

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ In—S ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ СУЛЬФИДАМИ ИНДИЯ И ВОДОРОДОМ

А. В. Косяков, А. Ю. Завражнов, А. В. Наумов, А. В. Сергеева

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 31.08.2009 г.

Аннотация. Разработан и применен способ спектрофотометрического определения содержания сероводорода для исследования фазовой диаграммы системы In—S с использованием вспомогательного компонента (водорода). Анализ состава созданной при введении водорода паровой фазы позволяет получать основные термодинамические характеристики равновесных с этим паром сульфидов индия в широком диапазоне температур и составов. Подтверждено существование между фазами $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ и $\text{In}_2\text{S}_3'$ (низкотемпературная модификация) узкой гетерогенной области, которая ограничена сверху температурой перитектического распада фазы $\text{In}_2\text{S}_3'$ (около 415° С). Обсуждается тенденция к распаду твердых растворов на основе широкогомогенной фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$. Определены температурные зависимости для давления пара серы (S_2) над конденсированными сульфидами индия. Для наиболее подробно исследованных равновесий установлена хорошая корреляция между результатами настоящей работы и данными масс-спектрометрического исследования сульфидов индия.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, сульфиды индия, равновесия

Abstract. The technique of the spectrophotometric analysis of hydrogen sulfide for the purpose of the In—S phase diagram investigation with the use of auxiliary component (hydrogen) has been designed and applied. The analysis of the prepared vapor phase (when hydrogen is added) allows one to obtain the basic thermodynamical values of equilibrium indium sulfides in the wide range of temperature and composition. An occurrence of narrow heterogeneous field between $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ and $\text{In}_2\text{S}_3'$ phases, which is bounded above by the temperature of peritectic decomposition of $\text{In}_2\text{S}_3'$ (~ 415° С) has been supported here. A tendency of the solid solutions of $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ to the decomposition is under discussed in the present paper. The vapor pressure of sulfur vapor over indium sulfides as a function of temperature has been calculated. For some equilibriums a good correlation between the present results and mass-spectrometral one has been revealed.

Keywords: phase diagram, indium sulfide, equilibriums

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды индия являются важными материалами оптоэлектронной техники, где они используются при создании фоточувствительных гетероструктур, и как промежуточные вещества в синтезе тройных соединений $A^I\text{InS}_2$ и $A^II\text{In}_2\text{S}_4$; $A^I = \text{Cu}$, Ag ; $A^II = \text{Zn}$, Cd (последние известны как перспективные вещества для солнечной энергетики). Вместе с тем, фазовая диаграмма системы In-S характеризуется противоречивой информацией даже по общему количеству фаз в системе и их стехиометрии (данные [1—4] противоречат группе данных [5—8]). Корректному построению фазовой диаграммы системы мешают

- легкость появления метастабильных состояний в системе;

- низкие давления¹ паров над сульфидами индия, что исключает использование прямых тензиметрических методов исследования;

- наличие большого количества фаз в узкой концентрационной области: достоверно установлено наличие 7 фаз ($\text{InS}^{\text{низкотемп.}}$, $\text{InS}^{\text{высокотемп.}}$, In_6S_7 , $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ ($\text{In}_{2,8}\text{S}_4$), $\text{In}_2\text{S}_3^{\text{низкотемп.}}$, $\text{In}_2\text{S}_3^{\text{высокотемп.}}$), составы которых лежат в промежутке от ~50 до 60 мол. % S [5—8] (рис. 1).

Целями настоящей работы были нахождение способа, позволяющего преодолеть указанные сложности и уточнение фазовой диаграммы системы In—S, — в первую очередь, — в плане существования соединений $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ и In_2S_3 , как отдельных фаз. Обойти первые две из обозначенных выше проблем позволяет метод вспомогательного ком-

© Косяков А. В., Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Сергеева А. В., 2009

¹ Давление над сульфидами индия даже при температурах плавления не превышает 1 Па — за исключением составов, близких к 60 мол.% S.

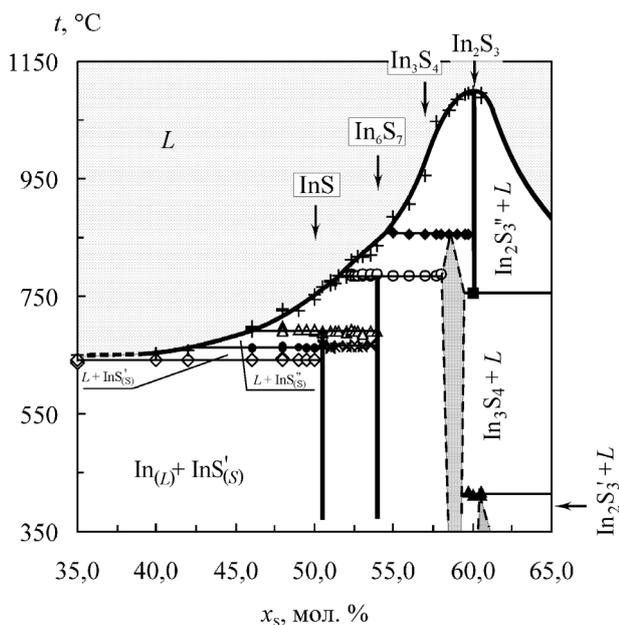
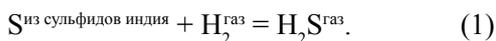


Рис. 1. T-x диаграмма системы In—S по данным [8]

понента (ВК). Этот компонент подбирается таким образом, что информация об исходной бинарной системе извлекается при исследовании равновесий в образовавшейся (за счет введения ВК) многокомпонентной системе [9—10].

В настоящей работе для сканирования фазовой диаграммы системы In—S было предложено исследовать равновесие сульфидов индия с дополнительно вводимым в систему водородом. Поскольку гидриды индия термодинамически неустойчивы, а тройные соединения между водородом, индием и серой неизвестны, единственное значимое равновесие в системе после введения водорода должно отражаться уравнением



Таким образом, при взаимодействии сульфидов индия с водородом не ожидается заметного перехода химически связанного индия в пар. При смещениях равновесия (1) этот элемент должен накапливаться (расходиться) в конденсированной части системы и вызывать превращения одних сульфидов в другие, или в изменении их нестехиометрии.

Обширная термодинамическая информация о фазах системы In—S может быть получена при определении величины $K_p^{\#}$, которая связывает давления водорода и сероводорода как

$$K_p^{\#} = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}, \quad (2)$$

и часто, не вполне корректно, называется константой гетерогенного равновесия.

Определение $K_p^{\#}$ позволяет — с точностью до члена, зависящего только от температуры и природы газов (H_2S и H_2) — найти величину химического потенциала серы в твердых сульфидах индия (μ_s) и рассчитать парциальное давление серы над сульфидами (p_{S_2}):

$$\mu_s = RT \ln K_p^{\#} + (\mu_{H_2S}^{\circ} - \mu_{H_2}^{\circ}), \quad (3)$$

$$p_{S_2} = \left(\frac{K_p^{\#}}{K_p} \right)^2. \quad (4)$$

В (3) и (4) R — газовая постоянная, T — температура, $\mu_{H_2S}^{\circ}$ и $\mu_{H_2}^{\circ}$ — зависящие только от температуры и природы веществ стандартные химические потенциалы сероводорода и водорода; K_p — константа гомогенного равновесия (5):



Отметим, что согласно (3), $K_p^{\#}$ отражает состояние конденсированной подсистемы, образованной только сульфидами индия. Кроме того, химические потенциалы компонентов конденсированной фазы обычно мало зависят от давления. В результате, если давление ВК не слишком велико, вид температурной зависимости $K_p^{\#}$ оказывается очень близким к виду классических P - T — диаграмм.

Величина $K_p^{\#}$ может быть найдена в том случае, если удастся найти парциальное давление хотя бы одной из двух молекулярных форм, образующих равновесную паровую фазу. Тогда давление другой формы (например, водорода — p_{H_2}) может быть найдено, если известно давление исходно введенного в эту систему газа (P°) — водорода или сероводорода:

$$p_{H_2}^{\circ} = P^{\circ} - p_{H_2S}^{\circ}, \quad (6)$$

где в (6) все величины — давления водорода после закалывания, исходное давление водорода и давление сероводорода — относятся к комнатной температуре (при которой производится как заполнение ампулы водородом в начале эксперимента, так и оптическое исследование). С учетом закона Шарля и уравнения (6), соотношение (2) может быть записано как

$$K_p^{\#} = \frac{P_{H_2S}^{\circ}}{P^{\circ} - p_{H_2S}^{\circ}}. \quad (7)$$

При выборе инструментальных методов исследования учитывали, что при смещениях равновесия (1), количество вещества в паровой фазе не меняется. Таким образом, это равновесие не может быть исследовано тензиметрическими способами, в которых измеряется только общее давление пара.

С другой стороны, учитывали и тот факт, что оба летучих вещества в рассматриваемом равновесии (H_2 и H_2S) будут находиться только в газообразном состоянии даже при весьма низких температурах. Это позволяет исследовать равновесие (1) при комнатных температурах, если оно поддается закаливанию.

Известно [11], что сероводород характеризуется электронным спектром поглощения в области «воздушной» ультрафиолетовой области ($\lambda_{max} \approx 196$ нм). Это позволяет количественно определять содержание H_2S в газе при помощи спектрофотометрического метода. Далее соотношения (7), (3) и (4) дают возможность получения информации о фазовой диаграмме системы In—S.

Работу вели в соответствии со следующим планом:

I. Показывали принципиальную возможность использования водорода как вспомогательного компонента и применения спектрофотометрического метода для изучения этого равновесия. В этой части работы разрабатывали методику, позволяющую в рамках одной закрытой системы (т.е. без разгерметизации реактора или отбора проб) вводить в контакт сульфиды индия с водородом, достигая состояния равновесия и закаливая это равновесие.

II. Производили калибровочные эксперименты, позволяющие установить зависимость между давлением сероводорода и его абсорбционными характеристиками в области поглощения H_2S (интервал длин волн от 190 до 290 нм).

III. Для серий различных составов системы In—S и различных температур достигали равновесия сульфидов индия с водородом и производили закаливание. Для каждого опыта с «замороженным» равновесием исследовали спектр поглощения сероводорода, рассчитывали температурные зависимости $K_p^\#$ и p_{S_2} для различных составов системы In—S.

I. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по введению в равновесие фаз системы In—S с водородом выполняли следующим образом.

1. Прямым взаимодействием элементов готовили сплавы системы In—S в интервале составов от 48 до 60 мол. % S [8].

2. Приготовленные сплавы измельчали в ступке до порошка со средним размером зерна 0,1 мм. Навеску порошка массой около 1 г помещали на дно ампулы, изготовленной на основе цельной оптической кюветы из кварцевого стекла КУ-1. Предварительно ампулу прокаливали в режиме откачивания на фор-насосе при $400^\circ C$ в течение 20 мин для удаления сорбированной воды.

3. Специальную емкость (служащую в дальнейшем источником газа при заполнении реакционной ампулы — т.н. фор-баллон) заполняли водородом при комнатной температуре. Методика получения водорода и заполнения им фор-баллона описана в ПРИЛОЖЕНИИ 1.

4. Кювету и емкость с водородом подсоединяли к системе, изображенной на рис. 2 и вакуумировали

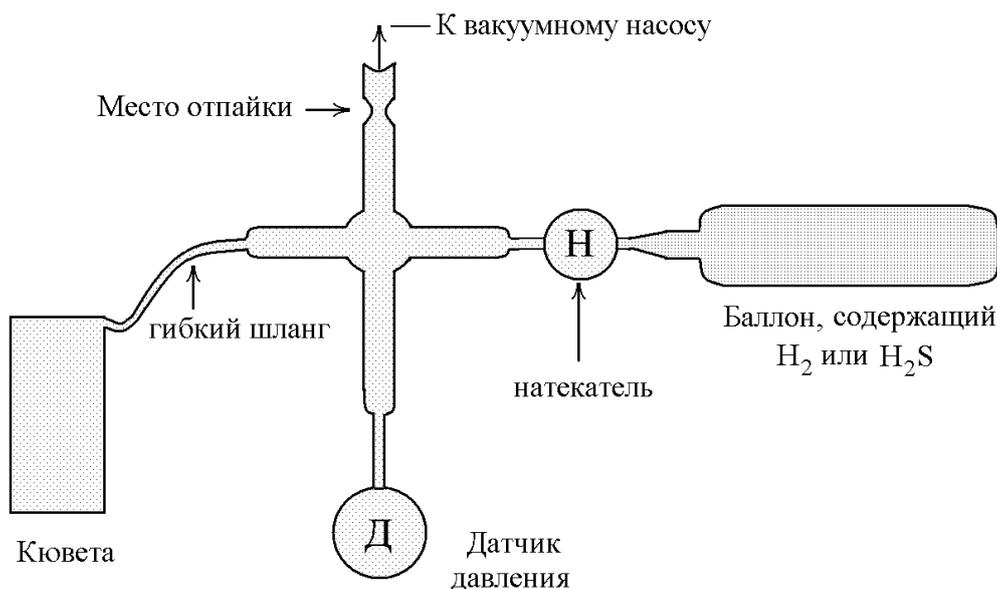


Рис. 2. Устройство для заполнения кварцевой кюветы водородом или сероводородом при известном и контролируемом давлении

ли до остаточного давления 10^{-3} Па. После отсечения системы от вакуумного агрегата приоткрывали натекатель «Н», и заполняли ампулу газом. Фиксировали показания давления водорода по цифровому манометру «Д». Натекатель закрывали, когда давление газа достигало требуемого значения. После этого отпайвали перетяжку, соединяющую ампулу с системой для вакуумирования и заполнения водородом. В различных опытах давление водорода в ампуле при комнатной температуре составляло от 0,3 до 0,8 атм.

5. Ампулу помещали на изотермический участок печи резистивного нагрева и производили изотермический отжиг в диапазоне температур от 350 до 750° С в течение 1—30 часов. Отжиг завершали закаливанием на воздухе.

6. При комнатной температуре (20—22° С) проводили сканирование спектра поглощения в интервале длин волн от 190 до 290 нм. Для этого использовали спектрофотометры СФ-56 и СФ-2000.

7. Проводили отжиговые эксперименты с этой же ампулой, но в других условиях. В новом эксперименте изменяли либо время, либо температуру отжига. После закалывания проводили повторное сканирование спектра поглощения.

В результате проведения отжига было выявлено следующее:

а) Уже 2—3 часовой отжиг сплавов, содержащих богатые серой фазы, давал появление отчетливого спектра, характерного для сероводорода [11]. Для сплавов, содержащих фазу $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ ($x_s = 55,0—59,3$ мол.% S) спектр проявлялся при отжиге при $T > 500^\circ \text{C}$, а содержащих фазу In_2S_3

($x_s = 59,4—60,0$ мол.% S) — при $T > 350^\circ \text{C}$. При этом, увеличение температуры отжига приводило к увеличению величины показателя оптического поглощения k_{max} , измеренного в части спектра с максимальным светопоглощением ($\lambda_{\text{max}} = 196,2 \text{ нм}$) — рис. 3. Критерием достижения равновесия считали воспроизводимость показателя k_{max} в пределах 5 % при двух отжигах, в одном из которых к равновесию переходили от меньших температур, а в другом — от больших. Установлено, что для режима пошагового увеличения температуры равновесие устанавливается менее, чем за 24 часа при $T = 400^\circ \text{C}$ и менее, чем за 4 часа при температуре отжига 600° С.

б) Отдельно изучали влияние закалывания на смещение равновесия. Сравнивали охлаждение реакционной ампулы в нескольких режимах:

- выключенной печи (время охлаждения до комнатной температуры ~ 3 ч.),
- при закалывании на воздухе (время охлаждения — ~ 3 мин.),
- при закалывании ледяной водой (время охлаждения < 20 с).

Обнаружено, что после охлаждения ампулы в режиме выключенной печи фиксируется заметно меньшая оптическая плотность, чем при закалывании на воздухе или в воде, что указывает на непригодность такого режима закалывания. Вместе с тем, данные по закалыванию на воздухе и в воде практически не различаются. На наш взгляд, это указывает на возможность замораживания равновесия любым из этих способов. По причине возможного растрескивания оптической части реакционной

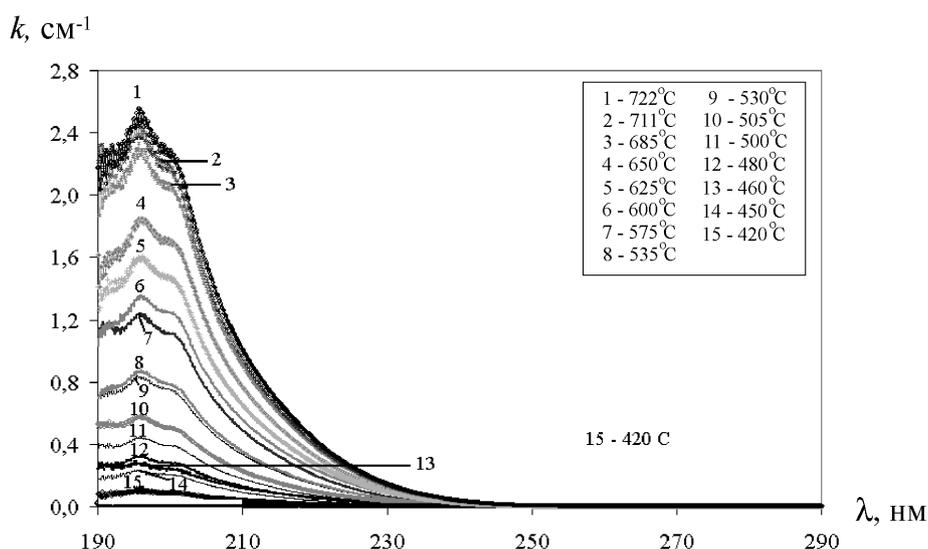


Рис. 3. Спектр поглощения газа, полученного закалкой равновесия «ПАР $_{\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}}$ — СПЛАВ $_{\text{In}_{30,1}\text{S}_{59,9}}$ » при различных температурах (указаны в рамочке на рисунке). Исходное давление водорода $P^0(293 \text{ K}) = 0,52 \text{ атм}$

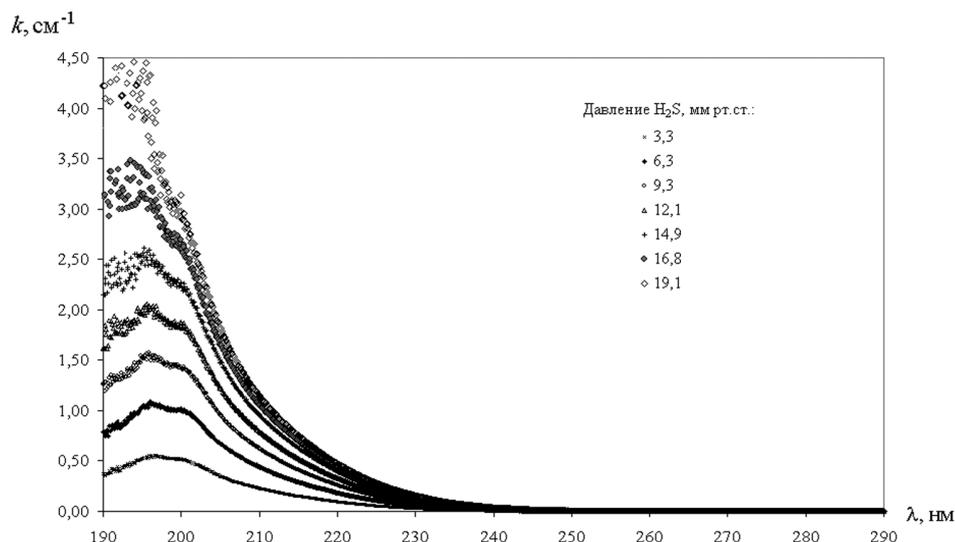


Рис. 4. Электронный спектр газообразного сероводорода в области «воздушного» ультрафиолетового излучения.

ампулы при резком охлаждении, в дальнейшей работе использовали более бережный способ — закаливание на воздухе.

Заметим также, что спектральные характеристики газа оставались неизменными при хранении ампулы с закаленным равновесием в течение нескольких недель при комнатной температуре. Это указывает на надежное замораживание исследуемого равновесия при комнатных температурах.

II. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ H_2S И ЕГО ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Для интерпретации результатов исследования равновесия между сульфидами индия и водородом необходимо перейти оптических характеристик к термодинамическим. С учетом этого, следующая задача в работе состояла в установлении взаимосвязи между содержанием сероводорода в газовой смеси (H_2+H_2S) и ее абсорбционными характеристиками. Задача облегчалась тем, при давлениях меньше атмосферного водород практически прозрачен для излучения с длиной волны $\lambda > 190$ нм.

Для идеального газа закон Бера можно переписать как

$$k = \frac{\chi_i p_i}{RT} \quad (8)$$

В соотношении (8) p_i — парциальное давление поглощающего газа i , χ_i — молярный коэффициент экстинкции этого газа, k — показатель оптического поглощения для данной длины волны, который, в свою очередь можно определить, если известен коэффициент пропускания T газа и длина оптического пути l :

$$k = -\frac{\ln(T)}{l}.$$

Для изотермических условий (которые, как считали, соблюдаются при работе на спектрофотометре), соотношение (8) можно переписать как

$$p_i = \alpha \cdot k, \quad (9)$$

Задача данной части исследования состояла в нахождении коэффициента пропорциональности α в (9) для газообразного сероводорода при комнатной температуре. Эксперимент проводили следующим образом:

а) собирали установку для получения сероводорода и заполняли этим газом кварцевый баллон при атмосферном давлении и комнатной температуре (см. ПРИЛОЖЕНИЕ);

б) подсоединяли этот баллон к установке, изображенной на рис. 2 и заполняли ампулу с оптической частью сероводородом (см. главу 1). Сканировали спектр поглощения сероводорода при известном давлении;

в) увеличивали давление в ампуле и переходили к новому сканированию спектра поглощения.

Оптические исследования проводили на приборе СФ-56 в спектральном диапазоне 190—290 нм с шагом 0.1 нм.² Спектральные данные (рис. 4) позволяют определить величины показателя оптического поглощения k для длины волны, соответ-

² На приборе СФ-56 использовали 2 режима измерения: сканирования и т.н. поточечной съемки. Режимом сканирования (с шириной оптической щели 0,6 мм) пользовались при дос-таточно высоком пропускании газа ($T > 5\%$). В противном случае использовали режим поточечной съемки (время экспозиции = 0,6 с).

Таблица 1

Коэффициенты в зависимостях $p_{H_2S} = \alpha \cdot k_{max}$ и $p_{H_2S} = \alpha_j \cdot S_{\lambda_1-\lambda_2}$

Зависимость	$\bar{p}_{H_2S} = \alpha \cdot k_{max}$	$\bar{p}_{H_2S} = \alpha'_1 \cdot S_{\lambda_1-\lambda_2}$	$\bar{p}_{H_2S} = \alpha'_2 \cdot S_{\lambda_1-\lambda_2}$	$\bar{p}_{H_2S} = \alpha'_3 \cdot S_{\lambda_1-\lambda_2}$
Коэффициент	α , см	α'_1 , см	α'_2 , см	α'_3 , см
Режим сканирования	$(8,06 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$(5,46 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	$(1,42 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(3,71 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$
Поточечн. режим	$(1,27 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	—	—	—

Примечание: \bar{p}_{H_2S} — парциальное давление сероводорода; дается относительно стандартного, т.е. представляет собой безразмерную величину, численно равную давлению, выраженному в атмосферах.

ствующей максимуму поглощения ($\lambda_{max} = 196,2$ нм) и найти коэффициент α в соотношении (9) — табл. 1 (колонка 2), рис. 5.

Полученные данные указывают на очень высокую абсорбционную способность газообразного сероводорода в спектральной области 190—250 нм.³ В частности, уже для давления $\bar{p}_{H_2S} = 0,025$ показатель k_{max} превышает значение 4,5. Это удобно для надежного определения малых концентраций H₂S. Действительно, из рис. 5 видна выполнимость закона Бера (линейность барической зависимости показателя оптического поглощения при ее экстраполяции в начало координат), а погрешность в определении давления, рассчитанная по данным колонок 1—2 табл. 1, не должна превышать 1×10^{-4} атм для $p_{H_2S} \leq 0,025$ атм. Таким образом, открывается возможность для определения давлений значительно меньших, чем в классическом нуль-манометрическом методе. (Заметим, что извлекаемые данные по давлению паров серы — \bar{p}_{S_2} — оказываются меньше еще на несколько порядков).

Вместе с тем, при относительно больших концентрациях ($p_{H_2S} > 0,025$) высокая поглощающая способность оказывается уже помехой. Так, при $k_{max} > 4,5$ сканирование спектра сопряжено с большими погрешностями, поскольку это соответствует величинам пропускания от 1% и менее (см. левый край рис. 4 для спектров, полученных при относительно высоких давлениях). Возникшую проблему решали, устанавливая связь между давлением сероводорода и площадью под спектральной кривой в области длин волн, соответствующих пику поглощения (рис. 6). Если в некотором диа-

пазоне длин волн $\lambda_1—\lambda_2$ свет поглощается единственным веществом в соответствии с законом Бера, то и для суммы образующих площадь значений

$$S_{\lambda_1-\lambda_2} = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} k_{\lambda} \quad (10)$$

следует ожидать выполнения аналогичной (9) зависимости

$$\bar{p}_{H_2S} = \alpha' \cdot S_{\lambda_1-\lambda_2} \quad (11)$$

При выборе границ площади исходили из того, чтобы поглощение света на выбранном участке спектра не было бы слишком большим (следили, чтобы выполнялось условие $k_{\lambda} < 4,5$). С другой стороны, принимали во внимание, что при малых концентрациях (давлениях) вещества выбор площадей, удаленных от максимума поглощения, также приводит к увеличению погрешности за счет

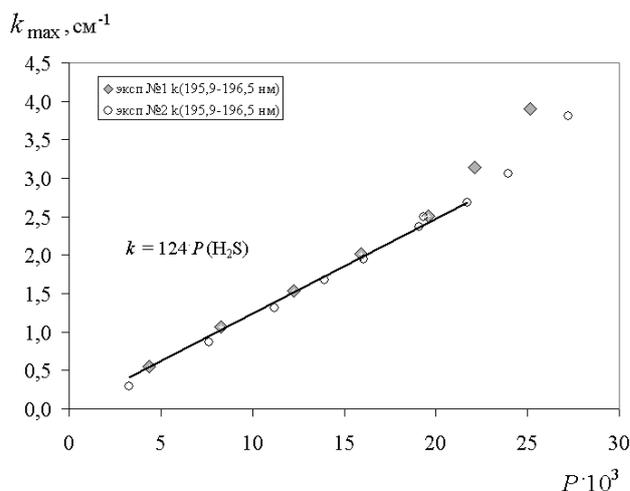


Рис. 5. Зависимость показателя оптического поглощения для длины волны, соответствующей максимуму поглощения (k_{max} для $\lambda_{max} = 196,2$ нм), от давления сероводорода. На этом рисунке и далее давление указывается относительно стандартного, т.е., численно соответствует выраженному в атм.

³ Рассчитанное по нашим данным значение молярного коэффициента экстинкции составляет (3010 ± 100) л/(моль×см), что удовлетворительно соответствует литературным данным. Например, в [5] указывается значение $\epsilon_{\lambda=196 \text{ нм}} = 2000$ л/(моль×см) для температуры -80°C .

увеличения вклада шума. В настоящей работе использовали вычисление коэффициента α' (ур-ие 11) для площадей, ограниченных следующими длинами волн: 195—240 нм (S_1), 205—240 нм (S_2) и 215—250 нм (S_3) — см. рис. 6.

Полученные данные приведены в колонках 3—5 табл. 1 и представлены на рис. 7. Из этих данных видно, что хорошая выполнимость уравнения (11) прослеживается для площади S_1 приблизительно до 0,050 атм, для площади S_2 — 0,065 и для S_3 — до 0,200 атм.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ In-S И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Установление зависимости между абсорбционными характеристиками сероводорода и парциальным давлением этого газа позволяло перейти к завершающей части работы, связанной с непосредственным исследованием фазовой диаграммы системы In-S. В первую очередь, нас интересовали вопросы, связанные с существованием фаз $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ и In_2S_3 , а также — с оценкой термической устойчиво-

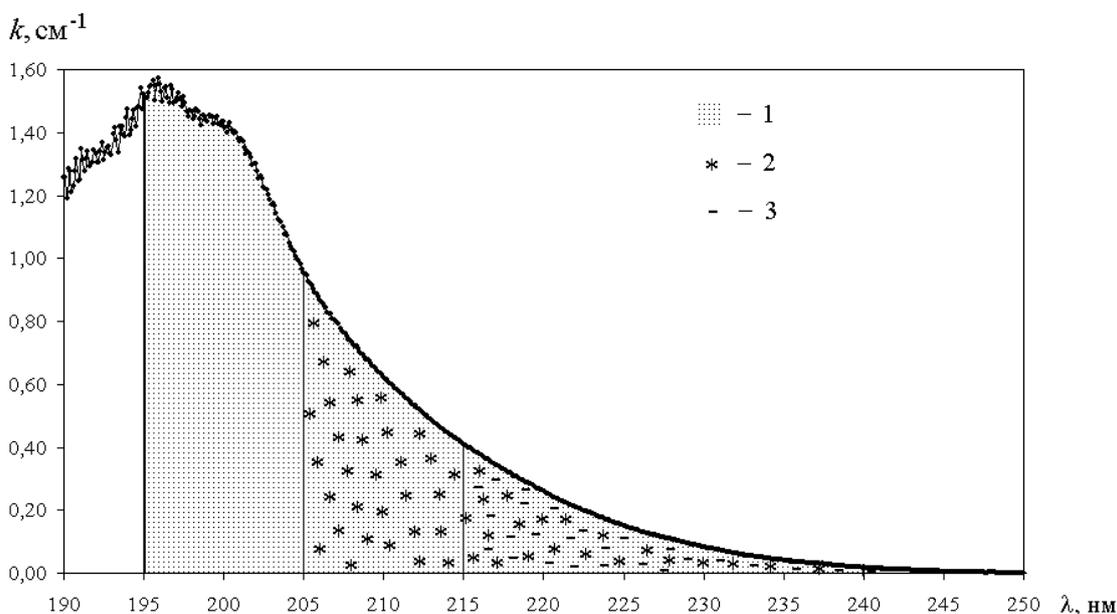


Рис. 6. Различные участки, выбираемые для определения площади под кривой $k = f(\lambda)$: 1 — площадь S_1 , ограниченная длинами волн от 195 до 240 нм, 2 — площадь S_2 , ограниченная 205 и 240 нм, 3 — область от 215 до 250 нм (S_3)

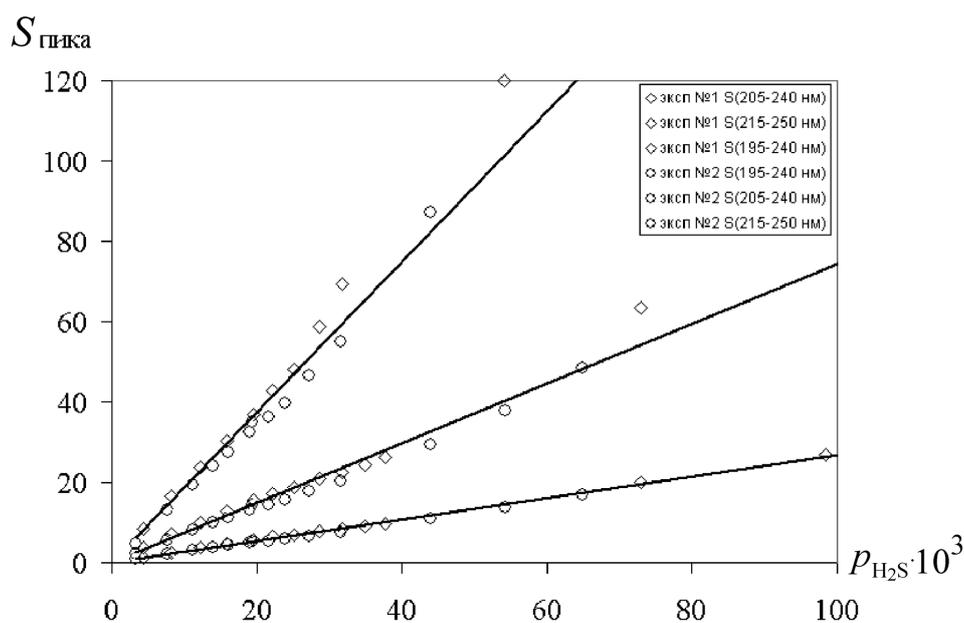


Рис. 7. Зависимость площади пика под спектральной кривой $k = f(\lambda)$ от давления сероводорода при различном выборе начальных и конечных величин длин волн, ограничивающих площадь (даны на рисунке)

сти этих фаз. Анализ $T-x$ диаграммы системы In—S, представленной на рис. 1, позволяет предположить следующий вид температурной зависимости парциального давления насыщенных паров серы над сульфидами индия (рис. 8). Аналогичный вид должна иметь и температурная зависимость $K_p^\#$.

Эксперименты по исследованию равновесия сульфидов индия с водородом проводили по методике, описанной в главе I. Условия проведения этих экспериментов, а также границы коридора, в котором меняются извлекаемые из эксперимента характеристики, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Предельные условия проведения экспериментов и предельные значения расчетных величин

Величина	Условия экспериментов				Результаты расчета		
	Составы исходных сплавов, x_s , мол. %	Температуры отжига*, °C	Min время отжига до равновесия, ч	Исх. давление H_2 $\bar{P}^\circ(293\text{ K})$	$\bar{P}_{H_2S}(293\text{ K})$	$K_p^\#$	\bar{P}_{S_2}
Диапазон, в котором варьируется величина	49,9—59,9	375—725	4—20	0,3—0,7	$1 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-4}$ — $4 \cdot 10^{-2}$	10^{-15} — 10^{-7}

* *Примечание:* при температурах, меньших 375° C, доля H_2S оказывается слишком малой для проведения надежных измерений. При превышении 725° C абсорбционные характеристики газа не стабилизируются во времени. Предполагали, что при высоких температурах уменьшение показателя оптического поглощения газа при увеличивающемся времени отжига связано с диффузией водорода через тонкие (~1 мм) стенки ампулы.

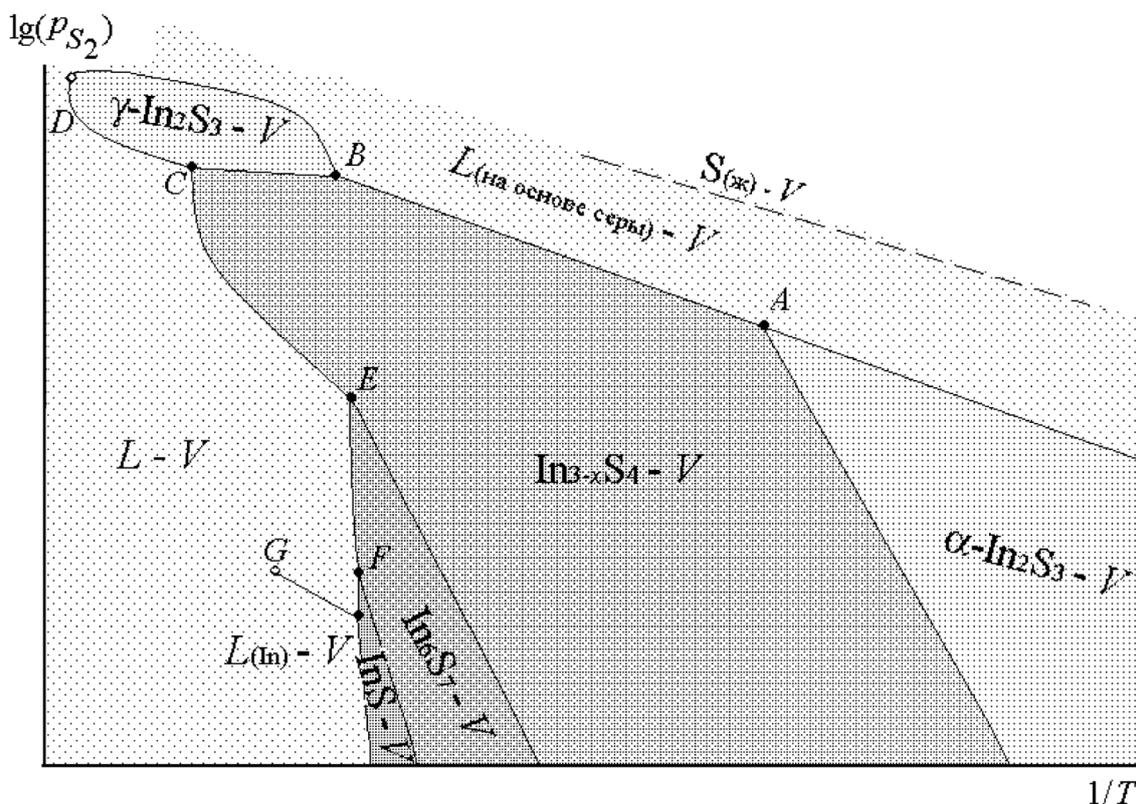


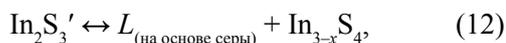
Рис. 8. Ожидаемый примерный вид температурной зависимости парциального давления пара серы S_2 (насыщенный пар) в координатах $lg p - 1/T$, согласно данным [8], без учета полиморфного превращения фазы InS. Латинскими буквами обозначены следующие равновесия: A — $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - L_{(\text{на основе серы})} - V$; B — $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - L_{(\text{на основе серы})} - V$; C — $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - L - V$; D — $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3 - L_{(\text{дистектический})} - V$; E — $\text{In}_6\text{S}_7 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - L - V$; F — $\text{InS} - \text{In}_6\text{S}_7 - L_{(\text{на основе серы})} - V$; G — $L_{(\text{на основе индия})} - L - V$ (критическая монотектическая точка)

$K_p^\#$ -T-ДИАГРАММА

Данные расчета величин $K_p^\#$ представлены на рис. 9 и в таблице 3. Напомним, что величина $K_p^\#$ вообще и $K_p^\#-T$, в частности, показывают, насколько прочно в исследуемых конденсированных фазах связан компонент, участвующий в селективном взаимодействии с ВК (см. соотношение (3)). Поэтому можно говорить об аналогии $K_p^\#-T$ и p_i-T -диаграмм.

Прокомментируем полученные результаты:

1. Линия, описывающая температурную зависимость $K_p^\#$ для сплава с содержанием серы 59,9 мол.% находится значительно выше соответствующих зависимостей для более бедных серой сплавов. Кроме того, эта линия имеет четкий излом при $T \approx 415^\circ\text{C}$ (рис. 9). С учетом данных [5] излом может быть интерпретирован как фазовое превращение



что также хорошо согласуется с результатами наших предыдущих экспериментов по исследованию

системы In—S с использованием дифференциального термического анализа (ДТА) и высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВТ-РФА) [7, 8]. Согласно этим данным, для сплавов с содержанием серы $60,0 \pm 0,1$ мол.%, фиксируется фазовое равновесие, при котором выше 414°C существует фаза $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$, а ниже — $\text{In}_2\text{S}_3'$. Таким образом, результаты настоящей работы согласуются с выводами работ [5—8], согласно которым фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ и $\text{In}_2\text{S}_3'$ разделены узкой гетерогенной областью, причем последнее соединение устойчиво приблизительно до 415°C .

2. Данные для сплавов с составами от 56,0, 57,1 и 57,5 мол.% S укладываются на одну линию, которая — с учетом результатов РФА — может быть отнесена к равновесию $\text{In}_6\text{S}_7 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - V$. Такое заключение также находится в полном согласовании с результатами [5—8].

3. Составы 58,0, 58,3, 58,6 59,0 и 59,4 мол.% S демонстрировали практически совпадающие между собой температурные зависимости величины $K_p^\#$. Согласно РФА, этим составам отвечает

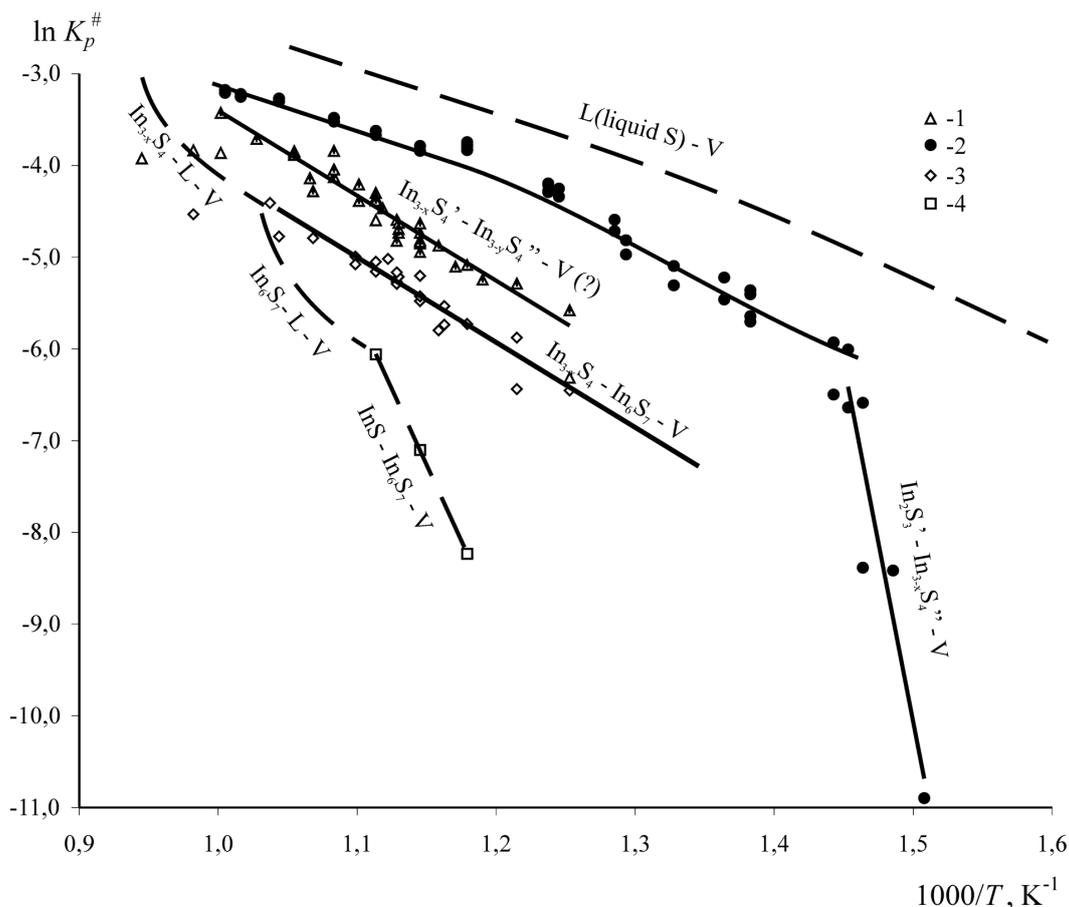


Рис. 9. Температурная зависимость величины $K_p^\#$ для равновесий различного характера между водородом и различными фазами системы In-S. Приведены данные экспериментов со сплавами следующих составов: 1 — 58,0, 58,3, 58,6, 59,0, 59,35 мол.% S; 2 — 56,0, 57,0, 57,5 мол.% S; 3 — 59,9 мол.% S (2 эксперимента); 4 — 52,3 мол.% S. Положение линий равновесия $L_{\text{(на основе серы)}} - V$, $\text{In}_6\text{S}_7 - L - V$, $\text{InS} - L - V$ обозначено схематично

единственная фаза $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ переменного состава. Тогда величина $K_p^\#$ должна увеличиваться по мере увеличения содержания нестехиометрической серы в веществе (при $T = \text{const}$). На практике такой зависимости не наблюдалось, что может свидетельствовать о тенденции к расслоению широкогомогенной ([5—8]) фазы $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$.

4. Спектрофотометрическое исследование равновесий $\text{In}_6\text{S}_7 - \text{InS} - V$ и $\text{In}_{(L)} - \text{InS} - V$ оказалось затруднено из-за появления серии интенсивных полос поглощения в спектральной области 190—210 нм. Химическую природу примеси, появляющейся в равновесиях водорода с сульфидами индия, бедными серой, пока установить не удалось. Кроме того, для таких сплавов интенсивность основной полосы поглощения сероводорода уменьшается с понижением содержания серы. В результате, для равновесия $\text{In}_6\text{S}_7 - \text{InS} - V$ положение температурной зависимости $K_p^\#$ установлено только приблизительно, а равновесие $\text{In}_{(L)} - \text{InS} - V$ вообще не удалось исследовать.

P_{S_2} -Т-ДИАГРАММА

Соотношение (9) позволяет от данных по $K_p^\#$ перейти к величинам парциальных давлений паров серы (\bar{p}_{S_2}) над различными сульфидами индия. Напомним, что в указанное соотношение справедливо, если пренебрегают влиянием общего давления на величину химического потенциала серы. При расчетах использовали данные работы [12], согласно которым температурная зависимость константы гомогенного равновесия (5) записывается как

$$K_p = \frac{10870}{T} - 5,942. \quad (13)$$

Переход от $K_p^\#$ к \bar{p}_{S_2} позволяет полностью избавиться внесения в измеряемую величину факторов, связанных с природой вспомогательного компонента. Это дает возможность сравнивать данные, полученные как при использовании метода ВК, так и других методов. На рис. 10 и в табл. 3 приводятся результаты настоящего исследования температур-

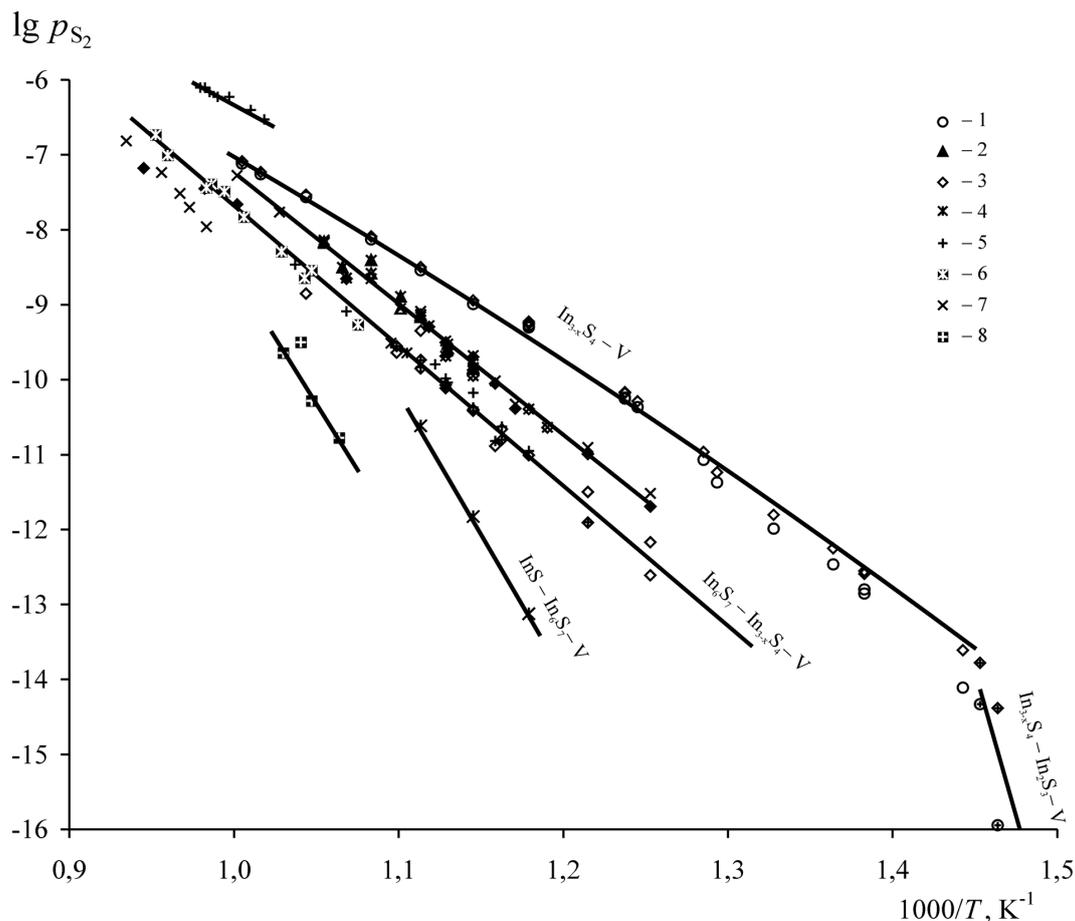


Рис. 10. Температурная зависимость давления паров серы по результатам настоящей работы и данным [7] (масс-спектрометрическое исследование). 1—4 — данные настоящей работы: 1 — сплав с $x_S = 59,9$ мол.% S (2 эксперимента); 2 — 58,0, 58,3, 58,6, 59,0, 59,35 мол.% S; 3 — 56,0, 57,0, 57,5 мол.% S; 4 — 52,3 мол.% S; 5—8 — результаты исследования масс-спектров: 5 — 59,9 мол.% S, 6 — 57,9 мол.% S, 7 — 56,0 мол.% S, 8 — 52,0 мол.% S

Данные по температурным зависимостям величин $K_p^\#$ и \bar{p}_{S_2} , аппроксимированным зависимостями вида $\ln K_p^\# = A/T + B$ и $\lg(\bar{p}_{S_2}) = A'/T + B'$

	Запись равновесия					
	$\text{In}_6\text{S}_7 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - V$		$\text{In}_{3-x}\text{S}_4 - ? - V$ (для сплавов с x_S от 58,0 до 59,35 мол.%)		$\text{In}_{3-x}\text{S}_4 - \text{In}_2\text{S}_3' - V$	
Зависимость вида	A	B	A	B	A	B
$\ln K_p^\# = A/T + B$, наши данные	-10629 ± 816	$6,71 \pm 0,92$	-9268 ± 417	$5,86 \pm 0,47$	-77960 ± 1565	$106,9 \pm 2,30$
$\lg(\bar{p}_{S_2}) = A'/T + B'$ наши данные	-18679^*	$11,00^*$	-17496^*	$10,26^*$	-77184^*	$98,03^*$
$\lg(\bar{p}_{S_2}) = A'/T + B'$ данные [7]	-19239 ± 471	$11,51 \pm 0,53$	—	—	—	—

* — анализ погрешности затруднен, поскольку отсутствуют необходимые сведения о погрешности при определении константы равновесия (5).

ной зависимости давления паров серы (S_2), дополненные результатами масс-спектрометрических исследований [7]. Из рис. 10 можно видеть

- хорошее согласование двух групп данных для моновариантного равновесия $\text{In}_6\text{S}_7 - \text{In}_{3-x}\text{S}_4 - V$ (сплавы, содержащие 56,0, 57,0, 57,5 мол.% S исследовались методом ВК и сплавы 56,0 и 57,9 мол.% серы — масс-спектрометрически). При этом температурные зависимости для всех гетерогенных сплавов $\text{In}_6\text{S}_7 + \text{In}_{3-x}\text{S}_4$ практически совпадают (за исключением масс-спектрометрически исследуемого состава с $x_S = 56,0$ мол.%);

- сильное рассогласование масс-спектрометрических и наших данных по равновесию $\text{InS} - \text{In}_6\text{S}_7 - V$ (исследовались двухфазные сплавы $\text{InS} + \text{In}_6\text{S}_7$ с $x_S = 52$ мол.%). Для данного равновесия все результаты нуждаются в дальнейшей проверке, поскольку каждым из рассмотренных методов получено лишь от 3 до 4 точек.

Заметим, что рассогласование результатов двух методов в области равновесия пара с единственной конденсированной фазой $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ (сплав с $x_S = 59,9$ мол.%) не является информативным, поскольку происходящее в масс-спектрометрическом эксперименте смещение нестехиометрии $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ происходит независимо от такого смещения в эксперименте по исследованию равновесия при помощи водорода. С другой стороны, известно, что даже очень небольшое изменение состава фазы в пределах ее области гомогенности может вносить очень

заметный вклад в давление насыщенных паров над этой фазой.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Порядок заполнения кварцевой емкости (фор-баллона) водородом или сероводородом для последующего натекания этого газа в реакционный сосуд с оптической частью при контролируемом давлении.

Для получения водорода собирали прибор для получения газов, состоящий из колбы Вюрца, пробки, системы шлангов. Водород получали взаимодействием алюминия (ЧДА) с водным раствором гидроксида калия (ЧДА). Выделяющийся газ пропускали для удаления паров воды через трубку с безводным хлоридом кальция и далее направляли в фор-баллон, как показано на рис. 11а. Газ, выделяющийся со скоростью порядка 10 л/ч, пропускали в течение 2—3 часов, после чего закрывали натекатель (3) и отпаивали перетяжку (1). Далее собирали схему, изображенную на рис. 2.

Заполнение фор-баллона сероводородом производили по близкой схеме. Источником этого газа была известная реакция между сульфидом алюминия и водой. Сероводород также осушали посредством хлорида кальция, и направляли в фор-баллон, как показано на рис. 11б. Отличие состояло в том, что для наиболее полного вытеснения воздуха более легкий водород направляли сверху вниз, а более тяжелый сероводород — снизу вверх. Кроме того, во избежание разложения сероводорода на элемен-

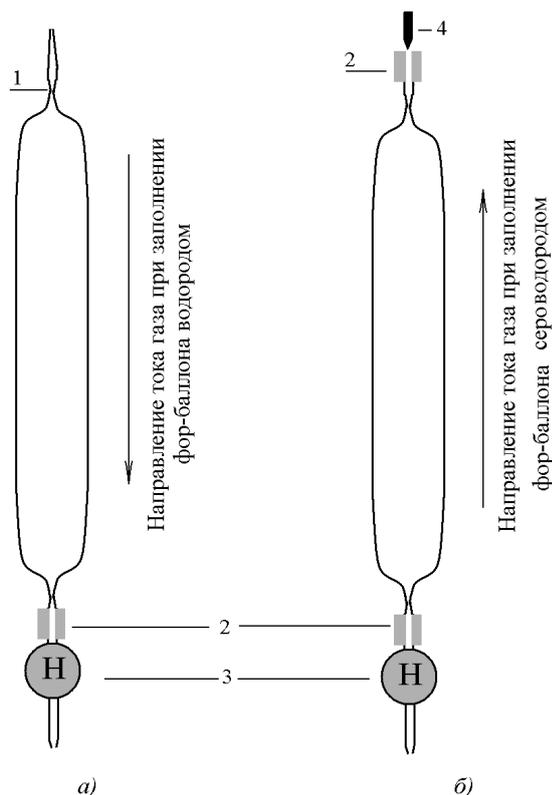


Рис. 11. Схема заполнения кварцевого фор-баллона водородом и сероводородом. Обозначения: 1 — перетяжка, 2 — кусочки соединительного вакуумного шланга, 3 — нагреватель, 4 — кварцевая палочка для заключительной герметизации фор-баллона с сероводородом

ты фор-баллон герметизировали не отпаиванием перетяжки, а введением заостренной кварцевой палочки в соединительный вакуумный шланг 4 (рис. 11б).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 08-03-00913а.

Косяков Андрей Викторович — аспирант кафедры общей и неорганической химии, тел.: (4732) 208610, E-mail: lavchukb@mail.ru

Завражнов Александр Юрьевич — профессор кафедры общей и неорганической химии, тел.: (4732) 208610, e-mail: alzavr08@rambler.ru

Наумов Александр Владимирович — доцент кафедры общей и неорганической химии, тел.: (4732)788944

Сергеева Анастасия Валерьевна — инженер кафедры общей и неорганической химии, тел.: (4732) 433872

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duffin W.J. Crystalline Phases in the System In_2S_3 / W.J. Duffin, J.H.C. Hogg // Acta Cryst. — 1966. — V.20. — P. 566.
2. Мустафаев Ф.А., Алиев И.Я., Азизов Т.Х. и др. Высший сульфид индия // Азерб. хим. журн. 1975. № 1. С.139—142.
3. Ansell H.G. Phase relationship in the In-S system / H.G. Ansell, R.S. Boorman // J. Electrochem. Soc. — 1971. — V. 118. — P. 133—136.
4. Wadsten T., Amberg L., Berg J.E. On In_5S_4 structure // Acta Cryst. 1980. V. 36. P. 2220—2223.
5. Likforman A., Guittard M., Tomas A. et al. Mise en evidence d'une solution de type spinelle dans le diagramme de phase du systeme In-S // J. Sol. State Chem. 1980. V.34. P. 353—359.
6. Gödeke T., Schubert K. On the phase diagram InS_m // Ztschr. Metallk. 1985. Bd. 76, Nr. 5. S. 358—364.
7. Аноров П.В. Селективные транспортные химические реакции как метод регулирования состава нестехиометрических фаз в системе индий — сера // Дисс. канд. химич. наук, Воронеж. — 2006 г. 120 с.
8. Завражнов А.Ю. Т-х-фазовая диаграмма системы In-S / А.Ю.Завражнов, А.В. Наумов, А.В. Сергеева и др. // Журн. Неорган. Материалы. 2006, Т. 42, № 5, С. 1—5.
9. Завражнов А.Ю. Исследование р-Т-х — диаграмм халькогенидов галлия при помощи вспомогательного компонента // Журн. Неорган. Химии, 2003. Т. 48. № 10. С. 1722—1736.
10. Zavrazhnov A.Yu., Turchen D.N., Naumov A.V., Zlomanov V.P. Chemical Transport Reactions as a New Variant of the Phase Composition Control // J. Phase Equilib. 2003. V. 24. № 4 (August). P. 330—339.
11. Watson F. Electronic spectra and structure of sulfur compounds / Watson F., O'Donnell M., McGlynn, S. P. // J. of Chem. Physics — 1966., V. 45, N. 5, PP. 1367—1379
12. Hiroaki Wada. Sulfur Pressure Control in an H_2 -Sulfur Vapor System // Bull. Chem. Soc. Japan — 1989, V.62, No. 9. P. 3010—3011.

Kosyakov Andrew V. — post-graduated student at general and inorganic chemistry department, tel. (4732) 208610, E-mail: lavchukb@mail.ru

Zavrazhnov Alexander Y. — professor at general and inorganic chemistry department, tel.: (4732) 208610, E-mail: alzavr08@rambler.ru

Naumov Alexander V. — associate professor at general and inorganic chemistry department, tel.: (4732) 788944

Sergeyeva Anastasya V. — engineer at general and inorganic chemistry department, tel.: (4732) 433872