

*На правах рукописи*



**ВЫСОКИХ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ**

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
В СИСТЕМАХ СУЛЬФИДОВ САМАРИЯ ( $\text{SmS}$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ )  
И СОЕДИНЕНИЙ  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , КИСЛОРОД**

**02.00.04 – физическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Тюмень – 2011**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» на кафедре неорганической и физической химии

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

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Пимнева Людмила Анатольевна**  
кандидат химических наук  
**Митрошин Олег Юрьевич**

**Ведущая организация:** Институт химии твердого тела  
УрО РАН, г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится «06» декабря 2011 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15<sup>а</sup>, аудитория 410.

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

Автореферат разослан «03» ноября 2011 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Н.В. Ларина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Моносulfид самария (SmS) используется в качестве чувствительного элемента тензодатчиков. SmS характеризует рекордная чувствительность, незначительный температурный коэффициент сопротивления, линейность характеристик, высокая термическая и радиационная стойкость. В датчиках сульфид самария находится в виде пленки, которую получают методами термовзрывного или электромагнитного напыления, используя поликристаллические зерна SmS дисперсностью 90-120 мк и таблетки соответственно. Моносulfид самария является также перспективным материалом n-ветви термоэлектробатареи ( $\alpha = 200 - 300$  мкВ/К;  $\sigma = 10^4$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;  $\lambda = 1,7$  Вт/мК;  $Z > 1$ ).

Получают SmS из самария и серы в два этапа [1]. Несмотря на многочисленные исследования, отсутствуют систематические сведения о характеристиках фазового и зеренного состава образцов в зависимости от условий обработки шихты в кварцевой ампуле и танталовом тигле. В процессе получения образцов и пробоподготовки SmS находится в контакте с кислородом воздуха и парами воды. Состояние поверхностного слоя массивных поликристаллических образцов и пленок SmS не изучалось. Актуально определить устойчивость сульфидов самария на воздухе и в парах воды при комнатной и повышенной температурах. Неизбежное присутствие в образцах моносulfида самария кислородсодержащих примесей определяет необходимость изучения фазовых равновесий в системе Sm-S-O и, в частности, в системах Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Для SmS имеются несколько коммутирующих материалов, основным из которых является никель. Фазовые равновесия в системах сульфидов самария и сульфидов никеля не рассматривались.

**Цель работы** состоит в изучении фазовых равновесий по изотермическим и политермическим сечениям в системе Sm-S-O, в системе NiS – Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, в установлении фазового состава поверхностного слоя SmS, в определении последовательности фазовых превращений при обработке порошков сульфидов самария (SmS, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) в парах воды и кислороде (0,21 МПа) при температурах 300-1070 К.

### **Задачи исследований:**

1. Установление зависимости фазового и зеренного состава продуктов взаимодействия самария с серой в зависимости от условий обработки шихты в запаянной ампуле при 500-1370 К и в дальнейшем в танталовом тигле при 1300-2450 К.

2. Определение фазового состава поверхностных слоев (0,5-1,0 нм) массивных поликристаллических образцов и пленок SmS, напыленных термовзрывным и электромагнитным методами.

3. Определение последовательности фазовых превращений при обработке сульфидов самария (SmS, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) в парах воды и газе с парциальным давлением кислорода 0,21 МПа при температурах 300-1070 К.

4. Установление положения коннод в системе Sm-S-O при 870 К. Изучение фазовых равновесий и построение фазовых диаграмм систем Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, NiS – Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

5. Разработка лабораторных инструкций по получению изделий из SmS. Установление закономерностей получения пленок методами термовзрывного и электромагнитного напыления.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые построены фазовые диаграммы систем  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4 - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{NiS} - \text{Sm}_2\text{S}_3$ . В системе  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  образуется два окисульфида:  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ , температура твердофазного распада равна 1500 К;  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  конгруэнтно плавится при 2370 К. В системе  $\text{NiS} - \text{Sm}_2\text{S}_3$  в равновесии находятся исходные сульфиды. Системы эвтектического типа с координатами эвтектики:  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 53 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 2170 К;  $\text{Sm}_3\text{S}_4 - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 34 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 1920 К;  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 23 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 1850 К;  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Sm}_2\text{O}_3$ , 80 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 2290 К. В системе Sm-S-O при 870 К в равновесии находятся фазы  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4 - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Sm}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{SO}_4) - \text{Sm}_2\text{O}_3$ .

2. В поверхностном слое (0,5 - 1,0 нм) массивных поликристаллических образцов (а), пленок SmS, полученных методами термовзрывного (б) и электромагнитного (в) напыления, следуют слои фаз:  $2(\text{SmS})$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$  со средними соотношениями (а) - 73, 20, 7; (б) - 18, 45, 37; (в) - 35, 45, 20 мол. % соответственно.

3. Порошок SmS дисперсностью 90-120 мк при температурах выше 600 К окисляется водородом воды до окисульфида  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , который стабилен в парах воды до 1000 К. В потоке газа с парциальным давлением кислорода 0,21 МПа и продолжительности обработки 1 час порошок окисляется по схеме:  $\text{SmS} \xrightarrow{670\text{K}} \text{Sm}_3\text{S}_4 + \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} \xrightarrow{770\text{K}} \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Sm}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1070\text{K}} \text{Sm}_2\text{O}_3$ .

#### **Практическая значимость.**

Определены условия получения образцов моносulfида самария с необходимыми характеристиками: фазовый состав, примеси, форма и размер зерен, степень кристалличности зерен.

Метрические характеристики фазовых диаграмм позволяют подобрать условия получения плотноспеченных и литых образцов заданных составов. Микроструктура образцов систем позволяет идентифицировать примеси фаз в SmS.

Окисление на воздухе массивных поликристаллических образцов моносulfида самария и, особенно, напыленных пленок определяет проведение пробоподготовки в инертной атмосфере. Даны рекомендации по увеличению степени защиты пленок моносulfида самария от воздействия кислорода воздуха и паров воды. Термическую обработку пленок после напыления рекомендовано проводить при температуре не выше 470 К, желательно в инертной атмосфере.

Разработаны лабораторные инструкции получения изделий из моносulfида самария для электронных устройств и преобразователей в виде порошка, таблеток и кубиков. Получены изделия из моносulfида самария: поликристаллический порошок SmS со сформировавшейся зеренной структурой дисперсностью 90 - 100 мк, 100 - 110 мк, 90 - 120 мк для получения пленок SmS термовзрывным методом; таблетки из SmS диаметром 50 мм, 75 мм, толщиной 3 - 4 мм для получения пленок SmS методом электромагнитного напыления; кубики из SmS размерами 5×5×5 мм, 10×10×10 мм для n-полупроводниковой ветви

термоэлектрических преобразователей. Выявлены закономерности, влияющие на качество напыляемых пленок методами термовзрывного и электромагнитного напыления. Установлено, что пленка SmS толщиной 20 нм обладает фотопроводимостью.

#### **На защиту выносятся:**

1. Характеристики фазового и зеренного состава продуктов взаимодействия самария с серой, формируемые в зависимости от режимов термической обработки веществ в запаянной ампуле при 500-1370 К, шихты в танталовом тигле при 1300-2450 К.

2. Фазовый состав поверхностных слоев массивных поликристаллических образцов моносulfида самария, пленок SmS, полученных методами термовзрывного и электромагнитного напыления.

3. Последовательность фазовых превращений при обработке сульфидов самария (SmS, Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) в парах воды и в потоке газа с парциальным давлением кислорода 0,21 МПа при температурах 300 - 1070 К.

4. Положение коннод в системе Sm-S-O при 870 К. Фазовые диаграммы систем Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и NiS – Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

5. Лабораторные инструкции получения изделий из моносulfида самария для электронных устройств и преобразователей в виде порошка, таблеток и кубиков.

**Достоверность результатов.** Использованы простые сульфиды, аттестованные на химический состав и фазовую однородность. Определены продолжительности отжигов, обеспечивающие достижение равновесного состояния. Фазовые диаграммы систем построены при условии согласованности данных комплекса независимых методов исследования. Использовано современное оборудование и расчетные программы.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» Тюмень, 2005; Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» Томск, 2007; VII международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» Кисловодск, 2007; Advanced Materials and Processing: Proceedings of Russia-Japan Seminar – 2007, Новосибирск, 2007; региональной научно-практической конференции «Нанотехнологии в Тюменской области: проблемы правовой охраны и коммерциализации» Тюмень, 2009; 7-ом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» Новосибирск, 2010.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Тюменской области 2007 г., ФЦП ГК 6к/143-09 (П646).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ. На основе диссертационной работы создан учебно-методический практикум «Физикохимия наукоемких материалов».

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 148 страницах, включает 70 рисунков и 23 таблицы. Список литературы насчитывает 126 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в системах Sm-S-O и Sm-S-Ni, по структуре и свойствам образующихся в этих системах соединений. Изложены термоэлектрические и тензометрические свойства моносulfида самария как материала для тензодатчиков и термоэлектрогенератора.

**Во второй главе** описаны методы синтеза сульфидных соединений и методики физико-химического анализа. Использованы стандартные методики для получения простых сульфидов. Полуторный сульфид самария получен из оксида в потоке сульфидирующих агентов CS<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S при температуре 1270–1370 К. SmS и Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> получены из металлического самария и элементарной серы ампульным методом при температуре 1100 К, с последующим отжигом в танталовых тиглях при 1950-2150 К [1]. Методом РФА установлена фазовая однородность порошков сульфидов. В пределах ошибки химического анализа состав сульфидов соответствовал стехиометрическому.

**Методы физико-химического анализа (ФХА).** Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли для определения фазового состава образца, идентификации фаз, определения кристаллохимических параметров элементарных ячеек простых и сложных сульфидов. Фазовый состав поверхностных слоев (до 0,5-1,0 нм) исследовали методом оже-спектроскопии на приборе VG ESCALAB 210. Зафиксированные на спектрограммах пики в области 530-540 eV и 1080-1095 eV вызваны электронным излучением атомов кислорода и самария. Методы микроструктурного и дюрOMETрического анализов использовали для идентификации фаз, определения фазового состава образцов, определения последовательности кристаллизации фаз, положения границ областей гомогенности, размера зерен, макродефектов структуры, значений микротвердости фаз. Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) использовали для фиксирования тепловых эффектов, происходящих в пробе при ее нагреве и охлаждении, определения температуры, интервала температур фазового превращения, знака теплового эффекта (эндо-, экзо-). Метод визуально-политермического анализа (ВПТА) использовался для определения температур плавления индивидуальных фаз, эвтектик, определения температур солидуса и ликвидуса. Точность определения температуры в методе ВПТА составляет 0,5 – 1,0 % от значения температуры.

Для установления фазовых равновесий при повышенных температурах использовали метод отжига и закалки. Графические построения выполнены в компьютерных программах Edstate2D и Edstate3D.

**В третьей главе** описываются зависимости фазового и зеренного состава продуктов взаимодействия самария с серой в зависимости от условий обработки шихты в запаянной ампуле и в танталовом тигле; фазовый состав поверхностных слоев массивных поликристаллических образцов и пленок SmS; последовательность фазовых превращений при обработке сульфидов самария в

парах воды и газе с парциальным давлением кислорода 0,21 МПа при температурах 300-1070 К.

**Фазовые составы продуктов взаимодействия самария с серой в запаянной ампуле при температурах обработки 670-1320 К.** Ранее взаимодействие металлического самария в виде стружки с серой не изучалось, хотя ее использование имеет ряд преимуществ по сравнению с кусочками металлического самария: уменьшение температурных интервалов взаимодействия самария и серы, большая однородность фазового состава шихты.

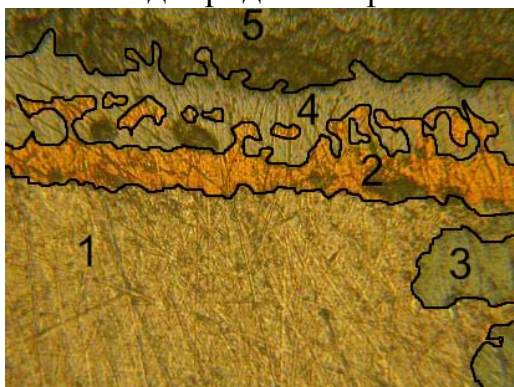


Рис. 1. Фотография слоев сульфидных фаз, образовавшихся при взаимодействии металлического самария с серой. Обозначено: 1 - металлический самарий; 2 - SmS; 3 - Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>; 4 - Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; 5 - Sm<sub>4</sub>S<sub>7</sub>.

Взаимодействие металлического самария с серой приводит к образованию в каждой отдельной твердой частице слоев фаз, их последовательность соответствует фазовым равновесиям в системе Sm – S (рис. 1). По данным ДТА взаимодействие самария с серой начинается уже при 300-320 К, базовая линия отклоняется в область экзоэффектов сразу после начала нагрева. На всех термограммах присутствуют две группы экзоэффектов с максимумами, проявляющимися при температурах 980-1010 К и 1090-1200 К.

Фазовый состав продуктов при различных температурах обработки шихты, последовательность образования фаз в частицах самария позволяют предположить возможный путь взаимодействия металлического самария с серой. Непосредственное взаимодействие компонентов при температурах до 770-870 К приводит к образованию фазы Sm<sub>4</sub>S<sub>7</sub> по поверхности частиц металлического самария. Фаза Sm<sub>4</sub>S<sub>7</sub> присутствует во всех образцах, отожженных при 770 К, а также в шихте с исходным соотношением 3Sm:4S и температуре отжига 1070 К (табл. 1).

Фазовый состав продуктов при различных температурах обработки шихты, последо-

Таблица 1

Фазовые составы шихты после термической обработки

Исходные соотношения элементов	Фазовый состав шихты по данным РФА		
	Отжиг при 770 К 300 часов	Отжиг при 1070 К 200 часов	Отжиг при 1370 К 30 часов
1,15Sm:1S	SmS-33%; Sm <sub>4</sub> S <sub>7</sub> -36%; Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -18%; Sm-13%	SmS-100%, Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -на уровне примеси	SmS-90%, Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -8% примесь Sm
1Sm:1S	SmS-5%; Sm <sub>4</sub> S <sub>7</sub> -45%; Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -30%; Sm-20%	SmS-80%, Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -15% примесь Sm	SmS-82%, Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -15% примесь Sm
3Sm:4S	Sm <sub>4</sub> S <sub>7</sub> -60%; Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -35%; Sm-5%	Sm <sub>4</sub> S <sub>7</sub> -20%; Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -70%; примесь SmS+Sm	Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -100%

При температурах 900-1000 К происходит термическое разложение фазы Sm<sub>4</sub>S<sub>7</sub>. В системе появляется свободная сера, которая взаимодействует с оставшимся металлическим самарием. В виду высоких температур, реакция протекает в узком температурном интервале, о чем свидетельствует узкий пик экзоэффекта.

С повышением температуры отжига сульфидные фазы взаимодействуют с металлическим самарием с образованием фаз, состав которых задан соотношением элементов.

До 1100-1200 К возгонка самария на стенки ампул незначительна, поэтому он наиболее склонен вступать в реакции. А при более высоких температурах, хотя они благоприятно влияют на целевой синтез, начинаются процессы возгонки, и самарий сорбируется на стенки кварцевых ампул. Как следствие, самарий и сульфидные фазы разделены, взаимодействие затруднено.

**Выделены три режима термической обработки шихты (рис. 2):**

1. Термическая обработка шихты при 1300-1500 К проводится в том случае, когда в шихте присутствует металлический самарий. При температурах обработки 1600-1900 К по данным РФА получают однофазные образцы, зеренная структура шихты рыхлая. При помоле шихты выход фракций 90-120 мк не превышает 20 %.

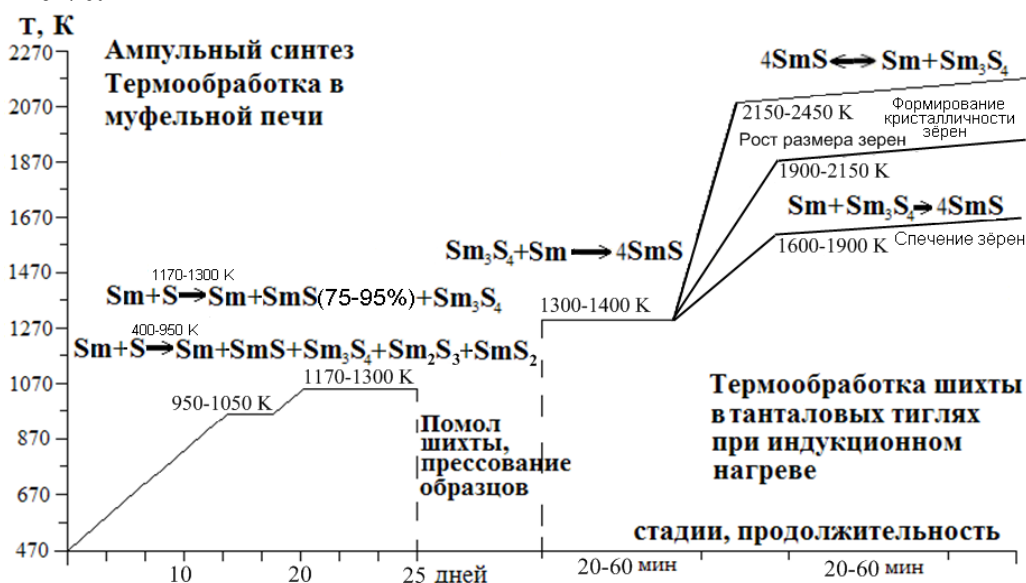


Рис. 2. Схема ампульной стадии и высокотемпературной обработки получения моносulfида самария.

2. В процессе термической обработки при 1900-2150 К формируется плотная зеренная структура образцов. При помоле таких образцов увеличивается выход фракции 90-120 мк до 30 %. Образцы по данным РФА фазово однородны, примеси не фиксируются.

3. Термическая обработка при более высоких температурах 2150-2400 К приводит к заметному протеканию процессов диссоциации SmS. В образцах методами РФА и МСА определяется фаза Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. При помоле шихты, зеренный состав фракции 90-120 мк представлен отдельными плотными частичками, многие из которых являются монокристаллами малых размеров. Структура зерен наиболее отвечает требованиям ее применения при термовзрывном напылении пленок.

**Фазовый состав поверхностных слоев массивных поликристаллических образцов и пленок SmS.** Зафиксированные на оже-спектрограммах пики в области 530-540 eV (рис. 3) и 1080-1095 eV (рис. 4) вызваны электронным излучением атомов кислорода и самария. В соответствии с общепринятой методикой рефлексы при 1080-1095 eV рассматривали как сумму моделируемых



пиков от атомов самария в соединениях  $2(\text{SmS})$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$ . Пики фаз  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  разделить не удалось, соответствующий пик рассматривали как сумму сигналов от двух фаз. Подобным образом подбирали и соотношение пиков от атомов кислорода при 530-540 eV.

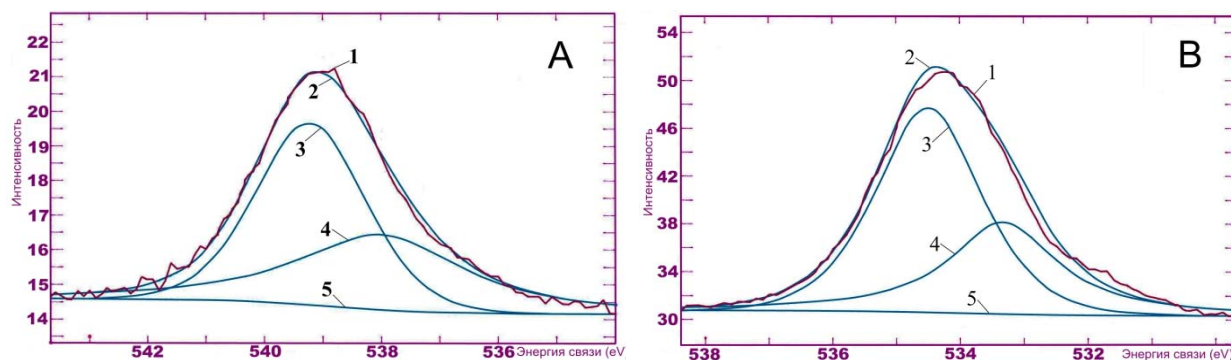


Рис. 3. Оже-спектрограммы поликристаллического образца (А) и пленки (В) в области излучения атомов кислорода. Присутствуют линии: 1 - экспериментальные линии излучений электронных переходов от атомов кислорода. 2 - линии суммы площадей моделируемых пиков. 3 - моделируемый пик излучений от атомов кислорода в составе молекулы  $\text{O}_2$ . 4 - моделируемый пик излучений от атомов кислорода в составе химической связи (-O-Sm-). 5 - базовые линии.

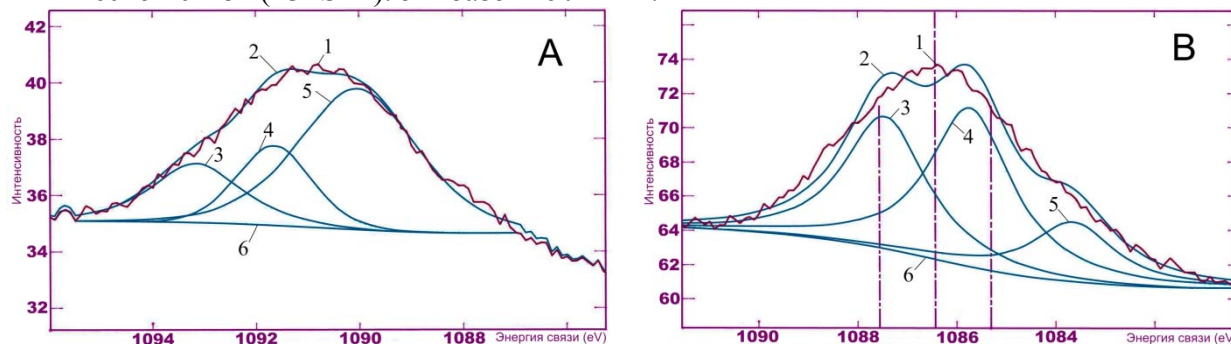


Рис. 4. Оже-спектрограммы поликристаллического образца (А) и пленки (В) в области излучений атомов самария. Присутствуют линии: 1 - экспериментальные линии излучений электронных переходов от атомов самария. 2 - линии суммы площадей моделируемых пиков. Моделируемые пики излучений от атомов самария в составе соединений: 3 -  $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$ ; 4 -  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ; 5 -  $\text{SmS}$ . 6 - базовые линии.

Результаты моделирования пиков в области 530-540 eV указывают на то, что поверхность образцов и пленок покрыта кислородсодержащими соединениями самария (рис. 3). Выделены два вида атомов кислорода: а) входящие в состав молекул  $\text{O}_2$  и б) входящие в состав соединений самария, содержащих химическую связь (-O-Sm-). Доля кислорода в составе фрагментов (-O-Sm-) в поверхностных слоях пленок составляет 30-40 %, в поликристаллических образцах - 25-35 %.

Формульная единица ( $\text{SmS}$ ), имеющая валентный 4f электрон, не связанный с атомом серы и локализованный на атоме самария, по отношению к окислителям, прежде всего кислороду, является восстановителем. Валентность самария в  $\text{SmS}$  равна 2. Восстановительный характер поверхности образцов  $\text{SmS}$  благоприятствует сорбции кислорода и последующему окислению поверхности. Окисление поверхности образцов и пленок  $\text{SmS}$  протекает, начиная с момента их контакта с кислородом воздуха. Фаза  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  содержится в поверхностных слоях всех изученных образцов. Методом РФА фазу  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  удастся обнаружить только в образцах, частично окисленных при термической обработке, а также в образцах,

долго находившихся на воздухе (табл. 2). Поверхностные слои  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , находясь в контакте с  $\text{O}_2$ , могут трансформироваться в оксид  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Таблица 2

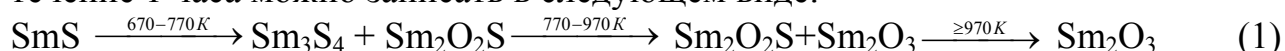
Содержание соединений самария в поверхностных слоях образцов SmS

№ п/п	Виды образцов моносульфида самария	Содержание фаз мол. %			Фазовый состав по данным РФА, параметр ячейки, нм
		2(SmS)	$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	$(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$	
1.	Поликристаллический свежеприготовленный порошок фракции 90-100 мк	73	20	7	SmS $a=0,5970$
2.	Поликристаллический порошок фракции 80-120 мк, находившийся в негерметичной упаковке 20 лет	5	60	35	SmS, $a=0,5872$ + $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (~ 5%)
3.	Таблетка, приготовленная прессованием из фракции с размерами частиц менее 60 мк	42	40	18	SmS $a=0,5963$
4.	Таблетка, приготовленная прессованием из фракции с размерами частиц 90-100 мк	50	35	15	SmS $a=0,5967$
5.	Таблетка, термически обработанная при 1500 °С	35	50	15	SmS, $a=0,5885$ + $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (~ 5%)
6.	Пленка 5x5 мм, толщиной 0,1 мк, получена методом термовзрывного напыления после нахождения на воздухе в течение 1 часа	45	35	15	SmS, $a=0,5967$ + SiO(подложка)
7.	Пленка № 6, находившаяся на воздухе 1 сутки	18	45	37	SmS $a=0,5960$
8.	Пленка диаметром 10 мм, толщиной ~ 1 мк, получена методом электромагнитного напыления, после нахождения на воздухе в течение суток	35	45	20	SmS $a=0,5968$

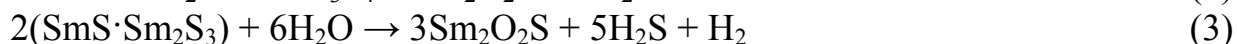
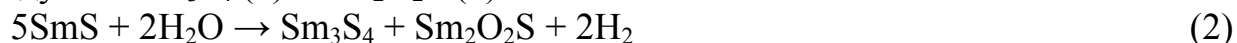
Пленки SmS более склонны к поверхностному окислению, чем массивные поликристаллические образцы. Содержание SmS в поверхностных слоях в пленках составляет 18-45 мол. %, в поликристаллических образцах 35-73 мол. % (табл. 2). Пленки, полученные методом термовзрывного напыления, более склонны к поверхностному окислению, так как они формируются из пара, образовавшегося при испарении SmS при 2550-2750 К. При электромагнитном напылении пленка формируется из сформированных фрагментов зеренной структуры. Микроструктурный анализ таблетки показал, что испарение фрагментов SmS происходит не со всей поверхности таблетки, а только с определенных участков. Массивные образцы SmS со сформированной зеренной структурой стабильны к объемному окислению. Установленный в настоящей работе факт изменения фазового состава поверхностного слоя поликристаллических изделий и пленок следует учитывать при разработке технологических операций, уменьшающих содержание нежелательных примесей при производстве датчиков на основе моносульфида самария.

**Последовательность фазовых превращений при обработке SmS в потоке газа с парциальным давлением O<sub>2</sub> 0,21 МПа при 300 – 1070 К в течение 1 часа.** Взаимодействие порошка SmS дисперсностью 90-120 мк с кислородом воздуха по данным РФА, по изменению массы пробы и цвета образцов начинается при 570 К в поверхностном слое образцов. При температуре 670 К в продуктах обработки зафиксировано присутствие фаз Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. При повышении температуры до 770 – 870 К количество образующихся фаз (Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) увеличивается, а содержание SmS постоянно снижается, что подтверждают результаты РФА. При температурах более 970 К преимущественно протекают реакции полного окисления продуктов до Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В общем виде схему фазовых превращений при обработке порошка SmS в потоке газа с парциальным давлением кислорода 0,21 МПа при 300 – 1070 К в течение 1 часа можно записать в следующем виде:



**Последовательность фазовых превращений при обработке SmS в парах воды в течение 1 часа при 300 – 1070 К.** Взаимодействие порошка SmS дисперсностью 90-120 мк с парами воды по данным РФА, по изменению массы пробы и цвета образцов начинается при 470-570 К в поверхностном слое образцов. Однако данное взаимодействие, происходящее за 1 час обработки, не изменяет внутренний массив поликристаллических зерен. В процессе обработки при 670 К, при барботировании отходящих газов через подкисленный раствор FeCl<sub>2</sub>, образуется незначительное количество осадка FeS. Выделение H<sub>2</sub>S согласуется с уравнениями химических реакций образования зафиксированных продуктов Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (2) и Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (3).



В реакциях 2 и 3 восстановителем выступают атомы самария, степень окисления которых в SmS равна +2, а окислителем – водород, входящий в состав воды.

При температуре 670 К в продуктах обработки зафиксировано присутствие фаз Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Следует отметить, что Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> в парах воды более устойчив к окислению, чем SmS. При повышении температуры до 770 – 870 К количество примесных фаз увеличивается, а содержание SmS постоянно снижается. После обработки при 970 К методом РФА SmS в пробе не обнаружено. С повышением температуры увеличивается содержание Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Одновременно в больших количествах происходит выделение сероводорода.

**Фазовые превращения при обработке Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> и Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в течение 1 часа в потоке паров воды и в газовой смеси с парциальным давлением O<sub>2</sub> 0,21 МПа при 370-970 К.** При обработке проб образцов Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> на воздухе до 570 К отсутствует заметное изменение фазового состава образцов, практически не изменяется цвет обрабатываемых сульфидов, отсутствует выделение сероводорода. Фазовые изменения происходят при обработке проб Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> на воздухе и в парах воды в температурном интервале от 570 К до 970 К. С повышением температуры обработки закономерно увеличивается выход фазы Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. При температуре обработки 970 К по данным РФА образцы имеют фазовый состав Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. На дифрактограмме пробы Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, обработанной при 670

К на воздухе, проявляется повышенный фон, который идентифицируется как рефлекс фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . Следует заключить, что фазовые изменения произошли в поверхностном слое образцов. При обработке пробы при 870 К и 970 К закономерно увеличивается выход фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Соединение  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  по своим химическим свойствам следует рассматривать как сенергетическую структуру состояния фаз  $1\text{SmS} \cdot 1\text{Sm}_2\text{S}_3$ . Состав  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  содержит как частицу восстановитель  $\text{SmS}$ , так и сульфид  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ , подвергающийся гидролизу по реакции 3.

Во всех проведенных опытах на дифрактограммах проб присутствуют только рефлекс фаз  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Изделия из  $\text{SmS}$  подвергаются термической обработке при 420-470 К для стабилизации электрофизических характеристик. Разработаны технические условия, обеспечивающие повышенную защиту датчиков от кислорода воздуха и паров воды.

**Четвертая глава** посвящена фазовым равновесиям в системах  $\text{Sm-S-O}$  и  $\text{Sm-S-Ni}$ .

**Положение коннод в системе  $\text{Sm-S-O}$  при 870 К** (рис. 5). По литературным данным в концентрационном четырехугольнике  $\text{SmS-Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  известны следующие фазы:  $\text{SmS}$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{SmSO}_4$ . До начала исследований систематических сведений о положении коннод в системе  $\text{Sm-S-O}$  при 870 К не обнаружено. Парное нахождение фаз в равновесии определяет положение коннод в четырехугольнике  $\text{SmS-Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ .

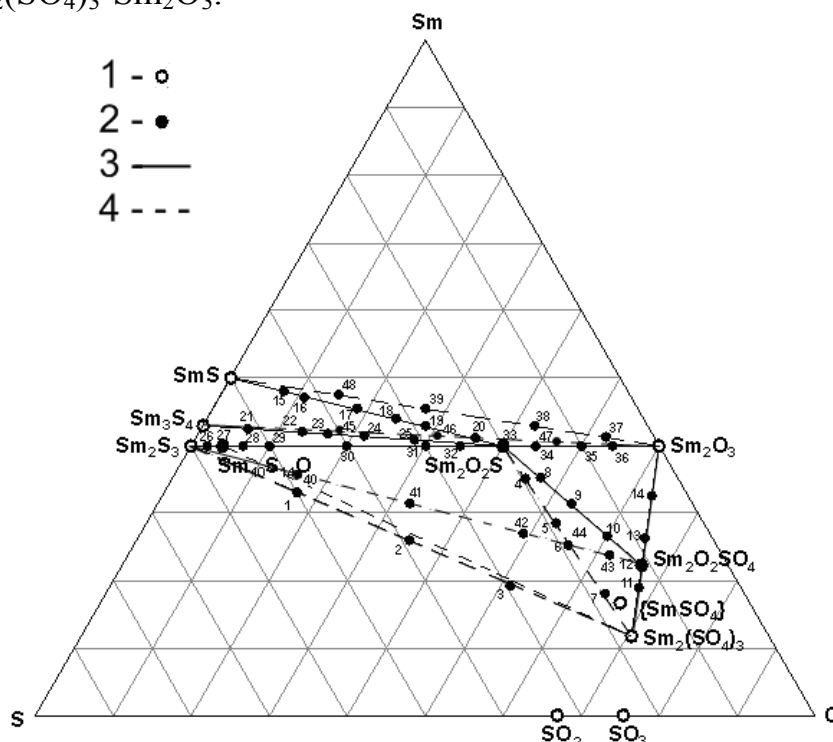


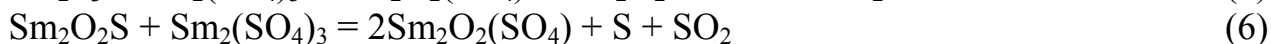
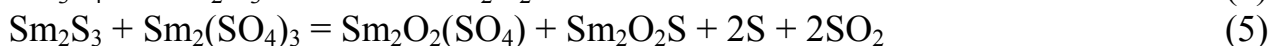
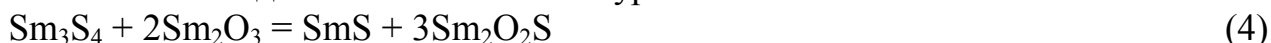
Рис. 5. Положение коннод в системе  $\text{Sm-S-O}$  при 870 К между фазами, находящимися в конденсированном состоянии. Условные обозначения: 1 - положение соединения в тройной системе  $\text{Sm-S-O}$ ; 2 - синтезированные образцы; 3 – положение конноды в системе; 4 – изученные разрезы, которые не являются коннодами.

Установлено положение коннод в системе  $\text{Sm-S-O}$  между фазами, находящимися при 870 К в конденсированном состоянии. Соединения, обозначенные (1) на рис. 5, получены в индивидуальном состоянии. Методом РФА доказана их фазовая однородность. Для установления положения коннод

синтезировано более 40 образцов (рис. 5., обозначены 2). Соединение  $\text{SmSO}_4$  в гомогенном состоянии получить не удалось. Соединение находится в подчиненном треугольнике  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Sm}_2\text{O}_2\text{SO}_4-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  и может привести только к последующей триангуляции данной системы.

Варианты в расположении коннод имелись в подсистемах  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{SmS}$  и  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Изучены фазовые равновесия в разрезах  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4-\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{SmS}-\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4-\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  между конденсированными фазами. Результаты определения фазовых составов образцов позволили сделать заключение, является ли данный разрез коннодой или коннода имеет иное положение в системе. Разрезы  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_3\text{S}_4-\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{SmS}-\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  являются коннодами. Разрезы  $\text{Sm}_3\text{S}_4-\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  не являются коннодами, протекающие в них химические взаимодействия описываются уравнениями:



Протекание химических взаимодействий по уравнениям 5 и 6 свидетельствует о том, что в подсистеме  $\text{Sm}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{S}$  в равновесии находятся продукты данных реакций.

**Фазовая диаграмма системы  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$**  (рис. 6). В системе образуется два оксисульфида:  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , область твердого раствора на основе  $\gamma-\text{Sm}_2\text{S}_3$ , область гомогенности на основе соединения  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  и две эвтектики.

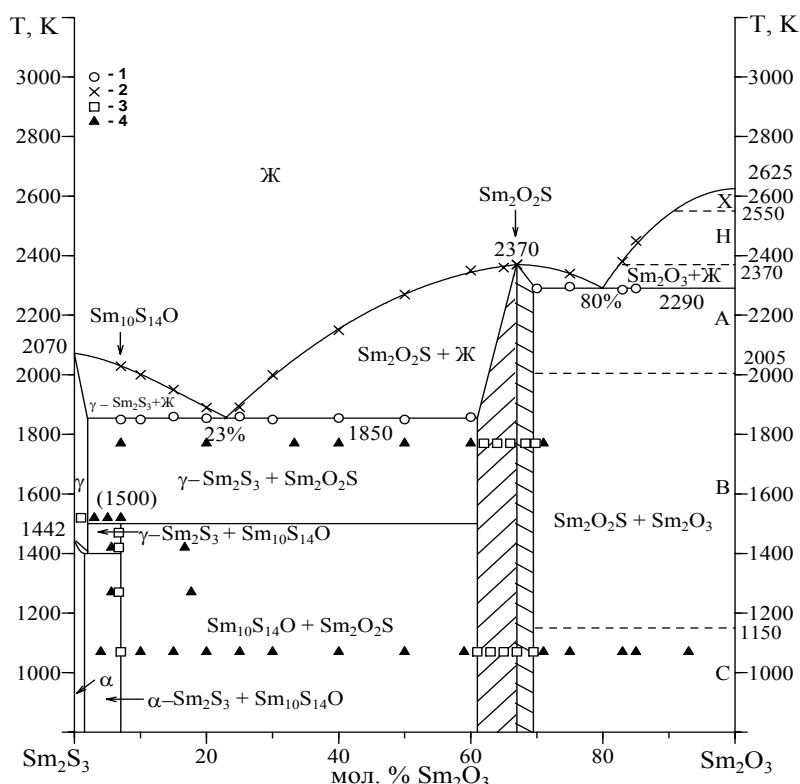
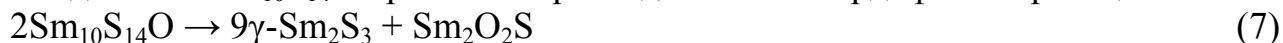


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ . Результаты ВПТА: 1 – начало плавления пробы; 2 – полный расплав пробы. Состояние образцов по данным методов РФА и МСА: 3 – однофазный; 4 – двухфазный.

В подсистеме  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  образуется сложный окисульфид  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  (6,66 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). Соединение  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  получено тремя независимыми методами в потоке сульфидирующих газов при 1170 К, при взаимодействии  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , при обработке  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  в окислительной атмосфере при 1470 К. Во всех случаях параметры э.я. соединения имеют сходящиеся значения и составляют  $a=1,4860$ ,  $c=1,9740$  нм. Образцы, содержащие 3, 5 мол.%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , являются двухфазными.

На дифрактограммах присутствуют рефлексы сопряженных фаз  $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ ,  $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ .

Соединение  $\text{Sm}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  при 1500 К распадается по твердофазной реакции:



Соединение  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  имеет гексагональную структуру, параметры э. я. равны  $a = 0,3896$ ,  $c = 0,6730$  нм. На основе  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  образуется область гомогенности 61 - 70 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , которая изучена по изотермическим сечениям при 1050 и 1750 К, заметно не изменяется с повышением температуры.

По данным МСА и РФА все образцы из области гомогенности однофазны. На зависимостях состав – параметр э.я., состав – микротвердость имеется сингулярная точка, наличие которой позволяет отнести  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  к типу дальтони́дов, а область гомогенности рассматривать как двусторонний твердый раствор на основе  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  (рис. 7). Уменьшение параметров э.я. в области 66,6 - 70 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  согласуется с механизмом замещения анионов серы  $r(\text{S}^{2-}) = 0,1700$  нм на меньшие по размеру анионы кислорода  $r(\text{O}^{2-}) = 0,1260$  нм.

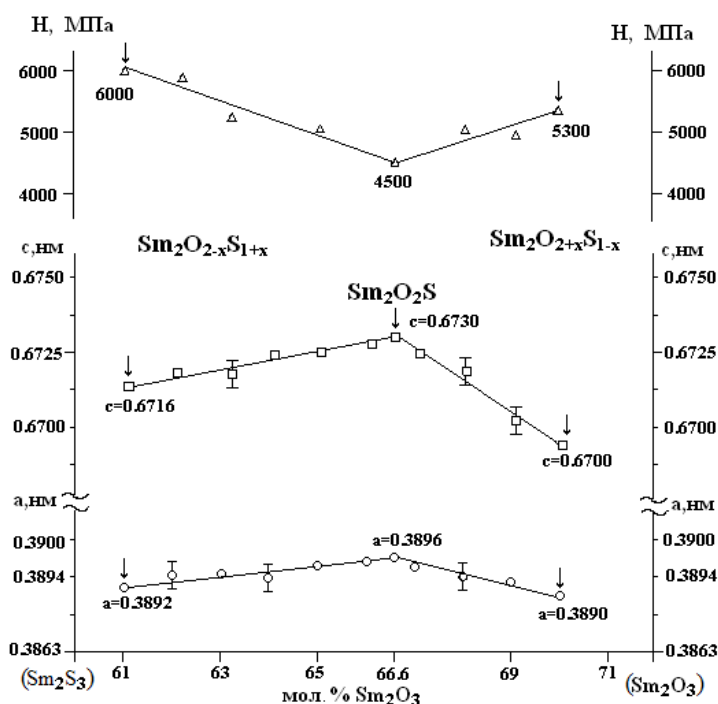


Рис. 7. Изменение параметров гексагональной элементарной ячейки и микротвердости в области твердого раствора (61 - 70 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) на основе фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  для образцов отожженных и закаленных от 1070 К.

Соединение  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  плавится конгруэнтно при усредненной температуре по данным ВПТА 2370 К. В подсистеме  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Sm}_2\text{O}_3$  эвтектика образуется по данным МСА и ВПТА при 80 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и 2290 К и представляет собой чередование светлых зерен  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  2 – 4 мк и серых зерен  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  5 – 10 мк.

Микротвердость первичных кристаллов фаз составляет  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$   $H = 4500$  МПа и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$   $H = 5100$  МПа.

Растворимость на основе  $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$   $a = 0,8448$  нм при 1500 К составляет 2 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , что вызывает уменьшение параметра э.я. до  $a = 0,8416$  нм. В подсистеме  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  образуется эвтектика при 23 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и 1850 К. Эвтектика образована темными продолговатыми кристаллами фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  5-10 мк и светлыми овальными кристаллами 5–15 мк фазы  $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ . Первичные зерна фазы  $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$  имеют округлую форму светлой окраски и размер от 10 до 30 мк. Координаты эвтектики составляют 80 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и приблизительно 2280 – 2300 К.

В системе не обнаружено соединение типа  $\text{Ln}_2\text{S}_2\text{O}$ . Известно, что частица  $(\text{SmS})$ , может быть уподоблена элементу первой группы. Соединение  $(\text{SmS})_2\text{O}$  подобно оксиду  $\text{A}_2\text{O}$ . Результаты проведенных опытов свидетельствуют о том, что подобная структура не устойчива в условиях высоких температур, а также не образуется при отжиге.

### Фазовая диаграмма системы $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 8).

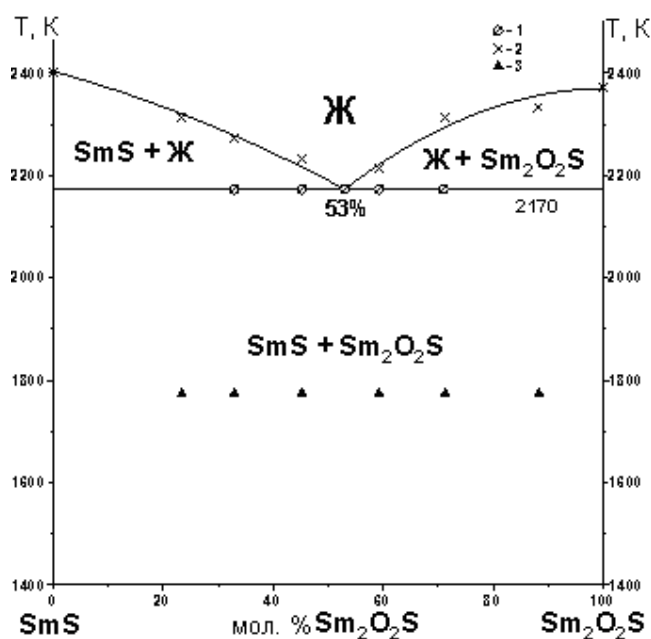


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . Результаты ВПТА: 1 – Начало плавления пробы; 2 – полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам РФА, МСА: 3 – двухфазный.

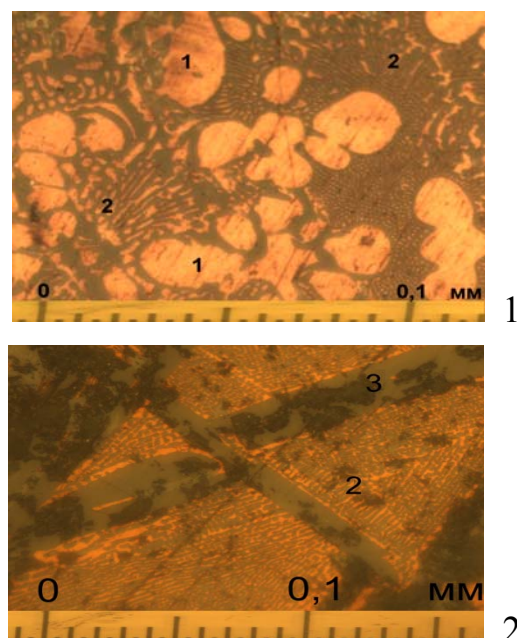


Рис. 9. Фотографии шлифов образцов системы  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . Обозначения: 1 – фаза  $\text{SmS}$ , 2 – эвтектика между фазами  $\text{SmS}$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 3 –  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . 1) 20 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ; 2) 60 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Система  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  эвтектического типа. Состав эвтектики установлен по данным МСА, принят равным 53 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  и хорошо согласуется с положением ветвей ликвидуса. В области 0 – 53 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  при кристаллизации из расплава образуются золотистые округлые зерна  $\text{SmS}$ ,  $H = 1800$  МПа, между которыми располагается эвтектическая смесь кристаллов. В области 53 – 100 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  в образцах имеются продолговатые темно-серые зерна фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$   $H = 4500$  МПа и эвтектика, представляющая собой смесь

продолговатых игольчатых кристаллов, либо мелкобусенного типа сопряженных фаз  $\text{SmS}$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  с линейным размером 1-2 мк (рис. 9). Температура плавления эвтектики при усреднении данных ВПТА принята равной 2170 К. Исходя из температуры плавления эвтектики рассчитан ее состав по уравнению Кордеса 53,2 %, по уравнению Васильева 53,5%.

**Фазовая диаграмма системы  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ – $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$**  (рис. 10). Фазовая диаграмма системы  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ – $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  эвтектического типа. В образцах состава 10, 25, 30, мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  при охлаждении из расплава образуются первичные зерна  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  размерами от  $60 \times 40$  мк до  $20 \times 10$  мк (рис. 11). Эвтектика состоит из, продолговатых игольчатых кристаллов сопряженных фаз  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  с линейным размером 1-2 мк. Состав и температуры начала плавления эвтектики составили соответственно 34 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  и 1920 К. Состав эвтектики рассчитанный по температуре плавления по уравнению Кордеса равен 49,1 %, по уравнению Васильева – 48,9 %.

Смещение состава эвтектики к координате  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  вызвано изменениями состава эвтектики в подчиненном треугольнике  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ - $\text{SmS}$ - $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ .

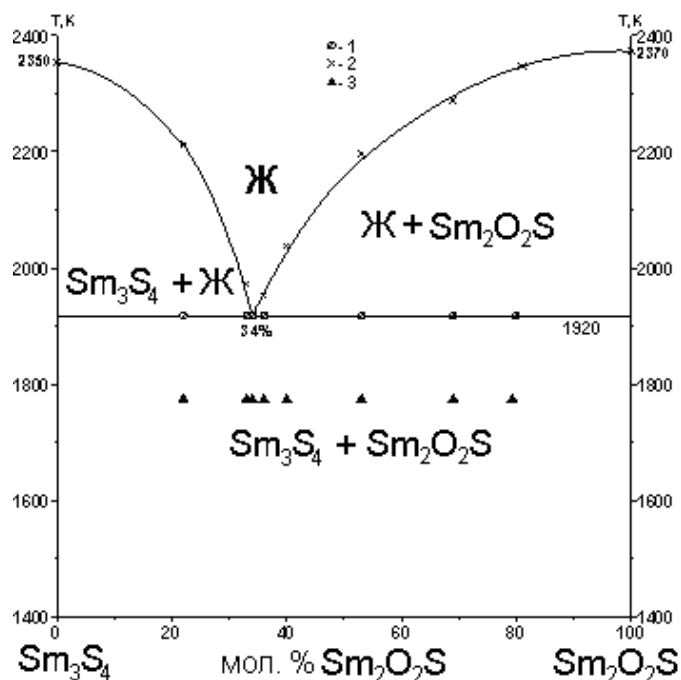


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  –  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . Результаты ВПТА: 1 – Начало плавления пробы; 2 – полный расплав пробы. Состояние образцов по результатам РФА, МСА: 3 – двухфазный.

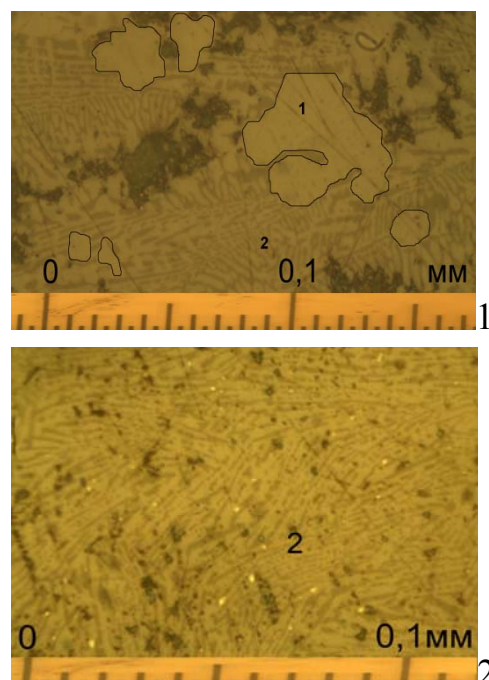


Рис. 11. Фотографии шлифов образцов системы  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  –  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . 1 – фаза  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ , 2 – эвтектика между фазами  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ . 1) 25 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ; 2) 40 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ .

**Фазовая диаграмма системы  $\text{NiS}$  –  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ .** В тройной системе  $\text{Ni-Sm-S}$  выделено квазибинарное сечение  $\text{NiS} - \text{Sm}_2\text{S}_3$ . В разрезе синтезированы образцы во всем интервале концентраций, построена фазовая диаграмма системы  $\text{NiS-Sm}_2\text{S}_3$  (рис. 12), которая в соответствии с принятой в ФХА классификацией относится к диаграммам перетектического типа. Вблизи 2 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  располагается перетектическая точка (рис. 13).



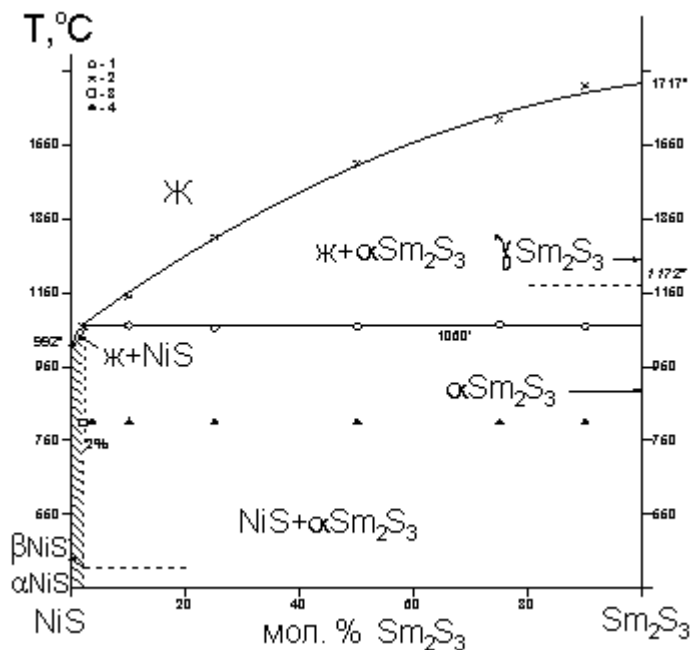


Рис. 12. Фазовая диаграмма системы NiS-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Результаты ВПТА: 1 – начало плавления пробы; 2 – полный расплав пробы.

Состояние образцов по данным РФА и МСА: 3 – однофазный; 4 – двухфазный.

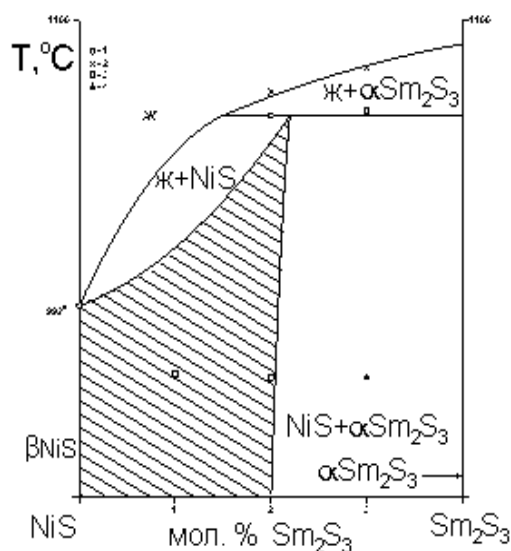


Рис. 13. Гипотетическая фазовая диаграмма области состава от 0 до 4 мол. % Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> системы NiS - Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

**Пятая глава** посвящена методике получения изделий из моносulfида самария для электроники и закономерностям получения пленок SmS методами термовзрывного и электромагнитного напыления.

**Получение изделий из SmS для электроники.** Разработаны лабораторные инструкции по получению SmS в виде мелкодисперсного порошка, таблеток, кубиков для термоэлектрического элемента. Растирание одного образца сразу до мелкодисперсного состояния приводит к существенному выходу (более 80 %) фракции с зерном менее 60 мк. Размельчение плотноспеченных образцов SmS раскалывающими ударами приводит к снижению самых мелких фракций. Выход фракций 80–120 мк составляет 35–40 % от массы исходного вещества. Частицы моносulfида самария сохраняют структуру зерен поликристаллического образца.

Для прессования таблеток SmS использовали мелкодисперсную фракцию порошка SmS (менее 60 мк). Максимальное давление, которое оказывалось на таблетку, составило 70–100 тонн, в зависимости от площади поверхности таблетки. Наилучшие результаты прессования таблеток получены при добавлении к мелкодисперсному моносulfиду самария 15 % пудрообразного вещества размерами 1–10 мк.

Образцы в виде параллелепипедов с диапазоном длины, высоты и ширины от 4–6 мм для термоэлектрических исследований получали из прессованных таблеток. Плотноспеченные образцы подвергали механической обработке путем распиливания на алмазном диске и шлифовки на нождачной бумаге.

**Закономерности получения пленочных структур с тензочувствительным материалом SmS.** Установлены закономерности процессов получения пленок SmS методом термовзрывного напыления. Основными параметрами, влияющими на качество покрытий, являются дисперсность моносulfида самария,

температура подложки и испарителя, скорость испарения, расстояние от испарителя до подложки, природа подложки. Оптимальная дисперсность SmS для напыления пленок термовзрывным методом подбиралась экспериментально и составила 90–120 мк. При дисперсности менее 90 мк происходит слипание частичек вещества, что приводит к неравномерному высыпанию порошка SmS на испаритель, увеличению времени напыления и загрязнению штока, подающего вещество. При дисперсности более 120 мк вещество не успевает испаряться с поверхности испарителя, изменяется стехиометрический состав пара и снижаются характеристики напыляемой пленки. Оптимальная температура нагревателя при испарении SmS 2770 К. При температуре ниже 2700 К вещество не успевает испаряться с поверхности испарителя, тем самым изменяя стехиометрический состав пара и напыляемой пленки. При более высокой температуре испарителя скорость потока испарившихся частиц настолько высока, что происходит «разбрызгивание» вещества по камере. Также перегрев испарителя сокращает его срок эксплуатации.

Подложка, на которую осаждается SmS, должна быть нагрета до 570 К. Только в этом случае обеспечивается достаточно хорошая адгезия SmS с материалом подложки или слоем изоляционного материала (рис. 14). Слишком низкая температура подложки препятствует равномерному распределению адсорбируемых атомов: они группируются в «островки» разной толщины, часто не связанные друг с другом. Наоборот, слишком высокая температура подложки приводит к отрыву только что осевших атомов, к их «реиспарению». Если же температура подложки недостаточно высока, то пленка SmS отслаивается.

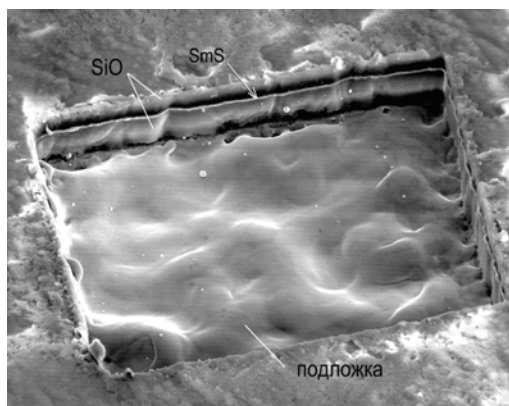


Рис. 14. Лазерный срез (50×50 мк) тензодатчика на основе SmS. Следующие фазы: подложка-SiO-SmS-SiO.

Длительность процесса напыления моносulfида самария и качество получаемой пленки напрямую зависит от скорости напыления. При медленном испарении пленка SmS металлизуется, а при быстром – появляется заметное количество примесного sulfида Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Метод электромагнитного напыления дает возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.

Впервые установлено, что пленка SmS толщиной 20 нм обладает фотопроводимостью.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые построены фазовые диаграммы систем Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – NiS, SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. В системе Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется два оксисульфиды: Sm<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O, температура твердофазного распада равна 1500 К; Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, конгруэнтно плавится при 2370 К. Координаты эвтектик в подсистемах Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 23 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1850 К; Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 80 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2290 К. Системы эвтектического типа с координатами эвтектики: SmS – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 53 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 2170 К; Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 34 мол. % Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, 1920 К. В системе

Sm-S-O при 870 К в равновесии находятся фазы разреза  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$  с фазами  $\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{SmSO}_4$ . В системе NiS -  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  образуются твердые растворы на основе исходных сульфидов. В NiS при 1040 К растворяется 2 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ .

2. Установлено, что при хранении на воздухе, в поверхностном слое (0,5 - 1,0 нм) массивных поликристаллических образцов (а), пленок SmS, полученных методами термовзрывного (б) и электромагнитного (в) напыления образуются фазы  $2(\text{SmS})$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$ . Содержание окисульфидных фаз в образцах равно в мол. %: а - 73 SmS, 20  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 7  $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$ . Пленки SmS более склонны к сорбции молекул кислорода и образованию кислородсодержащих соединений в поверхностном слое: б - 18 SmS, 45  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 37  $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$ ; в - 35 SmS, 45  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , 20  $(x \cdot \text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 + (1-x) \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3)$ .

3. Порошок SmS дисперсностью 90-120 мк при температурах выше 600 К и выдержке 1 час окисляется водородом воды по схеме:  $\text{SmS} \xrightarrow{670\text{K}} \text{Sm}_3\text{S}_4 + \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} \xrightarrow{870\text{K}} \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ . Фаза  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  стабильна в парах воды до 1000 К. В потоке газа с парциальным давлением кислорода 0,21 МПа порошок SmS окисляется по схеме:  $\text{SmS} \xrightarrow{670\text{K}} \text{Sm}_3\text{S}_4 + \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} \xrightarrow{770\text{K}} \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S} + \text{Sm}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1070\text{K}} \text{Sm}_2\text{O}_3$ .

4. Установлена зависимость фазового и зеренного состава продуктов взаимодействия самария с серой. Использование мелкодисперсного самария, постепенная обработка шихты в запаянной ампуле от 500 К до 1370 К обеспечивает выход моносulfида самария до 90 мол. %. Обработка шихты в танталовом тигле при 1300-1800 К формирует кристалличность зерен;  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  не образуется в виду термической диссоциации SmS.

5. Разработаны лабораторные инструкции получения изделий из моносulfида самария в виде порошка, таблеток и кубиков. Поликристаллический порошок моносulfида самария со сформировавшейся зеренной структурой использован для получения пленок SmS термовзрывным методом; таблетки использованы для получения пленок SmS методом электромагнитного напыления; кубики применены для n-полупроводниковой ветви термоэлектрических преобразователей.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев О.В. Взаимодействие самария с серой / Андреев О.В., Садовская О.А., Шабалина Е.Ю. // Журнал неорганической химии. - 1990. - Т. 35. - № 3. - С. 575 - 578.

#### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОПУБЛИКОВАНЫ

*в изданиях рекомендованных ВАК*

1. Андреев О.В. Фазовая диаграмма системы  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  / О.В. Андреев, А.С. Высоких, В.Г. Ваулин // Журнал неорганической химии. - 2008. - № 8. - Т. 53. - С. 1414-1418.

2. Высоких А.С. Изделия из SmS для электроники / А.С. Высоких, П.В. Миодушевский, П.О. Андреев // Вестник Тюменского государственного университета. - 2011. - № 5. - С. 179 - 185.

*в других изданиях*

3. Андреев О.В. Физикохимия наукоёмких материалов / О.В. Андреев, А.С. Высоких, И.П. Левен // Практикум. - Тюмень: изд-во ТюмГУ. - 2007. – 88 с.
4. Высоких А.С. Фазовые равновесия системы  $\text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  / А.С. Высоких, В.Г. Ваулин, С.А. Киселев // Сборник материалов конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск. – 2007, 23-25 мая. - С. 308-311.
5. Миодушевский П.В. Оптимизация условий получения моносulfида самария ( $\text{SmS}$ ) и реакции взаимодействия элементов и фаз / П.В. Миодушевский, О.В. Андреев, А.С. Высоких // Сборник трудов Всероссийской конференции «Менделеевские чтения». Тюмень. – 2005, 26-28 мая. - С. 102-104.
6. Высоких А.С. Оптимизация условий получения моносulfида самария / А.С. Высоких, В.Г. Ваулин // Сборник материалов конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск. – 2007, 23-25 мая. - С. 311-314.
7. Высоких А.С. Взаимодействие моносulfида самария с парами воды при 300 – 1000 К / А.С. Высоких, О.В. Андреев, Л.А. Головина // Вестник Тюменского государственного университета. – 2007. - № 3. – С. 124 – 129.
8. Миодушевский П.В. Термоэлемент на основе моносulfида самария и молибдена / П.В. Миодушевский, А.С. Высоких, О.В. Андреев // Материалы VII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». Кисловодск. – 2007, 17-22 сентября. - С. 486-487.
9. Высоких А.С. Изучение области гомогенности на основе фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  / А.С. Высоких, О.В. Андреев // Синтез и свойства химических соединений: Сборник статей. Тюмень. - 2007. - С. 91-96.
10. Матигоров А.В. Принципы получения нанопленок  $\text{SmS}$  / А.В. Матигоров, А.С. Высоких, О.В. Андреев // Нанотехнологии в Тюменской области: проблемы правовой охраны и коммерциализации. Тезисы докладов участников региональной научно-практической конференции. Тюмень. – 2009, 30-31 октября. - С. 30-31.
11. Матигоров А.В. Фазообразование в системах  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{SmS} - \text{Sm}_2\text{O}_3$  / А.В. Матигоров, А.С. Высоких, О.В. Андреев // 7-й семинар СО РАН – УрО РАН. Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов. Новосибирск. – 2010, 2-5 февраля. - С. 90.





Подписано в печать 1.11.2011. Тираж 100 экз.  
Объем 1,0 уч.-изд. л. Формат 60x84/16. Заказ 1431.

---

Издательско-полиграфический комплекс  
Тюменской государственной сельскохозяйственной академии  
625003, г. Тюмень, ул. Республики, 7

