсутствие в спектре пропускания полос поглощения, которые в целом «портят» дисперсию пропускания. Измерения спектров пропускания проводили по методу запрессовки исследуемого порошка в таблетку совместно с прокаленным бромидом калия. В рядах сульфидов  $MeLa_2S_4 \rightarrow MeNd_2S_4 \rightarrow MeGd_2S_4$  ( $Me = Ca, Sr$ ) происходит увеличение прозрачности порошков, что определяется морфологией исходных частиц, а не природой лантанида, входящего в их состав. Наличие мелких зерен (табл. 7) в порошках  $CaLa_2S_4$  и  $SrLa_2S_4$  приводит к существенному рассеянию излучения (прозрачность достигает 40 %). С увеличением размера зерен за счет уменьшения эффекта рассеяния излучения в порошках  $MeNd_2S_4$  и  $MeGd_2S_4$  прозрачность достигает 50-70 % в среднем ИК-диапазоне от 2.5 до 25 мкм.

Для оптимизации процесса получения оптически прозрачной поликристаллической керамики были рассмотрены такие параметры исходного сырья, как фазовый состав образца, природа самой матрицы, природа и массовое содержание примесей, особенно кислородсодержащих, морфология порошка (гранулометрический состав, форма и распределение частиц и кристаллических зерен в пространстве). Выбранные технологические параметры формирования керамики приводят к определенной ее микроструктуре, характеризующей данный процесс. Сама микроструктура керамического поликристаллического материала также влияет на его оптические свойства. Поэтому для керамических материалов необходимо контролировать такие параметры, как: пористость, величину пор и их распределение по размерам в объеме образца; форму и размер зерен, общую характеристику границ между зернами; природу и количество посторонних включений, и характер их распределения в объеме образца.

Получение керамических материалов проводили методом горячего рекристаллизационного прессования. Температура прессования определялась из условия  $T_{\text{пресс.}} \approx 0.7T_{\text{пл.}}$ . Дальнейшее увеличение температуры прессования не приводило к существенному увеличению плотности конечного продукта. Приготовление горячепрессованных образцов состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) проводили по технологии и на оборудовании Государственного оптического института им. С. И. Вавилова г. Санкт-Петербурга: вакуумирование пресс-формы с исходным порошком в течение 20 мин., предварительное прокаливание исходной шихты при температуре 800 К в течение 60-90 мин, повышение температуры до  $0.7T_{\text{пл.}}$ , выдержка в течение 60-90 мин, прессование порошка под давлением  $2 \text{ т/см}^2$  в течение 60 мин.

При получении керамических изделий и исследования их прозрачности выявлено следующее. В процессе рекристаллизационного вакуумного прессования исходных порошков сульфидов в керамических изделиях не наблюдается появления новых примесных фаз и не происходит увеличения уже имеющихся в исходном порошке кислородсодержащих примесей. Микроструктуру и оптическую прозрачность керамических изделий в первую очередь предопределяет фазовый и гранулометрический состав исходного сырья, а не условия прессования. Нарушение стехиометрии образцов, возникающее при прессовании и приводящее к непрозрачности образцов легко восстанавливается в процессе их дополнительного высокотемпературного отжига в сульфидирующей атмосфере в равновесных условиях. При содержании в исходном порошке окисульфидной фазы более 5 масс. % приводит к полному отсутствию прозрачности получаемой керамики, которая не восстанавливается в процессе дополнительного отжига. Наличие частиц углерода в изделии приводит к дополнительному рассеянию излучения, а присутствие  $\text{SiO}_2$  (полоса поглощения при  $1100 \text{ см}^{-1}$ ) «загрязняет» дисперсию пропускания. При уменьшении размера зерен исходного порошка степень

спекания керамического изделия возрастает. Это определяется увеличением начальной удельной поверхности исходного порошка, что равносильно повышению свободной поверхностной энергии, которая определяет движущую силу процесса спекания. Кроме того, применение мелкодисперсного порошка приводит к увеличению числа контактов зерен в единице объема, приводящее к максимальному заполнению пор. С другой стороны, наличие мелких зерен в керамическом изделии будет снижать его прозрачность за счет процессов рассеяния света. Применение рекристаллизационного прессования, в результате которого при пластической деформации исходного порошка происходит образование центров кристаллизации и последующий рост кристаллов, свободных от напряжений, за счет кристаллов, искаженных при пластической деформации, позволяет в конечном керамическом изделии увеличить число крупных кристаллов без увеличения числа пор и повысить его прозрачность. Использование грубозернистых порошков для проведения рекристаллизационного горячего прессования приводит к значительно меньшему относительному росту зерен. Это можно объяснить тем, что в мелкодисперсном порошке всегда имеется некоторое число частиц, размер которых значительно превышает средний размер частиц порошка. Такие крупные частицы действуют как зародыши процесса рекристаллизации и рост зерен происходит со скоростью, пропорциональной значению обратной величины среднего размера частиц. В крупнодисперсных порошках вероятность присутствия зерен с большим размером, чем средний, уменьшается, следовательно, образование центров кристаллизации и рекристаллизация затрудняются, и скорость роста зерен уменьшается.

Исходя из проведенных исследований, определены требования к порошку  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , как к исходному сырью для создания оптически прозрачной поликристаллической керамики. Исходный сульфид должен характеризоваться высокой степенью гомогенности, а именно, содержание оксисульфида в сырье должно контролироваться на уровне не более 0.5-1 масс. %, общее содержание кислорода – не более 0.7 масс. %, содержание  $\text{SiO}_2$  – не более  $10^{-3}$  масс. %, содержание углерода – не более 3-5 частиц, приходящиеся на 100 мг порошка сульфида. По гранулометрическому составу исходный порошок сульфида должен иметь сферообразные частицы, преимущественно со средним размером зерен 4-6 мкм (70-80 %), содержание крупных частиц с размером 8-12 мкм должно составлять не более 10-15 %.

### **Основные результаты и выводы**

1. Впервые установлены закономерности фазообразования в системах, образованных сульфидами, фторидами s- (Mg, Ca, Sr, Ba) и сульфидами p- (Ga, In) элементов. Впервые построены фазовые диаграммы состояния 20 систем, которые делятся на две основные группы: с образованием сложных соединений  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba),  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$  (Me = Mg, Ca, Sr, Ba) и

эвтектического типа  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ),  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

2. Установлена корреляция между закономерностями изменений в рядах систем с энергетическими и геометрическими характеристиками катионов металлов, входящими в их состав, а также кислотно-основными свойствами исходных бинарных сульфидов.

В системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с увеличением различия в основности сульфидов щелочноземельных металлов с сульфидами галлия и индия увеличивается число образующихся соединений. С увеличением различия в геометрических и энергетических характеристиках катионов ЩЗМ и галлия наблюдается плавное и закономерное увеличение температур плавления конгруэнтно плавящихся соединений и повышение симметрии их кристаллических структур. С увеличением отношения радиусов катионов металлов  $r_{\text{Me}^{2+}}/r_{\text{Ga}^{3+}}$  и  $r_{\text{Me}^{2+}}/r_{\text{In}^{3+}}$  наблюдается закономерное уменьшение протяженности твердых растворов на основе полиморфных модификаций  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  и  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ .

3. Определены условия образования твердых растворов со структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  между  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  в температурном интервале от 920 К до температур ликвидуса. В системах  $\text{CaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ),  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) при соотношении катион/анион =  $\frac{3}{4}$  образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$ . Величины силовых констант связи  $K_{\text{MeLn}} = 0.038\text{-}0.046$  и отношения ионных радиусов металлов  $r_{\text{Me}^{2+}}/r_{\text{Ln}^{3+}} = 0.971\text{-}1.279$  данных соединений находятся в области устойчивого существования структурного типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Между изоструктурными соединениями  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  и  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  существует непрерывный ряд твердых растворов (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ). Увеличение различия геометрических и энергетических характеристик катионов в системах  $\text{MgS} - \text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ),  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) приводит к образованию ограниченных областей твердых растворов на основе  $\gamma$ -фазы. Бертоллидная  $\gamma$ -фаза системы  $\text{CaS} - \text{Y}_2\text{S}_3$  является частью области твердого раствора между мнимыми фазами  $\gamma\text{-CaY}_2\text{S}_4$  и  $\gamma\text{-Y}_2\text{S}_3$ .

4. Впервые получен сложный сульфид  $\text{Sr}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$  с кубической структурой типа  $\text{NaCl}$ ,  $a = 0,6008$  нм, пр. гр.  $\text{Pa}\bar{3}$ , разлагающийся по твердофазной реакции при 870 К.

5. В системах  $\text{MeS} - \text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) расчетным путем определены области стеклования, границы которых подтверждены экспериментальными исследованиями.

6. Определены характеристические температуры стекол, образующихся в системах  $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), и рассчитаны критерии термической стабильности. Фторсульфидные стекла обладают повышенной устойчивостью к кристаллизации по сравнению с сульфидными стеклами, образующимися в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (величина  $\Delta T =$



$T_x - T_g$  увеличивается на 75-105 К). С увеличением радиуса щелочноземельного элемента наблюдается тенденция увеличения области стеклования и уменьшения термической стабильности сульфидных и фторсульфидных стекол. Синтезированные стекла обладают прозрачностью в широкой области спектра от 0.41-0.52 мкм (ширина запрещенной зоны для сульфидных стекол составляет 2.75-3.02 эВ, для фторсульфидных 2.25-2.98 эВ) до 7-8 мкм и рекомендованы для использования в качестве ИК-окон.

7. Изучена кинетика образования порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  в потоке сульфидирующих газов из исходных смесей товарных оксидов, сульфидов, совместно осажденных сульфатов, оксидов, полученных термическим разложением совместно закристаллизованных нитратов кальция и лантана. Реакция получения  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  описана кинетическим уравнением Яндера. При синтезе порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  продолжительность стадий образования  $\text{CaS}$  и  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  зависит от морфологии частиц исходных веществ, а  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  – от распределения элементов Ca и La в обрабатываемой шихте. Предложен новый способ получения двойных сульфидов редкоземельных металлов состава  $x\text{MeS} \cdot (1-x)\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Me=Ca, Sr, Ba; Ln=La, Ce, Pr, Nd;  $0 < x \leq 0,5$ ) со структурой  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , где в качестве исходной шихты используют смесь совместно осажденных сульфатов металлов, которую последовательно термообрабатывают в потоке водорода, а затем в потоке сульфидирующих газов.

8. Получены керамические изделия состава  $\text{MeLn}_2\text{S}_4$  (Me = Ca, Sr; Ln = La, Nd, Gd, Dy) (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ), прозрачность которых достигает 60-70 % в интервале длин волн 2.5-20 мкм при толщине образцов до 3.0 мм. Определены требования к порошку  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$ , как к исходному сырью для создания оптически прозрачной поликристаллической керамики, по содержанию контролируемых примесей и морфологии частиц.

#### Цитируемая литература

1. Байдаков Л.А., Блинов Л.Н., Байдаков Е.Л. Квантовые характеристики атомов и стеклообразующая способность вещества // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1989. - Т.25. - № 7. - С. 1578-1581.
2. Байдаков Л.А. Количественный критерий стеклообразующей способности вещества на основе учета природы химической связи // Физика и химия стекла. - 1994. - Т.20. - №3. - С. 341-348.
3. Iglesias J.E., Steinfink H. Crystal chemistry of  $\text{AB}_2\text{X}_4$  (X = S, Se, Te) compounds // J. of Solid Stat. Chem. -1973. - V.6. - №1. - P. 119-125.
4. Андреев О.В., Паршуков Н.Н., Кертман А.В., Кузьмичева Г.М. Фазовые диаграммы состояния систем  $\text{BaS} - \text{Er}_2\text{S}_3$  и  $\text{BaS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 1998. - Т.43. - №4. - С. 679-683.
5. Kuz'micheva G.M., Andreev O.V., Parshukov N.N., Kertman A.V., Reshetnikova O.N. Crystallochemical Parameters of the Phases  $\text{Ba}_3\text{Er}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{S}_6$  // 3<sup>th</sup> Intern. Conf. of Rare Earth Development and Application (ICRE'95) (Baotou, Inner Mongolia, China, 21-25 August 1995) / J. of Rare Earths. - 1995. - V.2. - P. 572-576.

## **Основные результаты диссертации изложены в публикациях:**

### **Монографии:**

1. Кертман А.В. Сульфидные и фторсульфидные ИК-материалы. – Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2010. - 156 с.

### **Статьи в журналах из списка ВАК:**

2. Кертман А.В., Краева Н.В. Фазообразование и взаимодействие в системе  $\text{SrS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 2010. - Т.55. - №8. - С.1359-1363.
3. Кертман А.В. Физико-химические основы получения оптической керамики состава  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  // Вестник ТюмГУ. - 2010. - №3. - С.227-233.
4. Кертман А.В., Краева Н.В., Андреев О.В. Фазовая диаграмма состояния системы  $\text{MgS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 2006. - Т.51. - №6. - С. 1053-1056.
5. Кертман А.В., Кычкова Н.В., Андреев О.В. Фазовая диаграмма состояния системы  $\text{CaS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  // Вестник ТюмГУ. - 2006. - №3. - С.3-8.
6. Кертман А.В., Андреев О.В. Термоустойчивость фаз  $\text{ALn}_2\text{S}_4$  на воздухе и в парах воды // Вестник ТюмГУ. - 2003. - №2. - С.194-201.
7. Кертман А.В., Носов И.И., Андреев О.В. Взаимодействие в системе  $\text{CaS} - \text{In}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 2002. - Т.47. - № 1. - С.132-134.
8. Кертман А.В., Мичкарева В.В., Носов И.И., Андреев О.В. Расчет и исследование стеклообразования в системах  $\text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // Вестник ТюмГУ. - 2001. - №3. - С.192-197.
9. Андреев О.В., Кертман А.В., Паршуков Н.Н. Закономерности взаимодействия в системах  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 1999. - Т.44. - № 5. - С.825-827.
10. Андреев О.В., Паршуков Н.Н., Кертман А.В. Взаимодействие в системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) и закономерности фазообразования в системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 1998. - Т.43. - № 7. - С. 1223-1228.
11. Андреев О.В., Паршуков Н.Н., Кертман А.В., Кисловская Т.М. Фазовые равновесия в системе  $\text{CaS} - \text{Y}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 1996. - Т.41. - №2. - С. 297-301.
12. Андреев О.В., Кертман А.В., Бамбуров В.Г. Синтез порошка  $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  // Журн. неорган. химии. - 1993. - Т.38. - № 4. - С. 592-595.
13. Андреев О.В., Кертман А.В., Бамбуров В.Г. Взаимодействие в системах  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) // Журн. неорган. химии. - 1991. - Т.36. - №10. - С. 2623-2627.
14. Андреев О.В., Кертман А.В., Бамбуров В.Г. Фазовые равновесия в системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) // Журн. неорган. химии. - 1991. - Т.39. - № 1. - С. 253-256.
15. Андреев О.В., Кисловская Т.М., Кертман А.В. Фазовые равновесия в системах  $\text{CaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) // Журн. неорган. химии. - 1990. - Т.35. - № 5. - С. 1280-1284.
16. Андреев О.В., Кертман А.В., Кисловская Т.М. Система  $\text{MgS} - \text{La}_2\text{S}_3$  // Журн. неорган. химии. - 1989. - Т.34. - № 11. - С. 2913-2915.

### **Другие публикации:**

17. Авт. свид. СССР, № 1456365. Способ получения двойных сульфидов редкоземельных элементов / Андреев О.В., Кертман А.В., Вахитова Р.Х. (ТюмГУ). № 4209858. Заявл. 16.03.1987 // Бюлл. изобр. - 1989. - № 5. - С. 45.
18. Кертман А.В., Кычкова Н.В. Сульфидные и фторсульфидные стекла на основе  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  // Синтез и свойства химических соединений / Под ред. А.В. Кертмана. - Тюмень: ТюмГУ, 2007. - С.117-123.
19. Кертман А.В. Закономерности фазовых равновесий в системах  $\text{MeS} - \text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // Синтез и свойства химических соединений / Под ред. А.В. Кертмана. - Тюмень: ТюмГУ, 2007. - С.77-90.

20. Кычкова Н.В., Кертман А.В. Фазовые диаграммы состояния систем  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // Тр. Тюменского государственного архитектурно-строительного ун-та. - Тюмень: ИПЦ «Экспресс», 2006. - С.112-116.
21. Кертман А.В. Оптическая сульфидная керамика // Сорос. образоват. журн. - 2000. - Т.6. - №2. - С. 93-98.
22. Andreev O.V., Parshukov N.N., Kertman A.V., Sikerin S.S., Orlov P.V. Regularities of interaction in systems  $\text{CaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ) // The 5-th IUMRS Intern. Conf. on Advanced Materials. Symposium V. Rare Earth and Applications (Beijing, China, 13-18 June 1999) / J. of Rare Earths. - 1999. - P. 50-52.
23. Andreev O.V., Kertman A.V., Parshukov N.N. Regularities of Phase Equilibria in the Systems  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  // 3<sup>th</sup> Intern. Conf. of Rare Earth Development and Application (ICRE'95) (Baotou, Inner Mongolia, China, 21-25 August 1995) / J. of Rare Earths. - 1995. - V.2. - P. 564-571.
24. Andreev O.V., Kertman A.V. The systems  $\text{AS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ , phase diagrams, sulphide optical ceramics // 2th Intern. Conf. of Rare Earth Development and Application (ICRE'91) (Beijing, China, 27-31 May 1991) / J. of Rare Earths. - 1991. - V.2. - P. 797-798.
25. Андреев О.В., Кертман А.В., Дронова Г.Н. Синтез двойных сульфидов и взаимодействие в системе  $\text{CaS} - \text{La}_2\text{S}_3$  // Физика и химия редкоземельных полупроводников. - Новосибирск: Наука, 1990. - С. 143-150.
26. Андреев О.В., Кертман А.В., Бамбуров В.Г. Получение порошка  $\beta$ -модификации полуторного сульфида лантана // Высокочистые вещества. - 1990. - № 3. - С. 145-148.
27. Кертман А.В., Бурханова Т.М. Исследование фазовых равновесий в сульфидсодержащих системах. Отчет о НИР (заключ.) / ТюмГУ: рук. А.В. Кертман. - № гос. рег. 1.1.02. - Тюмень, 2003. - 27 с.
28. Миронов И.А., Дронова Г.Н., Андреев О.В., Кертман А.В., Кисловская Т.М., Лещева М.Н. Поиск способа синтеза порошка сульфида кальция-лантана для оптической керамики. Отчет о НИР (заключ.) / ТюмГУ: рук. О.В. Андреев. - № гос. рег. 018678709 - Л., 1988. - 90 с.
29. Кертман А.В., Краева Н.В. Исследование стеклообразования и термической стабильности стекол в системах  $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} - \text{щелочноземельный элемент}$ ) // «Химия твердого тела и функциональные материалы»: Тез. докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, ноябрь, 2008 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 2008. - С. 175.
30. Кертман А.В., Кычкова Н.В., Андреев О.В. Диаграммы плавкости систем  $\text{MeF}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{MeF}_2 - \text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // «Полифункциональные химические материалы и технологии»: Тез. докл. Общеросс. конф., Томск, 23-25 мая 2007 г. - Томск: ТГУ, 2007. - Т.1. - С.330-333.
31. Краева Н.В., Мичкарева В.В., Кертман А.В. Диаграммы плавкости систем  $\text{MeS} - \text{MeF}_2$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) // «Менделеевские чтения»: Тез. докл. Всеросс. конф., Тюмень, 26-28 мая 2005 г. - Тюмень: ООО «Тираж», 2005. - С. 204-205.
32. Кертман А.В., Краева Н.В. Полуторный сульфид галлия как основа создания неорганических стекол // «Менделеевские чтения»: Тез. докл. Всеросс. конф., Тюмень, 26-28 мая 2005 г. - Тюмень: ООО «Тираж», 2005. - С. 195-196.
33. Кертман А.В., Мичкарева В.В., Андреев О.В. Взаимодействие в системах  $\text{MgS} - \text{Me}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ga}, \text{In}$ ) и свойства образующихся фаз // «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах»: Тез. докл. II Всеросс. конф., Воронеж, 11-15 окт. 2004 г. - Воронеж: ВГУ, 2004. - Т.2. - С. 396-397.
34. Кертман А.В., Краева Н.В. Фазовые равновесия и стеклообразование в системах  $\text{MeF}_2 - \text{MeS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} = \text{щелочноземельный элемент}$ ) // «Физико-химические процессы в

- конденсированном состоянии и на межфазных границах»: Тез. докл. II Всеросс. конф., Воронеж, 11-15 окт. 2004 г. - Воронеж: ВГУ, 2004. - Т.2. - С. 411-413.
35. Краева Н.В., Кертман А.В., Андреев О.В. Стеклообразование в системах  $Ga_2S_3 - MeS - MeF_2$  ( $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) // «Химия твердого тела и функциональные материалы»: Тез докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, октябрь 2004 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 2004. - С. 224.
  36. Кертман А.В., Краева Н.В., Мичкарева В.В., Андреев О.В. Математический прогноз стеклообразования в системах  $MeS - MeF_2 - Ga_2S_3$  ( $Me = Mg, Ca, Sr, Ba$ ) // «Математические методы в технике и технологии»: Тез. докл. XVII Межд. научн. конф., Кострома, 1-3 июня 2004 г. - Кострома: Изд-во КГТУ, 2004. - Т.9. - С. 90-91.
  37. Краева Н.В., Мичкарева В.В., Кертман А.В. Стекло на основе  $Ga_2S_3$  // «Наука – XXI веку»: Тез. докл. V Всеросс. научно-практ. конф. студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых, I сессия, Майкоп, 19-21 апр. 2004 г. - Майкоп: Изд-во МГТУ, 2004. - С. 121-122.
  38. Краева Н.В., Мичкарева В.В., Кертман А.В. Фторсульфидные стекла // «Перспективы развития фундаментальных наук»: Тез. докл. I Всеросс. конф., Томск, 26-28 апр. 2004 г. - Томск: ТПУ, - 2004. - С. 86-88.
  39. Кертман А.В., Мичкарева В.В., Андреев О.В. Фазообразование в системах  $MeS - Ga_2S_3$  ( $Me = Sr, Ba$ ) // «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах»: Тез. докл. I Всерос. конф., Воронеж, 11-15 нояб. 2002 г. - Воронеж: ВГУ, 2002. - С. 299-300.
  40. Кертман А.В., Мичкарева В.В., Андреев О.В. Исследование взаимодействия в системе  $BaS - Ga_2S_3$  // «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика»: Тез. докл. II Всеросс. семинара СО РАН – УрО РАН, Екатеринбург, 24-26 сент. 2002 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 2002. - С. 98.
  41. Кертман А.В., Мичкарева В.В., Андреев О.В. Стеклообразование в системах  $MeS - Ga_2S_3$  ( $Me -$  щелочноземельный элемент) // «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика»: Тез. докл. II Всеросс. семинара СО РАН – УрО РАН, Екатеринбург, 24-26 сент. 2002 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 2002. - С. 99.
  42. Кертман А.В., Носов И.И., Андреев О.В. Взаимодействие в системах  $CaS - Ga_2S_3$  и  $SrS - Ga_2S_3$  // «Химия твердого тела и функциональные материалы»: Тез. докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, октябрь 2000 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 2000. - С. 165.
  43. Андреев О.В., Сикерин С.С., Кертман А.В., Никулин С.Г. Фазовые равновесия в системах  $BaS - Ln_2S_3$ ; экспериментальное изучение, компьютерный прогноз // «Химия твердого тела и функциональные материалы»: Тез докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, октябрь 2000 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 2000. - С. 10-11.
  44. Andreev O.V., Kertman A.V., Kuz'micheva G.M. Synthesis and structure of composite sulphides in systems  $A^{II}S - Ln_2S_3$  // Тез. докл. 4<sup>th</sup> Intern. Conf. on f-elements, Madrid, 17-21 Sept. 2000. - Madrid, 2000. - P. AP17.
  45. Кертман А.В., Андреев О.В. Система  $CaS - In_2S_3$  // «Химия твердого тела и новые материалы»: Тез. докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, 14-18 окт. 1996 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 1996. - Т.1. - С. 220.
  46. Андреев О.В., Кертман А.В., Паршуков Н.Н., Кузьмичева Г.Н. Фазообразование в системах  $AS - Ln_2S_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba; Ln -$  редкоземельный элемент) // «Химия твердого тела и новые материалы»: Тез. докл. Всеросс. конф., Екатеринбург, 14-18 окт. 1996 г. - Екатеринбург: УрО РАН, 1996. - Т.1. - С. 240.
  47. Andreev O.V., Parshukov N.N., Kertman A.V. Regularities of Phase Equilibria in the Systems  $BaS - Ln_2S_3$  ( $Ln -$  Rare-Earth Metal) // «Phase Diagrams in Materials Science»: Тез. докл. V

- Intern. School ISPDMS'96, Katsyvely, Crimea, Ukraine, 23-29 Sept. 1996. - Kiev: INTEM Ltd., 1996. - P. 11.
48. Andreev O.V., Kertman A.V., Parshukov N.N. Thermal Stability of the Phases  $ALn_2S_4$  ( $A = Ca, Sr; Ln = La - Lu$ ) // Тез. докл. 11<sup>th</sup> Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Element, Wrociaw, 5-8 July 1994. - Wrociaw, 1994. - P. 98.
  49. Andreev O.V., Kertman A.V., Parshukov N.N. Phase Equilibria in the Systems  $CaS - Ln_2S_3$  and the Teaching by N. Kurnakov of Bertollide // Тез. докл. 11<sup>th</sup> Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Element, Wrociaw, 5-8 July 1994. - Wrociaw, 1994. - P. 100.
  50. Андреев О.В., Кертман А.В., Паршуков Н.Н., Андреева В.М. Термический анализ систем сульфид металла – полупроводник редкоземельного элемента (РЗЭ) // Тез. докл. XI Всеросс. конф. по термическому анализу, Самара, 1-3 июня 1993 г. - Самара, 1993. - С. 34.
  51. Andreev O.V., Kertman A.V., Parshukov N.N. Sulphide phases – analogs of oxide superconductors phase equilibriums and thermodynamics properties // Тез. докл. 12<sup>th</sup> Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics, Snowbird, Utah, USA, Okt. 1992. - Snowbird, 1992. - P. 357.
  52. Kertman A.V., Andreev O.V. Solid solution of sulphide systems // Тез. докл. V Intern. Symp. on Solubility Phenomena, Moscow, 8-10 July 1992. - Moscow, 1992. - P. 73-74.
  53. Андреев О.В., Кертман А.В., Паршуков Н.Н. Фазообразование в системе  $AS - Ln_2S_3$  // Тез. докл. Всеросс. конф. по электронным материалам, Новосибирск, 9-15 авг. 1992 г. - Новосибирск: УД СО РАН, 1992. - С. 125-126.
  54. Андреев О.В., Кертман А.В., Андреева В.М., Паршуков Н.Н. Кристаллохимия и свойства тройных фаз в системах сульфид металла – полупроводник РЗЭ // Тез. докл. VI Межд. совещания по кристаллохимии неорганических и координационных соединений, Львов, 17-21 апр. 1992 г. – Львов, 1992. - С. 43.
  55. Кертман А.В., Андреев О.В. Синтез и свойства порошков двойных сульфидов на основе РЗЭ // Тез. докл. VIII Всес. конф. по актуальным вопросам физики и химии редкоземельных соединений, Апатиты, 30 мая - 1 июня 1991 г. – Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. - С. 14-15.
  56. Андреев О.В., Кертман А.В., Кисловская Т.М., Дронова Г.Н. Фазовые диаграммы систем  $AS - Ln_2S_3$  и свойства образующихся фаз // «Химия твердого тела»: Тез. докл. Межд. конф., Одесса, 12-17 окт. 1990 г. - Свердловск, 1990. - С. 8.
  57. Кертман А.В., Андреев О.В. Кинетические исследования реакции образования  $CaLa_2S_4$  // Тез. докл. IV Всес. совещания по химии и технологии халькогенов и халькогенидов, Караганда, 18 – 21 сент. 1990 г. - Караганда, 1990. - С. 153.
  58. Кертман А.В. Закономерности оптических свойств сульфидной керамики от свойств исходного порошка // Тез. докл. V Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников, Саратов, 29-31 мая 1990 г. - Саратов: СГУ, 1990. - Т.1. - С. 92.
  59. Кертман А.В., Андреев О.В. Исследование взаимодействия в системах  $SrS - Ln_2S_3$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ ) // Тез. докл. V Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников, Саратов, 29-31 мая 1990 г. - Саратов: СГУ, 1990. - Т.2. - С. 31.
  60. Кертман А.В., Андреев О.В. Закономерности синтеза полупроводниковых и двойных сульфидов РЗЭ // Тез. докл. V Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников, Саратов, 29-31 мая 1990 г. - Саратов: СГУ, 1990. - Т.2. - С. 59.
  61. Кертман А.В., Андреев О.В., Кисловская Т.М. Закономерности взаимодействия в системах  $AS - Ln_2S_3$  ( $A = Ca, Sr; Ln = La, Nd, Gd, Dy$ ) // Тез. докл. Всес. школы по актуальным вопросам физики и химии соединений на основе РЗЭ, Дивногорск, 13-20 июня 1989 г. - Красноярск: РТП ИФ СО АН СССР, 1989. - С. 7-8.

62. Андреев О.В., Кертман А.В., Шабалина Е.Ю., Паршуков Н.Н. Новые материалы для электроники и техники // «Молодые ученые в решении комплексной программы НТП стран – членов СЭВ»: Тез. докл. Межд. конф., Киев, 19-22 апр. 1989 г. - Киев, 1989. - С. 124.
63. Андреев О.В., Кертман А.В., Кисловская Т.М. Получение порошков и горячепрессованной керамики состава  $x\text{CaS}\cdot(1-x)\text{La}_2\text{S}_3$  ( $x = 0-0.5$ ) и их свойства // «Кристаллические оптические материалы»: Тез. докл. VII Всес. совещ., Ленинград, апрель 1989 г. - Л.: ГОИ, 1989. - С. 11-12.
64. Кертман А.В., Кисловская Т.М., Андреев О.В. Оптимизация условий синтеза двойных сульфидов РЗЭ // «Перспективы развития малотоннажной химии»: Тез. докл. Всес. конф., Красноярск, октябрь 1989 г. - Красноярск: ПГО Сибирь, 1989. - С. 101.
65. Кертман А.В., Андреев О.В. Керамические оптические материалы на основе  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  // «Перспективы развития малотоннажной химии»: Тез. докл. Всес. конф., Красноярск, октябрь 1989 г. - Красноярск: ПГО Сибирь, 1989. - С. 102-103.
66. Кертман А.В., Андреев О.В., Митряшкина Г.Ю. Рентгенографическое исследование кинетики образования фаз  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ) // «Перспективы развития малотоннажной химии»: Тез. докл. Всес. конф., Красноярск, октябрь 1989 г. - Красноярск: ПГО Сибирь, 1989. - С. 104.
67. Кертман А.В., Андреев О.В., Кисловская Т.М. Взаимосвязь условий получения, дефектности структуры и свойства фаз  $\text{A}_x\text{La}_2\text{S}_{3+x}$  ( $\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) // Тез. докл. Всес. школы молодых ученых, Свердловск, март 1989 г. - Свердловск: УрО АН, 1989. - С.23-24.
68. Андреев О.В., Кертман А.В., Дронова Г.Н. Синтез двойных сульфидов и взаимодействие в системе  $\text{AS} - \text{La}_2\text{S}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // Тез. докл. IV Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников, Новосибирск, 9-11 июня 1987 г. - Новосибирск, 1987. - С. 77.
69. Андреев О.В., Кертман А.В. Совершенствование методов получения полупроводниковых оксисульфидов РЗЭ // Тез. докл. IV Всес. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников, Новосибирск, 9-11 июня 1987 г. - Новосибирск, 1987. - С. 78.