

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной
минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)**

на правах рукописи

Чареев Дмитрий Александрович

**Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и
интерметаллидов в галоидных расплавах в
стационарном температурном градиенте**

специальность

01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Черноголовка - 2017

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Раствор-расплавный метод получения кристаллов. Сравнение с другими инконгруэнтными методами.....	12
1.1. Метод газового транспорта	13
1.2. Выращивание кристаллов из водных растворов, гидротермальный синтез.....	21
1.3. Метод получения кристаллов из растворов в расплавах	27
Глава 2. Синтез и сверхпроводящие свойства железосодержащих веществ.....	110
2.1. Физические свойства железных сверхпроводников	110
2.2. Фазовые отношения в системах Fe-халькоген(ы)	120
2.3. Получение кристаллов железных сверхпроводников.....	125
2.4. Выводы	146
Глава 3. Получение кристаллов халькогенидов, пниктидов и металлов в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте	148
3.1. Получение кристаллов из раствора в расплаве с использованием стационарного температурного градиента.....	149
3.2. Методические особенности получения кристаллов в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия в горизонтальных кварцевых ампулах	151
3.3. Рост кристаллов сверхпроводящего тетрагонального FeSe	159
3.4. Рост кристаллов, морфология, фазовые отношения и физические свойства сверхпроводящих монохалькогенидов железа	170
3.5. Рост монокристаллов и первичная характеристика сверхпроводящего $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ где x от 0 до 0.22	187
3.6. Применение проводящего контура для активизации миграции ионов	198

3.7. Получение кристаллов различных халькогенидов и пниктидов	213
3.8. Структура солевых расплавов. Реакции растворения и кристаллизации	241
3.9. Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов, легированных благородными и редкими металлами	253
3.10. Синтез, параметр элементарной ячейки и коэффициент термического расширения железосодержащих сфалеритов	288
3.11. Исследование термодинамических и магнитных свойств моноклинного пирротина Fe_7S_8	302
Выводы	313
Заключение.....	315
Список опубликованных работ	316
Список цитируемой литературы	328

Введение

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Любой достоверный научный эксперимент предусматривает строгую оценку качества проделанной работы на всех этапах исследования, начиная от выбора объекта исследования и сбора первичной информации, и заканчивая постановкой эксперимента и обработкой полученных данных. Поскольку одним из первых этапов в этой цепи является подбор изучаемого объекта, то зачастую от него зависит успех всего эксперимента. Так как во многих естественных науках, объектами исследования являются синтетические вещества, «краеугольным камнем» становится получение образцов, качество которых позволяет использовать возможности современных высокоточных методик измерения. Таким образом, неорганический синтез является ключевым направлением научных исследований с многочисленными приложениями в физике, химии, материаловедении, экспериментальной минералогии и смежных дисциплинах.

Для исследования свойств конкретных соединений в большинстве случаев необходимо получение высококачественных монокристаллов: например появляется возможность изучения анизотропии и исключается вклад поверхностных явлений.

В настоящее время интенсивно изучаются кристаллы халькогенидов (соединения металлов с S, Se и Te) и пниктидов (соединения с P, As, Sb и Bi), что объясняется их полупроводниковыми и люминесцентными свойствами, интересными для фундаментальной науки, а также широкими перспективами для применений в качестве сверхпроводников, магнетиков, топологических изоляторов, катализаторов и других функциональных материалов. В природе сульфиды являются основной составляющей многих полиметаллических руд – важного источника цветных металлов. Для объяснения свойств данных соединений необходимо проведение экспериментов на высококачественных халькогенидных (пниктидных) кристаллах.

Для получения кристаллов халькогенидов и пниктидов довольно широко используется классический раствор-расплавный метод, который обычно представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентного расплава, приводящее к образованию кристаллов, к сожалению, довольно часто зональных. Модификация раствор-расплавного метода и его применение в условиях стационарного температурного градиента позволяет зафиксировать температуру роста кристаллов и минимизировать изменение активности компонентов расплава. Несмотря на простоту и воспроизводимость, идея использования

стационарного температурного градиента и попытки реализации этой идеи на практике (1960-1970гг.) до недавнего времени ограничивались единичными экспериментами для очень узкого спектра соединений, температур и состава солевых расплавов. Известна всего одна работа, посвященная получению кристаллов халькогенидов (ZnS) в расплаве галогенида щелочного металла (KCl); при этом отсутствуют предположения о формах переноса химических элементов в расплавах, а вопрос воспроизводимости остается нерешенным.

Таким образом, необходимость расширения и оптимизации универсального метода синтеза монокристаллов различных соединений на основе раствор-расплавной кристаллизации и идея роста кристаллов в стационарном температурном градиенте очевидна. Поэтому работа была направлена на разработку оригинального и универсального метода синтеза халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и других соединений.

Объекты исследования

Изучался перенос и кристаллизация халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавленных смесях хлоридов, бромидов и йодидов щелочных металлов и алюминия. Особое внимание было уделено получению кристаллов халькогенидов и пниктидов железа, так как, во-первых, некоторые соединения железа являются сверхпроводниками, а во-вторых, железосодержащие сульфиды являются наиболее широко распространенными в природе минералами из названных классов, образуя наиболее значительные в природе скопления в виде высоко-, средне- и низкотемпературных рудных месторождений. Таким образом, большинство экспериментов было посвящено получению кристаллов монокхалькогенидов железа - сверхпроводников семейства 11, а также кристаллов сульфидных минералов (пирита FeS_2 , пирротина Fe_{1-x}S , сфалерита $(\text{Zn,Fe})\text{S}$, арсенопирита FeAsS , лёллингита FeAs_2) с рассеянными в них благородными металлами. Многие вещества были получены в виде монокристаллов миллиметрового размера и поэтому подходили для изучения многими физическими методами. В некоторых случаях были получены только кристаллические сростки, также подходящие для решения определенных задач.

Основная цель работы

Основная цель исследования — разработка метода получения качественных кристаллов халькогенидов, пниктидов, сплавов и металлов в солевых расплавах щелочных

металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте – варианта раствор-расплавного метода.

В рамках данной работы решались следующие **задачи**:

- получение кристаллов халькогенидов и пниктидов переходных и постпереходных металлов, а также интерметаллидов и металлов в галогенидах щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте.
- выявление общих закономерностей при переносе халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавах галоидных солей щелочных металлов или алюминия в условии стационарного температурного градиента.
- изучение границ применимости различных солевых смесей на основе AlCl_3 , LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , AlBr_3 , LiBr , NaBr , NaI , KI для получения кристаллов халькогенидов и пниктидов переходных и постпереходных металлов.
- получение кристаллов сверхпроводящих тетрагональных монокхалькогенидов железа (железных сверхпроводников семейства 11), и изучение физических свойств полученных кристаллов (электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость, теплоемкость).
- получение кристаллов основных сульфидных минералов (Fe_{1-x}S , FeS_2 , FeAsS , FeAs_2 , CuS , Cu_2S , ZnS и PbS), легированных благородными металлами (Ag , Au , Pt и Pd), и изучение пределов растворимости благородных металлов, их валентного состояния и кристаллического окружения.

Защищаемые положения

- 1) Использование стационарного температурного градиента в раствор-расплавном методе позволяет получать кристаллы халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавах галоидных солей щелочных металлов и алюминия. Метод пригоден для получения кристаллов, легированных благородными и редкими металлами. Для температурного интервала 850 - 700°C наиболее удобна смесь KCl-NaCl , для 750 - 550°C - смеси на основе CsCl или RbCl , для 600 - 300°C - смесь на основе AlCl_3 .
- 2) Переносу вещества в солевых расплавах в температурном градиенте способствует инертный проводник, содействующий транспорту электронов между шихтой и местом кристаллизации и обеспечивающий переход химических элементов в солевой расплав в предпочтительных степенях окисления. В ряде случаев переносу способствует методика «ампула в ампуле», позволяющая некоторым элементам мигрировать к месту кристаллизации независимо.

3) Перекристаллизация в стационарном температурном градиенте может использоваться для получения высококачественных кристаллов сверхпроводящего тетрагонального $\text{FeSe}_{1-\delta}$, содержащего до 22 ат.% S и до 88 ат.% Te в расплаве на основе AlCl_3 и кристаллов $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$, содержащих до 55 ат.% Se и до 11 ат.% S в солевых расплавах с участием NaCl, KCl, RbCl и CsCl. Замещение селена серой в $\text{FeSe}_{1-\delta}$ уменьшает параметр решетки c и практически не изменяет параметр решетки a . При этом отношение железа к халькогенам (параметр нестехиометрии δ) не зависит от содержания серы.

Научная новизна

В результате проведенной работы впервые:

- Систематически исследованы закономерности кристаллизации, состав и морфология кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов, сплавов и металлов в расплавах галоидных солей в стационарном температурном градиенте.
- Для активизации переноса вещества в солевых расплавах применен электрон-проводящий провод и независимые каналы миграции ионов.
- Систематически исследованы возможности кристаллизации сверхпроводящих монохалькогенидов железа при различных температурах в различных солевых смесях.
- Построена квазитройная фазовая диаграмма системы FeSe-FeTe-FeS в интервале 400 - 800°C.
- Систематически исследовано распределение и максимальное содержание примесных элементов (Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te и др.) в выращенных кристаллах ковеллина CuS, пирита FeS_2 , пирротина Fe_{1-x}S , сфалерита ZnS, арсенопирита FeAsS, леллингита FeAs₂ и др.
- Получены кристаллы железистого сфалерита при различных температурах, в различных солевых расплавах и при различных фугитивностях (летучестях) серы. Показано, что параметр решетки сфалерита зависит только от количества железа и не зависит от температуры синтеза и фугитивности серы.
- Для синтезированной равновесной ассоциации "моноклинный пирротин - пирит" получена зависимость фугитивности серы в температурном интервале 500 - 565K.

Практическая значимость

Описанные в диссертации методы и подходы могут быть использованы для лабораторного получения кристаллов халькогенидов и пниктидов многих переходных и постпереходных металлов, а также кристаллов металлов и интерметаллидов.

Продemonстрирована возможность получения кристаллов тройных халькогенидов с участием щелочных металлов.

В градиентных условиях, в отличие от классического раствор-расплавного метода, на изменение физико-химических параметров кристаллизации влияют такие трудно контролируемые факторы, как изменения состава шихты и температурного поля из-за переноса вещества от шихты к растущим кристаллам. Кроме того, новый метод синтеза позволяет получать кристаллы при более низких температурах, вплоть до 300°C, что упрощает получение кристаллов низкотемпературных фаз. Широкие возможности по изменению температурного поля, геометрии реакционных сосудов, состава шихты, времени роста и других параметров позволяют варьировать степень пересыщения и, соответственно, размер и габитус растущих кристаллов.

На способ синтеза кристаллов сверхпроводящего селенида железа и теллурида железа, легированного селеном и/или серой получены два патента на изобретение (RU № 2538740 C2, 2015, Бюллетень № 1 и RU № 2522591 C2, 2014, Бюллетень № 20).

Результаты работы используются автором в лекционных курсах «Физическая химия» и «Электрохимия» для студентов Кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна», г. Дубна.

Достоверность результатов

Проведено свыше двух тысяч опытов по перекристаллизации халькогенидной и пниктидной шихты различного состава в различных солевых расплавах в различных температурных условиях. Полученные кристаллы аттестованы комплексом современных аналитических методов: оптическая и сканирующая электронная микроскопия, порошковая и монокристалльная дифрактометрия, масс-спектрометрия с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) и др. Качество кристаллов было доказано измерением различных физических свойств в ряде крупных научных центров в РФ и за рубежом. Полученные в рамках данного исследования кристаллы сверхпроводящего FeSe в течение нескольких лет обладали рекордным качеством, а в настоящий момент имеют максимальный размер ($4 \times 3 \times 1$ мм³) среди лучших в мире кристаллов. Другие кристаллы сверхпроводников семейства 11 также обладают качеством, сравнимым с мировыми аналогами.

Апробация работы

Основные материалы диссертации доложены в период с 2011 по 2017 гг. На национальных и международных конференциях различного уровня, в том числе: X, XII

конференция «Новые идеи в науках о Земле», Москва, Россия, 2011, 2015; *Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ)*, Москва, Россия, 2012, 2013, 2016; *III International Conference for Young Scientists "Low temperature physics - 2012"*, Kharkiv, Ukraine, 2012; *Международная конференция "Высокие давления – 2012, Фундаментальные и прикладные аспекты"*, Судак, Крым, 2012; *VIII, X Международная Школа по наукам о Земле (I.S.E.S.)*, Одесса, Украина, 2012, Миасс, Россия, 2015; *III, IV Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»*, Черноголовка, Россия, 2012, 2013; *Goldschmidt Conference*, Florence, Italy, 2013, Prague, Czech Republic, 2015; Yokohama, Japan, 2016; *Всероссийская молодежная конференция «Использование синхротронного излучения»*, Новосибирск, Россия, 2012; *Trilateral workshop on Hot Topics in HTSC: Fe-Based Superconductors*, Zvenigorod, Russia, 2013; *15th Czech and Slovak Conference on Magnetism*, Košice, Slovakia, 2013; *XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС – 2014)*, Санкт-Петербург, Россия, 2014; *XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии*, Новосибирск, Россия, 2015; *13th Biennial SGA*, Nancy, France, 2015; *The third international symposium on magnetism, superconductivity and the electronic structure in low-dimensional systems*, Hsinchu, Taiwan, 2015; *First AfLS Conference & Workshop*, Grenoble, France, 2015; *International Workshop "Advances in preparation and investigation of emergent iron-based superconductors"* (IBS-2016), Dresden, Germany; *Fifteenth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Цюрих, Швейцария, 2016; *Шестая российская молодежная научно-практическая школа с международным участием "Новое в познании процессов рудообразования"*, ИГЕМ РАН, Москва, Россия, 2017; *Moscow International Symposium on Magnetism*, Москва, Россия, 2017.

Публикации

Результаты исследований, представленных в диссертации, отражены в 56 рецензируемых статьях, опубликованных в журналах из списка ВАК и отображенных в Web of Science, в двух патентах РФ, в одной главе сборника «*Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time*», в 43 тезисах докладов Всероссийских и международных научных конференций, а также в отчетах по проектам РФФИ, РНФ, CRDF, Президента РФ и др.

Исследования выполнены в Лаборатории высокотемпературной электрохимии Института Экспериментальной минералогии РАН и на Кафедре низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Личный вклад соискателя

В основу диссертации положены результаты по росту кристаллов, выполненные с 2009 по 2017 год лично автором или под его научным руководством в Институте экспериментальной минералогии РАН и на Кафедре низких температур Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Описанные методы и подходы получения кристаллов разработаны и опробованы лично автором. Термодинамические свойства минералов изучены автором лично или под его научным руководством. Автор принимал активное участие в интерпретации физических свойств полученных кристаллов.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность Е.Г. Осадчему (ИЭМ РАН) за обучение тонкостям синтеза халькогенидов, Н.Н. Жданову (ИЭМ РАН) за изготовление прецизионных терморегуляторов, О.С. Волковой, А.Н. Васильеву (ФФ МГУ) и Б.Р. Тагирову (ИГЕМ РАН) за постановку задач.

Также автор крайне признателен Т.Н. Докиной (ИЭМ РАН) и М.С. Никольскому (ИГЕМ РАН) за проведение РФА, А.Н. Некрасову, А.А. Вирюс, К.В. Вану (ИЭМ РАН), Е.В. Ковальчук и С.Е. Борисовскому (ИГЕМ РАН) за проведение микрозондового анализа, Л.В. Шванской (ГФ МГУ) и И.П. Макаровой (ИК РАН) за проведение монокристалльной съемки серии Fe(Se,S) и FeTe, А.А. Ширяеву (ИФХЭ РАН) за измерение КТР сфалеритов, В.Д. Абрамовой (ИГЕМ РАН) за проведение ЛА-ИСП-МС, К.О. Квашниной, С. Лафуэрза (ESRF, Гренобль, Франция), А.Л. Тригубу (Курчатовский ин-т) за исследования методами XAFS, Лю Мину (ХФ МГУ) за помощь в работе с щелочными металлами, А.Р. Котельникову и В.С. Балицкому (ИЭМ РАН) за внутреннюю рецензию работы, М.В. Воронину (ИЭМ РАН) за помощь в поиске необходимой литературы, И.В. Морозову (ХФ МГУ), И.В. Викентьеву (ИГЕМ РАН), Н.А. Полотнянко (Ун-т. «Дубна») за полезные консультации.

Автор глубоко благодарен своим российским и зарубежным коллегам за их замечательные исследования, выполненные на выращенных образцах (в порядке начала совместных работ): А.В. Федорченко, Г.Е. Гречневу, А.С. Панфилову, В.Д. Филю, Ю.Н. Чангу, Ю.Г. Найдюку (Физико-технический институт низких температур НАН, Харьков, Украина), Дж.-Я. Лину и Ц.У. Луо (Институт физики, Национальный ун-т Чиао Тунг, Синьчжу, Тайвань),

Е.А. Овченкову и Н.С. Безаевой (ФФ МГУ), М.М. Абдель-Хафизу и Дж. Жао (Центр высоких давлений и технологий, Шанхай, Китай), Г. Карапетрову (ун-т Дрексел, Филадельфия, США), М. Явароне (ун-т Темпл, Филадельфия, США) и многим другим.

В заключение автор хочет искренне поблагодарить студентов и аспирантов В.О. Осадчего, О.Н. Филимонову (ГФ МГУ), Е.С. Козлякову (ФНМ МГУ), В.Д. Тарасенко, А.В. Кошелева (ФФ МГУ), А.В. Криставчука, Н.В. Герингер, А.Д. Журавлева, А.Ф. Вечканову, Н.А. Згурского, П.В. Евстигнееву (Ун-т. "Дубна"), Д.Е. Тонкачеева (ИГЕМ РАН) за постоянную и всестороннюю помощь.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (16-05-00938а, 14-02-92002ННС_а, 13-02-01451а, 13-05-01117а, 13-05-00638а, 13-05-00405а, 12-03-31717мол_а, 12-05-31418мол_а, Грантов Президента РФ (МК-1557.2011.5, МК-4961.2009.5), РНФ (14-17-00693).

Глава 1. Раствор-расплавный метод получения кристаллов. Сравнение с другими инконгруэнтными методами.

Первые работы по синтезу кристаллов инконгруэнтными методами относятся еще к античности. Аристотель описывал метод кристаллизации в водных растворах для получения кристаллов поваренной соли, Плиний – для изготовления кристаллов медного купороса. Агрикола использовал перекристаллизацию в водном растворе для очистки селитры [1]. Так, благодаря труду сначала алхимиков, потом уже химиков, к девятнадцатому веку был накоплен необходимый опыт и экспериментальная база для промышленного роста кристаллов. Именно в девятнадцатом веке были разработаны многие методы, которыми пользуются до сих пор без существенного изменения.

Одним из первых справочников по росту кристаллов минералов можно считать труд Петра Николаевича Чирвинского «Искусственное получение минералов в XIX столетии» [2], написанный в 1906 году в рамках его дипломной работы. В данной книге описано около семисот вариантов получения различных минералов, многие из которых были получены в виде кристаллов. Часто П.Н. Чирвинский рассматривает получение минералов с точки зрения выяснения условий образования минералов в природе и с точки зрения влияния условий синтеза на форму и последовательность кристаллизации минералов. Книга крайне удобна для анализа развития представления о росте кристаллов и совершенствовании экспериментальной базы в девятнадцатом столетии, так как большинство оригинальных источников практически недоступны.

Именно в девятнадцатом веке стали широко применяться различные методики синтеза веществ, хотя среди публикаций, рассмотренных Чирвинским, есть и более ранние работы, в том числе работы средневековых алхимиков. Например, Чирвинский цитирует французского геолога Станисласа Менье (1843-1925): «Когда больной тысячи две лет назад бросил монету в воду минерального источника, в котором он искал исцеление, то он, конечно, не предполагал, что этим кладет начало опыту по экспериментальной геологии...» [2 со ссылкой на 3].

По мнению Чирвинского, к началу двадцатого века были сформулированы три основных метода синтеза кристаллов: метод газового транспорта, гидротермальный метод и расплавный метод (вероятно, без разделения на расплавный метод, как таковой, и раствор-расплавный). Кроме того, под данную классификацию не подпадают несколько описанных синтезов в полностью твердофазных системах.

Даже поверхностный анализ книги Чирвинского и цитированной в ней литературы дает понять, что все основные методики синтеза кристаллов уже существовали к началу двадцатого века. Появившиеся несколько позднее именные методы роста кристаллов являются только усовершенствованием уже существовавших методов, которые появились только благодаря общему техническому развитию. Некоторые описанные эксперименты по росту кристаллов до сих пор поражают своей простотой, элегантностью и безупречностью с химической точки зрения.

Конечно, некоторые выводы по синтезам, несмотря на то, что эксперименты были выполнены на высоком уровне, являются ошибочными вследствие несовершенства аналитических методик. Например, кристаллы карбида железа были приняты за алмаз [4], а продукт восстановления FeCl_2 и NiCl_2 водородом при высоких температурах был принят за тэнит [5]. Кроме того, многие процессы образования кристаллов в многокомпонентных расплавах, иногда с использованием флюсов, при постепенном охлаждении обычно рассматривались авторами только с точки зрения температур плавления растущих кристаллов, что само по себе неверно. В настоящее время подобные системы рассматриваются с точки зрения правила фаз Гиббса [6], (опубликовано в 1876) году и с точки зрения физико-химического анализа [7, 8] (начало положено Курнаковым на рубеже XIX и XX веков).

Применительно к защищаемому исследованию стоит сказать, что в монографии Чирвинского практически не встречается упоминания о росте кристаллов раствор-расплавным методом в условиях температурного градиента. Это может быть объяснено применением примитивных нагревательных устройств и невозможностью задания постоянной во времени температуры. Кроме того, следует заметить, что даже самые ранние попытки электрохимического роста кристаллов производились с применением внешних источников тока, а не с помощью эффекта Зеебека (термоэдс) и не с помощью создания разности потенциалов с помощью наличия разности химических потенциалов в градиенте температур.

1.1. Метод газового транспорта

Сравним используемый метод получения кристаллов в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте с методом газового транспорта, широко применяемым для роста кристаллов различных веществ. За основу описания метода газового транспорта взята классическая монография Шефера [9]. Детальный анализ метода

газового транспорта показывает, что кроме основного отличия в агрегатном состоянии переносимого вещества существуют множество теоретических и инструментальных отличий.

Метод газового транспорта заключается в том, что твердое вещество, взаимодействуя по обратимой химической реакции с транспортным реагентом, образует только газообразные продукты, которые переносятся в другую часть реакционной системы с другими физико-химическими условиями и вновь образуется первоначальное вещество, но уже в монокристаллическом состоянии. Этим процесс напоминает сублимацию вещества. В отличие от сублимации, переносимое вещество не обладает заметным давлением насыщенного пара без участия транспортного реагента. Сублимационный метод роста кристаллов применяется значительно реже в силу термодинамических ограничений. Главными условиями осуществления транспорта являются наличие градиента концентраций и условие обратимости реакции перехода в газообразное состояние.

По мнению Шефера [9], первой изученной реакцией переноса в газовом состоянии является реакция переноса гематита Fe_2O_3 газообразным хлористым водородом, описанная Бунзеном при изучении вулканических газов.

Газовый транспорт в природных системах является одним из способов переноса вещества и образования новых фаз. Основным объектом изучения природного газового транспорта являются фумаролы (итал. fumarola, от лат. fumo — дым) — трещины и отверстия, располагающиеся в кратерах, на склонах и у подножия вулканов и служащие источниками горячих газов. В настоящий момент в мире есть несколько районов с вулканической активностью и с большим количеством фумарол, например, Камчатка и Курильские острова в России, Йеллоустоунский национальный парк и национальный парк Катмай (Долина десяти тысяч дымов) в США, некоторые районы Исландии, Чили и Китая.

В настоящий момент некоторые вновь открытые минералы являются продуктами кристаллизации газового флюида (вулканического газа) [10],[11]. Флюид представляет собой сложную систему на основе воды с углекислым газом, различными оксидами серы и H_2S , галогеноводородами и небольшими количествами различных металлов, включая редкие и рассеянные. Минералы образуются в результате понижения температуры и давления. Среди образующихся минералов могут быть минералы с большим количеством редких и рассеянных элементов, различные золотосодержащие минералы [12]. Многими вновь открытыми минералами являются халькогениды различных металлов - кадмоиндит CdIn_2S_4 [13], кудрявит $(\text{Cd,Pb})\text{Bi}_2\text{S}_4$ [14], абрамовит $\text{Pb}_2\text{SnInBiS}_7$ [15], минералы на основе сфалерита [16], единственный ренийевый минерал рениит ReS_2 [17, 18].

Метод газового транспорта может быть применен не только для роста кристаллов и ускорения твердофазных реакций, но и для ряда теоретических задач, связанных с термодинамическими свойствами твердых и газообразных веществ, участвующих в реакциях. При наличии термодинамических и кинетических параметров, расчет газового переноса может дать информацию не только о возможности прохождения реакции, но, даже дать информацию о количественном выходе реакции. Кроме того, метод с успехом применяется для очистки металлов [например, 19].

Метод газового транспорта подразумевает процесс перемещения вещества через газовую фазу. Движение газа может происходить посредством диффузии, конвекции или с помощью организации газового потока.

Метод потока представляет собой принудительную миграцию газа – транспортного реагента. Сначала газ оказывается в области определенной длины, содержащей переносимое твердое вещество, находящееся при определенной температуре и начинает с ним взаимодействовать, в идеале образуя равновесие «транспортный реагент + твердое вещество = полностью газообразные продукты». Далее измененная газовая фаза попадает в область с другой температурой, в которой происходит обратная реакция с выделением аналогичного твердого вещества, но уже в монокристаллическом состоянии. Если давление пара транспортного реагента недостаточно велико при используемых температурах, то оно насыщается инертным газом для увеличения общего давления до атмосферного. В монографии Вильке [1] рассмотрено несколько примеров получения кристаллов халькогенидов кадмия. В некоторых случаях реакционный газ (обычно сероводород) и транспортный газ подавались независимо, в некоторых - совместно. В некоторых примерах компоненты будущего кристалла (кадмий и теллур) переходили в газовую фазу независимо друг от друга и уже встречались непосредственно в точке кристаллизации Рис. 1.

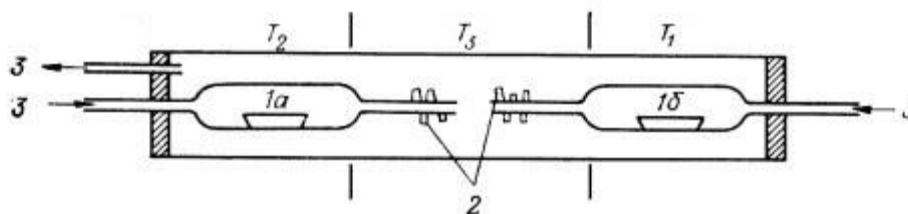


Рис. 1. Метод потока при независимом испарении обоих реакционных компонентов в изолированных частях реакционного сосуда. 1а Лодочка с кадмием. 1б. Лодочка с теллуrom. 2. Кристаллы CdTe. 3 Поток водорода. $T_1 < T_2 < T_3$. [1].

Для создания потока обычно используются комбинации баллонов с газом и насосов. Элементарные процессы, происходящие при использовании метода потока, во-первых, просты и наглядны, во-вторых, нет нужды их рассматривать ввиду практически отсутствия возможности применения данного метода для транспорта в солевых расплавах.

Движение разных компонентов кристалла по независимым каналам (Рис. 1) позволяет исключить их взаимодействие и образование твердых веществ вне ожидаемой зоны кристаллизации. В данной работе были применены аналогичные ухищрения для исключения взаимодействия разных компонентов, в частности пар «сера – мышьяк», «сера-селен» и «железо – никель», но не в газовой фазе, а в солевом расплаве, и не в методе потока, а при диффузионном переносе вещества в закрытых ампулах.

Для **диффузионного метода** обычно используются простые цилиндрические ампулы из кварцевого или обычного стекла. В ампулу в один конец помещается некоторое количество твердого вещества и транспортный реагент (Рис. 2).

Так как обычно транспортные реагенты, например, йод, обладают достаточной летучестью и при комнатной температуре, то существуют множество способов изоляции во время вакуумирования. Например, используются маленькие, легко разрушаемые ампулки с реагентом. Иногда реагент замораживается в жидком азоте. Иногда реагент переносится уже в вакуумированную ампулу из другой ампулы [20]. Собственный опыт говорит, что небольшие количества йода можно запаивать с минимальными потерями без всякой изоляции, но всегда существует опасность повреждения насоса парами йода.

Иногда используются специальные смеси, которые вступают между собой в реакцию при повышенных температурах и образуют летучее соединение [21]. Также можно применять небольшие количества NH_4Cl который устойчив и мало летуч при комнатной температуре, но при повышении температуры распадается на аммиак и хлороводород.

Обычно количество транспортного реагента минимально, поэтому в данном методе должно быть особое внимание чистоте загружаемых веществ, так как незначительные количества загрязнений могут влиять на процесс транспорта. Например, кварцевое стекло способно обратимо поглощать при высокой температуре (около 1000°C) достаточное количество воды. Поэтому любая кварцевая ампула, запаянная на пламени кислородной горелки, а не электрической дуге, содержит определенные количества воды. Обычно кварцевые реакторы для газового транспорта подвергаются многостадийной очистке. Например, в начале ампулы на пять минут помещаются в раствор азотной кислоты с 1 - 2

% плавиковой кислоты, затем в деионизированной воде, а потом отжигаются в вакууме при температуре около 1000°C несколько часов [22].

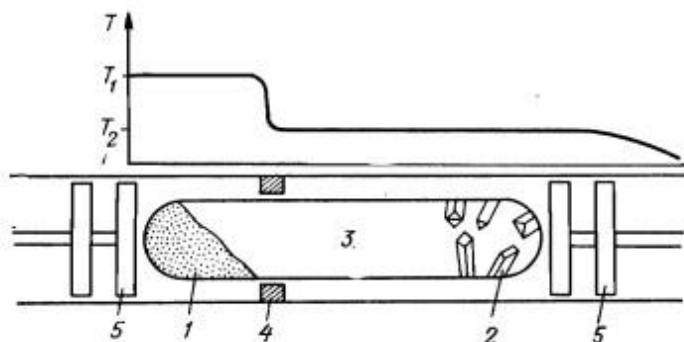


Рис. 2. Выращивание кристаллов диффузионным методом [1]. 1. Пространство для шихты. 2. Камера роста. 3. Диффузионное пространство. 4. Теплоизоляционная мембрана для создания большого Т-градиента. 5. Тепловые экраны.

Напротив, при использовании солевых расплавов нет нужды принимать меры для подобной очистки реакционной зоны, так как все загрязнения растворяются в солевом расплаве, количество которого на несколько порядков превышает любую примесь.

Для создания разных температур на разных сторонах реакционного сосуда используются градиентные печи или естественный температурный градиент. Для уменьшения теплопередачи может использоваться теплоизоляционная мембрана, отделяющая две температурные зоны печи. Чтобы расширить пространство для роста, температурный скачок сдвигают в сторону шихты.

Вероятно, метод роста кристаллов в расплавах солей в стационарном градиенте температур не позволяет делать подобные четкие ступеньки в температурном профиле, так как всегда существует значительная теплопередача через солевой расплав.

Цилиндрические кварцевые ампулы могут применяться в методе газового транспорта, если горячий конец ампулы находится при температуре не более $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$. При более высоких температурах начинается размягчение кварцевого стекла, перекристаллизация кварца или взаимодействие кварца с веществом, кварц становится проницаемым для газа. Если горячий конец реакционного сосуда должен быть больше 1300°C , то для создания подобной температуры используется раскаленная проволока, впаянная в реакционный сосуд.

Иногда используются методы, когда сосуд перемещается в температурном градиенте, так что фронт роста кристалла всегда находится при постоянной температуре. Перемещаться может как ампула внутри печи, так и печь при неподвижной ампуле.

Конвекционный метод основан на явлении конвекции. Конвекция газа в реакционном сосуде часто возникает параллельно с диффузным движением. В данном случае количество перенесенного вещества может быть значительно увеличено. Конвекция возникает, когда реакционный сосуд помещен наклонно или вертикально, а горячая зона расположена ниже холодной (Рис. 3).

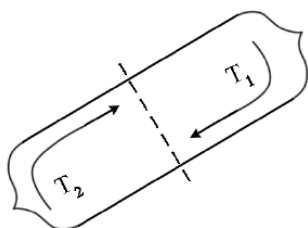


Рис. 3. Движение газа с помощью конвекции в наклонной ампуле. $T_2 > T_1$ [9].

В газовом транспорте, если равновесные давления газа низки и его можно считать идеальным, то перемещение вещества определяется только скоростью газовых молекул. При большем газовом давлении (10^{-3} атм.) перемещение газа уже определяется процессом диффузии. В данном случае в системе имеется постоянный во времени градиент концентраций. По мнению Шефера, если давление газа превышает 3 атмосферы, то вместе с диффузией все большее значение приобретает конвекция.

Таким образом, сделаем выводы о переносе вещества в солевых расплавах в условиях стационарного градиента температур: Можно предположить, что если реакционный сосуд находится в горизонтальном состоянии, кроме того, сосуд находится в исключительно горизонтальном градиенте температур (вертикальной составляющей можно пренебречь), то перемещение вещества определяется только диффузией. Напротив, введение вертикальной составляющей в геометрию реакционного сосуда (наклон ампулы, вертикальный температурный градиент) может привести к конвективным потокам солевого расплава и растворенного вещества.

И в методе газового транспорта, и в методе синтеза в солевых расплавах процесс транспорта переносимого вещества можно разделить на три основные ступени: реакцию взаимодействия транспортного реагента и твердого вещества, перемещение полученного газообразного (жидкого) продукта и обратную реакцию с выделением вторичного твердого вещества. Процесс перемещения газа и скорость гетерогенных реакций могут быть рассмотрены отдельно. Можно предположить, что именно диффузия вещества чаще всего является лимитирующей стадией процесса роста кристаллов. Данный тезис

может быть при желании проверен утонением в определенном месте диффузионного пути.

Относительно транспортных процессов и в газе, и в жидкости можно сделать предположение, что поскольку существует перемещение газа, состав его над первичной и вторичной фазой твердого вещества будет различным. Данное утверждение может быть легко показано с помощью термодинамических расчетов. Так как было принято, что лимитирующей стадией переноса вещества обычно является диффузия, может быть сделан вывод, что в концах реакционного сосуда твердая фаза находится в равновесии с газовой фазой (или солевым расплавом).

Кроме того, Шефером для газового транспорта были рассмотрены случаи, когда диффузия не является лимитирующим процессом переноса. На Рис. 4 показана зависимость приведенной скорости переноса от общего давления. Приведенная скорость переноса в данном случае это отношение фактически перенесенного вещества к количеству, вычисленному по диффузионному механизму. При средних давлениях самой медленной стадией переноса будет диффузия вещества. При более разряженном газе диффузия ускоряется и поэтому наиболее медленной ступенью процесса является реакция перехода твердого вещества в газообразное состояние. При самых высоких давлениях приведенная скорость переноса становится больше единицы, так как кроме диффузии на перенос влияет конвекция.

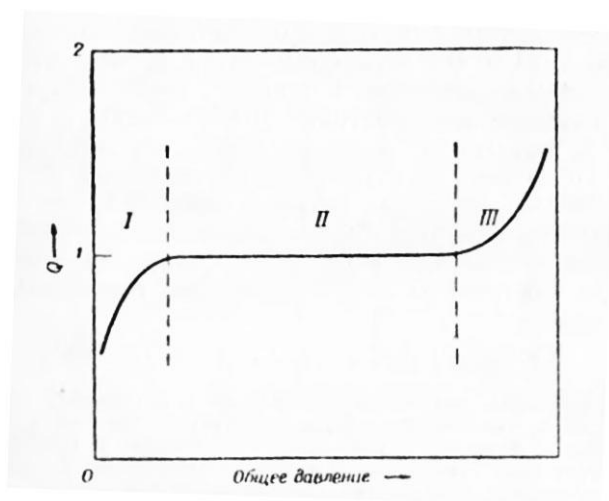


Рис. 4. Теоретическая зависимость выхода транспортной реакции от общего давления (схематическое изображение). [9] Q-отношение фактически транспортируемого вещества к количеству, вычисленному по диффузии («относительный транспорт»). В области I скорость определяется гетерогенной реакцией, в области II – диффузией, в области III – суммой диффузии и конвекции.

Таким образом, количество перенесенного вещества в методе газового транспорта можно посчитать, если известны законы движения газа и разница парциальных давлений

над первичной и вторичной фазой (над холодным и горячими концами реакционного сосуда). По аналогии, количество перенесенного вещества в солевом расплаве в градиенте температур можно рассчитать, зная законы движения ионов в расплаве и самого расплава и зная разницу концентраций ионов переносимого вещества в солевом расплаве.

И в методе газового транспорта и, в методе солевых расплавов решающее значение приписывается разнице в парциальных давлениях и концентрациях соответственно. Представим опять, что транспорт - это перемещение вещества между двумя равновесными зонами. Равновесное парциальное давление в случае газового транспорта считается, зная термодинамические константы участвующих веществ. Равновесная концентрация элементов, растворенных в солевом расплаве, вероятнее всего не может быть оценена вследствие сильного взаимного влияния, в частности на суммарную растворимость металлов в виде положительно заряженных катионов должно влиять суммарное количество растворенных анионов. Несмотря на данную неопределенность, для солевых расплавов можно сделать предположение о том, что в большинстве случаев растворимость (и взаимная растворимость) большинства химических элементов уменьшается при уменьшении температуры. На основании данного предположения можно принять, что перенос вещества должен происходить только от горячего конца реакционного сосуда к холодному. Несколько экспериментов, показывающие перенос от горячего конца к холодному и отсутствие переноса от холодного конца к горячему описаны в следующих главах.

1.1.1. Достоинства и недостатки вариантов методов газового транспорта

Метод потока с одной стороны, и методы диффузионный и конвекционный методы с другой стороны имеют свой набор достоинств и недостатков [1]. Метод потока имеет громоздкую, но легкую в использовании аппаратуру. Методы диффузии и конвекции (закрытые методы) миниатюрны в исполнении, но требуют длительную подготовку, например, предварительную очистку реакционных сосудов, откачку, запайку. Метод потока мало приспособлен для длительных экспериментов, но для него требуется менее сложный температурный режим. В методе потока из-за большого количества газа возможно накопление большого количества примесей. С другой стороны, в закрытых методах примесь может изменить реакцию переноса или исключить ее. Метод потока позволяет контролируемо изменять состав газа и тем самым получать зональные кристаллы и эпитаксиональные слои.

Очень многие эксперименты по газовому транспорту происходят и происходили в температурном поле, постоянном во времени. Несмотря на это, в начале эксперимента место будущей кристаллизации нагревалось до температуры выше основной температуры, для того чтобы очистить поверхность ампулы или кристалла-затравки.

Как уже было сказано, метод газового транспорта и метод транспорта в солевых расплавах в условии стационарного температурного градиента имеют очень много общего, например, применение галогенов в качестве основного переносчика. Внешним отличием является только агрегатное состояние переносимого вещества – газообразное или жидкое. На самом деле отличий гораздо больше. Основным отличием метода газового транспорта является возможность переноса вещества от холодного конца к горячему. Кроме того, метод газового транспорта отличает широчайший интервал возможных температур.

При анализе различных газотранспортных реакций Шефером было сформулировано важное утверждение: *«если элемент, который можно транспортировать йодидным методом из холодной зоны в горячую, образует с каким-либо другим летучим элементом твердое соединение по несильно экзотермической реакции, то это соединение тоже будет подвергаться транспорту в присутствии йода»*. В дальнейшем будет показано отличие метода солевых расплавов применительно к данному утверждению.

1.2. Выращивание кристаллов из водных растворов, гидротермальный синтез

Вторым основным неконгруэнтным методом получения кристаллов является **метод выращивания из растворов, обычно водных** [23]. Из геологии известно, что большинство сульфидных минералов образуется с помощью гидротермальных растворов. В отличие от раствор-расплавного метода, в качестве растворителя выступает вода. При низких концентрациях растворенного вещества справедливы аналогии с поведением вещества в газовой фазе [1]. Во всех случаях происходит интенсивное взаимодействие растворителя и растворенного вещества, например, происходит диссоциация, сольватация, комплексообразование, адсорбция растворителя на поверхности растущего кристалла. Несмотря на сложность данных процессов, в первом приближении систему можно считать двухкомпонентной «растворитель - растворяемое вещество». Таким образом, при изменении внешних условий растворяемое вещество переходит из раствора в твердую фазу. Иногда растворяемое вещество переходит в твердую фазу вместе с растворителем, образуя, например, кристаллогидрат.

Данный метод имеет множество преимуществ по сравнению с другими. Главное его достоинство – метод может работать при комнатной температуре и атмосферном давлении. Процесс роста кристаллов происходит в изотермических условиях при подходящих гидродинамических условиях и может легко управляться. Часто рост кристалла происходит слой за слоем, а габитус кристаллов аналогичен габитусу кристаллов, полученных методом газового транспорта. В результате, кристаллы получаются чистыми и свободными от механических напряжений, имеющими плотность дислокаций порядка 10^{-2} см^{-2} . Скорость роста мала, составляет 0.1 – 1 мм в день, но за несколько месяцев возможен рост крупных кристаллов [24].

Чаще всего рост кристаллов осуществляется на затравках, и исключение спонтанного зародышеобразования является одним из основных требований, предъявляемых методу. Существует множество форм затравок, множество способов крепления и множество способов первичной очистки поверхности затравки.

Как и в любом методе получения кристаллов, особое внимание должно быть уделено действию примесей [1]. В данном случае примесью считаются как умышленно добавленные вещества, например, минерализаторы (в данном случае вещества, увеличивающие растворимость – аналог транспортного реагента в методе газового транспорта), так и случайно попавшие вещества, включая нерастворившиеся пылевые частицы. Прогнозирование их поведения является сложной многопараметрической задачей, поэтому не может быть до конца выполнено. Примесь может влиять на вязкость раствора (как следствие на процессы конвективного переноса), поверхностное натяжение (как следствие на взаимодействие с поверхностью реакционного сосуда и растущего кристалла) и скорость испарения раствора (и как следствие на скорость роста кристаллов). Наиболее важным является влияние на поверхностную энергию на границе раствор – кристалл. Изменение состава растворителя в диффузионном слое приводит к изменению энергии образования зародышей на поверхности растущего кристалла, что может привести к изменению основного механизма роста кристалла. Также изменение состава диффузионного слоя может повлиять на скорость переноса вещества от растворителя к растущему кристаллу. Возможно изменение структуры иногда существующего электрического двойного слоя, приводящее к изменению параметров роста кристалла. Все данные факторы могут полностью изменять размер и габитус кристаллов, приводить к образованию футляроподобных или дендритоподобных кристаллов. Таким образом, определенный набор примесей может положительно сказываться на форме, размере и качестве получаемых кристаллов.

Если температура получения кристаллов в водных растворах мало отличается от комнатной, то пересыщения легко добиться разными способами. Целесообразность каждого варианта определяется фазовой диаграммой квазибинарной системы «растворитель - растворяемое вещество», в особенности линиями ликвидуса и солидуса. Например, в монографии Вильке указывается, что при достаточном наклоне линии ликвидуса для получения кристаллов удобно постепенное охлаждение квазибинарной смеси. Данный вариант следует применять, только если при охлаждении не происходит смены кристаллической модификации кристалла и если растворимость растворителя в кристалле (линия солидуса) несильно зависит от температуры. В противном случае в кристаллах будет наблюдаться зональная структура. Более подробное рассмотрение процесса образования зональных кристаллов можно прочесть в большом количестве учебников и учебных пособий, включая [25]. В этом плане более удобным методом является метод постепенного испарения растворителя. Кроме этого существуют другие способы пересыщения: добавка в реакционную смесь веществ, понижающих растворимость кристаллизуемого вещества (в частности изменение pH); смешение растворов, содержащих компоненты кристаллизуемого вещества; электролиз; транспортные реакции; обмен вещества на границе раздела двух фаз.

Примечательно, что в монографии [1] не указан температурный градиент, как способ задания пересыщения. Вместо этого описан часто применяемый метод двух сосудов с постоянной разностью температур. Также следует отметить, что среди большого количества работ не найдено описаний синтеза халькогенидных кристаллов методом встречной диффузии. Вероятно, это вызвано испарением сероводорода (и других халькогеноводородов), и возможности отравления. Громоздкая конструкция, состоящая из нескольких сосудов, с трудом позволяет проводить рост кристаллов халькогенидов в герметичных условиях.

Вне зависимости от способа создания пересыщения, раствор обычно интенсивно размешивается для сохранения вокруг кристалла равномерного диффузионного слоя. Кроме того, кроме размешивания может применяться вращение кристалла или покачивание реакционного сосуда. Также на обновление поверхностного слоя растущего кристалла могут влиять конвективные потоки.

Метод гидротермального синтеза [например 26, 27] аналогичен обычному синтезу в водных растворах, но происходит при повышенной температуре. Благодаря повышению температуры в водном растворе повышается растворимость большинства химических

соединений, скорость реакций и скорость диффузии. Рост скорости диффузии объясняется уменьшением вязкости воды. Метод называется гидротермальным, когда температура водного раствора превышает 100°C , то есть давление паров воды превышает атмосферное давление. Вследствие этого рост кристаллов должен проходить в герметичных прочных сосудах – автоклавах, а не в открытых стеклянных. Вследствие применения сложного и дорогостоящего автоклавного оборудования затруднено использования различных многообъемных сосудов. Движущей силой переноса является обычно градиент температур. В отличие от рассматриваемого в данной работе диффузионного переноса вещества, в гидротермальном методе перенос часто осуществляется конвекционно.

Основным веществом, получаемым в виде кристаллов гидротермальным методом, является кварц. Промышленное производство кристаллов кварца происходит в автоклавах большого объема в течение нескольких месяцев. Обычно рост происходит с использованием затравок и в градиентных условиях. Большое количество работ о росте кристаллов кварца можно найти в списке литературы любой монографии, посвященной росту кристаллов.

Повышение температуры повышает растворимость многих труднорастворимых веществ, но в любом случае, для большинства тугоплавких веществ растворимость в гидротермальных растворах недостаточна для быстрого переноса. Для увеличения растворимости в водную среду добавляются минерализаторы, аналогично методу газового транспорта [9]. Минерализаторы образуют с растворяемым веществом непрочные водные комплексы, которые повышают растворимость, но не образуют отдельную фазу. Так, для переноса кислотных оксидов, например, SiO_2 , используются щелочи. Для переноса халькогенидов в воду добавляется кислота, или, например, NH_4I , так как халькогениды разлагаются в щелочных растворах. Йодид аммония является более предпочтительным среди всех галогенидов, так как у йодид и сульфид иона максимальная разница в размерах, что не позволяет йоду встраиваться в решетку растущих сульфидов.

Чаще всего в качестве лабораторного сосуда для гидротермального синтеза используются автоклавы из нержавеющей стали, позволяющие работать при температуре до 400°C и давлении до 2000 атмосфер. Также применяются титановые автоклавы, работающие до 500°C . Так как стандартные стальные автоклавы разрушаются кислыми гидротермальными растворами, то раствор отделен от стали слоем тефлона и благородного металла или синтез проходит внутри кварцевой или золотой ампулы. Из тефлона всегда изготавливается вкладыш, плотно подогнанный по размеру с автоклавом. Аналогично

изготавливается тефлоновая крышка обтюратора. Благодаря хорошей подгонке раствор практически не проникает между тефлоном и стальным корпусом. Аналогично, внутренняя поверхность автоклава покрывается листовым золотом или платиной. Зачастую, мягкие благородные металлы и тефлон служат не только для футеровки, но и для герметизации автоклава.

Для отделения агрессивной среды могут также применяться герметичные ампулы из благородных металлов и кварцевого стекла, размер которых меньше внутреннего пространства автоклава (Рис. 5). Свободное внешнее пространство в данном случае заполняется водой. В случае использования мягких металлических ампул, вода часто выполняет функцию передачи давления. При использовании кварцевых ампул внешняя вода создает противодействие, которое предохраняет кварцевую ампулу от разрушения. В качестве внешней среды может также применяться газ, например CO_2 [28].

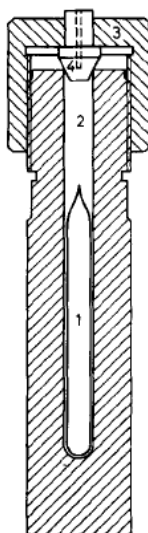


Рис. 5. Автоклав, в котором находится кварцевая ампула [26], или ампула из благородного металла. 1 – ампула, 2 – внешний водный раствор для создания давления на ампулу, 3 – гайка, 4 – обтюратор.

Кроме того, деформируемые ампулы из благородных металлов могут использоваться вместе с экзоклавыми установками - сосудами, давление в которых задается извне и подается в сосуд, который содержит ампулу, через систему капилляров.

Различные варианты конструкций промышленных и лабораторных автоклавов описаны во многих публикациях, например [1, 26, 27, 29, 30]. Особенно стоит отметить обзоры Рабенау [26, 29], в которых описываются различные многосекционные лабораторные приборы, позволяющие контролировать фугитивность летучего компонента (H_2 , O_2 , S_2) и другие термодинамические параметры.

Как уже было сказано, гидротермальный процесс является основным процессом образования сульфидных минералов. В следствие низкой растворимости сульфидов в чистой воде, большинство исследователей предполагает, что перенос металлов во время минералообразования происходит в виде сульфидных или бисульфидных, либо хлоридных комплексов [31]. Для понимания условий гидротермального роста кристаллов халькогенидов необходимо знание фазовых диаграмм в системах "металл-халькоген-вода" и более сложных системах, например, с участием галогенов.

С точки зрения геохимии и гидротермального синтеза наиболее важными частицами серы являются HSO_4^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, HS^- и S^{2-} . Преобладание той или иной частицы зависит от температуры, pH раствора и Eh потенциала. Окислительно-восстановительный потенциал или редокс-потенциал Eh представляет собой меру стремления раствора к окислению или восстановлению, или, другими словами может считаться активностью электрона в растворе относительно стандартного водородного электрода.

Анализ Eh-pH диаграмм, показывающих верхний и нижний пределы устойчивости воды и области преобладания различных серосодержащих форм, показывает сложность получения многих сульфидов, например пирита, и, особенно, пирротина, в гидротермальных условиях. При некоторых условиях возможно образование оксидов железа. Активность серы зависит от многих факторов, например от активности $\text{O}_{2(\text{g})}$ и от pH.

Таким образом, поведение сульфидов в воде имеет сложный характер, но в солевых расплавах следует ожидать меньшее количество более простых частиц.

1.2.1. Выводы о достоинствах и недостатках метода синтеза кристаллов сульфидов в водных растворах

Достоинства растворных методов синтеза очевидны. В первую очередь методы позволяют получать кристаллы при самых низких температурах, включая комнатную. Солевые расплавы работают в более высоком температурном интервале.

Для геохимических экспериментов важным достоинством является то, что условия гидротермального метода синтеза могут быть сколь угодно близко приближены к природным. Это является важным преимуществом по сравнению с методом солевых расплавов.

К сложностям гидротермального метода следует отнести громоздкость и дороговизну оборудования: автоклавов, экзоклавов и прочего. Особенно это актуально для

халькогенидных кристаллов, которые чаще всего можно растить только в дорогостоящих автоклавах с футировкой из благородных металлов или внутри герметичных, а поэтому одноразовых, ампул из благородных металлов. В солевых расплавах большинство халькогенидов может синтезироваться в ампулах из кварцевого стекла без создания противодействия.

Главным недостатком гидротермального метода является сложный химизм гидротермальной системы, не позволяющий однозначно задавать и рассчитывать активности компонентов, например, фугитивность серы.

Еще одним недостатком гидротермального метода синтеза можно считать возможность образования мелких газовых включений в растущем кристалле. Присутствие включений, содержащих газ, находящийся при высоких давлениях может приводить к растрескиванию хрупких халькогенидных кристаллов. Метод солевых расплавов не исключает возможность образования включений, но малые давления солевых расплавов не приводят к разрушению кристалла при завершении процесса роста.

Анализ основных способов получения кристаллов в водных и неводных растворителях показывает, что рост происходит обычно при изменении температуры насыщенного раствора при интенсивном перемешивании и принудительной миграции раствора. При исключении принудительной миграции и перемешивания раствора, методы могут быть представлены, как реакционный сосуд, находящийся в температурном градиенте, где шихта растворяется при более высокой температуре и образует кристалл при более низкой.

1.3. Метод получения кристаллов из растворов в расплавах

Раствор-расплавный метод получения кристаллов или метод получения кристаллов из растворов в расплавах [32, 1] представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентной системы. По мере уменьшения температуры уменьшается растворимость компонентов в расплаве, и это приводит к образованию кристаллов определенных веществ. В виду сложности многокомпонентной системы, состав образуемых кристаллов не совпадает с составом расплава. Раствор-расплавный метод занимает как бы промежуточное положение между растворными (водным, гидротермальным) и расплавными методами.

По сути это растворный метод, потому что по мере роста кристаллов происходит процесс обратный растворению. Но, с другой стороны, в качестве питательной среды используется не водный раствор, а какой-либо расплав.

Главное преимущество раствор-расплавного метода по сравнению с гидротермальным – широкий температурный интервал (от 700 до 1500°C). Кроме того, есть работы, при которых метод применяется при более низких температурах благодаря легкоплавким растворителям. Второе преимущество – широкий круг возможных растворителей – различные комбинации оксидов, солей, гидроксидов и других гетерополярных соединений.

Очевидное преимущество перед расплавным методом – возможность синтеза при более низких температурах и возможность синтеза инконгруэнтно плавящихся кристаллов. Данным методом синтезировано множество органических и неорганических веществ, аналогов минералов и драгоценных камней, включая алмаз и изумруд.

В природе кристаллообразование при остывании магм напоминает раствор-расплавный метод роста.

Выращивание кристаллов из растворов-расплавов – комплексное понятие. Основные сложности связаны с сложностью многокомпонентной системы. Для характеристики многокомпонентной системы нужна информация о наличии твердых фаз и температурной растворимости каждого компонента. Другими словами, для корректного прогнозирования необходимо полное знание многокомпонентной Т-х фазовой диаграммы. Кроме того, необходимо четкое представление механизма роста кристаллов [32].

Вероятно, впервые различные способы приготовления синтетических аналогов минералов описаны в монографии Чирвинского [2]. Одним из первых применений раствор-расплавной техники, наверное, стоит назвать синтез рубина во фторидных расплавах, разработанный Фреми и Вернейлем. Как самостоятельный метод, кристаллизация из растворов-расплавов стала развиваться в сороковых годах двадцатого века после открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария [32].

В монографии Тимофеевой [32] проведена краткая сводка по синтезам кристаллов, выращенных раствор-расплавным методом между 1949 и 1976 г. Видно, что большинство внимания уделяется росту оксидных фаз. В качестве растворителя используются чаще всего смеси на основе эвтектики фторида и оксида свинца, иногда с добавлением оксида бора. Кроме того, используются смеси на основе оксидов вольфрама и молибдена и на основе галогенидов металлов.

Различаются два основных варианта: метод спонтанной кристаллизации и метод управляемой кристаллизации. В первом случае кристаллы образуются за счет зародышеобразования, во втором – кристаллы растут из подготовленных заранее затравок.

Формально раствор-расплавный метод прост. Определенные количества шихты и растворителя в порошкообразном состоянии вносятся в тигель из инертного материала. Обычно тигель плотно закрывается крышкой для уменьшения испарения растворителя. Затем, за максимально короткий срок (несколько часов) тигель нагревается до максимального значения. Далее температура быстро снижается на 50-100°C для создания пересыщения или уже зародышей нужной фазы, и, затем, температура медленно понижается по 3-5°C в час вплоть до температур. Затем при определенной температуре или происходит закалка, или расплав механически отделяется от кристаллов (сливается), или кристаллы изымаются из тигля. Тигель охлаждается до определенной температуры, а не до комнатной, так как нужная фаза может выделяться в виде кристаллов только в определенном температурном интервале. Иногда применяются более сложные режимы охлаждения, например, с осцилляциями в области начала кристаллизации.

Для роста кристаллов используются тигли из различных материалов, чаще всего из драгоценных металлов и корунда. Используемое в данном исследовании кварцевое стекло в качестве герметичного реактора не годится для основных раствор-расплавных смесей и температур. В частности, кварц размягчается при температурах выше 1300°C и растворяется при температурах выше 600°C в расплавах $\text{PbF}_2\text{-PbO}$.

Тигли для раствор-расплавного метода часто могут быть дополнены различными приспособлениями, например, отверстиями для механических мешалок, пробоотборниками, устройствами для быстрого слива расплава. Некоторые компоненты могут быть внесены в расплав уже после начала синтеза.

Иногда раствор-расплавный синтез происходит в инертной атмосфере для предотвращения взаимодействия шихты и расплава с водой и кислородом воздуха.

Как уже было сказано, универсальность раствор-расплавного метода заключается в широких возможностях изменения состава растворяющей среды и температурного диапазона синтеза. Кроме того, универсальность метода состоит и в том, что в растворах-расплавах допустимо широкое концентрационное варьирование среды, так что кристаллизация становится возможной как в слабых растворах, так и в концентрированных, приближающихся (в условиях больших пересыщений) к однокомпонентному составу, т.е. к области кристаллизации из расплава. В первом случае, когда концентрации

кристаллизуемого вещества малы, раствор-расплавный метод становится похож на гидротермальный метод синтеза или на метод синтеза в расплаве солей. Во втором случае, когда расплав практически или полностью совпадает по составу с кристаллизуемым веществом, метод становится методом синтеза из собственного расплава (метод Бриджмена, метод Чохральского, self-flux метод). Обычно, метод называется раствор-расплавным, когда кристаллизуемое вещество составляет не менее 6-8 процентов относительно общей жидкой фазы.

Если сравнивать раствор-расплавный метод с гидротермальным методом, то главными его преимуществами являются широкий интервал используемых температур (от примерно 500 до 1500°C и в огромном многообразии растворителей. Главным преимуществом по сравнению с расплавными методиками является возможность синтеза кристаллов, которые плавятся инконгруэнтно (то есть состав расплава не совпадает с составом твердого вещества) и возможность синтеза при температурах гораздо более низких, чем температура плавления.

Таким образом, для раствор-расплавного метода, возможность получения кристаллов различных веществ, а также их размер и качество связаны в первую очередь с подбором состава расплава, затем с выбором температурного режима нагрева и охлаждения, и, кроме того, с выбором размера и формы затравок.

Процесс роста кристалла в расплаве может быть сведен к транспорту частиц к поверхности, поверхностной диффузии и процессу встройки атомов в кристалл. В зависимости от того, какая стадия является самой медленной – перенос к поверхности кристалла или процессы на поверхности, различают диффузионный и кинетический режим кристаллизации.

Размер полученных кристаллов зависит от многих факторов, включая общий размер реакционной зоны (количество расплава). Так были получены кристаллы гранатов размером больше ста грамм в расплавах с общей массой десять – пятнадцать килограмм [33], [34].

Чистота полученных кристаллов, очевидно, зависит в первую очередь от чистоты исходной шихты. Например, очистка растворителя от примеси представляет собой отдельную задачу [35].

1.3.1. Оценка температурной зависимости растворимости

Для примерного описания температурной зависимости растворимости веществ в расплавах используется уравнение Шредера:

$$\ln x_A^l = \frac{\Delta H_{melt}^A}{R} \left(\frac{1}{T_{melt}^A} - \frac{1}{T^l} \right)$$

Оно описывает аналитический вид линии ликвидуса, которая отделяет поле L от поля ассоциации $L+A$, где A является твердой фазой на основе компонента A , обладающей узкой областью гомогенности: $T^l(x_A^l)$. На Рис. 6, показывающем двухкомпонентную систему с простой эвтектикой, данным уравнением описываются кривые T_aE и T_bE . Другими словами, уравнение Шредера описывает влияние температуры на состав жидкости в ассоциации $L+A$ (жидкий раствор – кристаллы чистого компонента). Подробный вывод уравнения дан в учебнике В.А. Жарикова «Основы физической геохимии» [36].

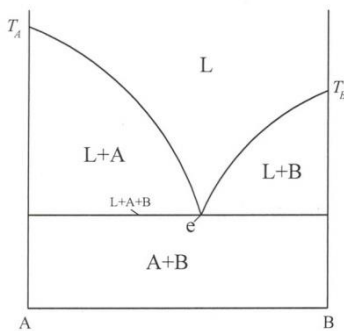


Рис. 6. Система с неограниченной смесимостью в жидком состоянии и отсутствием смесимости в твердом состоянии [25].

В качестве параметров в уравнение Шредера подставляются только ΔH_{melt}^A и T_{melt}^A – энтальпия плавления и температура плавления чистого компонента A , а переменными служат T^l – температура кристаллизации расплава, и x_A^l – мольная доля компонента A в жидком растворе, находящемся в равновесии с его кристаллами, т.е. концентрация компонента в насыщенном растворе. При выводе уравнения Шредера использовались допущения, что растворимость кристаллов компонента A не зависит от природы растворителя (компонента B). Кроме того, при анализе уравнения получается два важных вывода: растворимость твердых веществ в жидкости увеличивается с ростом температуры T , и вещества с более высокой температурой плавления и с более высокой теплотой плавления менее растворимы.

Очевидно, что координаты точки эвтектики (температура и состав) находятся с помощью решения системы «зеркальных» уравнений.

1.3.2. Подбор растворителя

Обычно, состав расплава-растворителя для роста конкретного кристалла выбирается экспериментальным путем. Растворитель должен удовлетворять некоторым условиям. Например, растворитель должен иметь невысокую температуру плавления и невысокое давление паров (в сумме широкий температурный интервал стабильности расплава). Кроме того, существуют определенные требования к вязкости растворителя.

Для метода синтеза в расплавах солей в условии стационарного градиента температур в кварцевых ампулах растворителям предъявляются несколько другие условия. В первую очередь, большое давление паров не является серьезным препятствием, так как в герметичной кварцевой ампуле не происходит потери вещества. Единственное, что давление паров не должно превышать 10 – 100 атмосфер в зависимости от толщины стенки ампулы. Требование к низкой температуре плавления растворителя также должны быть видоизменены, так как рост происходит при конкретной температуре (в узком температурном интервале, заданном температурами горячего и холодного концов ампулы). В дальнейшем будет показано, что рост кристаллов возможен при температурах вблизи кристаллизации расплава. С другой стороны, применение кварцевых ампул, а не сосудов из благородных металлов не позволяет применять многие агрессивные растворители, например, PbF_2/PbO .

Вероятнее всего, вязкость растворителя тоже не является помехой при росте в условиях стационарного градиента. При использовании вязких расплавов должна уменьшаться скорость роста кристаллов, что может, наоборот приводить образованию более равновесных и качественных продуктов.

1.3.3. Физико-химические методы изучения расплавов

Очевидно, что увеличение количества компонентов в системе сильно усложняет фазовые отношения, а также интерпретацию и прогнозирование образования новых фаз. В частности, из правила фаз Гиббса следует, что система, состоящая из n компонентов, для которой можно менять температуру, может содержать до $n+1$ фазы.

Для рассматриваемого метода наиболее важной информацией является зависимость температуры начала кристаллизации от состава расплава и состав кристаллизующейся фазы в зависимости от состава расплава. Другими словами, необходимо знать форму ликвидуса и солидуса для используемой n -мерной системы. *Ликвидусом* или *поверхностью начала*

первичной кристаллизации называется n -мерная поверхность на фазовой диаграмме, отделяющая полностью жидкую систему от системы, в которой присутствуют твердые фазы. В противоположность *ликвидусу*, *солидусом* или *поверхностью конца первичной кристаллизации* называется n -мерная поверхность, отделяющая полностью твердофазную систему от системы, в которой присутствуют жидкие фазы.

Среди различных методов изучения расплавов вместе с растворенным веществом следует отметить метод изучения электропроводности и метод изучения диэлектрической проницаемости. Снятие вольт-амперных и емкостных характеристик в зависимости от температуры позволяет найти температуру начала первичной кристаллизации (точку линии ликвидуса) и, в идеале, температуру солидуса. Зная только температуру ликвидуса, можно определить состав кристаллизующихся фаз с помощью закалочных экспериментов.

Информацию о природе и составе вещества, которое кристаллизуется при охлаждении раствор-расплава можно узнать при помощи второго закона Рауля. Закон звучит как: «понижение температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя прямо пропорциональна моляльности раствора», то есть,

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot m_{\text{в-ва}},$$

где $K_{\text{кр}}$ криоскопическая (относится к замерзанию) константы, характерные для данного растворителя;

$m_{\text{в-ва}}$ — моляльность вещества в растворе. (Моляльность — количество растворённого вещества (число моль) в 1000 г растворителя.)

Таким образом, сравнение реальной моляльности растворенного вещества и кажущейся моляльности из уравнения второго закона Рауля может дать информацию о диссоциации растворенного вещества.

Кроме построения поверхностей ликвидуса и солидуса физическими методами, для солевых расплавов может быть напрямую определена растворимость химических соединений. Прямой метод заключается в наблюдении за изменением веса затравки, которая вносится в растворитель при разных температурах. Кроме того, реакционная смесь может закаливаться и изучаться физическими методами.

1.3.4. Рост кристаллов раствор-расплавным методом посредством охлаждения

Как уже было сказано, данная методика является основной среди всех вариантов раствор-расплавного метода синтеза. Методика может быть применена для роста веществ,

которые обладают большим температурным коэффициентом растворимости. Для роста больших кристаллов должны быть созданы особые физико-химические условия, обеспечивающие нормальный рост кристаллов с постоянной скоростью и не допускающие спонтанного образования дополнительных кристаллов. Так как наклон ликвидуса системы изменяется в разных фигуративных точках фазовой диаграммы, для поддержания постоянной степени пересыщения (и как следствие, постоянной скорости роста) требуется сложный, тщательно продуманный режим охлаждения. Кроме того, режим охлаждения должен быть скорректирован, во-первых, из-за увеличивающейся по мере роста поверхности кристалла (в сторону увеличения скорости охлаждения), во-вторых, из-за возможного испарения компонентов расплава (в сторону уменьшения скорости охлаждения), в-третьих, из-за увеличивающейся вязкости расплава (в сторону уменьшения скорости охлаждения) [1]. На возможность роста больших кристаллов оказывает влияние ширина метастабильной области, например, небольшие колебания температуры могут приводить к росту новых зародышей.

Таким образом, наличие большого количества параметров, сильно усложняет метод по сравнению с рассматриваемым в данной работе методом роста в стационарном температурном градиенте.

Для создания более благоприятных условий для роста кристаллов при охлаждении расплава может применяться вращение тигля по сложной траектории, обеспечивающей подпитку всей поверхности кристалла.

1.3.5. Рост кристаллов раствор-расплавным методом с помощью испарения растворителя

Одним из вариантов синтеза в постоянных по времени физико-химических условиях можно называть изотермический рост кристаллов с помощью испарения растворителя. Формально, метод испарения неводного растворителя мало отличается от метода, когда растворителем служит вода.

Для работы требуется аппаратура, в которой пары солей устраняются последующей конденсацией или химической реакцией. В качестве легкоиспаряющихся растворителей подходят хлориды щелочных металлов, PbF_2 , PbO , $\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$. Контроль испарения растворителя может проводиться с помощью непрерывного взвешивания тигля, когда тигель стоит на длинном штоке, проходящем через отверстие внизу печи, а шток стоит на весах.

1.3.6. Метод движущегося растворителя

Данный метод роста кристаллов [37] является комбинацией метода зонной плавки [38] и классического раствор-расплавного метода [32, 1]. Схема показана на рисунке Рис. 7.

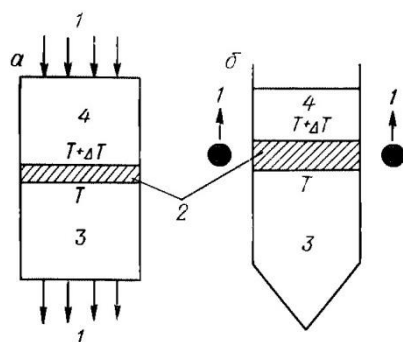


Рис. 7. Схема двух методов выращивания с применением перемещающейся зоны растворителя [1]. 1 – направление потока тепла или направление движения нагревателя, 2 – зона расплава, 3 – кристалл, 4 – поликристаллическое вещество (шихта).

Раствор находится между затравкой и поликристаллической шихтой. Градиент температур обеспечивает миграцию вещества от шихты к растущему кристаллу. В экспериментах либо перемещается зона раствора (а) в направлении высокой температуры, либо перемещается нагреватель (б), а зона плавления перемещается вместе с ним. Очевидно, что данный метод имеет термодинамический принцип, аналогичный рассматриваемому далее синтезу в температурном градиенте. В качестве примера можно указать рост кристаллов CuCl , с KCl в качестве растворителя [39] или рост кристаллов SiC с жидким хромом в качестве растворителя [40]. Кристаллы карбида кремния были получены при температуре на 1000°C ниже чем температура плавления (разложения) карбида кремния.

Так как скорость движения фронта кристаллизации фактически навязывается экспериментатором, возможно, что при большой скорости движения фронта, растущий кристалл будет захватывать растворитель в виде гетерофазных включений [37].

В англоязычной литературе данный метод известен как Thin alloy zone crystallization (TAZC). Слово alloy в данном случае можно считать не только как сплав, но и как любой другой расплав или флюс. Подобным методом были получены крупные кристаллы ZnSe с помощью расплава SnSe-ZnSe [41].

1.3.7. Метод жидкофазной инкапсуляции

В методе движущего растворителя небольшое количество дополнительной жидкой фазы является катализатором, переводящим шихту в растворенную форму, а затем в

монокристалл. В методе жидкофазной инкапсуляции дополнительная жидкая фаза, наоборот служит для предотвращения испарения компонентов расплава.

Например, в работе [42] сказано, что для получения кристаллов PbSe и PbTe методом Чохральского мешает испарение селена или теллура. Испарению халькогенов препятствовал расплав B_2O_3 или смесь $CaO-B_2O_3$. Авторами были сформулированы требования к "экранирующему" расплаву: (1) Давление его паров должно быть незначительно при температуре роста кристаллов, (2) Плотность должна быть ниже основного расплава, (3) компоненты "экранирующей" жидкости не должны растворяться в основном расплаве, (4) компоненты "экранирующей" жидкости не должны захватываться растущим кристаллом.

Аналогично, в работе [43] для получения кристаллов InAs и GaAs методом Чохральского применялась "экранирующая" жидкость для уменьшения испарения ядовитого мышьяка. Использовался B_2O_3 , или $BaCl_2$, или $CaCl_2$, или смеси $BaCl_2+KCl$. Также в работе предложено использование подобных "экранирующих" расплавов для метода зонной плавки.

Следует заметить, что и оксид бора, и хлориды часто используются как компоненты растворителя в раствор-расплавных экспериментах, то есть способны растворять определенное количество вещества растущих кристаллов. Таким образом, "экранирующий" расплав является чисто кинетическим препятствием.

1.3.8. Рост кристаллов раствор-расплавным методом в градиенте температур

Градиент температур является вторым вариантом методик синтеза в постоянных по времени физико-химических условиях. В монографии Вильке [1] данный метод считается изотермическим, но данное определение, вероятно, нельзя назвать корректным вследствие наличия температурного градиента. В монографии Тимофеевой и в монографии Вильке приведены всего три-четыре работы, где рост кристаллов осуществлялся не при охлаждении, а в температурном градиенте.

Зачастую температурный градиент был вертикальным, аналогично методу Бриджмена. Более горячая зона была обычно внизу, а холодная зона с затравками – вверху. Вертикальный градиент приводил к конвективному переносу вещества, в отличие от диффузионного переноса, который происходит в горизонтальных реакционных сосудах.

В работе Поткина ([32] со ссылкой на [44]) в кварцевой ампуле были получены кристаллы вольфраматов и молибдатов группы шеелита в эвтектическом расплаве $KCl-LiCl$ при температуре горячего конца около $600^{\circ}C$ и температуре холодного конца примерно на $7 - 10^{\circ}C$ ниже. В работе Вайта и Брайтвелла [32 со ссылкой на 45] описан синтез рубина, а в работе Вебстера и Вайта [46] синтез оксида магния в расплаве PbF_2 в условии стационарного градиента температур. Из-за применения фторида свинца использовался платиновый тигель с двумя зонами нагрева.

В шестидесятых годах двадцатого века были начаты работы по объединению метода Чохральского и растворно-расплавного метода. В данном случае затравка постепенно поднималась над уровнем раствора-расплава (например [47]). Часто подобная операция проводилась в температурном градиенте.

Одним из немногочисленных примеров роста кристаллов халькогенидов в солевых расплавах галоидных солей в условии стационарного градиента температур в кварцевой ампуле можно назвать работу [48]. В ней для роста кристаллов сфалерита ZnS использовалась кварцевая ампула длиной 50 мм и диаметром 20 мм, к концу которой был припаян кварцевый стержень. Именно он обеспечивал небольшую потерю тепла и тем самым создавался температурный градиент иногда небольшой ($1-3^{\circ}C$), иногда значительный (до $100^{\circ}C$). Синтез продолжался около месяца. Температура горячего конца, в котором находилась изначальная шихта, составляла $780 - 850^{\circ}C$. Основным компонентом солевого расплава был KCl . Иногда использовались расплавы, содержащие KI , $ZnCl_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$ и $PbCl_2$. В результате, в зависимости от температуры синтеза, величины градиента и состава расплава были получены кристаллы различных размеров, формы и качества огранки. Было замечено, что кристаллы не растут на затравках, а образуются только путем спонтанной кристаллизации. Также в статье высказаны предположения о формах нахождения цинка и серы в расплавах, в частности о существовании комплексной частицы $ZnSCl_2^{2-}$. Для некоторых используемых расплавов была исследована проводимость при температуре синтеза, и сравнена с проводимостью расплавов, насыщенные сульфидом цинка. Добавление сульфида цинка часто увеличивало проводимость расплава минимум на 10%. Было сделано предположение, что проводимость расплава коррелирует с размером полученных кристаллов. Тот же коллектив авторов получал кристаллы и методом газового транспорта [49], так что использование ими температурного градиента выглядит вполне логичным.

Другие примеры использования температурного градиента при получении кристаллов из растворов в расплавах будут описаны ниже.

1.3.9. Получение кристаллов из металлических расплавов

В обзорных работах [50, 51] были сформулированы основные принципы роста кристаллов в расплавах металлов. Обычно рассматривалось получение фаз с участием редкоземельных металлов или актиноидов. Были сформулированы основные достоинства и недостатки метода, которые аналогичны не только для металлических растворителей. Авторы отмечают инструментальную простоту метода и даже называют его "методом для бедных". Очевидным достоинством является возможность получения кристаллов при низких температурах и возможность роста кристаллов веществ, не плавящихся конгруэнтно. К недостаткам относится вероятность невозможности подбора подходящего растворителя, возможность присутствия растворителя в кристалле в виде гомогенной или гетерогенной примеси, трудность подбора материала реакционного сосуда и трудность отделения растворителя от полученного кристалла.

Показаны примеры подбора растворителей и условий роста для некоторых кристаллов. Простейшим примером является получение кристаллов кремния из расплавов, содержащих только кремний и один легкоплавкий металл. Больше всего подходят бинарные системы с участием кремния, имеющие простую эвтектику, с минимальной растворимостью металла в кристаллическом кремнии. Важным условием также является низкая химическая стойкость металла, для простоты его последующего растворения кислотами или щелочами. Если взаимодействие с агрессивными растворителями нежелательно, то остатки флюса могут быть отделены специальной высокотемпературной центрифугой. В качестве возможных растворителей для получения кристаллов кремния могут быть предложены легкоплавкие Al, Bi, Ga, In, Sn или Zn. Анализ фазовых диаграмм показывает, что алюминий более предпочтителен качестве растворителя (Рис. 8).

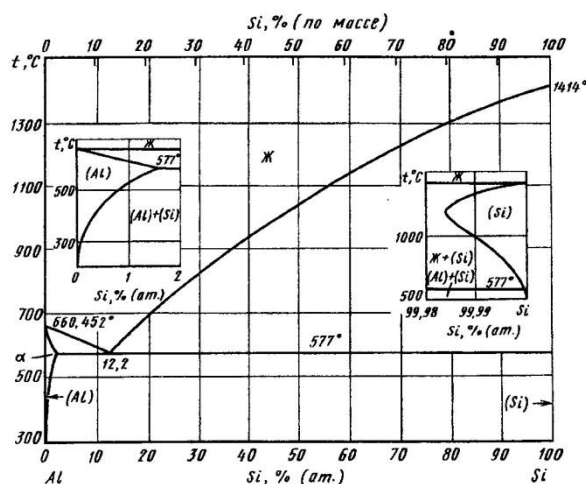


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы Al-Si. На правой врезке видно, что растворимость алюминия в кристаллическом кремнии имеет ретроградный характер и не превышает 0.016 ат.% [52].

Во-первых, растворимость алюминия в кристаллическом кремнии минимальна. Во-вторых, состав эвтектики составляет всего 12.2% Si, поэтому расплав эвтектического состава при охлаждении выделит большое количество кристаллического кремния. В-третьих, давление паров алюминия не слишком велико на всем интервале температур роста.

Особое внимание следует уделять выбору реакционного сосуда. Например, кварцевое стекло не подходит для жидкого алюминия из-за их химического взаимодействия. Наиболее предпочтительными являются тигли из Al_2O_3 . Для предотвращения испарения алюминия тигли могут быть помещены в атмосферу инертного газа или в вакуумированный сосуд из кварцевого стекла.

Температурная экспозиция аналогична другим раствор-расплавным методикам: сосуд нагревается до высокой температуры, выдерживается какое-то время для образования гомогенного расплава и, затем, охлаждается с контролируемой скоростью. Обычно скорость охлаждения составляет несколько градусов в час. Авторы отмечают, что качество и размер кристаллов напрямую зависит от скорости охлаждения, но в ряде случаев даже скорость охлаждения в одну-две сотни градусов в час может приводить к образованию кристаллов.

Полученные кристаллы кремния удобнее всего отмывать от алюминия в теплом растворе NaOH.

Вторым примером в обзоре [50] является синтез кристаллов UAl_3 также в расплаве алюминия. То, что кристалл растет в одном из своих компонентов, позволяет отнести описываемый синтез к методу self-flux. В начале также анализируется фазовая диаграмма бинарной системы (Рис. 9). Фазовая диаграмма взята из справочника [52] так как в [50] в диаграмма напечатана с дефектом - отсутствует двухфазная область $\gamma\text{-U} + \text{L}$.

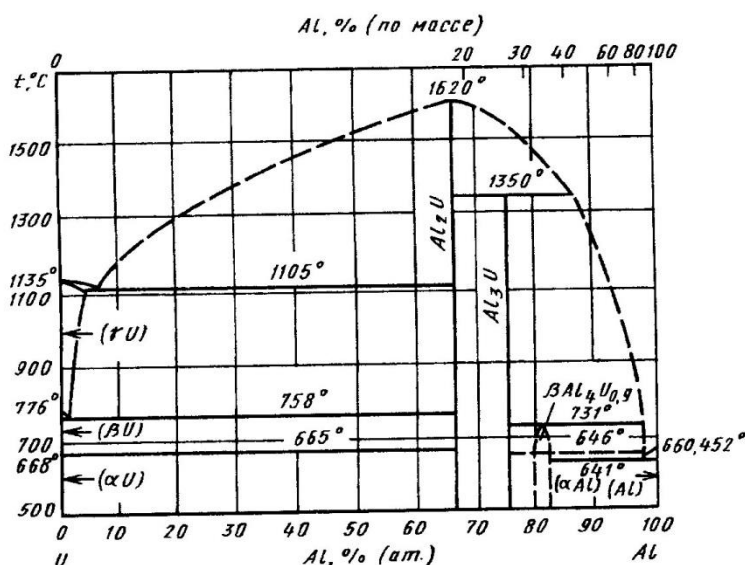


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы Al-U [52].

В системе присутствуют три фазы. UAl_2 плавится конгруэнтно, UAl_4 устойчив при низких температурах, поэтому основное внимание в [50] уделяется получению кристаллов UAl_3 . Получение данных кристаллов затруднено, так как велико расстояние между точкой состава UAl_3 - 25 ат.% U и точкой, характеризующей состав расплава при реакции инконгруэнтного плавления UAl_3 - 17% U в работе [50] или 13 % U в сборнике [52]. Поэтому расплав для роста кристаллов UAl_3 должен содержать от 3 до 10 ат.% урана. Если тигель из Al_2O_3 находится внутри вакуумированной ампулы из кварцевого стекла, то максимальная температура синтеза не может превышать $1200^\circ C$, а расплав, соответственно, не может содержать более 7% урана. Снизу температура синтеза ограничена областью устойчивости UAl_4 - $731^\circ C$. В случае, если необходимо получить кристаллы UAl_4 , то расплав должен содержать от 1.7 до 2.6 ат.% урана. Авторы отмечают, что уран может вступать в химическую реакцию с материалом тигля, но так как он находится в расплаве с алюминием, его активность понижена.

Следует предположить, что применение градиентного метода позволило бы получить аналогичные кристаллы. Кристаллы кремния могли бы быть выращены при температуре холодного конца порядка $600 - 700^\circ C$ и, вероятно, любой удобной температуре горячего конца. Кристаллы UAl_3 могли бы быть выращены при примерных температурах $800-900^\circ C$ для холодного конца и $900-1100^\circ C$ для горячего конца реакционного сосуда.

Как уже было сказано, из-за особенностей фазовой диаграммы системы Al-U, получение кристаллов UAl_3 из Al-U расплава не очень удобно. Поэтому авторами [50] описана возможность получения кристаллов из расплава на основе висмута. Для этого ими

были проанализированы две бинарные фазовые диаграммы - Bi-U (Рис. 10) и Bi-Al (Рис. 11). Тройная диаграмма, вероятно, не построена. Фазовые диаграммы взяты из справочника [52], как более подробные и точные, чем диаграммы из [50].

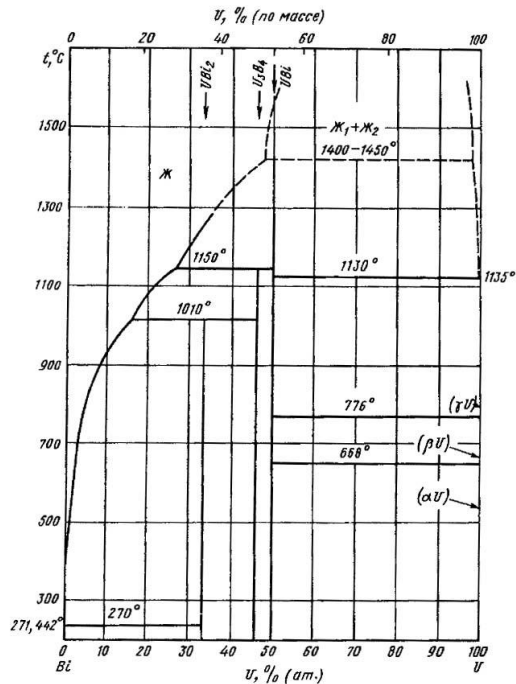


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Bi-U [52].

В системе висмут-уран есть две фазы, плавящиеся инконгруэнтно - UBi_2 и U_3Bi_4 и одна фаза, BiU , которая плавится по синтектической реакции. Довольно низкие температуры устойчивости фаз позволяют создать условия, при которых не образуются твердые фазы системы Bi-U.

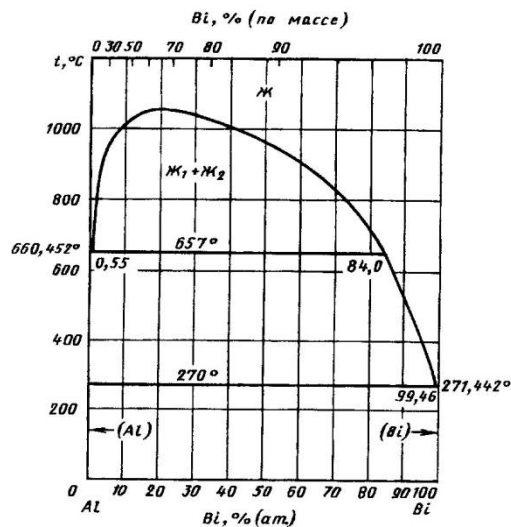


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы Al-Bi [52].

На фазовой диаграмме Bi-Al [52] видно, что при температуре 660°C (Т плавления алюминия) висмут растворяет 16 ат.% алюминия (в самой работе [50] растворимость 13 ат%). Таким образом, висмут растворяет значительное количество алюминия и вплоть до очень низких температур не образуются Al-Bi фазы, которые могут образовываться при кристаллизации расплава Al-Bi-U.

Были получены вытянутые кристаллы размером в несколько миллиметров и длиной до десяти миллиметров. Кристаллы отмывались от остатков флюса в азотной кислоте.

Данный трехкомпонентный расплав изначально был выбран авторами [50] для получения кристаллов UAl_2 , но им удалось получить только кристаллы UAl_3 , чего авторы объяснить не могут. Вероятно, планомерное изучение трехкомпонентной фазовой диаграммы позволит определить условия для получения фазы UAl_2 . Авторы отмечают, что обычно, наоборот, проще получают кристаллы фаз, которые плавятся конгруэнтно. Можно предположить, что дело заключается не в конгруэнтности плавления, а в высокой температуре устойчивости конгруэнтных фаз. Мешать получению кристаллов нужных фаз может также наличие фаз с участием легкоплавкого металла - основы флюса.

Таким образом, из первой части обзора [50], можно сделать вывод, что подбор нужного металлического растворителя и температурного интервала роста является основной проблемой получения кристаллов в металлических расплавах.

Кроме стандартного подхода, когда расплав постепенно охлаждается, авторами были рассмотрены другие возможные варианты, позволяющие получать кристаллы при постоянной температуре.

В первую очередь был описан метод синтеза в стационарном температурном градиенте. В качестве примера рассмотрено получение кристаллов гексаборидов гадолиния и более тяжелых РЗЭ. При попытке получить данные вещества при охлаждении расплава на основе алюминия всегда получались тетрафториды. Поэтому авторами был использован флюс, содержащий 95 ат.% Ga и 5% Al, в котором бор и гадолиний незначительно растворяются. В качестве шихты использовалась таблетка GdB_6 . Реакционный сосуд представлял собой вертикальный тигель высотой 50 мм, заполненный Ga-Al расплавом, в котором плавала таблетка GdB_6 . Верх тигля имел температуру 1500°C, низ - 1450. После нескольких дней на дне были найдены кристаллы нужного вещества миллиметрового размера. *Примечательно, что холодная часть сосуда располагалась снизу, поэтому перенос вещества к месту кристаллизации должен иметь чисто диффузионный характер,*

тогда как обычно есть конвективная составляющая. Данный синтез является редким примером получения кристаллов в стационарном температурном градиенте.

Вторым изотермическим вариантом является синтез при постепенном испарении растворителя. Авторами были получены кристаллы UPt_3 из висмутового расплава. Главным недостатком метода является наличие пересыщения на поверхности расплава, что приводит к большой концентрации зародышей, и соответственно, к большому количеству мелких кристаллов. Метод испарения растворителя также может использоваться для отделения легкокипящего флюса от полученных тугоплавких кристаллов, в случае, если химическое удаление недопустимо.

Третьим изотермическим методом, подходящим для использования растворителей на основе металлов, является метод движущегося растворителя [37], описанный в соответствующей главе.

Как видно, все вышеописанные подходы - медленное охлаждение расплава и три изотермических варианта - подходят не только для металлических растворителей.

В конце работы были перечислены кристаллы, выращенные в металлических расплавах. Особое внимание уделено кристаллам фаз на основе РЗЭ (обозначается как R). В расплаве алюминия получены кристаллы TiB_2 , ZrB_2 , AlB_4 , RB_4 , UB_4 , NpB_4 , AmB_4 , RB_6 , RBe_{13} , UBe_{13} , $ThBe_{13}$, $PuBe_{13}$, Si, Ge, в висмуте - UPt_3 , $NpPt_3$, $PtMnSb$, $NiMnSb$, UAl_3 , UIr_3 , GaP , $ZnSiP_2$, $CdSiP_2$, в меди - RRh_4B_4 , RCu_2Si_2 , V_3Si , RIr_2 , UIr_3 , в железе - BP, $ZnS(?)$, в галлии - Si, Ge и $GaSb$, во ртути - $InSb$, в индии - RCu_2Si_2 , Si, Ge и RIn_3 , в свинце - RPt_2 , $YbPt_x$ и $GaSb$, в сурьме - $ZnSiP_2$, $CdSiP_2$, RSi_2 , в олове - RCu_2Si_2 , $R_3Rh_4Sn_{13}$, RFe_4P_{12} , $ZnSnP_2$, $GaSb$, GaP , $ZnSiP_2$, $CdSiP_2$, R_{Sn_3} , в цинке - $InSb$, $GaSb$, $InAs$, Si и Ge, в серебре - Si. Описание синтеза большинства кристаллов взято из работы Лужной [53]. Описание синтеза соединений R_3Me , где Me = In, Sn или Pb, взято из работы [54]. Упоминание о синтезе ZnS в расплаве железа, вероятно, является опечаткой, так как в работе Лужной [53] железо описывалось только как среда для получения алмазов.

В работе [51], как в продолжении работы [50] были описаны собственные эксперименты по росту в алюминии - RB_4 , UB_4 , ThB_4 , $YbAlB_4$, RB_6 , RB_{13} , UB_{13} , ThB_{13} , RAl_3 , BaB_6 , CaB_6 , $ScAl_3$, TiB_2 , $CeSi_2$, в висмуте - UAl_3 , UPt_3 , YPd , $RBiPt$, $R_3Bi_4Pt_3$, $LaBi_2$, $CeBi_2$, $PrBi_2$, $YbBi_2$, в галлии - RSb и $R_2Pt_4Ga_8$, в индии - $CeCu_2Ge_2$, $CeNi_2Ge_2$, $YbCu_2Si_2$, в свинце - $LaPb_3$, $CePb_3$, $LaPbPt$, $CePbPt$, $LaBiPt$, $CeBiPt$, $PrBiPt$, в олове - $YbCu_2Si_2$, $TiNiSn$, $MnSnNi$, RSb , в сурьме - $LaSb_2$, $CeSb_2$, $U_3Sb_4Pt_3$ и $PtSb_2$. Также в работе [51] предложен новый растворитель - церий, в котором были получены кристаллы Ce_2Bi , Ce_2Sb и $CeFe_2$ с использованием танталового реакционного сосуда.

Теми же авторами была опубликована работа по физическим свойствам некоторых цериевых пниктидов [55]. Примечательно, что в одной и той же работе кристаллы фазы CeSb_2 были получены в расплаве сурьмы, а кристаллы Ce_2Sb - уже в расплаве церия.

В работе Лужной [53] все варианты синтеза в металлических расплавах разбиты на пять частей в зависимости от задач. Первым вариантом является синтез кристаллов фаз в расплаве собственного металла, то есть метод self-flux. Второй вариант — это рост кристаллов в расплаве такого металла, который не образует нужную кристаллическую фазу. В качестве третьего варианта выделяется получение кристаллов твердых растворов. Четвертым вариантом метода является синтез методом "пар-жидкость-кристалл" [56] (ПЖК, vapor-liquid-solid, VLS). Отдельно выделен пятый вариант, направленный на получение кристаллов алмаза, графита и нитрида бора при высоких давлениях.

Классификации по способу создания пересыщения в работе Лужной [53] не приводится. Обычно кристаллы растут при охлаждении расплава. Кратко описан собственный эксперимент по получению кристаллов InAs в градиентных условиях из расплава, содержащего 90 ат.% In и 10 ат.% Cd .

Кроме подбора растворителя, большое значение имеет выбор материала реакционного сосуда. Показано, что для расплавов щелочных и щелочноземельных металлов подходит тантал и сталь,

для бария - графит,

для Al и Ga - Al_2O_3 , MgO и BeO

для Mg - MgO , тантал, графит или сталь,

для Cu , Ag и Au - графит, MgO , Al_2O_3 и тантал,

для Fe , Ni и Co - Al_2O_3 , ZrO_2 и ThO_2 ,

для Zn , Cd и Hg - Al_2O_3

для In - Al_2O_3 и тантал

для РЗЭ - Ta , Mo , W , BeO

для Bi и Sn - Al_2O_3 , SiO_2 и графит

для Sb - SiO_2 и графит [50].

Устроены печи и реакционные сосуды для роста в расплавах металлов, в принципе, довольно просто. Основная сложность заключается в подборе высокотемпературных материалов. На Рис. 12 показана печь для синтеза кристаллов в керамическом тигле, помещенном в эвакуированный сосуд из кварцевого стекла [54].

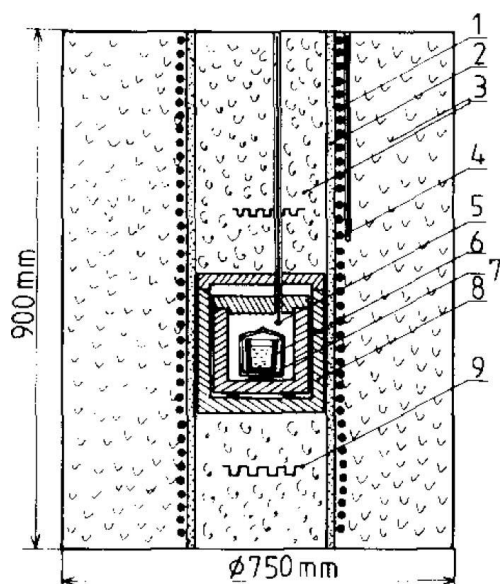


Рис. 12. Печь для роста кристаллов в металлических расплавах [54]. 1- Основной нагреватель, 2 - керамическая труба, 3 - керамический изолятор, 4 - контролирующая термопара, 5 - измерительная термопара, 6 - тигель для расплава, 7 - вакуумированный сосуд из кварцевого стекла, 8 - двухслойный стальной контейнер, 9 - дополнительные нагревательные элементы.

В работе [50] также описана печь, в которой тигель непрерывно продувается инертным газом (аргоном или гелием).

Получение кристаллов большого количества химических соединений, со структурой алмаза или сфалерита, включая пниктиды и халькогениды было описано в работе [57]. Синтез проходил в графитовых или кварцевых реакторах. Кристаллы германия были получены из расплавов алюминия, олова, галлия, кадмия или сурьмы при охлаждении с температуры 590 - 700°C со скоростью 9 - 42°C/час, кристаллы кремния из расплавов алюминия, галлия, серебра, цинка, олова и золота при охлаждении с 800 - 1050°C со скоростью 9 - 90°C/час. В работе было показано, что многие кристаллы имеют двойники благодаря наличию пересыщения. Получение пниктидов и халькогенидов будет описано в соответствующих главах.

Кристаллы пниктидов также могут также быть получены при охлаждении расплавов металлов.

Например, кристаллы CuP_2 , NiP_2 и RhP_3 были получены в расплавах олова [58]. Синтез проводился в ампулах из кварцевого стекла. Масса олова составляла примерно 85%. Ампулы нагревались до температуры 1150°C, выдерживались некоторое время для полного растворения и охлаждались до 550°C со скоростью 5°C/час. Начальная температура была

выбрана, вероятно, из соображения, что при 1200°C начинается размягчение кварца, а конечная - из соображения, что ниже 550°C в системе Sn-P начинают появляться твердые фазы (Рис. 13).

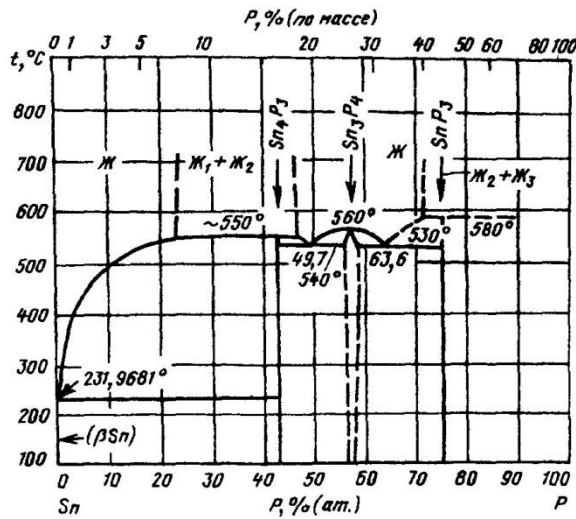


Рис. 13. Система Sn-P [52].

Продукты реакции отмывались от олова в соляной кислоте. В результате были получены черные кристаллы массой до 200 мг. Если в системе с медью создавался избыток фосфора, то вырастали кристаллы $\text{Cu}_4\text{SnP}_{10}$.

Аналогично, при охлаждении расплава олова в кварцевых ампулах были получены многие другие фосфиды: PtP_2 , RuP_2 , IrP_2 , $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{ThFe}_4\text{P}_{12}$, EuCo_2P_2 , EuNi_2P_2 , $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$, $\text{Er}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$, FeP_4 , RuP_4 , OsP_4 , MnP_4 , Re_6P_{13} , ReP_4 , Re_2P_5 [59 с цитированной литературой].

В работе [60] в жидком свинце были получены кристаллы BaRh_2As_2 . Реакционная смесь имела состав $\text{Ba}_{1.1}\text{Rh}_2\text{As}_{2.1}\text{Pb}_{50}$. Из-за присутствия бария синтез проводился в стакане из Al_2O_3 , который находился в вакуумированной ампуле из кварцевого стекла. Смесь охлаждалась с 1000°C до 500°C со скоростью 5°C/час. В результате были получены кристаллы размера 1.5x1.5x0.1 мм³. Авторы не сообщают о наличии свинца в полученных кристаллах.

Работы по синтезу кристаллов железных сверхпроводников семейства 122 были также начаты в металлических расплавах. Например, кристаллы BaFe_2As_2 и $\text{Ba}_{0.55}\text{K}_{0.45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ были получены в расплаве олова в работе [61]. Синтез проводился в стаканчиках из MgO под аргонной атмосферой. Количество олова было на порядок больше количества шихты. Рост кристаллов происходил при охлаждении расплава с 1000°C (850) до 500°C со скоростью 13-10°C/час. В результате были получены кристаллы размером до 3x3x0.2 мм. Использование многих металлов для получения кристаллов сверхпроводников

иногда некорректно, так как металлы, сами по себе являются сверхпроводниками, и их остатки могут мешать исследованию основной фазы.

Существует большое количество работ, описывающих рост кристаллов халькогенидов в различных жидких металлах. Некоторое количество работ описано в главе, посвященной получению кристаллов халькогенидов.

1.3.10. Примеры роста кристаллов раствор-расплавным методом

По свидетельству Чирвинского [2], первым ученым, применяющим солевые флюсы (плавни) можно считать Пьера Бертье (1782-1861). В качестве плавней им использовались различные фториды и хлориды, оксид бора и бура. Иногда также использовались расплавы щелочей и легкоплавкие металлы.

Опыты по кристаллизации веществ в солевых расплавах, не содержащих воду, также начаты в девятнадцатом веке. Например, Розе в 1860 г. используя расплав CaCl_2 и различные температурные режимы, получил кристаллы арагонита (CaCO_3) и кальцита (известковый шпат, тоже CaCO_3). Аналогично, Буржуа в 1882 г. [62] получил кристаллы кальцита в расплаве NaCl или расплаве смеси NaCl и KCl .

Форххаммер в 1855 г. [63] сплавлял синтетические фосфаты кальция или костяную золу с хлоридом натрия и получал при охлаждении апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. При добавлении FeSO_4 возможно было также получение мелких чешуйчатых кристаллов железного блеска (гематита, Fe_2O_3).

Де Мариньи (1863) [64] получил галенит (свинцовый блеск, PbS) из расплава глета (PbO , 300 г.), железного колчедана (пирит, FeS_2 , 60 г.), крахмала (5 г.) и некоторого количества толченой буры, которая использовалась для отделения расплава от воздуха. После полного плавления системы тигель медленно охлаждался. Аналогично, из 20 г. пирита, 45 г. окиси меди и 20 г. серы под слоем буры были получены кристаллы пестрой медной руды (борнита, Cu_5FeS_4). Вероятно, бура в данных экспериментах играла роль не только вещества, уменьшающего доступ кислорода, но и роль флюса. Бёккинг использовал NaCl для получения кристаллов борнита (Cu_5FeS_4) из элементов.

А. Сен-Клер Девиль и Дебрей сплавлением рутения или платины, сульфида железа и буры при $\sim 900^\circ\text{C}$ получили кристаллы лаурита (RuS_2) или одного из сульфидов платины соответственно.

Рёзлер (1895) [65] использовал в качестве среды для роста кристаллов расплавы металлов. Так были получены кристаллы моносulfида и моноселенида свинца в расплаве свинца, а селенид висмута (Bi_2S_3) в расплаве висмута. Все три данных вещества являются единственными бинарными фазами в соответствующих системах, и соответственно, сосуществуют с металлическим расплавом, что дает возможность использования данного метода. Так как кристаллы растут в расплаве одного из компонентов кристалла, то данную работу можно называть одной из первых работ по росту кристаллов методом «self-flux» - метод в котором используется собственный флюс.

Кроме того, Рёзлером в расплаве свинца были выращены кристаллы Cu_2S , Cu_2Se , PtAs_2 , PtSb_2 и PtBi_2 в расплаве висмута – AgBiS_2 и Bi_2Se .

Следует отдельно отметить некоторые методики синтеза кристаллов сульфидов, которые можно назвать раствор-расплавным методом роста кристаллов при постепенном испарении растворителя. Глатцель в 1890 г. синтезировал кристаллы пирита в смеси из сульфидов фосфора P_2S_5 (25 г.) и безводного хлорида железа FeCl_3 (50 г.). Прессованная смесь медленно нагревалась и испарялась, оставляя кристаллы пирита. В качестве реакции Чирвинским указана реакция $6\text{FeCl}_3 + 2\text{P}_2\text{S}_5 = 3\text{FeS}_2 + 3\text{FeCl}_2 + 4\text{PSCl}_3$. Аналогично Зоммерланд синтезировал CuSbS_2 из монохлорида меди и сульфидов сурьмы по реакции $3\text{CuCl} + 2\text{Sb}_2\text{S}_3 = 3\text{CuSbS}_2 + \text{SbCl}_3$, плагионит $\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$ и цинкенин $\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$ из хлорида свинца и сульфидов сурьмы, пираргирит Ag_3SbS_3 из хлорида серебра и сульфидов сурьмы, прустит Ag_3AsS_3 из хлорида серебра и сульфидов мышьяка, когда хлорид сурьмы или мышьяка постепенно улетучивался.

Аналогично можно получить кристаллы реальгара AsS и аурипигмента As_2S_3 , если сплавлять оксид мышьяка с соответствующим количеством серы, когда во время реакции медленно испаряется монооксид серы.

В качестве первого примера промышленного применения галогенидов можно упомянуть синтез рубинов, разработанный Фреми, Фейлем и Вернейлем [2]. В тигле из огнеупорной глины помещалась смесь аморфного оксида алюминия, фторида бария (или фторида кальция) и бихромат калия. Далее тигель отжигался при температуре 1500°C несколько дней. Во время отжига образовывался фторид алюминия, который в свою очередь постепенно реагировал с водой воздуха и образовывал осадок кристаллического оксида алюминия. Красную окраску обеспечивал хром из бихромата. Максимальная масса составляла 75 мг и годилась и для ювелирных изделий и, тем более, для использования в часовых механизмах. Уже потом Вернейль разработал другой метод получения рубинов из собственного расплава, названный его именем.

1.3.11. Рост кристаллов раствор-расплавным методом в галогенидах

Расплавы галогенидов металлов могут применяться в первую очередь, для роста кристаллов галогенидов. В работе [66] раствор-расплавным методом были получены кристаллы AlF_3 , CrF_3 , NiF_2 , KNiF_3 , CoF_2 и KCoF_3 . Кристаллы были получены при охлаждении с $\sim 1000^\circ\text{C}$ до $\sim 600^\circ\text{C}$ расплавов, содержащих PbCl_2 и/или PbF_2 , иногда KCl и NH_4HF_2 и соответствующие фториды металлов. NH_4HF_2 использовался для удаления кислорода из расплава по реакции $\text{NH}_4\text{HF}_2 + \text{MeO} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{MeF}_2$.

Галогениды и сульфаты часто образуют между собой эвтектики, что позволяет получать таким способом кристаллы сульфатов. Например, кристаллы SrSO_4 были получены при охлаждении с 950°C реакционной смеси, составленной из SrCl_2 и Na_2SO_4 [67]. Аналогично, кристаллы BaWO_4 были получены из смеси BaCl_2 и Na_2WO_4 [68].

Кроме того, в качестве примера получения кристаллов галогенидов в расплавах галогенидов щелочных металлов уже было описано получение кристаллов CuCl в расплаве KCl методом движущегося растворителя [39] и методом вытягивания из раствор-расплава [47]. Во втором случае хлорид калия составлял всего несколько процентов от расплава, так что в данном случае метод можно считать скорее расплавным, чем раствор-расплавным. Вероятно, кристаллы CuCl могут быть получены и в стационарном температурном градиенте.

Примеры использования галогенидных расплавов в качестве ростовой среды для кристаллов халькогенидов и других веществ будут описаны ниже.

1.3.12. Рост кристаллов элементов раствор-расплавным методом

Обычно, для роста кристаллов элементов применялись и применяются расплавы металлов и, реже, сплавов. Классическим примером, как уже было сказано, является синтез кристаллов алмаза в железных, никелевых и железо-никелевых расплавах при приложении соответствующего давления [например, 69]. При отсутствии внешнего давления в данных расплавах растут кристаллы графита [например, 70 или 71].

Жидкая ртуть может быть средой для роста кристаллов при рекордно низких температурах. Так, в температурном интервале от -8 до -50°C в жидкой ртути были получены кристаллы серого олова *n*- и *p*-типа [72, 73]. Разный характер проводимости (*p/n*) вызван разным растворением ртути в олове.

Иногда, компоненты расплава не только растворяются в растущем кристалле, но и образуют бинарную фазу. Например, алюминий, растворенный в B_2O_3 , при охлаждении образует фазу AlB_{12} [74]. Бор, растворенный в кремнии, образует фазу SiB_4 [75, 76]. Расплавы различных металлов, содержащие фосфор, образуют при охлаждении соответствующие фосфиды [1].

В качестве примера получения кристаллов элементов в градиентных условиях можно привести работы [77] и [78]. В обеих работах были получены кристаллы германия в расплавах металлов. В первой работе германий был получен в расплаве Ga-Al. Температура горячего конца составляла всего 300 - 500°C, величина градиента несколько десятков градусов, время роста до трех месяцев. Во второй работе использовался расплав олова. Кроме кристаллов германия были получены также кристаллы кремния. Температура синтеза составляла 700 - 1070°C, величина градиента - несколько десятков градусов. В обоих случаях реакционные сосуды, и, соответственно, температурный градиент, располагались вертикально, с холодным концом сверху. Рост кристаллов происходил на затравке. Также следует сказать, что алюмо-галлиевый и оловянный расплавы нельзя назвать оптимальной ростовой средой для германия (кремния), так в его кристаллах было найдено до одного процента примеси.

1.3.13. Синтез кристаллов оксидов раствор-расплавным методом

Анализ таблицы, показывающей основные публикации по получению кристаллов оксидов в монографии Вильке [1] показал, что из почти сотни описанных экспериментов по росту кристаллов оксидов, большая часть синтезируется при охлаждении многокомпонентного расплава. Около пяти публикаций описывают рост кристаллов при постепенном охлаждении растворителя. Еще около пять публикаций описывают рост при охлаждении расплава в автоклаве, где существует температурный градиент для перемешивания расплава и роста кристаллов в определенном месте. Всего две работы описывают рост кристаллов в стационарном температурном градиенте, в печи расположенной вертикально, где холодная часть расположена сверху. Обычно подобный метод называется методом конвективного транспорта.

Так, в работе [79] были получены кристаллы оксида нептуния NpO_2 . Синтез в градиенте был выбран авторами, так как, по их мнению, требуемая фаза могла быть выращена в узком температурном интервале, поэтому охлаждение расплава было неприменимо. Для роста использовался вертикальный платиновый реактор (Рис. 14).

Синтез проходил при температуре 1315°C в нижней части реакционного сосуда, и при 1300°C в верхней части, в расплаве $\text{Li}_2\text{O}(2-3)\text{MoO}_3$ или в $\text{PbF}_2 + 2 \text{ wt\% } \text{B}_2\text{O}_3$. Длина миграционной зоны составляла около 60 мм. В результате, через две недели в верхней части сосуда были найдены хорошо сформированные кристаллы размером до 2 мм. Потери солевого расплава из-за испарения были незначительны. Так как объем расплавленного флюса может быть заметно меньше изначального тонкодисперсного порошка, иногда приходилось добавлять флюс после нагрева реакционного сосуда.

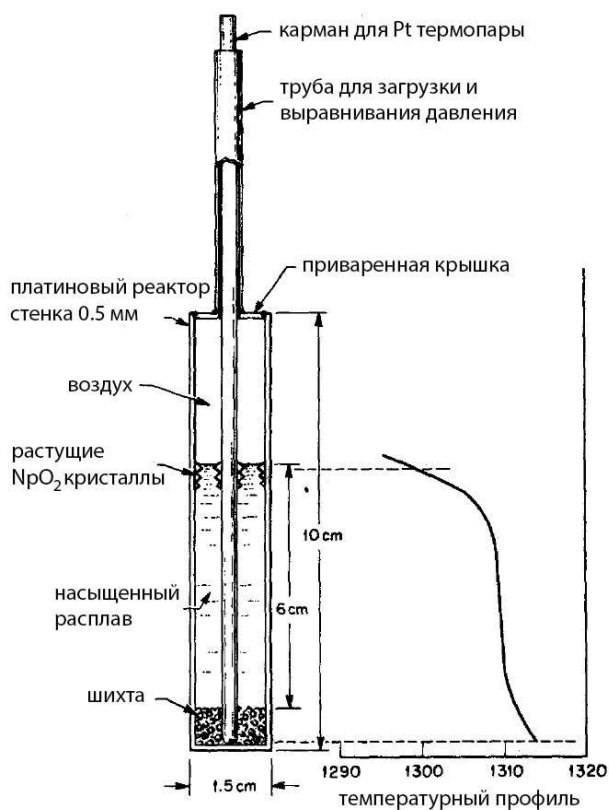


Рис. 14. Печь для роста кристаллов NpO_2 и других оксидов в температурном градиенте [79-84].

Главным недостатком метода авторы считают большое количество оксида нептуния, который остается в виде шихты и в солевом расплаве. Это является большим недостатком при работе с дорогим нептунием, но данный недостаток не столь важен для других систем. Кроме того, метод синтеза в температурном градиенте позволяет получать кристаллы не при максимальных, как в работе [79], а при минимальных температурах, что понижает растворимость вещества, и повышает качество кристаллов. Возвращаясь к оксиду нептуния, можно сказать, что остатки солевого расплава и шихты вполне годятся для получения следующей партии монокристаллов.

В той же работе была предпринята попытка получить кристаллы с помощью метода испарения растворителя при аналогичных температурах в аналогичных солевых расплавах. Авторами было показано, что метод испарения имеет ряд недостатков, например, испарение нептуния в виде летучих хлоридов или изменение состава солевой смеси из-за преимущественного испарения одного из компонентов.

Впоследствии, авторами [79] были так же синтезированы другие кристаллы в вертикальном температурном градиенте. В работе [80] в расплаве $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ при температуре горячего конца 1300°C , температуре холодного конца 1270°C были получены кристаллы PuO_2 размерами до $2 \times 3 \times 3$ мм. В работе [81] в расплаве $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ при температуре горячего конца $1350 - 1325^\circ\text{C}$, температуре холодного конца $1275 - 1250^\circ\text{C}$ были получены кристаллы ThO_2 размерами более 3 мм. В работе было показано, что при более низких температурах может образовываться соединение $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{ThO}_2 \cdot 8\text{WO}_3$. В работе [82] в аналогичном расплаве $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{WO}_3$ при температуре горячего конца 1100°C , температуре холодного конца $1070 - 1080^\circ\text{C}$ были получены кристаллы CeO_2 размерами до 2 мм. В работе [83] в расплаве на основе LiF с 20 мольными % CaF_2 при температуре горячего конца $1240 - 1250^\circ\text{C}$, температуре холодного конца $1220 - 1235^\circ\text{C}$ были получены кристаллы CaO размерами до $2 \times 3 \times 3$ мм. В работе [84] в расплаве NaF при температуре горячего конца 1200°C , температуре холодного конца $1160 - 1190^\circ\text{C}$ были получены кристаллы Eu_2O_3 размером до $0.2 \times 0.2 \times 5$ мм. В данной работе фторид натрия применялся так как существовала опасность загрязнения кристаллов Eu_2O_3 свинцом или бором. Во всех работах авторы доказывают оптическое качество полученных кристаллов.

Также метод конвективного транспорта, параллельно с классическим охлаждением был применен в работе [85] для получения кристаллов CeO_2 и ThO_2 . В работе были использованы расплавы $2\text{NaF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2 \cdot \text{PbO} \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3$ при температуре горячего конца $900 - 1000^\circ\text{C}$ и температуре холодного конца на $75 - 100^\circ\text{C}$ ниже. Было показано, что оптимальным расплавом для роста оксида тория является $2\text{NaF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, а для оксида церия - $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$.

Синтез больших кристаллов оксидов тория и церия был оптимизирован в работе [86]. В начале в расплаве PbF_2/PbO методом охлаждения были выращены затравки размером до 4 мм. Синтез кристаллов на затравках происходил в расплаве $\text{Li}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3 + 1\text{wt}\% \text{B}_2\text{O}_3$ при температуре горячего конца (дна) 1302°C и температуре холодного конца 1256°C . Скорость роста составляла 0.5 мм в день. В результате были получены кристаллы CeO_2 5 мм диаметром и 3 мм высотой и кристаллы ThO_2 7 мм диаметром и 4 мм высотой. В работе использовался прибор с вращающейся затравкой [87] сделанный из платины.

В работе [87] данный прибор использовался для синтеза сантиметровых кристаллов TbVO_4 , DyVO_4 и TmVO_4 с помощью перекристаллизации во флюсе $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Температура синтеза составляла 1200°C , температурный градиент, был минимален. Кристалл-затравка не только вращался, но и поднимался со скоростью 40 мкм в час. Фактически можно считать, что данный эксперимент проведен методом Чохральского с использованием некогруэнтного расплава. В практически аналогичном приборе были получены кристаллы оксида алюминия размером до 50 мм [88] в расплаве Na_3AlF_6 при температуре дна 1000 – 1100°C и температуре затравки на 1 – 5°C ниже. Кроме того, авторами было изучено влияние параметров синтеза (температура, температурный градиент, скорость вращения затравки и тд.) на размер и морфологию полученных кристаллов. Примечательно что кристаллы такого размера росли в платиновом реакционном сосуде диаметром 60 мм и высотой 150 мм. Вероятно, малые размеры сосуда не мешали росту монокристалла оксида алюминия, так как данная фаза является единственной устойчивой фазой в системе Al-O и строго стехиометрична. В противном случае растущий кристалл был бы зонален, или имел включения других фаз из-за различной концентрации кислорода (и, может быть, алюминия) в каждой точке поверхности растущего кристалла.

Также следует особенно отметить получение кристаллов изумруда $\text{Be}_3[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}]:\text{Cr}$ раствор-расплавным методом. Мелкие кристаллы могут быть получены с помощью растворения соответствующей шихты в расплаве Li_2MoO_4 при медленном нагреве до 800°C . Более совершенный синтез проводится в аппарате, который позволяет пространственно разделить реакционные компоненты (метод Эспига) (Рис. 15) [1]. Данный метод долго содержался в секрете.

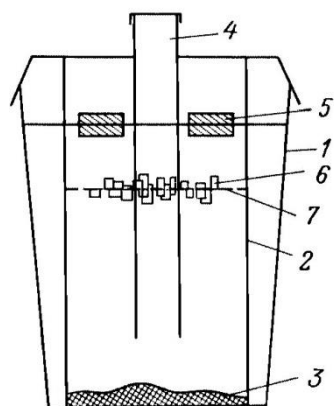


Рис. 15. Кристаллизатор для выращивания изумрудов [1]. 1 - Наружный Pt-тигель с крышкой, содержащий расплав $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, 2 - внутренний Pt-тигель, 3 - осадок $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 4 - трубка с крышкой для добавления $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$, 5 - кварцевые шайбы, 6 - кристаллы изумруда, 7 перфорированная Pt-диафрагма.

Реакционный сосуд сделан из платины и является двойным. Платиновая крышка имеет отверстие с трубкой, уходящей на дно сосуда для добавления шихты $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Сосуд разделен горизонтальной перфорированной платиновой диафрагмой. Благодаря относительно низкой плотности, источник SiO_2 плавает на поверхности расплава, а смесь $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ с небольшой добавкой хромата лития, наоборот, находится на дне платинового сосуда. Два расплава $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ смешиваются в районе диафрагмы и образуются кристаллы труднорастворимого в данных условиях изумруда.

Примечательно, что синтез также происходит при медленном нагреве среды, благодаря которому оптимизируются условия роста.

Данный синтез является одним из редких примеров, когда в раствор-расплавах происходит независимая миграция компонентов из разных мест в одну точку, благодаря чему исключается их неконтролируемое взаимодействие. Можно предположить, что рост кристаллов изумруда возможен также в температурном градиенте, когда SiO_2 и смесь $\text{BeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ мигрируют к месту общей кристаллизации по независимым каналам, аналогично некоторым вариантам метода газового транспорта (Рис. 1) или синтезу методом "ампула в ампуле", который описывается в рамках данной работы.

Большинство фирм, получающих искусственные изумруды, держат свои методы в секрете. Предполагается, что в настоящее время кристаллы изумруда растут или гидротермально, или с использованием раствор-расплавов на основе окиси ванадия (V_2O_5), ванадата свинца (PbWO_4), молибдата свинца (PbMoO_4), вольфрамата свинца (PbWO_4), вольфрамата лития ($\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$), вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$) и молибдата натрия (Na_2MoO_4). Процесс получения больших кристаллов может занимать до года.

1.3.14. Бориды, карбиды, германыды, азиды и пниктиды

Рассмотрим работы по получению кристаллов различных химических соединений раствор – раплавным методом.

Анализ таблицы, показывающей основные публикации по получению кристаллов боридов, карбидов, азидов и пниктидов в монографии Вильке [1] показал, что из шестидесяти описанных экспериментов только несколько проходили в градиентных условиях. Некоторые эксперименты были комбинацией градиентного метода и метода охлаждения: реакционный сосуд с небольшим температурным градиентом постепенно охлаждался. Градиент помогал исключить спонтанную кристаллизацию. Некоторые

кристаллы, например, SiC [40], были получены методом движущегося растворителя, который, как уже было сказано, является комбинацией метода зонной плавки и классического раствор-расплавного метода. Схема показана на Рис. 7.

Кристаллы многих пниктидов синтезируются при охлаждении легкоплавких металлов, например, олова или индия. Например, в работе [89] были получены кристаллы SiP_2 , ZnSiP_2 , CdSiP_2 , ZnSiAs_2 , CdSiAs_2 и CdSnP_2 в расплаве олова в толстостенных ампулах из кварцевого стекла. Олово составляло 80-90% расплава, начальная температура была на сто градусов ниже температуры плавления получаемого вещества, скорость остывания составляла $2.5-10^\circ\text{C}$ в час. Полученные кристаллы очищались от олова в горячей концентрированной соляной кислоте. На примере ZnSiP_2 было показано, что растворимость вещества в олове понижается 10 ат.% с при 1060°C до 0.1 ат.% при 810°C . Понижение растворимости с понижением температуры и возможность применения ампул из кварцевого стекла говорит о возможности получения данных кристаллов в стационарном температурном градиенте.

Авторы предполагают, что для получения кристаллов подобных веществ могут использоваться жидкие свинец, висмут, кадмий, цинк и индий.

Также авторы статьи указывают на вполне очевидные преимущества раствор-расплавного метода и метода газового транспорта по сравнению с расплавными:

- 1) При понижении температуры и растворении, летучие компоненты кристалла имеют более низкое давление паров, что положительно сказывается на безопасности и удобстве синтеза.
- 2) Возможно получать кристаллы при температурах ниже различных фазовых переходов.
- 3) Полученные кристаллы должны иметь меньшую равновесную концентрацию дефектов.
- 4) Транспортный реагент или растворитель могут быть подобраны таким образом, что элементы, входящие в них, не будут растворяться в растущем кристалле.

Впоследствии одним из авторов [89] был опубликован обзор [90] посвященный получению кристаллов II-IV-V₂. Например, кристаллы ZnSnAs_2 , ZnSnSb_2 и CdGeP_2 были получены в расплаве олова и других металлов.

Работа [57] была посвящена росту кристаллов различных химических соединений в металлических расплавах, включая пниктиды. Основное влияние уделялось изучению влияния условий синтеза на образование двойникованных кристаллов. Кристаллы GaSb росли в расплавах галлия, олова, свинца и сурьмы. Также галлий иногда добавлялись небольшие количества теллура или цинка для легирования. Реакционный расплав содержал

обычно 7 - 15 вес.% GaSb. Система обычно охлаждалась с 650°C со скоростью 42°C/час. Кристаллы InSb росли из индия или смесей In+Zn или In+Te при охлаждении с 480°C или из ртути при охлаждении с 325°C со скоростью 42°C/час. Кристаллы InAs получались при охлаждении расплава In с 23 весовыми % InAs при охлаждении с 800°C со скоростью 42°C/час. Кристаллы InP получались при охлаждении расплава In с 20 вес.% InP с 970°C со скоростью 42°C/час. Кристаллы GaAs получались при охлаждении расплава галлия с 20 вес.% GaAs с 1050°C со скоростью 78°C/час. Кристаллы GaP получались при охлаждении расплавов галлия или олова с температуры 1050°C со скоростью 30 - 42°C/час. Кристаллы AlSb получались из расплава алюминия, содержащего 8 вес.% сурьмы при охлаждении с 960°C со скоростью 42°C/час. Кристаллы AlAs получались из расплава алюминия, содержащего 3.2 вес.% мышьяка при охлаждении с 950°C со скоростью 78°C/час. Кристаллы SnZnAs_2 получались из расплава на основе олова при охлаждении с 800°C со скоростью 78°C/час.

Кристаллы германатов хрома и редкоземельных металлов (РЗМ или RE) RECrGe_3 (RE = La-Nd, Sm) были получены при охлаждении смесей с жидким оловом [91]. Смесей RE, Cr, Ge, и Sn в мольном соотношении 3:1:5:10 помещались в тигель из оксида алюминия, который помещался в сосуд из кварцевого стекла, который впоследствии запаивался под вакуумом. Сосуды нагревались 4 дня при 850°C, 4 дня при 500°C, затем за сутки их температура понижалась до комнатной. Олово растворялось в 6М HCl и в результате были найдены иголки нужных веществ размером до 0.5 мм.

Среди статей также следует отметить работу [92], посвященную получению кристаллов азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ - распространенного инициирующего взрывчатого вещества. Рост происходил в аппарате, описанном в работе [93] в изотермических условиях в эвтектических расплавах $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ (Тпл - 125°C) и $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (Тпл - 223°C), температуры плавления эвтектических составов взяты из базы [94]. При температуре 140-250°C в расплав нитратов, содержащий некоторое количество азид калия, постепенно добавлялся нитрат свинца. Весь процесс происходил в вакууме. В результате за один - два дня получались монокристаллы азид свинца размерами до 10 мм. Иногда также вырастали дендритные кристаллы. Во время работы автором были предприняты особые меры против статического электричества.

Автором работы [92] пересыщение создается путем добавления нитрата свинца, так, по его мнению, азид свинца нерастворим в растворах нитратов щелочных металлов.

Вероятно, незначительная растворимость все же присутствует, поэтому кристаллы можно получить в аналогичных температурах и средах, перекристаллизовывая шихту в температурном градиенте.

1.3.15. Фосфаты и арсенаты; сульфаты; ванадаты, ниобаты и танталаты; хроматы, молибдаты и вольфраматы; манганаты; ферриты

Информация из таблицы по синтезу монокристаллов ортофосфатов и арсенатов в монографии [1] показывает, что все ростовые эксперименты проводились при охлаждении реакционной смеси. В качестве растворителя использовались фосфаты (арсенаты) щелочных металлов или свинца. Иногда в качестве растворителей использовались галогениды кадмия, свинца, кальция или цинка.

Например, в работе [95] были получены кристаллы $Zn_3(PO_4)_2$, включая легированные марганцем, в расплаве $ZnCl_2$. Кварцевая ампула со смесью $Zn_3(PO_4)_2$ и $Mn_3(PO_4)_2$ и десятикратным избытком хлорида цинка охлаждалась с $900^\circ C$ до комнатной температуры. В результате были получены небольшие, но качественные кристаллы. *Следует предположить, что аналогичные кристаллы могли бы быть получены и в градиентных условиях. Низкая температура плавления хлорида цинка ($318^\circ C$) позволила бы получать кристаллы ортофосфатов при температуре горячего конца $600 - 700^\circ C$.*

При использовании галогенидов иногда в результате получались кристаллы смешанных солей, например, $Ca_5(PO_4)_3F$.

Кристаллы сульфатов щелочноземельных элементов также синтезировались только при постепенном охлаждении расплава [1]. В качестве растворителя обычно использовались смеси какого-либо хлорида щелочного металла и сульфат щелочного металла. Начальная температура составляла $1000^\circ C$, поэтому также можно предположить возможность получения кристаллов в аналогичных расплавах в температурном градиенте при температуре горячего конца порядка $700^\circ C$.

Многочисленные варианты получения кристаллов титанатов, ниобатов и танталатов представляют собой охлаждение расплава с температуры $1400-900^\circ C$. Растворителем могут быть галогениды или карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов, $PbO-B_2O_3-PbF_2$, безводная бура ($Na_4B_2O_7$), молибдаты и тд. Применение галогенидных расплавов может приводить к образованию смешанных солей, например, Sr_2VO_4Cl . *Более высокие*

температуры синтеза и более агрессивные среды не позволят получить данные вещества в кварцевых ампулах, но рост вероятно, возможен в платине.

Для получения кристаллов хроматов, молибдатов и вольфрамов применялось только охлаждение расплава или испарение расплава [1]. В рамках настоящего исследования особый интерес представляют работы [96] и [97], так как в них в качестве растворителя использовался хлорид натрия. Так, в первой работе были выращены кристаллы $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}$. В качестве стартовых веществ использовались Na_2MoO_4 , безводный хлорид кобальта и NaCl , взятые в массовом соотношении 1:2:2. Далее смесь выдерживалась при температуре 750 - 800°C и медленно охлаждалась. В результате были получены моноклинные и орторомбические кристаллы игольчатой и пластинчатой формы. Во второй работе в хлориде натрия были получены ориентированные сростки пирамидальных кристаллов PbMoO_4 , легированные хромом. В качестве исходной шихты использовалась смесь PbCl_2 , Na_2MoO_4 , K_2CrO_4 и NaCl . Параметры синтеза не описаны.

Анализ таблиц получения кристаллов манганатов и ортоферритов [1] показывает, что большинство ростовых экспериментов проходило при охлаждении расплава. Несколько экспериментов было проведено благодаря испарению расплава. В большинстве работ в качестве растворителя использовалась классическая смесь на основе комбинаций PbF_2 , PbO и V_2O_5 . В ряде случаев реакционный сосуд находился в температурном градиенте, но не для диффузионного или конвективного переноса вещества, а для уменьшения вероятности спонтанной кристаллизации.

1.7.18. Метод “self-flux”

Как уже было сказано, иногда компоненты расплава не только растворяются в растущем кристалле, но и образуют бинарную фазу. Другими словами, можно сказать, что набор элементов расплава совпадает с набором элементов растущего кристалла. Ввиду своей химической простоты данный метод приобретает всё большую популярность.

Так как твердая и жидкая фаза содержат одинаковый набор химических элементов, то в англоязычной литературе данный метод называется “self-flux” – “в собственном соку”. Данный метод не является конгруэнтным, так как в отличие от классических методов Бриджмена, Чохральского и других, растущий кристалл образуется при температурах ниже температуры его плавления, а состав питательной среды не совпадает с составом кристалла.

Инструментально данный метод крайне прост: реакционный сосуд из инертного материала (благородный металл, ниобий или тантал), обычно герметичный, содержит

определенную навеску. При охлаждении расплава в сосуде образуются кристаллы требуемой фазы. Расплав может отделяться от кристалла переверотом реакционного сосуда, а может отделяться механически или растворением уже после полного охлаждения и вскрытия ампулы. Данным методом в ниобиевых сосудах в атмосфере аргона были получены кристаллы сверхпроводящего LiFeAs [98]. Кристаллы росли из расплава состава Li/Fe/As=3:2:3, начальная температура составляла 1090°C, затем температура снижалась со скоростью 4.5°C/час до 600°C.

Так как состав кристалла не совпадает с составом расплава, то по мере роста кристаллов происходит изменение состава расплава, которое может привести к зональности кристаллов и к росту кристаллов других фаз. В монографии Вильке [1] описан способ синтеза кристаллов $A^{III}B^V$, который позволяет фиксировать состав расплава. Схема синтеза кристаллов GaP показана на Рис. 16.

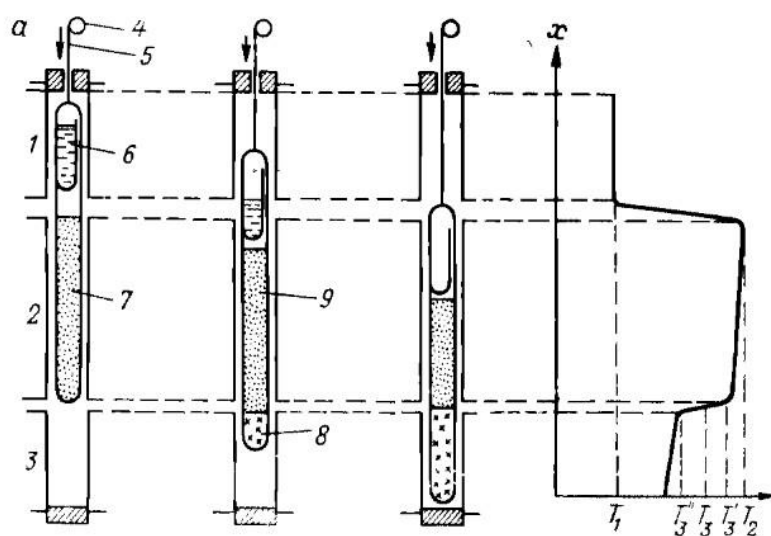


Рис. 16. Схема кристаллизации GaP [1]. 1,2,3 – печи с различной температурой, 4 – механизм опускания ампулы, 5 – платиновая проволока, 6 – открытая ампула с фосфором, 7 – жидкий галлий с растворенным фосфором, 8 – кристаллы GaP, 9 – кварцевая ампула, $T_1=400-480^\circ\text{C}$, $T_2=1000-1200^\circ\text{C}$, $T_3=800-900^\circ\text{C}$. Градиент $T_2-T'_3=5-10$ град/см, $T'_3-T'_3=50-100$ град/см.

Система состоит из ампулы, в нижней части которой содержится расплав галлия, насыщенный фосфором. В верхней части ампулы находится маленькая открытая ампула с фосфором. Ампула постепенно опускается и проходит через канал, образуемый тремя трубчатыми печами. У средней печи самая высокая температура, у верхней – самая низкая. Когда ампула с фосфором переходит из зоны с T_1 в зону T_2 , давление паров фосфора повышается, растет концентрация фосфора в расплаве галлия и внизу ампулы начинает кристаллизоваться GaP. Для расчета скорости движения ампулы сквозь печи авторам

приходилось учитывать не только термодинамические свойства системы, но и диффузию фосфора через слой расплава. Скорость роста составляла 0.1- 1 мм в сутки.

Похожим методом были выращены кристаллы CdSe [99]. Растворителем для фазы служил жидкий селен, содержание селена составляло 55 ат.%. Кристаллы также росли в температурном градиенте при перемещении вертикальной ампулы, аналогично методу Бриджмена. В результате получались кристаллы размером до 10 мм. Авторы подмечают возможность получения кристаллов и с помощью расплавов, богатым кадмием, но только в случае защиты реакционного сосуда (из кварцевого стекла) от агрессивного кадмия. Ситуация, когда возможно получение кристалла из собственного расплава, богатого и одним, и другим компонентом объясняется фазовой диаграммой системы Cd-Se (Рис. 17) [52]. Селенид кадмия является единственной бинарной фазой, существующей в системе и находится в равновесии с жидким кадмием и селеном в широком температурном интервале. Подобные фазовые отношения не уникальны, но редки.

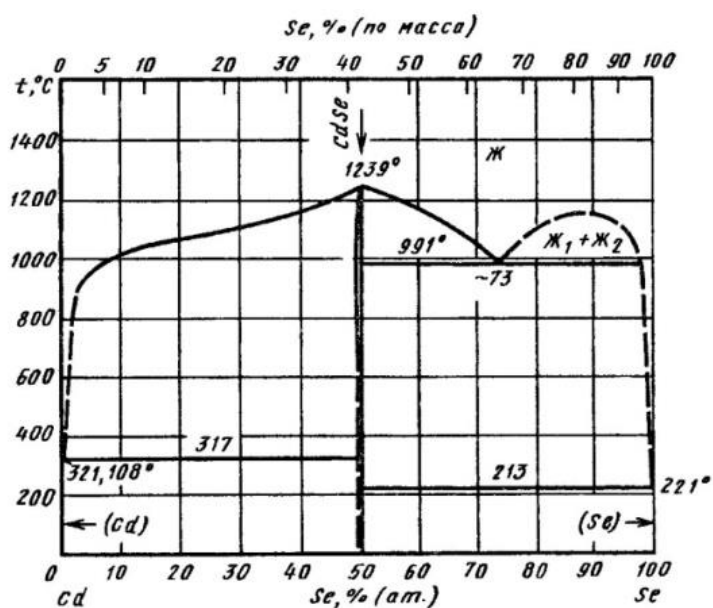


Рис. 17. Фазовая диаграмма системы Cd-Se [52].

Аналогичным методом были получены кристаллы CdS [100], только в качестве растворителя выступал не халькоген, а кадмий, так как при температуре роста кристаллов (940°C) давление паров серы опасно велико.

Жидкая ртуть использовалась в качестве растворителя для получения кристаллов HgS [101], HgSe, Hg_{1-x}Cd_xSe, Hg_{1-x}Zn_xSe, HgTe, Hg_{1-x}Cd_xTe и Hg_{1-x}Zn_xTe [102], HgTe [103]. В качестве реакционных сосудов во всех трех случаях использовались ампулы из кварцевого стекла. Реакционная смесь содержала в первой работе 5% серы, нагревалась до 600-630°C, а затем, охлаждалась со скоростью 10°C/час. Во второй работе реакционная

смесь содержала 8% халькогенида, нагревалась до 650°C а затем охлаждалась со скоростью 6°C/час. В третьей работе смесь содержала от 0.1 до 12% теллура и охлаждалась со скоростью 0.5°C/час. Начальная температура неизвестна, но она явно невелика, если судить о низкой скорости охлаждения ртути.

Также, благодаря тому, что фаза сосуществует с жидким или газообразным халькогеном, были получены иглоподобные кристаллы TlV_5S_8 за десять дней при 800°C в градиентных условиях (5-10°C) в ампулах из кварцевого стекла [104]. В результате были получены кристаллы миллиметрового размера. Кристаллы чистых HgSe и HgTe имели размеры до 10 мм.

Получение кристаллов дихалькогенидов рутения, методом self-flux [105] будет описано чуть ниже.

В собственных экспериментах автора данного исследования были получены кристаллы SnSe из расплава олова.

Отдельно стоит упомянуть о получении халькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Чаще всего работы велись по получению трителлуридов. Трителлуриды не только наиболее интересны в плане физических свойств, но и легче всего синтезируются методом self-flux благодаря широкому температурному интервалу сосуществования с расплавом. В работе [106] получены кристаллы CeTe_3 : реакционная смесь состояла из церия и теллура, взятых в мольном соотношении 1:40 и находилась в тигле из Al_2O_3 внутри эвакуированной ампулы из кварцевого стекла. Смесь выдерживалась при 860°C десять часов, а затем охлаждалась до 560°C со скоростью 3°C/час. Далее, еще жидкий теллур отделялся от кристаллов с помощью центрифуги. В результате были получены плоские кристаллы размером 3x3 мм. Вероятно, в описании состава содержится ошибка, так как расплав с ~97.5% Ce является однофазным вплоть до температуры 450°C (Рис. 18). Вероятно, на самом деле использовалась смесь церия и теллура, взятых в соотношении 1:4 (80% Te). В таком случае, кристаллы CeTe_3 могут расти из расплава в интервале температур с 825 до 455°C.

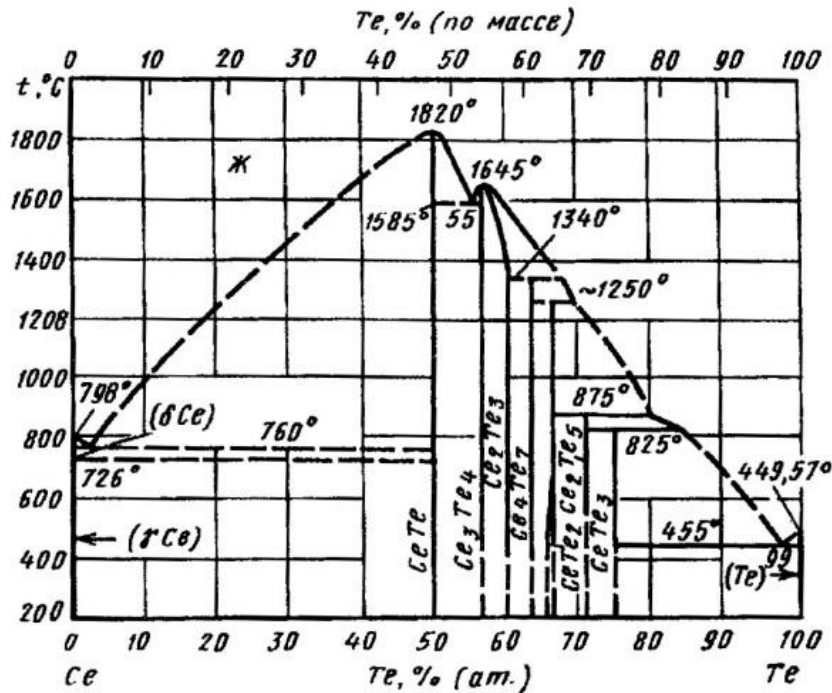


Рис. 18. Фазовая диаграмма системы Ce-Te [52].

К сожалению, во многих работах не содержится даже краткого описания получения кристаллов, а только сам факт получения кристаллов методом self-flux: YTe_3 , LaTe_3 и CeTe_3 [107], YTe_3 , LaTe_3 , CeTe_3 , PrTe_3 , NdTe_3 , SmTe_3 , GdTe_3 , TbTe_3 , DyTe_3 , HoTe_3 , ErTe_3 и TmTe_3 [108], YTe_3 , LaTe_3 , CeTe_3 , SmTe_3 , GdTe_3 , TbTe_3 и DyTe_3 [109], TbTe_3 [110], CeTe_3 [111], LaTe_3 , CeTe_3 , PrTe_3 , NdTe_3 , SmTe_3 , GdTe_3 и DyTe_3 [112, 113]. Данные статьи приведены в защищаемом исследовании для демонстрации большого количества публикаций в высокоцитируемых изданиях, что должно являться следствием высокого качества полученных образцов. Качество образцов трителлуридов РЗЭ объясняется формой соответствующих бинарных фазовых диаграмм [52], Рис. 18. Трителлуриды имеют узкую область гомогенности, строго стехиометрический состав, и, как следствие, солидус является с большой точностью вертикальным. Благодаря вертикальному солидусу по мере охлаждения расплава состав растущего кристалла не меняется, зональности не образуется, что положительно складывается на качестве кристаллов. Не вертикальный солидус должен приводить к зональности кристаллов, и, если их растят при понижении температуры, что ухудшает качество.

Кристаллы халькогенидов РЗЭ, содержащие не максимально возможное количество халькогена тоже возможно получать методом self-flux, но для этого нужно использовать более высокие температуры, а также смеси с большим содержанием металла, что

объясняется видом фазовых диаграмм. Так, в работе [114] были получены кристаллы $\text{LaTe}_{1.95}$ и CeTe_2 при охлаждении с 1150 до 900 или 1060°C. Расплав находился в тигле из Al_2O_3 , помещенном в кварцевую ампулу. Авторы отмечают, что теллур начинает кипеть уже при 1000°C, но большая доля РЗЭ снижает давление паров теллура. Аналогично, были получены кристаллы LaTe_{2-x} и CeTe_{2-x} [115], только начальная температура составляла уже 1600°C и использовался вольфрамовый тигель. Были получены также образцы, легированные селеном - $\text{CeTe}_{1.79}\text{Se}_{0.16}$ при охлаждении с 1150 до 1000°C [116].

1.3.16. Раствор-расплавный метод при контроле фугитивности

Цикл работ по синтезу методом self-flux в стационарном температурном градиенте был опубликован Джун-ичи Нишизава. Кроме постоянной температуры роста кристаллов автор добился постоянства фугитивности летучих компонентов на протяжении всего процесса образования кристаллов. Автор назвал свой метод "the temperature difference method TDM under controlled vapor pressure CVP" - метод температурного перепада под контролируемым давлением паров. Реакционный сосуд и температурный профиль для получения кристаллов ZnSe показаны на Рис. 19 [117].

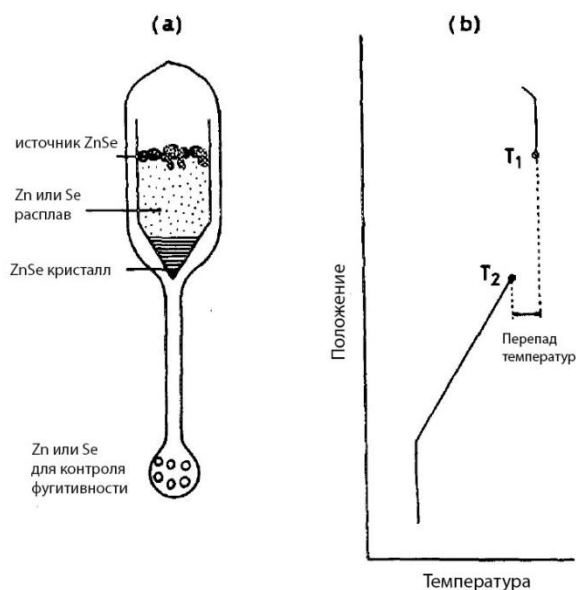


Рис. 19. Реакционный сосуд для получения кристаллов ZnSe методом "self-flux" в температурном градиенте при контролируемой фугитивности одного из компонентов (а) и температурный профиль сосуда (b) [117].

Реакционный сосуд представляет собой два кварцевых сосуда - внешний вакуумированный и внутренний, открытый. Внутренняя ампула имела коническое дно, аналогичное таковому в методе Бриджмена. Общая длина сосуда составляет 150 мм, внутренний диаметр меньшей ампулы - 10 мм, толщина стенок - 3 мм. Во внутренней ампуле во время синтеза находился расплавленный цинк или селен. Над ним находился порошкообразный ZnSe, который постепенно растворялся в расплаве цинка (селена), диффундировал вниз и под действием градиента температуры образовывал монокристалл. Фугитивность селена (или цинка) задавалась небольшим количеством селена (или цинка), помещенным в отдельный карман - нижнюю часть внешнего сосуда. Равновесие "жидкий металл - газообразный металл" имеет фиксированную фугитивность, которая зависит от температуры. Таким образом, варьируя температуру нижней части сосуда, задавалась фугитивность одного из компонентов. Задав фугитивность, и, соответственно, химический потенциал одного из компонентов бинарной системы, фиксируется химический потенциал другого компонента. Использование равновесия "жидкость-газ" при разных температурах часто применяется для создания газового буфера [например, 118]. Температура жидкого растворителя составляла 1050°C, когда при получении селенида цинка методом Бриджмена требуется температура 1600°C [119].

В некоторых экспериментах в расплав селена добавлялся литий, как допирующая р-примесь. Так как химический потенциал лития не был зафиксирован, то по мере роста кристалла ZnSe его химический потенциал изменялся, изменялась концентрация лития в кристалле и таким образом внутри кристалла ZnSe был получен р-п переход.

Для получения равномерного распределения лития в кристалле ZnS, очевидно, нужно было создать буфер "жидкий литий - газообразный литий", аналогично буферу "жидкий селен - газообразный селен" или "жидкий цинк - газообразный цинк" в отдельном кармане.

Аналогичным методом были получены кристаллы Zn(Se,Te) [120]. В качестве растворителя служила расплавленная смесь селена и теллура. При содержании теллура менее 70% растущий кристалл практически не содержал теллура. Таким образом можно сделать вывод о разных соотношениях Se и Te в сосуществующих расплаве и кристалле, и, как следствие, вывод о постепенном изменении состава расплава по мере роста кристалла Zn(Se,Te).

В результате, можно заключить, что метод получения кристаллов, разработанный Нишизавой больше всего похож на защищаемый метод, только в качестве

расплава используется один из компонентов кристалла, что сильно ограничивает возможности того метода. Основным вопросом, который возникает при анализе метода Нишизавы является вариантность системы по правилу фаз Гиббса. В случае двухкомпонентной системы химические потенциалы обоих компонентов в двухфазной системе (трехфазной с учетом газовой фазы) должны быть зафиксированы, и, поэтому, не должны быть подвержены изменению при взаимодействии с парами одного из компонентов. Другими словами, фугитивность пара отличается от фугитивности, которая задается равновесием кристалл + расплав. Поэтому влияние паров одного из компонентов на стехиометрию растущего кристалла можно объяснить только кинетическими причинами.

Также к недостаткам метода можно отнести некоторые неконтролируемые реакции, которые могут менять химические потенциалы компонентов. Например, миграция газообразного цинка в нижнюю часть ампулы, содержащую расплавленный селен (или наоборот) может изменить химический потенциал и фугитивность селена вследствие образования селенида цинка.

Защищаемый метод синтеза в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте также может быть модернизирован с помощью создания буферов одного из компонентов, аналогично методу Нишизавы. К сожалению, существование области пространства, находящейся при более низкой температуре будет приводить к переносу туда вещества, включая солевой расплав, что в результате закончится или полным испарением растворителя из внутренней ампулы, или закупориванием канала, по которому буфер сообщается с реакционной средой.

Карман с газовым буфером, предложенный Нишизавой может использоваться не только для раствор-расплавных и self-flux методов, но и для расплавных методов. Например, в работе [121] было предложено использование мышьякового буфера, контролирующего стехиометрию растущего кристалла GaAs получаемого методом Чохральского. В работе [119] кристаллы ZnSe росли с помощью метода Бриджмена в парах цинка в атмосфере аргона.

Кроме того, метод Нишизавы может использоваться для получения эпитаксиальных слоев при контроле фугитивности одного из компонентов [например 122, 123, 124]. Получение эпитаксиальных слоев выходит за рамки данного исследования.

Метод, похожий на метод Нишизавы был описан в монографии Вильке [1 со ссылкой на Gilman, J. J. (Ed.). (1963). *The art and science of growing crystals*. John Wiley & Sons.], в главе, посвященной расплавленным методам, в частности, зонной плавке [38]. Метод был

разработан для получения кристаллов строго стехиометрического состава тех соединений, которые плавятся конгруэнтно, но точка конгруэнтного плавления имеет состав, отличный от стехиометрического (Рис. 20).

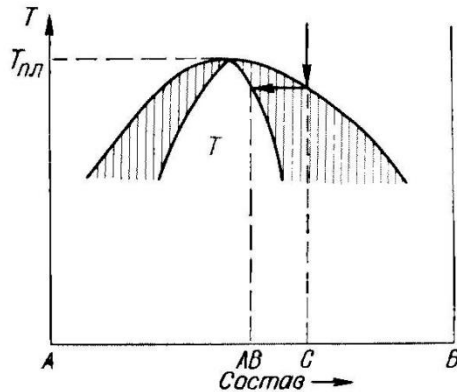


Рис. 20. Часть фазовой диаграммы системы А-В (В - более летучий компонент), в которой химическое соединение АВ конгруэнтно плавится, имея состав, отличный от стехиометрического. Тпл - температура конгруэнтного плавления, С - состав расплава, который при определенной температуре сосуществует со стехиометрическим АВ [1].

Подобными свойствами обладают, например, все шесть монохалькогенидов свинца и кадмия. Для синтеза строго стехиометрического кристалла, расплав находится в парах летучего компонента, аналогично методу Нишизавы. Фугитивность подбирается таким образом, чтобы сместить состав расплава так, чтобы при определенной температуре данный расплав был в равновесии со стехиометрической твердой фазой. Очевидно, что данная температура ниже температуры конгруэнтного плавления. При кристаллизации данного расплава образуются стехиометрические кристаллы. Принципиальная схема аппарата для метода зонной плавки при контроле фугитивности летучего компонента и вид температурного профиля показаны на Рис. 21.

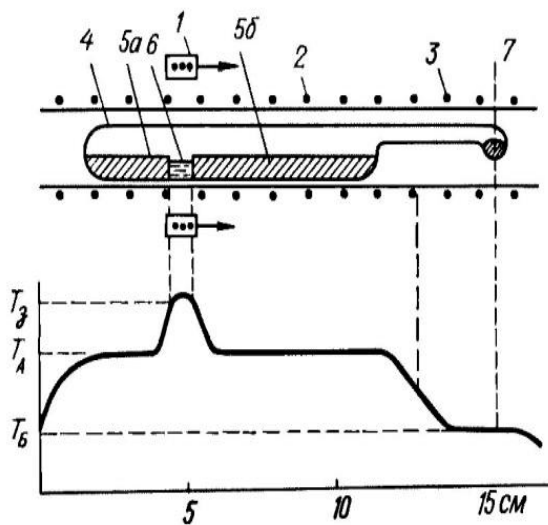


Рис. 21. Сверху - Аппарат для зонной плавки под контролем фугитивности летучего компонента. 1 - передвижной кольцевой нагреватель. 2 - стационарная трубчатая печь. 3 - трубчатая печь для нагрева кармана с летучим компонентом для создания требуемой фугитивности его паров. 4 - реактор из кварцевого стекла с карманом. 5а - полученный кристалл стехиометрического состава. 5б - твердый слиток состава С (Рис. 20). 6 - расплавленная зона. 7 - карман для летучего компонента.

Снизу - Температурный профиль [1].

От прибора для обычной зонной плавки, данный прибор отличается наличием кармана, содержащего летучий компонент при определенной температуре. Выбор

температуры кармана, вероятно, определяется или с помощью анализа фазовой диаграммы, или эмпирически. Кольцевой нагреватель перемещается аналогично стандартному методу. Примечательно, что кристалл, полученный после прохождения нагревателя имеет строго стехиометрический состав, а слиток до кристаллизации - состав, совпадающий с составом расплава, равновесного со стехиометрическим кристаллом (состав С на Рис. 20). Принимая во внимание, что система находится под фиксированными парами летучего компонента, состав слитка может быть любым, в частности удобнее всего использовать промежуточный состав. Также может быть удобно создать слиток, в котором содержание компонентов постепенно меняется от С (в левой части) до АВ (в правой части). Подобный вариант позволит минимизировать перенос вещества через газовую фазу. С другой стороны, предложенный у Вильке вариант удобен тем, что состав С является наиболее легкоплавким, и систему не нужно нагревать до температуры конгруэнтного плавления.

При анализе метода зонной плавки с контролируемой фугитивностью также следует обратить внимание на возможность взаимодействия выращенного и охлажденного кристалла с парами летучего компонента, что может приводить к увеличению содержания летучего компонента на поверхности кристалла.

Метод зонной плавки с контролируемой фугитивностью нельзя считать конгруэнтным и классическим расплавленным, так как состав расплава и растущего кристалла не совпадают. Его можно скорее отнести к методу self-flux, так как элементный набор расплава и растущего кристалла идентичен.

В отличие от метода Нишизавы [117] данный метод зонной плавки с контролируемой фугитивностью термодинамически корректен, так как благодаря контролируемому изменению состава расплава происходит контролируемое равновесное изменение состава растущего кристалла. Практически, меняя фугитивность халькогена, можно двигаться по изогнутому солидусу вблизи точки конгруэнтного плавления и растить кристаллы в широком интервале составов. Напротив, в методе Нишизавы синтез происходит при температурах заметно ниже температуры плавления, в области, где солидус должен мало отличаться от вертикального, поэтому изменение состава кристалла может быть вызвано только неравновесными причинами.

Некоторые ограничения могут накладываться, если второй компонент также может перемещаться через газовую фазу. В таком случае буфер может насыщаться вторым компонентом. В это может приводить к незначительному изменению характеристик буфера, когда будет образовываться однофазный расплав. Если же второй компонент будет образовывать с буфером дополнительную фазу, а основная

часть буфера не будет растворять в себе второй компонент, то это не должно приводить даже к небольшим изменениям фугитивности.

Очень похожий эксперимент по росту кристаллов CdTe, также под контролем фугитивности был проведен в работе [125]. Схема показана на Рис. 22.

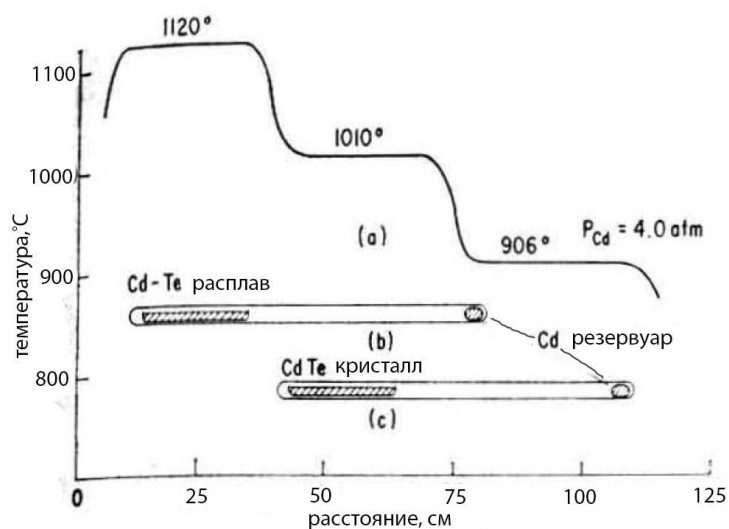


Рис. 22. Аппарат для получения кристаллов CdTe под контролем фугитивности кадмия [125]. а - температурный профиль печи, б - начальное положение реакционного сосуда, с - конечное положение реакционного сосуда.

В отличие от метода, описанного у Вильке [1], в данном методе подплавляется не узкая зона, а вся шихта, аналогично методу Бриджмена.

Рост кристаллов под контролем фугитивности одного из компонентов с помощью низкотемпературного резервуара был использован и в методе газотранспортных реакций. Например, существуют работы по получению кристаллов ZnSe методом сублимации под контролем фугитивности цинка [126, 127].

1.3.17. Сульфиды, селениды, теллуриды

Анализ всех публикаций, приведенных в монографиях Вильке [1] и Тимофеевой [32], а также публикаций, цитирующих их, показал, что основным растворителем, используемым для роста кристаллов халькогенидов раствор-расплавным методом является смесь галоидных солей. Также часто используются легкоплавкие металлы, например, индий, галлий и ртуть. Однако следует обратить внимание, что чаще всего легкоплавкие металлы используются для получения кристаллов собственного халькогенида, что скорее является примером метода “self-flux” а не раствор-расплавного. Также иногда применялись полисульфиды щелочных металлов, например, Na_2S_n .

Кроме того, следует упомянуть небольшой обзор [128], посвященный синтезу кристаллов многих бинарных халькогенидов, в частности $A^{IV}B^{VI}$. Обзор описывает не только раствор-расплавные эксперименты, но и гидротермальный метод и метод газового транспорта.

Подавляющее большинство раствор-расплавных экспериментов было выполнено при охлаждении расплава. Некоторые эксперименты были выполнены в изотермических условиях. Количество работ, в которых рост кристаллов происходил в температурном градиенте крайне незначительно. Например, кристаллы ZnS были получены в кварцевой ампуле длиной 50 мм и диаметром 20 мм, к концу которой был припаян кварцевый стержень. Именно он обеспечивал небольшую потерю тепла и тем самым создавался температурный градиент иногда небольшой (1-3 °C), иногда значительный (до 100°C). Синтез продолжался около месяца. Температура горячего конца, в котором находилась изначальная шихта, составляла 780 – 850 °C. Основным компонентом солевого расплава был KCl. Иногда использовались расплавы, содержащие KI, ZnCl₂, ZnI₂, CdCl₂ и PbCl₂ [48]. Чуть более подробно данный эксперимент описан выше. Еще в качестве примера получения кристаллов в стационарном температурном градиенте можно назвать работу [129], посвященную росту кристаллов киновари HgS в расплавах полисульфидов натрия. Кристаллы размером до пять мм были получены ориентировочно в температурном режиме 350 → 320°C всего за шесть дней. Более подробно синтез будет описан в главе про синтез в расплавах полисульфидов щелочных металлов.

1.3.18. Получение кристаллов халькогенидов в металлических расплавах

Легкоплавкие металлы также часто используются в качестве среды для роста кристаллов. Все работы по росту кристаллов халькогенидов в легкоплавких металлах можно разбить на две группы. В первой группе окажутся эксперименты, когда кристалл какого-либо вещества получался из расплава одного из элементов, образующих кристалл. Данные эксперименты можно отнести также к уже описанному методу “self-flux”. Остальные эксперименты окажутся во второй группе.

В обзоре [50] описаны общие принципы синтеза кристаллов в расплавленных металлах. В качестве очевидных достоинств метода указывается возможность синтеза кристаллов, которые плавятся инконгруэнтно и синтеза при температурах заметно ниже

температур плавления. Недостатки метода также очевидны и аналогичны для других растворителей, не только для легкоплавких металлов. Во-первых, не всегда может быть подобран удобный металл - растворитель. Во-вторых, растворитель может встраиваться в растущий кристалл, или образовывать кристаллы другого вещества.

В обзоре [53] приведено большое количество работ по получению кристаллов II-VI в жидких металлах.

В работе [130] были получены кристаллы ZnS и CdS из расплавов галлия, индия, таллия и олова. Тот же автор получил кристаллы ZnSe, ZnTe, GaS, Ga₂Se₃ и InS в расплавах галлия и индия [131]. Кристаллы росли в кварцевых ампулах путем их охлаждения с температуры 1200 - 1000°C со скоростью 38 или 20 °C/час. Полученные кристаллы очищались от металла фильтрованием и растворением остатков во ртути и, иногда в 1% NaOH. Кривая нагрева - охлаждения при получении кристаллов ZnS в индии показана на Рис. 23. В результате получались тонкие одиночные и дендритоподобные кристаллы размером до 10 мм. В зависимости от растворителя, кристаллы сульфида цинка могли содержать до 1% галлия или индия. Аналогично, дендритоподобные кристаллы ZnS ленточной, плоской и игольчатой формы были описаны в работе [132] при росте из жидкого галлия.

Возникает вопрос о возможности синтеза кристаллов Ga₂Se₃ из жидкого галлия в [131], так как в равновесии с металлом всегда находится GaSe [52]. В статье [131] приводится фотография селенида галлия, на которой изображены кристаллы в форме ромбов с углами 60°, тогда как Ga₂Se₃ может быть или кубическим или моноклинным (108.12°), а именно GaSe является гексагональным.

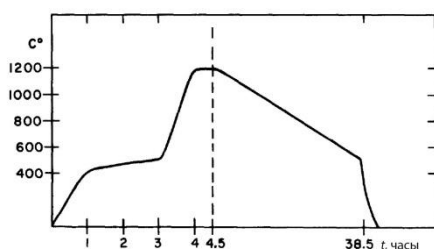


Рис. 23. Кривая нагрева - охлаждения при получении кристаллов ZnS в жидком In [131].

Аналогично, кристаллы ZnSe и ZnTe были получены в работе [133] в расплавах галлия и индия. В работе также построены графики растворимости селенида и теллурида цинка в галлии и индии. Несмотря на то, что в соответствующих тройных системах существуют такие фазы как ZnIn₂Te₄, ZnGa₂Te₄, ZnIn₂Se₄ и ZnGa₂Se₄, никаких следов их

присутствия обнаружено не было, хотя данные фазы получаются в монокристаллическом виде с помощью газового транспорта [134].

Очевидно, что кристаллы ZnS [135] или ZnSe [57] могут быть выращены из цинкового расплава, то есть методом self-flux.

Несколько отличается работа [136], посвященная синтезу ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe и CdTe в расплавах олова. Работа является еще одним примером получения кристаллов в условии стационарного температурного градиента. В работе были рассмотрены различные металлические растворители, построены графики зависимости растворимости всех шести халькогенидов в каждом металле от температуры (линии ликвидуса). Зависимости растворимости в олове показаны на Рис. 24.

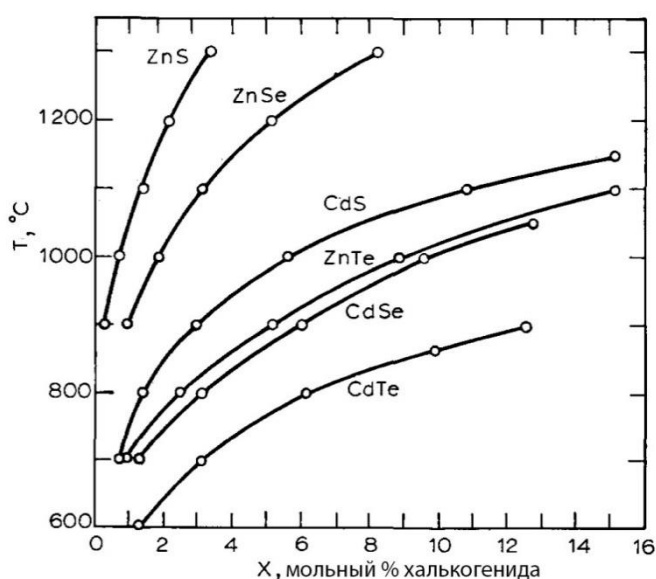


Рис. 24. Растворимость халькогенидов цинка и кадмия в олове в зависимости от температуры [136].

На Рис. 25 показана схема получения кристаллов CdS в расплаве олова [136] в стационарном температурном градиенте. Другие кристаллы были получены аналогично.

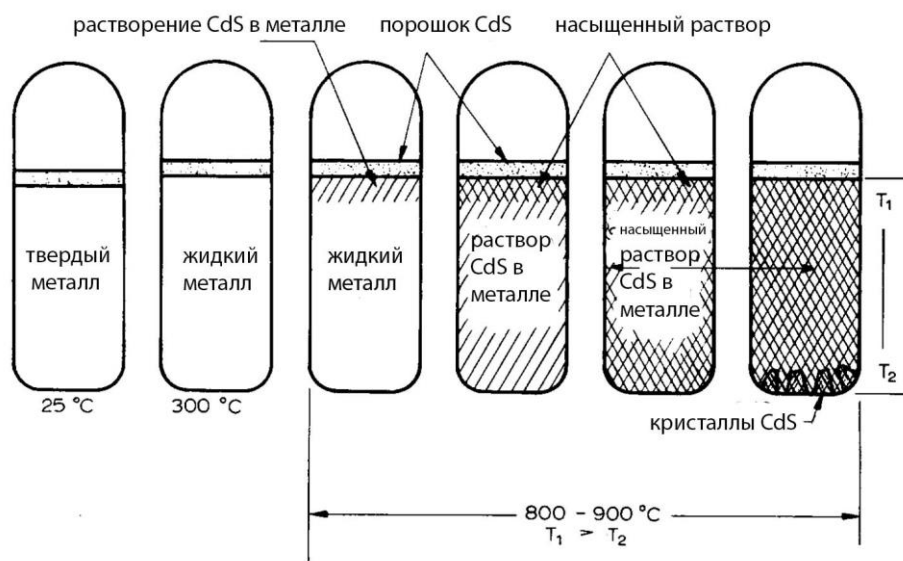


Рис. 25. Схема получения кристаллов II-VI на примере CdS в стационарном температурном градиенте [136].

Ампула из кварцевого стекла заполняется металлическим оловом и порошком CdS. Соотношение олова и CdS определяется растворимостью (Рис. 24). Вакуумированная ампула вертикально помещается в печь, в которой температура нижней части меньше верхней на 10-100°C. Печь постепенно нагревается до температуры 800-900°C. После плавления олова в него начинает диффундировать сульфид кадмия. Высота расплава составляет ~70 мм. Постепенно весь расплав становится насыщенным по сульфиду кадмия. Так как температура нижнего конца чуть меньше, на дне начинают образовываться кристаллы сульфида кадмия. Размер полученных кристаллов составлял 2x2x6 мм. Автор [136] отмечает, что для получения кристаллов подобным способом могут использоваться самые легкоплавкие сплавы, включая сплав Вуда.

Единственным отличием данной методики от защищаемой, кроме использования металлического расплава, является вертикальное расположение ампулы. Оно допустимо только если шихта имеет плотность меньше чем растворитель.

В работе [41] описывается получение кристаллов ZnSe методом движущегося растворителя в расплаве состава SnSe+ZnSe. Рост кристалла происходил при температуре 950 -1050°C, то есть выше температуры плавления фазы SnSe, но ниже температуры плавления ZnSe. Таким образом, можно предположить, что рост ZnSe в данной работе термодинамически аналогичен другим описанным вариантам роста ZnSe в расплаве олова. Отличается только концентрация селена в исходной смеси, но рост в любом случае происходит на границе раздела двух фаз - кристаллического ZnSe и расплава Zn-Se-Sn. Справедливости ради следует заметить, что метод движущегося растворителя позволил

получить в работе [41] красивые цилиндрические кристаллы диаметром 10 мм и длиной до 30 мм.

Аналогичным способом, в расплаве SnS возможно получение кристаллов ZnS размером до 2 мм при охлаждении с температуры 900-950°C используя ампулы из кварцевого стекла [137].

Надо отметить, что кристаллы сульфидов цинка и кадмия легко получают методом газового транспорта и раствор-расплавным методом в хлоридных расплавах, поэтому обычно нет нужды использовать для их роста дорогостоящие галлий и индий, или ядовитый таллий.

Более тугоплавкий свинец тоже может быть использован в качестве растворителя для получения кристаллов собственных халькогенидов. Например, в работе [138] были получены футляроподобные конгломераты PbSe из расплавов богатых свинцом при охлаждении с 880 до 400°C со скоростью 30 °C/час. Ампулы из кварцевого стекла с расплавом были расположены в печах вертикально.

Использование легкоплавких металлов в качестве растворителей также имеет ограничение, когда кроме кристалла нужного халькогенида начинает образовываться халькогенид металла, выполняющего функции растворителя. Например, в работе [139] в расплаве галлия с несколькими процентами цинка и серы были получены кристаллы сульфида галлия на которых эпитаксиально выросли небольшие кристаллы ZnS.

Теллур, который можно условно считать металлом, также является удобной средой для получения кристаллов халькогенидов. Крайне примечателен тот факт, что теллур практически не растворяется в растущих кристаллах сульфидов и селенидов, несмотря на нахождение с ними в одной группе таблицы Менделеева.

Статья [140], например, описывает получение кристаллов пирита FeS_2 в расплавленном теллуре. В работе отмечается, что идеальный случай для получения халькогенидов с максимальным содержанием халькогена - это синтез в расплаве собственного халькогена. Главным препятствием для использования жидкой серы для получения кристаллов пирита является низкая растворимость в ней железа. Жидкий теллур, напротив, растворяет в себе достаточное количество железа, а температура его плавления невысока (449°C). В работе показано, что при 550°C теллур растворяет 3 мольных %, а при 630°C - 10%. Давление паров над жидким теллуrom также незначительно, что позволяет использовать ампулы из кварцевого стекла в качестве реакционных сосудов. Как уже было сказано, неожиданным фактом является то, что теллур практически не замещает серу в пирите. В качестве стартовых веществ в работе [140] использовался и природный, и

синтетический пирит. Синтетический пирит был приготовлен по оригинальной методике: сера и железо помещались в длинную ампулу, железо находилось в одном из концов ампулы и нагревалось до 700°C . Сера находилась в другом конце при температуре 500°C , поэтому общая фугитивность серы над железом находилась в поле устойчивости пирротина FeS а не пирита или жидкой серы. Поэтому в начале железо полностью перешло в пирротин, а не покрылось инертной пленкой пирита без возможности прохождения реакции. Далее, отжиг проходил при более низкой температуре, когда фугитивность соответствует полю устойчивости пирита.

Ампула заполнялась полученным пиритом, а затем, теллуром. Иногда к теллуру добавлялось до 20 ат.% серы. Для уменьшения пустого пространства теллур немного подплавлялся. Запаянная и вакуумированная ампула помещалась горизонтально в градиентную печь, так что шихта находилась при температуре 650°C , а зона роста при $620-500^{\circ}\text{C}$. Время роста составляло 4 - 14 суток. Иногда использовались затравки, полученные из природного пирита. Лучшие кристаллы были выращены если температура холодного конца составляла 610°C , а расплав содержал 10 ат.% серы. Полученные кристаллы отмывались от остатков теллура в царской водке. В ряде экспериментов в качестве шихты использовалось металлическое железо и сера. В данных экспериментах не было найдено следов переноса и образования кристаллов. Рост кристаллов на затравках также не увенчался успехом.

Кроме того, в работе [140] был выполнен эпитаксиальный рост пирита на затравках из природного кристалла также в расплаве на основе теллура.

В работе [141] в теллуре были выращены кристаллы NiS_2 и $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 0.7$). Примечательно, что рост кристаллов также был выполнен и при охлаждении расплава, и в стационарном температурном градиенте. Для получения кристаллов дисульфида никеля, шихта, состоящая из 2 грамм порошка NiS_2 смешивалась с 20 граммами теллура и помещалась в ампулу из кварцевого стекла. Для получения кристаллов $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, использовалась шихта $\text{Ni}(\text{S},\text{Se})_2$, а к теллуру также добавлялся селен. Теллур и селен подплавлялись в еще не закрытой ампуле для уменьшения свободного объема ампулы. После этого ампулы вакуумировались и запаивались. Если кристаллы предполагалось получить методом охлаждения, то расплав нагревался до 630°C , выдерживался сутки, затем охлаждался до 530°C со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{час}$, а потом охлаждался в выключенной печи. Иногда использовались более сложные режимы охлаждения. Если кристаллы предполагалось растить в стационарном температурном градиенте, то ампула, располагалась в тепловом поле так, что температура конца, содержащего шихту составляла $670-630^{\circ}\text{C}$, а конца, где

предполагался рост - 550-500°C. Рост кристаллов составлял 10 - 15 дней. Полученные кристаллы отмывались от теллура в царской водке. После синтеза не было замечено следов взаимодействия теллура с материалом ампулы. В результате методом охлаждения были получены кристаллы NiS_2 размером до 3 мм. Градиентный метод позволил получить кристаллы NiS_2 и $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 0.7$) размером до 6 мм. Содержание селена в полученных кристаллах было всегда ниже, чем общее соотношение серы и селена в системе. При дальнейшем увеличении суммарного содержания селена, кристаллы переставали расти.

В итоге, авторы делают вывод о большем удобстве раствор-расплавного метода с участием теллура, по сравнению с методом газового транспорта, так как метод не так чувствителен к температуре, позволяет получить кристаллы большего размера, которые не содержат галогены, которые оказывают влияние на электрические свойства кристаллов.

Получение кристаллов дихалькогенидов рутения [105] в расплавах металлов будет описано чуть ниже, в главе, посвященной синтезу соединений благородных металлов.

Таким образом, в расплаве теллура были получены кристаллы дисульфидов переходных металлов в стационарном температурном градиенте. Теллур является удобным, но не универсальным растворителем, так как может способствовать росту кристаллов веществ, наиболее богатых серой, в частности дисульфидов. В противном случае может происходить реакция $2\text{MeS} + 2\text{Te} = \text{MeS}_2 + \text{MeTe}_2$. Недостатком также является необходимость отмывать полученные кристаллы от растворителя в агрессивных жидкостях, например, в царской водке.

1.3.19. Получение кристаллов халькогенидов в расплавах полихалькогенидов щелочных металлов

Легкоплавкие полисульфиды щелочных металлов использовались, как растворители, для получения кристаллов сульфидов и оксидов еще в девятнадцатом веке.

В работе [142] были проанализированы фазовые диаграммы систем Li-S и Na-S и в качестве растворителя был выбраны наиболее богатые серой полисульфиды натрия, обладающие низкой температурой плавления, и между которыми на фазовой диаграмме находятся еще более легкоплавкие эвтектики Рис. 26 [129]. Данная область позволяет растить кристаллы до температуры 300 - 250°C. В литиевой системе существует монотектическое равновесие с температурой плавления порядка 350°C, что тоже позволяет использовать ее для роста кристаллов [142]. В работе [143] показано, что в системе K-S,

когда содержание серы превышает 60 ат%, температура ликвидуса не поднимается выше 400°C и составляет всего 160°C при составе K_2S_4 (Рис. 27).

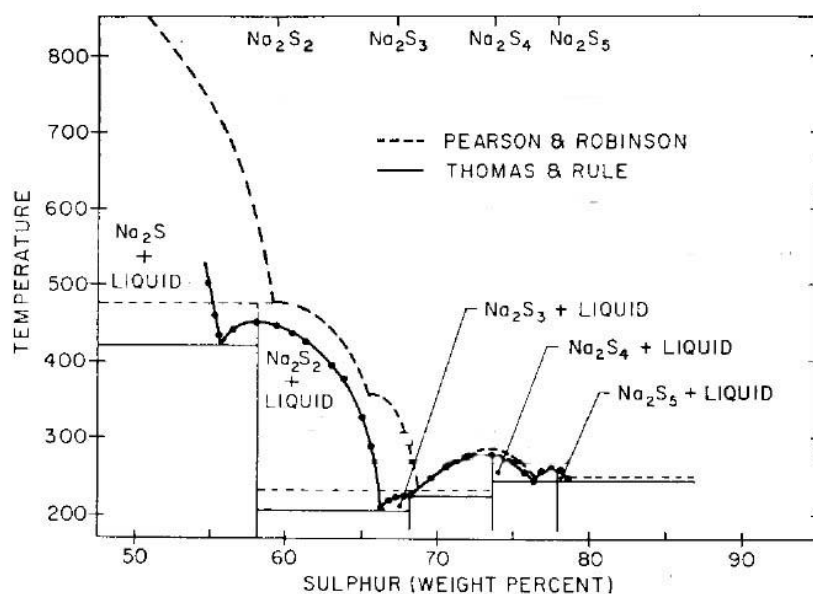


Рис. 26. Фазовая диаграмма системы Na-S [129]. Пунктирная линия - ликвидус построен по данным Pearson, T. G., & Robinson, P. L. (1930). The Polysulfides of the Alkali Metals. I. Sodium (i). *J. chem. Soc.* 1473. Сплошная линия - ликвидус построен по данным J. S. Thomas and A. Rule, (1914) *J. Chem. Soc.* 105, 1063.

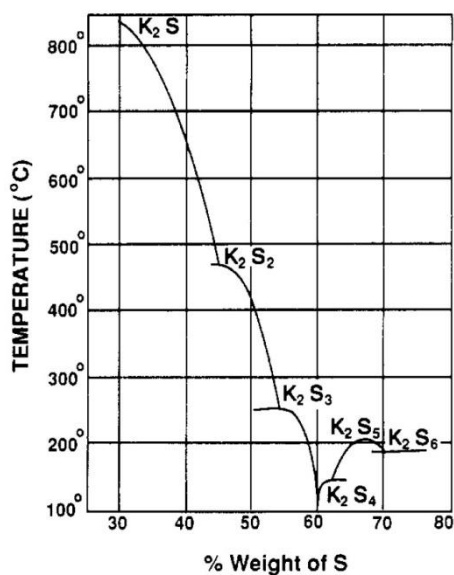


Рис. 27. Ликвидус фазовой диаграммы системы Л-S [143]. Пунктирная линия - ликвидус построен по данным Pearson, T. G.; Robinson, P. L. *J. (1931) Chem. Soc.* 1304-1314.

В работе [143] так же было показано, что температура плавления полителлуридов в системах "щелочной металл - теллур" не превышает 300°C. Существующие бинарные соединения в системах "щелочной металл - халькоген" и температуры их плавления

показаны на Рис. 28. Автор подмечает, что полихалькогениды щелочных металлов удобны в качестве растворителей благодаря широкому температурному интервалу устойчивости жидкой фазы. Большинство полисульфидов плавятся при температуре около 200°C, а начинают разлагаться при температурах порядка 800°C.

Li ₂ S	Li ₂ S ₂				
900–975	369,5				
Na ₂ S	Na ₂ S ₂	Na ₂ S ₃	Na ₂ S ₄	Na ₂ S ₅	
1180	490	229	275	252	
Na ₂ Se	Na ₂ Se ₂	Na ₂ Se ₃	Na ₂ Se ₄		Na ₂ Se ₆
>875	490	490	490		258
Na ₂ Te	Na ₂ Te ₂				Na ₂ Te ₆
953	348				436
K ₂ S	K ₂ S ₂	K ₂ S ₃	K ₂ S ₄	K ₂ S ₅	K ₂ S ₆
840	470	252	145	206	189
K ₂ Se	K ₂ Se ₂	K ₂ Se ₃	K ₂ Se ₄	K ₂ Se ₅	K ₂ Se ₆
	460	380	205	190	
K ₂ Te	K ₂ Te ₂	K ₂ Te ₃			
Rb ₂ S	Rb ₂ S ₂	Rb ₂ S ₃	Rb ₂ S ₄	Rb ₂ S ₅	Rb ₂ S ₆
530	420	213	160	225	201
Cs ₂ S	Cs ₂ S ₂	Cs ₂ S ₃	Cs ₂ S ₄	Cs ₂ S ₅	Cs ₂ S ₆
	460	217	160	210	186
Cs ₂ Se					
Cs ₂ Te					

Рис. 28. Известные полихалькогениды щелочных металлов и температуры их плавления [143].

Для получения кристаллов в работе [142] в качестве стартовых веществ использовался гидратированный сульфид натрия Na₂S·9H₂O, кристаллическая сера и порошки соответствующих металлов. Сульфид натрия начинал терять свою воду при температуре 48°C, то есть еще до начала плавления компонентов реакции. Реакционный сосуд представлял собой стакан из оксида алюминия или муллита, накрытый крышкой. Место соединения стакана и крышки было уплотнено минеральной ватой. Металлический порошок помещался на дно керамического стакана и накрывался керамической мембраной для предотвращения растворения и окисления в начале нагрева. Сосуд находился в печи, а все пустое пространство между стаканом и печью было заполнено порошком оксида алюминия, аналогично песчаной бане. Порошок несколько предохранял расплав от испарения и окисления кислородом воздуха. Авторы подмечают, что сульфиды некоторых металлов, например, редкоземельных или ниобия и тантала невозможно получить даже при незначительном контакте с атмосферой, поэтому требуется продувка аргоном.

После нагрева примерно до 1000°C сосуд несколько часов выдерживался при данной температуре, а затем охлаждался. Скорость охлаждения составляла 5 - 25°C/час. Полученные кристаллы отмывались от сульфидов натрия в холодной воде.

В результате, были получены кристаллы NaCrS₂ в виде тонких пластин размером до 20 мм. Из-за взаимодействия с атмосферой во время эксперимента были найдены также кристаллы NaCrO₂ и Cr₂O₃. Кристаллы KCrS₂ были получены при охлаждении расплава на

основе полисульфидов калия вместо натрия. Кристаллы же KFeS_2 были получены из расплава полисульфида натрия, содержащего небольшое количество K_2S .

Кристаллы NaInS_2 были получены аналогичным методом, только расплав охлаждался с температуры 800°C .

Кристаллы гринокита CdS были получены при охлаждении с температуры 700°C со скоростью 25°C . Было показано, что разные начальные температуры синтеза влияют на габитус полученных кристаллов. На габитус также повлияло добавление небольшого количества свинца. Содержание примесного натрия в кристаллах гринокита составляло от 30 до 160 ppm. Наличие или отсутствие зональности описано не было.

Аналогично в работе [142] были получены кристаллы Cu_3VS_4 , MoS_2 , CoS_2 , FeS_2 , PbS , ZnS , MnS . Размеры по одному - двум направлениям доходили для некоторых веществ до 15 мм. Авторы считают, что можно добиться роста кристаллов большего размера. Также были получены кристаллы CuS размером $2 \times 2 \times 0.1$ содержащие до 450 ppm натрия.

Как уже было сказано, кристаллы LaS_{2-x} и NbS_2 были выращены только при продувке печи аргоном. Качество сульфидов лантана было низким, вероятно из-за наличия большого количества фаз и частой смены физико-химических условий при охлаждении системы. Чувствительность системы La-S к перемене условий отмечалась в работе [144]. Наличие кислорода воздуха приводило так же к росту кристаллов NaNbO_3 , NaTaO_3 , SnO_2 и ZrO_2 .

Кроме того, в работе [142] были проведены попытки вырастить шпинель CdCr_2S_4 , закончившиеся неудачей. В результате получался только CdS и NaCrS_2 . Вероятно, система имела слишком высокую активность серы, приводящую к неустойчивости шпинели. Вероятно, получение данной шпинели возможно из расплава менее богатого серой.

В работе [129] в расплаве полисульфидов натрия были получены кристаллы киновари HgS . Сложность заключалась в низкой температуре устойчивости данной модификации сульфида ртути - 344°C . Таким образом, реакционную смесь можно охлаждать всего на $100 - 120^\circ\text{C}$. Синтез происходил в ампулах из стекла пирекс в азотной атмосфере. В ампулах находилось 5-20 ат.% HgS , 60-75% S , 20% Na_2S общей массой около 15 грамм. Ампула медленно нагревалась до 350°C , достаточно долго выдерживалась, а затем охлаждалась до 230°C со скоростью $1.5 - 6.5^\circ\text{C}/\text{час}$. Такая низкая скорость охлаждения объясняется узким температурным интервалом охлаждения. В результате были получены кристаллы размером до нескольких миллиметров. Качество, размер и габитус зависели от режима охлаждения и состава расплава. На Рис. 29 показаны те составы, из которых при охлаждении были получены кристаллы киновари, и составы, из которых

получение кристаллов не удалось. Видно, что все удачные эксперименты содержат значительное количество серы.

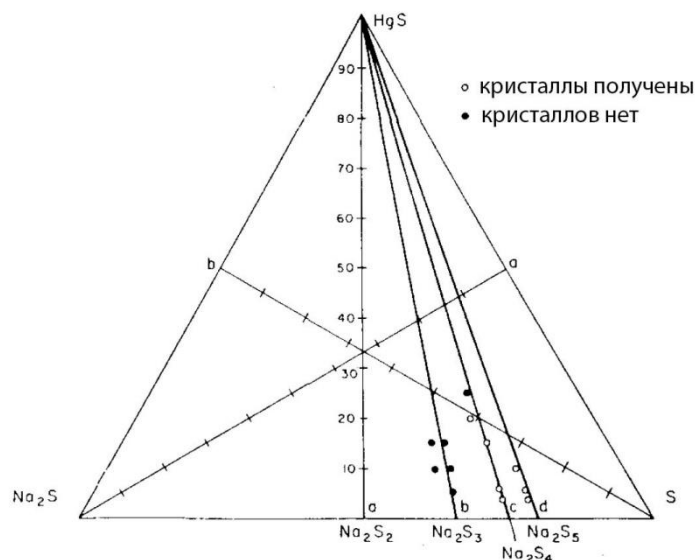


Рис. 29. Составы исходной смеси, при охлаждении которой были получены кристаллы киновари (пустые круги), и составы, при которых кристаллы киновари получить не удалось (залитые круги) [129].

Кроме того, в работе [129] были получены кристаллы киновари в изотермических условиях и в градиентных условиях. Изотермический эксперимент описан в соответствующей главе.

Первый вариант использования температурного градиента проводился аналогично методу Бриджмена: ампула перемещалась в градиентной печи. Температура горячей зоны составляла 360°C, холодной - 180. Таким образом, солевая смесь тоже охлаждалась, как и во время основной части экспериментов [129], но наличие температурного градиента позволяло происходить диффузии компонентов расплава на большие расстояния. В результате были получены дендритоподобные кристаллы киновари длиной до 4 мм.

В результате получалось, что эксперимент с перемещением в температурном градиенте был комбинацией классического метода охлаждения расплава, метода движущегося растворителя и защищаемого метода синтеза в стационарном температурном градиенте. Поэтому данный метод может содержать и достоинства, и недостатки всех перечисленных методов. В частности, рост кристаллов происходит в идеале при постоянной температуре, но по мере перемещения фронта должен меняться состав солевого расплава. Кроме того, температурный профиль и скорость движения ампулы являются чувствительными параметрами, которые всегда будут влиять на качество растущих кристаллов.

Статья [129] также является редким случаем, когда рост кристаллов был выполнен в стационарном температурном градиенте. Авторы называли cold spot method или метод холодной зоны. К сожалению, данный вариант получения кристаллов киновари написан слишком кратко. Из текста понятно, что реакционный сосуд с сульфидом ртути, сульфидом натрия и серой был помещен в изотермическую печь. В расплав помещалось охлаждающее устройство. Оно представляло собой две трубки из металла или стекла, вставленные одна в другую. Внешняя трубка была запаяна с одного конца. Во внутреннюю трубку подавался воздух, который впоследствии выходил через внешнюю трубку. Управление скоростью потока позволяло изменять температуру охлаждающего устройства. В результате, разница температур составляла 25 - 40°C. Через шесть дней эксперимента охлаждающее устройство извлекалось, а кристаллы киновари, образовавшиеся на его поверхности, отмывались от расплава. *Данный метод, несмотря на очевидные сходства с защищаемым методом, имеет и различия. Например, можно предположить, что в реакционном сосуде не было твердой шихты из сульфида ртути, из которой росли кристаллы, поэтому получается, что по мере роста кристаллов состав расплава изменялся. Описанное охлаждающее устройство позволяет варьировать величину температурного градиента, но требует использования открытого реакционного сосуда со всеми вытекающими последствиями.*

Используя методику, аналогичную описанной в [142], в работе [145] были синтезированы кристаллы пирита FeS_2 в полисульфидах натрия. В качестве прекурсоров использовалось порошкообразное железо, кристаллическая сера и безводный Na_2S . Материалом реакционного сосуда было кварцевое стекло, и авторами было показано, что при температурах ниже 740°C агрессивный расплав на основе полисульфидов натрия разрушает кварцевое стекло, но настолько медленно, что его можно использовать. При температурах около 900°C кварцевое стекло уже невозможно использовать в соприкосновении с Na-S расплавом. Реакционный сосуд имел форму колбы с длинным тонким горлышком, был открыт сверху и находился в печи в атмосфере аргона. Кипящая сера конденсировалась на холодных стенках тонкого горлышка и попадала снова внутрь реакционного сосуда. Следует отметить, что с таким же успехом можно было использовать вакуумированный и запаянный реакционный сосуд аналогичной формы, почти как в методе Нишизавы [117]. В таком случае не понадобилась бы аргоновая атмосфера, а активность серы можно было бы варьировать с помощью задания температуры холодного аппендикса. После охлаждения сосуда с 720°C до комнатной температуры были найдены небольшие кристаллы FeS_2 , а также порошок NaFeS_2 . Так же были получены кристаллы пирита при

охлаждении вакуумированных ампул с полисульфидом натрия с 740 до 500°C со скоростью 1-5°C/час и с 500°C до комнатной температуры со скоростью 10-20°C/час.

К достоинствам метода можно отнести возможность синтеза метастабильных фаз, которые невозможно синтезировать из элементов даже в виде порошка. Так, в работе [146] были получены кристаллы метастабильного EuSe_2 . Стартовыми веществами служили металлический европий, селен и Li_2Se . Присутствие лития, вероятно, не позволило использовать стандартные для данных авторов ампулы из пирекса. В качестве реакционного сосуда использовалась графитовая ампула, помещенная в кварцевую ампулу, которая впоследствии вакуумировалась. Ампула выдерживалась при 540 или 750°C, а затем охлаждалась со скоростью 2°C/час.

Кристаллы фазы AuCuSe_4 , которая тоже вероятно метастабильна, были получены из смеси K_2Se , меди, золота и избытка селена, которые охлаждались в ампуле из пирекса с 310 до 120°C со скоростью 2°C/час, а затем охлаждалась до 50°C со скоростью 35°C/час [147]. Образование метастабильной фазы может объясняться очень низкой начальной температурой синтеза - 310°C. В эксперименте были также найдены кристаллы фазы KAuSe_5 .

Работа [148] описывает получение кристалликов $\text{K}_3\text{Nb}_2\text{Se}_{11}$ и $\text{K}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$. Обе фазы были получены из металлического ниобия или тантала, смеси халькогенида калия и халькогена в расплавах состава $\text{K}_6\text{Nb}_1\text{Se}_{13}$ и $\text{K}_3\text{Ta}_1\text{S}_4$. Примечательно, что рост кристаллов ниобиевой фазы был выполнен с начальной температурой всего 375°C. Несмотря на низкую начальную температуру, скорость охлаждения расплава была стандартной для полихалькогенидов - 3°C/час. Кристаллы теллуровой фазы были получены при охлаждении расплава с 800°C с очень большой скоростью - 100°C/час.

Обзор по синтезу многих новых химических соединений в расплавах полисульфидов щелочных металлов и дальнейших перспективах метода был опубликован Канаидисом [143]. В работе использовалась шихта из различных металлов и комбинации многих полисульфидов для получения большего количества новых фаз. Так, было описано получение двух модификаций KCuS_4 , KCuSe_4 , CsCuSe_4 , Na_3AuSe_8 , NaAuSe_2 , KAuS_5 , KAuSe_{13} , KAuSe_2 , $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{S}_4$, $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$, $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{Se}_4$, $\text{K}_2\text{Hg}_6\text{S}_7$, $\text{Cs}_2\text{Hg}_6\text{Se}_7$, и $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{S}_8$. В качестве прекурсоров использовались металлы. В качестве реакционных сосудов использовались ампулы из стекла пирекс. Например, иглы KCuS_4 получались при реакции меди и полисульфида калия, взятых в отношении 1:3 при медленном охлаждении расплава. α -модификация получалась при охлаждении с температуры 210°C, β - при охлаждении с 250°C. При охлаждении данного расплава в температурном интервале, лежащем выше

350°C, получались кристаллы CuS, в интервале 250-350°C получались кристаллы KCu₄S₃. Кристаллы KCuSe₄ и CsCuSe₄ были получены аналогично, но в более высокотемпературном интервале: 250-340°C. Кристаллы фаз с участием золота, ртути и олова были получены аналогично. Разные фазы с одним набором элементов получались благодаря варьированию отношения металла, щелочного металла и халькогена. Более подробное описание получения каждого вещества можно найти в других работах автора, например, [149].

Под руководством Канаидиса был получен ряд новых тройных соединений с участием щелочного металла, халькогена и лантаноида (редкоземельного элемента), в частности KCeSe₄, KTbSe₄, RbCeTe₄, NaCeS₃ и NaLaS₃ и с участием актиноида (урана) - K₄USE₈ [150]. Рост кристаллов проходил по стандартной схеме: в качестве реакционной смеси использовался халькогенид соответствующего щелочного металла, халькоген и редкоземельный элемент (или металлический уран). Рост проходил в ампуле из пирекса, в начале расплав выдерживался при температуре 250-600°C время около суток, а потом охлаждался со скоростью обычно 2°C/час до определенной температуры. Из-за большой реакционной способности операции по снаряжению ампул и отделению кристаллов проходили в азотной атмосфере. Полихалькогенидный расплав растворялся в N,N-диметилформамиде (CH₃)₂NC(O)H.

Также были получены четверные соединения с участием щелочного металла, меди, халькогена и лантаноида (урана), в частности K₂Cu₂CeS₄ K и CuCe₂S₆ [151] CsCuCe₂S₆, KCuCe₂Se₆, CsCuCeS₃, и KCuUSE₃ [152], K₆Cu₁₂U₂S₁₅ [153], CsCuUTe₃ [154], KCuCeTe₄ [155]; щелочного металла, титана или гафния, урана, и халькогена: CsUTe₆ (при попытке получить кристалл с участием серебра), CsTiUTe₅, Cs₈Hf₅Te_{30.6} [154], K₂Ag₃CeTe₄ [156]. Получение было выполнено аналогично [150], со схожими режимами охлаждения, только в качестве стартовых веществ использовались сразу два металла.

Аналогичным методом были получены тройные и четверные соединения Cs₃Ti₃Te₁₁, Cs₃CuHf₂Te₁₀, Cs₈Hf₅UTe_{30.6} и CsUTe₆, хотя в описании указано, что синтез проводился в изотермических условиях, следует предположить, что образование кристаллов происходило при охлаждении расплава [157].

Кристаллы BaErAgS₃, BaYAgS₃, BaGdAgS₃ и K₂Y₄Sn₂S₁₁ были получены в работе [158] тоже при охлаждении расплавов (4°C/час), только в качестве стартовых веществ были не металлы, а соответствующие сульфиды (BaS, Er₂S₃, Y₂S₃), хотя олово и серебро добавлялись в виде металла, вероятно из-за легкости взаимодействия с серой.

В работах Канаидиса можно также найти описание получения кристаллов веществ, с участием пниктогенов. В частности, в работе [159] получены кристаллы LiEuPSe₄ и

KEuPSe_4 . LiEuPSe_4 был выращен из Li_2Se , металлического европия, P_2Se_5 и избытка селена в ампулах из стекла пирекс при охлаждении расплава с 750 до 250°C со скоростью 3°C/час. Кристаллы KEuPSe_4 были получены аналогично, при охлаждении с 495 до 295°C со скоростью 1.5°C/час. Кристаллы $\text{Na}_{1.5}\text{Pb}_{0.75}\text{PSe}_4$ из Na_2Se , Pb, P_2Se_5 и избытка селена при охлаждении с 500°C со скоростью 3°C/час были получены в [160]. Аналогично, из полисульфида калия, сульфида фосфора и металлов были получены кристаллы $\text{K}_4\text{Ti}_2\text{P}_6\text{S}_{25}$, $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$, $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{P}_6\text{S}_{25}$, $\text{K}_3\text{Sn}_2\text{P}_5\text{S}_{18}$ [161].

В работе [162] тот же коллектив авторов получил еще несколько фаз с участием фосфора. Так, кристаллы $\text{NaCeP}_2\text{Se}_6$ (в равновесии с кристаллами CeSe_2) были получены практически аналогично [159, 160]. Авторы работы подмечают необходимость осторожного нагревания смеси, содержащей редкоземельный металл и халькоген вследствие бурной химической реакции между ними. Кристаллы $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ и были получены при охлаждении расплавленных смесей, состоящих из металлического церия, металлической меди, P_2Se_5 и избытка селена, а кристаллы $\text{AgCeP}_2\text{Se}_6$, аналогично из металлического серебра. Изменение относительных отношений элементов в расплаве приводило к росту кристаллов $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ или Cu_3PSe_4 , а также CeSe_2 . Видно, что получение данных трех фаз происходит в расплаве без участия щелочного металла. Поэтому вероятно получение большого количества фаз методом self-flux в расплавах, богатых халькогеном.

Кристаллы сложных халькогенидов с участием германия ($\text{Li}_2\text{PbGeS}_4$ и $\text{Li}_2\text{EuGeS}_4$) были получены тем же автором в команде Канаидиса [163] в расплаве полисульфида лития. Из-за присутствия лития синтез проходил в графитовых ампулах, которые помещались в ампулы из пирекса. Свинец, европий и германий помещались в ампулу в металлическом виде. Охлаждение расплавов происходило с температуры 600 и 650°C со скоростью 2.5 или 2°C/час. Другие четверные соединения с германием были также получены аналогичным методом. Например, $\text{Na}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$ и $\text{Li}_{0.5}\text{Pb}_{1.75}\text{GeS}_4$ в работе [160] или KSmGeSe_4 , RbSmGeSe_4 и CsSmGeSe_4 в работе [164].

Иногда, в качестве расплава используется смесь, содержащая и полихалькогениды щелочных металлов, и галогениды. Так, в работе [165] были получены кристаллы BaLaCuS_3 и BaLaCuSe_3 из расплава, изначально содержащего металлическую медь, BaS, La_2S_3 и S (BaSe , La_2Se_3 и Se) который охлаждался с 1000°C со скоростью 4 °C/час. В той работе [165] BaLaCuSe_3 была синтезирована так же в эвтектическом расплаве галоидных солей. Реакционная смесь состояла из безводного BaBr_2 , La, Cu, K_2Se_3 , Se и KBr. Навески рассчитывались таким образом, чтобы получить в итоге BaLaCuSe_3 и хлоридный расплав

BaBr₂/KBr в массовом соотношении 2:1, а BaBr₂ и KBr брались в мольном отношении 52:48, что соответствует эвтектическому составу с температурой плавления 609°C. Смесь помещалась в ампулу из кварцевого стекла, нагревалась до 850°C, выдерживалась 150 часов и охлаждалась до 300°C со скоростью 4°C/час. Продукты отмывались в воде. В расплаве галоидных солей были также получены кристаллы CaYbInS₄ и CaYbInSe₄ [166], которые, вероятно, также могли быть получены в расплавах полихалькогенидов кальция. В качестве стартовых веществ использовались уже полученные порошки CaYbInS₄ и CaYbInSe₄ и эвтектическая смесь CaCl₂/KCl взятые в массовом отношении 1:4. Компоненты солевой эвтектики были взяты в мольном отношении 74:26, температура ее плавления составляла 640°C. Ампулы из кварцевого стекла для синтеза были покрыты углеродом. Смесь выдерживалась 6 дней при 1000°C, а затем охлаждалась до 600°C со скоростью 1.5°C/час. В работе [167] были синтезированы CsSmZnSe₃, CsTbZnSe₃, CsDyZnSe₃, CsHoZnSe₃, CsErZnSe₃, CsTmZnSe₃, CsYbZnSe₃ и CsYZnSe₃, из смеси, содержащей Cs₂Se₃, металлические цинк, РЗЭ и селен и некоторое количество CsI при охлаждении с 1000°C со скоростью 4°C/час.

Многие другие сложные соединения были также получены в полихалькогенидах щелочных металлов схожим образом. Например, иглоподобные кристаллы CsBi₄Te₆ получены из Cs₂Te и Bi₂Te₃ в реакторе из Al₂O₃ при охлаждении с 700 до 300°C со скоростью 4°C/час [168], кристаллы Cs₄Th₂P₆S₁₈ из Cs₂S₅, тория, фосфора и серы и кристаллы Rb₇Th₂P₆Se₂₁ из Rb₂Se₅, тория, фосфора и селена при охлаждении с 500°C со скоростью 3°C/час [169], кристаллы RbUSb_{0.33}Te₆ из Rb₂Te, урана, сурьмы и теллура [170], кристаллы (Na,Cu)₂LaTe₄, (Na,Cu)₂CeTe₄, (Na,Ag)₂LaTe₄, (Na,Ag)₂CeTe₄ и (K,Ag)₂LaTe₄ из Na₂Te (или K₂Te), меди (серебра), металлического РЗЭ и теллура [171].

Основным преимуществом полисульфидов (полихалькогенидов) щелочных металлов по сравнению с их хлоридами (галогенидами) в качестве растворителей для роста сульфидов (халькогенидов) является отсутствие одного лишнего компонента - хлора (галогена). Присутствие даже небольших количеств хлора (галогена) в растущих кристаллах может пагубно отражаться на электрофизических свойствах полученных кристаллов. Также очень важным преимуществом является низкая температура плавления, порядка 200°C большинства фаз в системах "щелочной металл - халькоген". Кроме того, возможен синтез кристаллов метастабильных веществ, а точнее, полихалькогенидов различных металлов.

Главным недостатком полисульфидов является неудобство работы, связанное с запахом, а в случае селенидов еще и сильная токсичность. Обращает на себя внимание

легкость получения фаз с участием щелочного металла, что может быть и достоинством, если необходимо получить подобную фазу, и недостатком, если необходимо получить фазу, состоящую только из переходных металла и халькогенов.

В качестве растворителей для получения кристаллов сульфидов из растворов в расплавах могут также использоваться полуторахалькогениды пниктогенов благодаря их относительной легкоплавкости. Например, в работе [172] для роста In_2S_3 был использован расплав As_2S_3 . Вакуумированная ампула из кварцевого стекла, содержащая смесь As_2S_3 и In_2S_3 взятых в массовом соотношении 10:1, была помещена в вертикальную печь. Изначальная температура верха ампулы составляла 950°C , низа - 850°C . Температурный градиент создавался во избежание вскипания и конденсации растворителя. После десяти дней при данных температурах ампула охлаждалась со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{час}$ до 300°C . В результате 95% сульфида индия кристаллизовалось в нижней части ампулы. Сульфид мышьяка был растворен в концентрированном растворе Na_2S . Продукт представлял собой агломерат кристаллов размером до $20 \times 20 \times 1$ мм.

Аналогично, в работе [173] были получены кристаллы CdS , ZnS , ZnIn_2S_4 и CdIn_2S_4 в расплаве As_2S_3 или Sb_2S_3 , и кристаллы ZnSe в расплаве As_2Se_3 или Sb_2S_3 . Реакционная смесь содержала 20 ат.% шихты и 80 ат% полуторахалькогенида As или Sb. Примерно пять грамм смеси нагревались до температуры 950°C , если речь шла о полуторахалькогениде сурьмы, и до 750°C в случае полуторахалькогенида мышьяка. После некоторого времени при данных температурах, реакционная смесь охлаждалась со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{час}$. Полученные кристаллы отмывались в 5-10% водном растворе Na_2S . В результате были получены кристаллы размером до нескольких миллиметров преимущественно пластинчатого габитуса. CdIn_2S_4 был получен в виде октаэдров с длиной стороны 5 мм. ZnS и ZnSe иногда получались в виде игл длиной до 5 мм.

Кристаллы радиоактивного селенида нептуния Np_2Se_5 были получены из расплава Sb_2Se_3 [174]. Кварцевая ампула, заполненная 0.084 ммоль нептуния, 0.253 ммоль селена и 0.208 ммоль Sb_2Se_3 медленно нагревалась до 950°C , выдерживалась 48 часов, затем охлаждалась до 900 со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{час}$, затем до 500°C со скоростью $3.3^\circ\text{C}/\text{час}$, и, затем до комнатной температуры со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{час}$. В результате были получены кристаллы селенида нептуния среди кристаллической матрицы Sb_2Se_3 . Кристаллы отделялись с помощью легкого подплавления селенида сурьмы и последующей механической очистки.

Применение расплавов, содержащих и полисульфиды щелочных металлов и полуторасульфиды пниктогенов позволило получить кристаллы сложных тиаарсенатов

редкоземельных металлов и щелочных металлов. Например, в работе [175] описано получение кристаллов $K_3Nd(AsS_4)_2$, $K_3Sm(AsS_4)_2$ и $K_3Gd(AsS_4)_2$ из расплава на основе K_2S_3 , РЗМ, As_2S_3 и S, взятых в мольном соотношении 1:1:1:6. Рост кристаллов проводился в ампулах из кварцевого стекла при охлаждении с $600^\circ C$ до $100^\circ C$ со скоростью $3^\circ C/час$.

Аналогично, кристаллы $K_2Sm_2As_2Se_9$ и $K_2Gd_2As_2Se_9$ были получены из Ka_2Se_3 , РЗМ, As_2Se_3 и избытка селена при охлаждении с $700^\circ C$ со скоростью $3^\circ C/час$ [176].

Кристаллы $LiEuAsS_3$, $KEuAsS_3$, $RbEuAsS_3$ и $CsEuAsS_3$ были получены из сульфида соответствующего щелочного металла, металлического европия, серы и избытка металлического мышьяка [177]. Смесь охлаждалась с температуры $650^\circ C$ до $250^\circ C$ со скоростью $5^\circ C/час$. В данной работе основу расплава составлял мышьяк, а не только сера, что необходимо для получения кристаллов с As^{3+} . В результате кроме кристаллов теоарсенита было найдено много кристаллов металлического мышьяка.

В работе [178] были получены кристаллы $Cs_3Sm[PS_4]_2$ и $Rb_3Sm[PS_4]_2$. Для синтеза $Cs_3Sm[PS_4]_2$ использовалась смесь из Cs_2S_3 , металлического самария, P_2S_3 и избытка серы (2:1:1:4). Примечательно, что получение кристаллов $Rb_3Sm[PS_4]_2$ происходило в расплаве с участием As_2S_3 , но мышьяк не вошел в структуру растущих кристаллов. Реакционная смесь состояла из Rb_2S_3 , металлического самария, эквимольных количеств As_2S_3 и P_2S_3 и избытка серы (2:1:1:1:6). Обе реакционные смеси нагревались до температуры $700^\circ C$ и охлаждались со скоростью $3^\circ C/час$ до $100^\circ C$. Полученные кристаллы отмывались в N,N-диметилформамиде и в ацетоне.

1.3.20. Получение кристаллов халькогенидов с помощью галогенидных расплавов

Получение кристаллов халькогенидов в расплавах галоидных солей

Было давно замечено, что определенные галоидные расплавленные соли и их смеси могут способствовать достижению равновесия между тугоплавкими сульфидами и другими халькогенидами [179]. Множество работ описывает синтез кристаллов подобным методом. Многие из них описаны в данной главе, а многие в других главах, так как их синтез несколько отличается от стандартного метода охлаждения расплава.

Большое количество халькогенидов и пниктидов многих металлов было получено в расплавах соответствующих йодидов или, иногда, хлоридов при температурах, несравнимо более низких, чем те, при которых бы осуществлялась реакция в отсутствие йода [180]. Автор работы приводит таблицу Менделеева, на которой обозначены температуры плавления йодидов многих элементов (Рис. 30), показывая, что они намного ниже

температур плавления соответствующих соединений с халькогенами и пниктогенами. Основная идея автора заключается в возможности быстрого синтеза многих фаз в йодидных и хлоридных расплавах, тогда как при аналогичных температурах в системах "металл-халькоген" или "металл-пниктоген" на поверхности металла образуется пассивирующая пленка из продуктов реакции. В качестве примера автор приводит реакцию между кадмием и селеном. На самом деле, получение порошкообразных образцов большинства веществ вполне реально при данных температурах, но за более долгое время, с помощью промежуточных перетираний и с помощью разбивания реакции на несколько стадий, например, синтез моносulfида, а затем дисulfида. Тем не менее, в случае, если скорость реакции увеличивается с помощью растворения веществ в расплаве йодида, можно предположить возможность роста монокристаллов всех полученных веществ в йодидных расплавах.

III A																	IV A	V A
50 B																	170 Si	81 P
5																	15	
101 Al																	14	
13	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			IB	IIB	IIIB	14	15						
800(11)	750(11)	856(11)	838(11)	502(11)	515(11)	797	805(11)	446	212	144	146							
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As						
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33						
1004							350	558(11)	387	210	144	170						
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb						
29	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51						
772							100	360(11)	120(11)	259	440(11)	402	408					
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi						
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83						
													1015					
752	737	775		527(11)	527(11)	926	946	955	988	1020	1015	780(11)	1050					
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					

Рис. 30. Температуры плавления йодидов элементов [180].

Так, в работе [180] описан синтез ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, GaP, GaAs, Ga₂As₃, GaSe, Ga₂Se₃, InP, InAs, InSb, InSe, SiS₂, GeAs, GeAs₂, GeS, GeS₂, TiSe, VSe, NbTe₂, CrS, CrSe, Cr₂Se₃, MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂, MnSe, MnTe, FeP, FeAs, FeSe, CoSe, NiSe, Cu₂S, CuSe, GeSe, GeSe₂, SnS, SnSe, SnTe, PbSe, PbTe, La₂Se₃, Nd₂Se₃, Sm₂Se₃ и CuCr₂Se₄. Синтез проводился в ампулах из кварцевого стекла, иногда с графитовым вкладышем. В качестве стартовых веществ обычно использовались металл, его галогенид и халькоген (пниктоген). Если работа с галогенидом вызывала сложности из-за его гигроскопичности, то в ампулу помещался элементарный йод. Реакция образования йодида металла происходила в системе в первую очередь. Ампула с веществами нагревалась до температуры 400 - 900°C, выдерживалась не более суток и охлаждалась в печи. Таким образом, температурный режим напоминает режим, при котором получают кристаллы. Охлаждение происходит, вероятно со слишком большой скоростью, поэтому размер

кристаллитов не превышает несколько микрон. Йодиды или хлориды отделялись от полученных порошков различными способами: растворением в воде или в N,N-диметилформамиде $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$, взаимодействием с водородом при 350°C , плавлением в аргоне при $250\text{--}600^\circ\text{C}$, растворением в KI. Тем же автором опубликована отдельная работа по получению GaP и CdTe аналогичным способом [181].

Аналогичным образом, в работе [182] были получены кристаллы Al_2S_3 . Металлический алюминий, кристаллические сера и йод в мольном соотношении 1:1:1 были помещены в ампулу из кварцевого стекла, которая была запаяна. Данные мольные отношения должны были впоследствии обеспечить эквимолярное отношение Al_2S_3 и AlI_3 . В начале ампула была медленно нагрета до 265°C для образования жидкого AlI_3 . Затем ампула была медленно нагрета до 450°C и оставлена при такой температуре на 67 часов. Затем ампулу охлаждали на воздухе. Далее, йодид алюминия удаляли с помощью нагрева продукта в вакууме при 450°C в течение 50 часов. Очевидно, что рост кристаллов сульфида алюминия можно провести аналогичным образом, если вместо йода в реакционную смесь добавить безводный хлорид алюминия или бромид. Вероятно, возможно получение кристаллов Al_2S_3 и в стационарном температурном градиенте.

Зачастую, кристаллы халькогенидов получались из галоидных расплавов, состоящих из галогенида соответствующего металла в смеси с галогенидами щелочных металлов:

Уже было сказано о синтезе кристаллов ZnS в расплавах, содержащих KI, ZnCl_2 , ZnI_2 , CdCl_2 и PbCl_2 в стационарном температурном градиенте [48]. Похожий эксперимент был проведен в работе [183]: кристаллы ZnS были получены в расплаве PbCl_2 в стационарном температурном градиенте. Температура горячего конца составляла $950\text{--}900^\circ\text{C}$, холодного - $850\text{--}800^\circ\text{C}$. Реактор из кварцевого стекла располагался вертикально, холодным концом книзу. Принципиальная схема синтеза аналогична работе [136], Рис. 25. В работе [184] кристаллы ZnS были выращены аналогично работе [183], тоже в вертикальной ампуле в PbCl_2 , но в температурном градиенте в режиме $605 \rightarrow 575^\circ\text{C}$.

Кристаллы гринокита CdS раствор-расплавным методом были получены во множестве работ. Например, крошечные кристаллики были получены при охлаждении смеси $\text{CdS} + \text{CdCl}_2 + \text{NaCl}$ с температуры 650°C до температуры 400°C за три часа в платиновом тигле [185]. Хлорид натрия использовался для увеличения стабильности хлорида кадмия, который при высоких температурах распадается по реакции $2\text{CdCl}_2 + \text{CdCl}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 \uparrow$.

Шпинель CdCr_2Se_4 с размерами кристаллов до 2 мм была получена при охлаждении расплава на основе CdCl_2 [186, 187, ¹⁸⁸]. Во всех трех публикациях температурный режим не указан, но так как хлорид кадмия неустойчив при высоких температурах [185], начальная температура расплава, вероятно, не превышала 600-500°C. Следует заметить, что кристаллы данного вещества при использовании метода газового транспорта росли при более высоких температурах (875→825°C) [189]. Так как рост кристаллов CdCr_2Se_4 происходил из однофазного расплава, не важно, какие стартовые вещества помещались в реакционный сосуд. Например, в работе [190] в качестве прекурсоров использовались безводный CrCl_3 , металлический кадмий и селен, которые образовывали нужные кристаллы и расплав хлорида кадмия по реакции $4\text{Cd} + 4\text{Se} + 2\text{CrCl}_3 = \text{CdCr}_2\text{Se}_4 + 3\text{CdCl}_2$. В работе [191] вместо металлических селена и кадмия использовался сульфид кадмия, что может несколько уменьшить испарение селена во время нагрева смеси. Выбор прекурсоров должен определяться наличием реактивов, и устойчивостью прекурсоров при образовании расплава в время нагрева. В работе [191] кварцевая ампула с расплавом располагалась горизонтально в горизонтальном градиенте температур, хотя все равно печь с ампулой постепенно охлаждалась.

В работе Вильке и др. [192] были получены кристаллы пирита (FeS_2), гауэрита (MnS_2), вазита (NiS_2) и каттерита (CoS_2). Вильке сообщает, что первой работой по получению кристаллов пирита раствор-расплавным методом можно считать [J. Bittner, Jenaer Zeiss-Jahrb. 1950, 176.], когда рост происходил в ампуле из кварцевого стекла с помощью длительного взаимодействия элементарных железа, серы и брома. Вильке же для своей работы выбрал хлорид свинца в качестве растворителя благодаря его низкой температуре плавления (498°C), сильной растворяющей способности и растворимости в горячей воде. В качестве исходных веществ также использовались кристаллическая сера, порошки железа, никеля, кобальта и марганца, и, иногда их моносulfиды.

Эксперименты по синтезу кристаллов были выполнены в вертикальных вакуумированных ампулах из кварцевого стекла (длина 100 мм, диаметр 20 мм). Лучшие результаты были достигнуты, когда использовались 1 моль металла + 3 моля серы (или 1 моль сульфида металла + 2 моля серы) + 2 моля вещества растворителя. Расплав выдерживался при 750°C и потом был охлаждён до 400. При низкой скорости охлаждения не были получены большие кристаллы. Вследствие маленькой плотности дисульфидов по сравнению с растворителем PbCl_2 , кристаллы вырастали на приповерхностном участке раствор-расплава. В случае пирита выход составлял 62% FeS_2 , в то время как остаток состоял преимущественно из прореагировавшего FeS и немного PbS . Около 30% всего

количества пирита было представлено кристаллами до 2мм. Отмечается присутствие большого количества дополнительных твердых фаз сложного состава при получении кристаллов MnS_2 . Авторами были также проведены исследования по изучению возможности получения пирита при различной фугитивности серы. Для этого реакционный сосуд имел две части: в одной части находился резервуар с жидкой серой, который всегда был при фиксированной температуре, и поэтому буферировал фугитивность серы, а в другой части находился хлоридно-сульфидный расплав. В принципе, данная часть исследования не имеет достаточного практического смысла, так как хорошо известно, что все синтезированные в работе Вильке дисульфиды устойчивы при максимальной фугитивности серы, поэтому достаточно большое количество серы в системе является гарантией устойчивости дисульфидов. С другой стороны, авторами было подмечено, что если хлоридно-сульфидный расплав состоит из моносulfида железа, то он может поглощать газообразную серу, образуя пирит. Таким образом, данным способом можно получать кристаллы пирита в изотермических условиях, аналогично методам химического осаждения.

Также авторы отмечают возможность образования кристаллов двойной соли $\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{PbS}$, в случае если концентрация серы недостаточна для образования пирита (или других дисульфидов), или если температура синтеза превышает температуру устойчивости пирита. Данные фазы легко отделялись от кристаллического пирита, так как они растворимы в соляной кислоте в отличие от пирита.

Легкоплавкий (173°C) роданид калия (KSCN) относится к псевдогалогенидам, поэтому также может быть рассмотрен в главе, посвященной галогенидам. В работе [193] роданид калия был использован в качестве среды для получения кристаллов Cu_2S , Ag_2S , CdS , HgS , Tl_2S , PbS и NiS миллиметрового размера в незначительном температурном градиенте при 300°C . Рост кристаллов занимал несколько недель. В качестве шихты использовались металлические пластины, а источником серы являлся расплав роданида. *Таким образом, роданид калия и его эвтектические смеси могут быть альтернативой хлоридам щелочных металлов в качестве среды для получения кристаллов сульфидов.*

1.3.21. Получение кристаллов фаз с участием РЗЭ в расплавах галоидных солей

Высокая растворимость халькогенидов редкоземельных элементов в расплавленных галоидных солях хорошо известна. Зачастую, при взаимодействии халькогенидов РЗЭ и галогенидов щелочных металлов получают кристаллы фаз, содержащих щелочной метал, РЗЭ и халькоген. Получение подобных кристаллов будет рассмотрено ниже. Получение кристаллов халькогенидов РЗЭ без взаимодействия с солевым расплавом также возможно. Количество публикаций, в которых кристаллы бинарных халькогенидов РЗЭ получались методом self-flux и в хлоридных расплавах примерно равно.

Например, в работе [194] получены кристаллы ранее не известных фаз $\text{CeTe}_{1.90}$ и $\text{SmTe}_{1.80}$. Теллурид церия получен из расплава, содержащего Ce, Te, пятикратный избыток хлорида цезия и небольшое количество TeO_2 . Оксид теллура брался в надежде получить кристаллы оксителлурида, поэтому его присутствие может быть ненужно. Ампула из кварцевого стекла выдерживалась пять суток при 750°C , затем охлаждалась до 600°C со скоростью $1.5^\circ\text{C}/\text{час}$, а затем охлаждалась в выключенной печи. $\text{SmTe}_{1.80}$ был получен из расплава самария, теллура и KBr. Ампула выдерживалась 4 дня при 950°C , затем охлаждалась до 700°C со скоростью $2.5^\circ\text{C}/\text{час}$, затем охлаждалась в выключенной печи. Кристаллы обоих веществ отмывались в воде и ацетоне, выход составлял 5%. Низкий выход объясняется хорошей растворимостью халькогенидов РЗЭ.

В работе [195] для получения кристаллов Sm_2Te_5 и SmTe_3 использовалась очень легкоплавкая эвтектическая смесь RbCl-LiCl . Кварцевая ампула с расплавом охлаждалась с 680 до 540°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{час}$, а затем резко закаливалась. Несмотря на большую реакционную способность соединений РЗЭ, кристаллы отмывались сначала в воде, потом в спирте и, затем, в ацетоне.

Многие другие халькогениды РЗЭ были получены при охлаждении расплава RbCl-LiCl со ссылкой на работу [195]. Так были получены кристаллы ErTe_3 [196], SmTe_{2-x} [197], SmTe_3 [198], CeTe_3 [199, 200], CeTe_3 , PrTe_3 , NdTe_3 , GdTe_3 и DyTe_3 [201], LaTe_3 , SmTe_3 , GdTe_3 , TbTe_3 и DyTe_3 [202], LaSeTe_2 [203], LaSeTe_2 , CeSeTe_2 , PrSeTe_2 , NdSeTe_2 и SmSeTe_2 [204, 205]. Обычно получались плоские кристаллы размером в несколько миллиметров.

В работе [206] были получены кристаллы LaTe_2 , легированные одним из пниктогенов - сурьмой, вплоть до состава $\text{LaTe}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$. Состав кристаллов всегда был несколько обогащен теллуrom по сравнению с изначальной шихтой. Информация о зональности кристаллов отсутствует. В работе [207] были получены кристаллы с участием

другого пниктогена, мышьяка - SmAsS также при охлаждении расплава RbCl-LiCl , где была растворена шихта состава $\text{Sm}_1\text{As}_3\text{S}_1$ с 900°C со скоростью $0.85^\circ\text{C}/\text{час}$.

В работе [201] все кристаллы росли при охлаждении расплава с 650 до 540°C . Один и тот же температурный интервал связан, вероятно с тем, что все эксперименты проходили в одной печи, а не с тем, что данный температурный интервал идеален для каждой системы.

В работе [208] были получены SmTe_2 , Sm_2Te_5 и SmTe_3 . Очевидно, что использование метода self-flux не позволило бы получить многие фазы системы Sm-Te из-за узкого температурного интервала сосуществования с Sm-Te расплавом (Рис. 31).

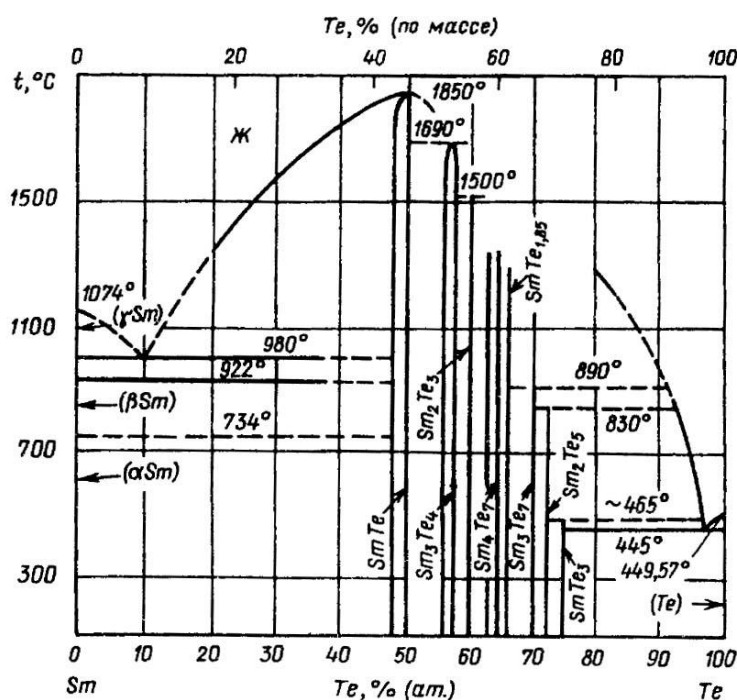


Рис. 31. Фазовая диаграмма системы Sm-Te [52].

В работе [202] кроме эвтектического расплава RbCl-LiCl также использовались другие солевые смеси. HoTe_3 и ErTe_3 росли в расплаве KI , так как рубидий может встраиваться в структуру соединений самых тяжелых РЗЭ. TmTe_3 , который устойчив ниже 553°C , был получен в более легкоплавком LiI .

Собственные эксперименты по переносу трителлурида лантана в LiCl-RbCl в стационарном температурном градиенте также позволили получить плоские кристаллы размерами до 3×3 мм, что будет описано в первой экспериментальной главе.

В работе [209] были получены кристаллы $\text{La}_4\text{MnCu}_6\text{S}_{10}$ из смеси La_2S_3 , Cu_2S , MnS в расплаве KBr в кварцевых ампулах, покрытых углеродом при охлаждении с 1000 до 800°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{час}$. Авторы тоже отмечают низкий выход продукта. Выбор бромида калия в качестве растворителя не объясняется.

С участием тех же авторов были получены кристаллы $\text{La}_6\text{MgGe}_2\text{S}_{14}$, $\text{La}_6\text{CaSi}_2\text{S}_{14}$ и $\text{La}_6\text{Na}_2\text{Si}_2\text{S}_{14}$ [210]. Для получения кристаллов первого вещества шихта представляла собой смесь элементов, а в качестве растворителя использовалась смесь $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$. Расплав охлаждался с 1000°C до 500°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{час}$. Вторая фаза была получена из смеси CaS , La , Si и S , взятых в мольном соотношении 1:1:1:4, тоже в растворителе $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$. При попытке синтезировать аналогичным образом кристаллы $\text{La}_6\text{BaSi}_2\text{S}_{14}$ с помощью охлаждения шихты $\text{La} + \text{Si} + \text{S}$ в расплаве $\text{BaCl}_2/\text{NaCl}$, были получены кристаллы $\text{La}_6\text{Na}_2\text{Si}_2\text{S}_{14}$. Высокие температуры синтеза и присутствие элементарных кремния или германия потребовало использование тиглей из графита или Al_2O_3 . На примере этой и многих других работ видно, как солевой расплав может служить и инертным растворителем, и источником одного из элементов.

1.3.22. Некоторые другие оригинальные методики получения кристаллов халькогенидов раствор-расплавным методом

Два оригинальных способа получения кристаллов ковелина CuS было предложено в работе [211]. Сложность получения кристаллов была связана с низкой температурой устойчивости фазы - 507°C [52]. В этой же работе была показана недостаточная эффективность стандартного метода газового транспорта вследствие низкого давления паров меди при температурах устойчивости ковелина.

Первый способ представлял собой комбинацию метода газового транспорта и раствор-расплавного метода (Рис. 32). Кварцевый сосуд располагается горизонтально и разделен на три части. В центральной части находился эвтектический расплав CuCl и CuBr . Две других зоны были заполнены порошкообразным CuS . Газообразная сера проникала в галоидный расплав, благодаря чему образовывались кристаллы сульфида меди.

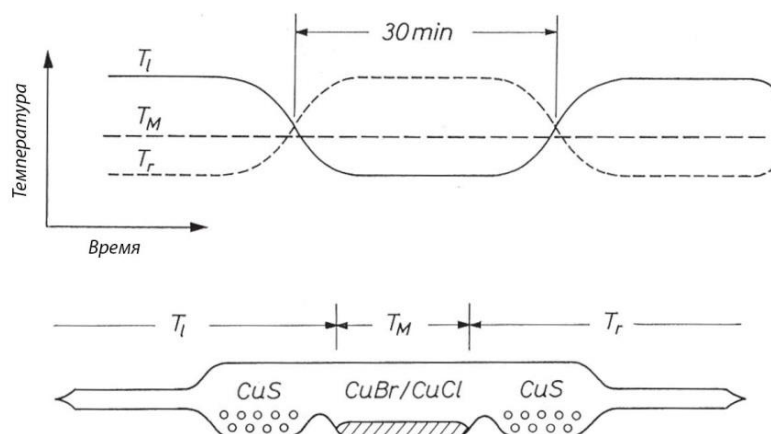


Рис. 32. Реакционный сосуд для получения кристаллов ковелина CuS комбинацией метода газового транспорта и раствор-расплавного метода [211]. Сверху температурный режим нагрева каждой части реакционного сосуда.

Температура центральной части T_m была постоянной, а температуры краев сосуда T_1 и T_2 повышались и понижались по очереди. Период нагрева-охлаждения составлял один час (Рис. 32). Благодаря этому газообразная сера растворялась в расплаве по всей его площади, а не в одном краю. Для оптимизации переноса вещества температура центральной части ампулы была T_m чуть меньше, чем средняя температура на концах ампулы $(T_1+T_2)/2$.

В результате были получены двухмерные кристаллы ковелина размером в несколько миллиметров и толщиной в доли миллиметра.

Второй способ основан на реакции образования кристаллов ковелина на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (Рис. 33).

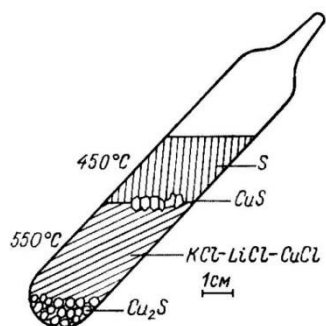


Рис. 33. Рис. Реакционный сосуд для выращивания кристаллов CuS с помощью реакции на границе двух несмешивающихся жидкостей [211].

В наклоненной кварцевой ампуле находятся две несмешивающиеся жидкости: снизу смесь KCl-LiCl-CuCl , сверху жидкая сера. Температура нижней части ампулы на 100°C выше чем верхней, поэтому должны существовать конвективные потоки. На дне ампулы находится шихта Cu_2S , которая является источником меди и, отчасти, серы. На границе раздела фаз образуются кристаллы CuS .

Небольшие кристаллы ковелина были легко получены в рамках данного исследования в солевых расплавах RbCl/LiCl в стационарном температурном градиенте.

В работе [212] описано получение кристаллов BaVS_3 . Синтез проведен при охлаждении расплава $\text{BaCl}_2 + \text{BaVS}_3$. Синтез проводился в открытой ампуле из кварцевого стекла, которая находилась в другой, закрытой и вакуумированной ампуле из аналогичного материала. Это было сделано для предотвращения взрывов ампулы при растрескивании в результате охлаждения расплава. Сосуд выдерживался 12 часов при 1050°C а потом охлаждался до 800°C со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{час}$ и до комнатной температуры со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{час}$. В результате получались кристаллы длиной до 3 мм. В работе не описано соотношение хлорида бария и шихты. В работе [213] кристаллы BaVS_3 были получены из расплава, содержащего 30% BaVS_3 . Также в работе изучались твердые растворы с титаном,

но было описано только получение чисто ванадиевой фазы в монокристаллическом состоянии.

В ходе защищаемого исследования ни одного вещества, содержащего ванадий или барий получить не удалось. Ванадий не растворялся в галоидных расплавах щелочных металлов, а хлорид бария растворялся, но не образовывал твердых фаз. Вероятно, получение кристаллов $BaVS_3$ возможно в градиентных условиях в солевых расплавах на основе солей бария, аналогично работе [212].

В работе [214] напротив, удалось получить кристаллы состава $Ba_xV_6S_8$ с использованием только KCl в качестве флюса. Для этого использовалась шихта BaS, V, S (1:1:0.55) и флюс KCl. Ампула отжигалась три дня при 900°C, затем охлаждалась до 600°C за трое суток, и до комнатной температуры за сутки. Ампула отжигалась три дня при 900°C, затем охлаждалась до комнатной температуры за двое суток. В работе [215], аналогично, удалось получить кристаллы фазы $BaCrS_2$ также с использованием только KCl в качестве флюса. Для этого кроме шихты состава $BaCrS_2$ и флюса KCl в кварцевую ампулу помещалось достаточное количество BaS. Ампула отжигалась три дня при 900°C, затем охлаждалась до комнатной температуры за двое суток. Из-за избытка бария обменные реакции при данных двух экспериментах, вероятно, создавали флюс с достаточным количеством бария.

Кристаллы $BaVS_3$ так же были получены в жидком теллуре [216]. В кварцевую ампулу помещалось 1 грамм $BaVS_3$, 1 грамм серы и 100 грамм теллура. Ампула сутки выдерживалась при 1050°C потом охлаждалась до 600°C со скоростью 3°C/час. Далее, жидкий теллур перемещался в пустую часть ампулы, а его остатки сублимировались при 400°C в течение 2 часов. Размер игл $BaVS_3$ составлял 10 мм в длину и 1 в ширину, что в разы больше, чем в работе [212]. В работе [217] кристаллы были получены аналогичным образом, но в реакционную смесь не добавлялась сера, а относительное количество теллура было более чем в 4 раза меньше.

Жидкая сера или селен вряд ли годятся в качестве среды для роста кристаллов подобных фаз. Во-первых, высокое давление паров не позволяет использовать высокие температуры, во-вторых растворимость металлов в теллуре выше, чем в сере или селене.

1.3.23. Раствор-расплавный метод синтеза в случае, когда растворитель вступает в реакцию кристаллообразования

Обычно солевые смеси являются хорошими растворителями для халькогенидов, но компоненты солевых смесей не участвуют в образовании кристаллов. Раствор-расплавный метод, в случае если щелочной (или какой-либо другой) металл переходит из солевого расплава в твердую фазу может быть назван "метод, при котором растворитель вступает в реакцию" или "the reactive flux method".

Классическим примером метода можно считать лабораторный синтез KFeS_2 [218] или CsFeS_2 . Синтез происходит в изотермических условиях в фарфоровом тигле при температуре порядка 800°C . В качестве стартовых веществ используются K_2CO_3 (или Cs_2CO_3), Fe, S и немного Na_2CO_3 , вероятно для понижения температуры плавления. Полученное вещество представляет собой множество тонких и длинных кристаллов, напоминающих комков волос. Примечательно, что в данных экспериментах щелочной металл переходит из солевого расплава в твердую фазу. Практически аналогично были получены кристаллы NaCrS_2 : расплав, полученный из хромата калия, карбоната калия - натрия и кристаллической серы охлаждался с 850°C [219]. Наибольший интерес данная работа вызывает вследствие того, что кристаллическую фазу образовывал натрий, а не более тяжелый калий, как во всех остальных экспериментах.

Аналогичным образом были, только уже из хлоридов, были получены небольшие кристаллы $\text{Rb}_3\text{Yb}_7\text{Se}_{12}$, CsEr_3Se_3 , $\text{Cs}_3\text{Y}_7\text{Se}_{12}$ и др. [220]. В качестве стартовых веществ использовались куски редкоземельного металла (РЗМ) и селена и взятые в избытке хлориды рубидия или цезия. Смесь, запаянная в ампулу из кварцевого стекла, выдерживалась десять дней при 680°C , затем медленно охлаждалась до комнатной температуры.

Как видно, первоначальная температура синтеза гораздо ниже обычной, благодаря низкой температуре плавления хлоридов рубидия и цезия. Очевидно, что получение фаз, содержащих щелочные металлы происходит благодаря образованию расплавов хлоридов редкоземельных металлов, которые хорошо растворяются в хлоридах щелочных металлов. Собственный опыт по синтезу соединений РЗМ позволяет предположить, что при понижении температуры синтеза цезий и рубидий могут оставаться в расплаве. Также отсутствию щелочных металлов в полученных кристаллах может способствовать добавление в реакционную смесь галогенидов не щелочных металлов, например, в данном случае - галогенидов РЗМ.

Аналогичным образом были получены и более сложные халькогениды с участием РЗМ и щелочного металла: например $\text{KCaEr}_2\text{CuS}_5$ [221]. В качестве прекурсоров использовалась смесь сульфидов меди, эрбия и кальция ($\text{Cu}_2\text{S} : 2\text{Er}_2\text{S}_3 : 3\text{CaS}$) и бромид калия. Масса бромида была в два раза больше массы сульфидной шихты. Система охлаждалась с 1000 до 700°C за 90 часов.

Кристаллики $\text{CsCu}_2\text{Sc}_3\text{Te}_6$ и $\text{CsCuY}_2\text{Te}_4$ были получены из соответствующих элементов и бромида цезия [222]. Не щелочные металлы и теллур брались в соответственном стехиометрическом соотношении, а бромид цезия - в избытке. Вакуумированная кварцевая ампула со смесью нагревалась до 900°C и охлаждалась со скоростью 30°C/час до комнатной температуры. Вместе с нужными кристаллами получались примесные фазы, например, Cs_3ScBr_6 или $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$. Вообще, данный метод часто позволял получать во время одного эксперимента кристаллы нескольких фаз. Например, в работе [223] были получены кристаллы Hg_2GeSe_4 с помощью понижения температуры расплава, содержащего Hg_2GeSe_4 и эвтектическую смесь $\text{ErCl}_3/\text{NaCl}$. Наличие в составе эвтектики хлорида эрбия наводит на мысль о попытке получения сложного соединения с участием эрбия, ртути, германия, селена и, возможно, натрия.

Получение кристаллов других сложных фаз с участием тяжелых щелочных металлов, РЗМ (или щелочноземельных элементов) и халькогенов аналогично, например [224, 225, 226, 227, 228, 229, 230].

В отличие от рубидия и цезия, легкие щелочные металлы образовывали кристаллы гораздо реже. Например, в работе [231] кристаллы $\text{Ln}_4\text{Yb}_{11}\text{Se}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$) были выращены аналогичным методом, только в качестве солевого расплава использовался KI . В работе [232] для синтеза кристаллов CsTaGeS_5 использовалась смесь CsCl/LiCl эвтектического состава, а в кристалл уходил только цезий. Аналогично, для синтеза кристаллов $\text{Rb}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$ и $\text{Cs}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$ использовались смеси RbCl/LiCl и CsCl/LiCl соответственно [233].

Уже описанные ранее работы Канаидиса и других авторов [142-178] рассказывают о получении большого количества тройных халькогенидов с участием щелочного металла из расплава полихалькогенидов щелочных металлов.

Также существует ряд работ, где образуются кристаллы, содержащие не только катион, но и анион из галоидного расплава. Так, например, в работе [234] были получены кристаллы $\text{LaCa}_2\text{GeS}_4\text{Cl}_3$ из расплава на основе лантана, CaS , германия, серы и большого количества безводного CaCl_2 . Синтез проходил в графитовом тигле, помещенном в

вакуумированную кварцевую ампулу при охлаждении с 875°C до 600°C со скоростью 2.5°C/час.

1.3.24. Получение халькогенидов благородных металлов

Также данным методом могут быть получены кристаллы вещества, содержащие благородные металлы. Например, в работе [235] были получены кристаллы AgTaS_3 . Использовалась шихта аналогичного состава и эвтектическая смесь AgCl/LiCl , взятые в массовом соотношении 1:6. Ампула из кварцевого стекла выдерживалась при 630°C три дня, а затем охлаждалась до 300°C со скоростью 7°C/час. В результате были получены иглы длиной до 1.2 мм. Большое количество серебра системе было нужно из-за большой растворимости серебра в хлоридных расплавах. Если бы система представляла собой шихту из AgTaS_3 и только хлорида лития, то при охлаждении, вероятно, вещество выделялось в виде сульфидов тантала без участия серебра.

В работе [105] были получены кристаллы RuS_2 , RuSe_2 и RuTe_2 . Кроме метода газового транспорта, аналогично работе [236] было использовано четыре варианта раствор-расплавного метода с использованием легкоплавких элементов (Se, Te, Bi) в качестве растворителя. Висмут оказался наиболее удобным для получения халькогенидов рутения.

Во-первых, кристаллы RuS_2 были получены классическим раствор-расплавным методом при охлаждении расплава на основе висмута, аналогично работе [237]. Эвакуированная кварцевая ампула охлаждалась с температуры 1000°C со скоростью 2°C/час. В следствие разницы плотностей, кристаллы дисульфида рутения росли вверх расплава. Размер кристаллов составлял 3 мм. Аналогично, были получены кристаллы RuSe_2 (в висмуте) и RuTe_2 (в теллуре) размером до 4 мм. Аналогично, в более ранней работе [238] кристаллы дисульфида рутения были получены в жидком теллуре при охлаждении с 1000°C до 850-700°C со скоростями 0.7 или 1.4°C/час из прекурсоров с различным отношением дисульфида и теллура.

Во-вторых, кристаллы RuS_2 были получены при охлаждении расплава на основе висмута в градиентных условиях. Схема реакционного сосуда показана на Рис. 34. Сосуд длиной 140 мм сделан из кварцевого стекла и разделен на две части благодаря сужению примерно на середине длины. Форма правого края сосуда объясняется, вероятно, только трудностью запаивания трубы большого диаметра - 28 мм. Благодаря сужению в центре, порошок дисульфида рутения, плавающий в левой части сосуда на поверхности расплава, не оказывается справа, в зоне кристаллизации. В начале эксперимента весь реакционный

сосуд находился сутки при 1000°C . Затем, правая часть сосуда охлаждалась со скоростью $2^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до 500°C . В результате были получены кристаллы RuS_2 с поверхностью площадью до 15 мм^2 . *Очевидно, что несмотря на наличие температурного градиента, рост кристаллов происходит при разных температурах. Применительно к строго стехиометрическим соединениям со структурой пирита это не является большим недостатком.*

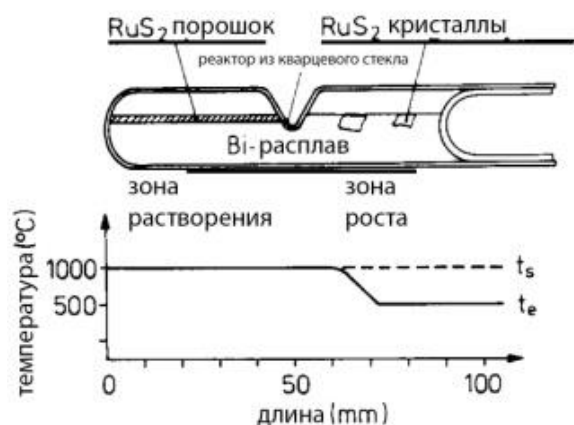


Рис. 34. Реакционный сосуд для получения кристаллов RuS_2 в расплаве висмута, в котором изолированы зона роста и зона растворения. Снизу температурный профиль: пунктирная линия - начало эксперимента, непрерывная линия - завершение эксперимента [105].

В-третьих, кристаллы RuS_2 были получены при постоянной температуре с помощью испарения растворителя. В качестве реакционного сосуда использовалась кварцевая ампула, которой на кислородной горелке была придана форма бумеранга (Рис. 35). Расплавленный теллур, содержащий RuS_2 находился в левой части сосуда (в зоне роста) при температуре 920°C . Растворитель постепенно испарялся и конденсировался в правой части ампулы при температуре 900°C . Кристаллы дисульфида рутения вырастали до размеров 3 мм за пять суток. Также в расплаве были найдены небольшие кристаллы дителлурида (или диселенида) рутения. Также авторы отмечают невозможность применения висмута в данном методе из-за низкой упругости его паров. В более ранней работе [238] также описан данный метод с использованием теллура в качестве растворителя. Температура зоны роста составляла $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$, а температура зоны сублимации - на $5\text{--}20^{\circ}\text{C}$ ниже. Аналогичный синтез был описан, также, вероятно, в работе [239].

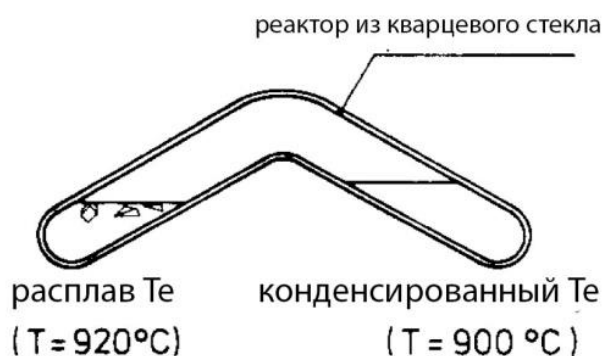


Рис. 35. Реакционный сосуд для получения кристаллов RuS_2 в жидкой сере, селене или теллуре с помощью испарения растворителя. Растворитель испаряется из раствора в левой части и конденсируется в правой [105].

В-четвертых, кристаллы RuS_2 были получены методом, напоминающим метод движущегося растворителя (Рис. 7). Принципиальная схема показана на Рис. 36. Кварцевый сосуд располагается вертикально, имеет коническое дно, аналогично методу Бриджмена, которое заканчивается тонким длинным глухим отверстием. Отверстие создано для образования одного единственного зародыша [1]. Ампула медленно, со скоростью 0.01 мм/час опускается в температурном градиенте. Температурный профиль показан на рисунке. Благодаря этому, кристалл растет снизу, питаясь шихтой, которая плавает сверху, над расплавом висмута.

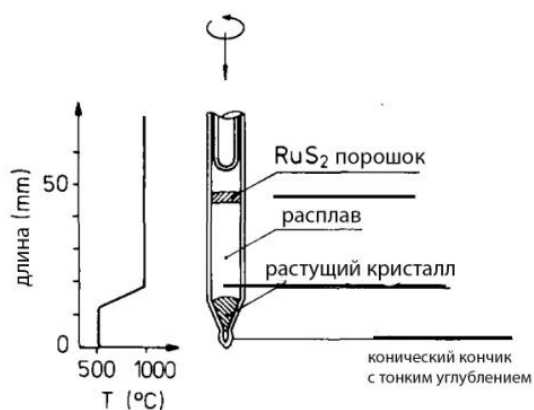


Рис. 36. Реакционный сосуд для роста кристаллов RuS_2 методом движущегося растворителя [105].

В результате, авторами работы [105] был сделан вывод, что наиболее предпочтительным является второй вариант синтеза - понижение температуры в температурном градиенте. Данный вывод позволяет предположить, что защищаемый метод - синтез в стационарном температурном градиенте также позволит получать кристаллы не худшего качества, причем при низких температурах - в районе пятисот

градусов Цельсия. Это особенно актуально, так как кристаллы, выращенные в висмуте, содержали его до трех процентов.

В работе [240] были получены кристаллы RuS_2 , содержащие до 50% иридия. Для синтеза использовался метод газового транспорта и стандартное охлаждение расплава на основе висмута. Для раствор-расплавного метода шихта $\text{Ir}_{0.667x}\text{Ru}_{1-x}\text{S}_2$ и висмут смешивались в соотношении 1:40, помещались в ампулу из кварцевого стекла и вакуумировались. Ампула выдерживалась при 1100°C сутки, а затем охлаждалась до комнатной температуры со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{час}$. В результате получались кристаллы размером до 3 мм, которые отмывались в азотной кислоте. Информации о колебании отношения иридия и рутения в полученных кристаллов в работе не представлено.

Аналогично, в работе [241] были получены кристаллы RuS_2 , легированные железом. Использовался и метод газового транспорта с ICl_3 , и раствор-расплавный метод. Для второго метода использовался теллур, 100 грамм теллура на 5 грамм шихты. Смесь охлаждалась с 1000°C до комнатной температуры со скоростью $1-0.7^\circ\text{C}/\text{час}$. Были получены кристаллы размером до трех миллиметров. Полученные кристаллы использовались как затравки для получения кристаллов большего размера. В более поздней работе [242] и использованием затравочных кристаллов в теллуре были получены кристаллы RuS_2 , RuSe_2 и RuTe_2 размером до $15 \times 10 \times 10$ мм.

В работе [243] кроме дихалькогенидов рутения были получены дихалькогениды осмия. Для получения всех кристаллов использовался метод медленного охлаждения и метод испарения (Рис. 35). В качестве растворителя использовались сера и теллур. Кристаллы OsS_2 были получены в сере и теллуре, OsSe_2 - в теллуре. Отношение масс шихты и растворителя составляло 1:8 - 1:4 при использовании серы и 1:32 - 1:12 при использовании теллура. В случае метода охлаждения расплава, кварцевая ампула с веществом нагревалась в случае теллура до 885°C , выдерживалась 12 часов и охлаждалась до 600°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{час}$. В случае серы ампула охлаждалась с 650 до 300°C с аналогичной скоростью. В случае использования метода испарения растворителя, температура зоны роста составляла 885°C в случае использования теллура и 650 в случае серы. Температура зоны конденсации растворителя была примерно на 5 градусов ниже. Синтез продолжался десять суток. Полученные кристаллы отмывались от теллура в царской водке, а сера удалялась выпариванием. В результате были получены кристаллы размером до миллиметра. Когда RuS_2 и OsS_2 были получены с помощью расплава серы, можно считать, что они были получены методом self-flux.

Очевидно, что в расплавах халькогенов можно получить кристаллы тех халькогенидов, которые находятся в равновесии с собственным халькогеном, то есть наиболее богатые халькогеном вещества, обычно дихалькогениды. Это сильно ограничивает метод.

Кристаллы дисульфида платины были получены только методом газового транспорта [244, 245].

1.3.25. Рост кристаллов из растворов в расплавах в изотермических условиях

Рост кристаллов при постоянной температуре встречается довольно редко. Обычно движущей силой кристаллизации является химическая реакция, а реагенты для нее поступают извне. Например, для получения кристаллов сульфидов редкоземельных металлов использовались расплавы соответствующих трихлоридов, мимо которых пропускался сероводород со скоростью 30 мл/мин [246]. Температура расплава составляла 1100°C, время пропускания сероводорода - 3 часа. В результате были получены иглы и пластинки Ho_2S_3 , Er_2S_3 , Tm_2S_3 и Y_2S_3 размером в доли миллиметра.

Часто кристаллы были получены в замкнутых системах в изотермических условиях. К сожалению, в большинстве публикаций не было доказательства, что рост кристаллов происходил во время изотермического отжига, а не во время последующего охлаждения расплава.

Например, кристаллы киновари HgS были получены в изотермических условиях в работе [129]. Ампула из пирекса, изначально содержащая металлическую ртуть и смесь $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ отжигалась при 250°C трое суток. После охлаждения в печи полученная смесь растворялась метанолом. В результате металлическая ртуть исчезла и были найдены несколько миллиметровых кристаллов киновари.

Кристаллы примерного состава $\text{Sm}_2\text{S}_2\text{Se}$ были получены из элементов, расплавленных в NaCl в изотермических условиях (850°C, 7 суток) в ампуле из кварцевого стекла [247].

Изотермический рост кристаллов Gd_2S_3 описан в обзоре [248]. Металлический гадолиний, сера и йод в эквимольных пропорциях были помещены в ампулу из кварцевого стекла, которая была вакуумирована. Ампула отжигалась в градиентной печи, и все реагенты находились в горячей части ампулы. На первом этапе температура горячего конца составляла 400°C, а холодного - 300°C. Йод и сера быстро мигрировали в холодную часть

ампулы, но их пары прореагировали с гадолинием с образованием $GdSI$. Далее температура была повышена до 1100 - 1200°C и ампула выдерживалась при данной температуре 20 часов. Благодаря термическому разложению $GdSI$, реакционная смесь образовывала кристаллы Gd_2S_3 в расплаве GdI_3 . Далее, йодид гадолиния был растворен в этиловом спирте, или водно-спиртовом растворе. Таким образом были получены кристаллы длиной несколько миллиметров. В дальнейшем, данным способом были получены полуторасульфиды всех редкоземельных элементов за исключением La, Er, Tm и Y.

Кристаллы дисульфида лантана LaS_2 миллиметрового размера были получены в солевой смеси 20 wt.% KCl + 80 wt.% KI также при постоянной температуре 800°C в течение 7 дней в реакторе из кварцевого стекла [249]. Кристаллы дисульфида тербия были получены аналогичным способом.

Принимая внимания очень большую растворимость сульфидов редкоземельных металлов в галогенидах щелочных металлов, можно предположить, что кристаллы образовывались не во время изотермического отжига, а при охлаждении.

Особое внимание следует обратить на работу [144], описывающую получение кристаллов полисульфидов лантана - $LaS_{1.76}$, $LaS_{2.00}$, $LaS_{1.5}$ и $LaS_{2.04}$. Все кристаллы были получены в расплаве KI при температуре 820°C в течение 25 суток в ампулах из кварцевого стекла. Температура 820°C была выбрана, так как при более высоких температурах начинается взаимодействие расплава и кварцевого стекла. Отличительной чертой работы является то, что кварцевая ампула находилась в градиентных условиях. Горячий конец, находящийся при 820°C, был местом кристаллизации кристаллов, а холодный конец содержал газообразную серу, и таким образом буферировал фугитивность серы, аналогично "карману" в [118] или в методе Нишизавы [117]. Величина фугитивности серы влияла на возможность образования того или иного сульфида лантана. Информации о диффузионной миграции лантана и серы в температурном градиенте работа [144] не содержит.

В отличие от метода Нишизавы [117], когда газовый буфер действовал на неинвариантную двухфазную двухкомпонентную смесь расплав + кристалл, в данном случае действие серного буфера на смесь трехкомпонентный раствор + двухкомпонентный кристалл можно считать термодинамически корректным.

Эксперименты [144] проводились на основании pS_2 -T фазовой диаграммы системы La-S. Следует заметить, что приведенная фазовая диаграмма является скорее схемой, так как содержит явные термодинамические ошибки.

Этими же авторами были выращены кристаллы $DyS_{1.83}$ (Dy_6S_{11}) при похожих условиях: в градиентных условиях 700 - 715°C в расплаве KI [250]. В качестве шихты

использовалась смесь $\text{Dy}_2\text{S}_3 + \text{S}$. Реакционный сосуд выдерживался 30 дней в печи, а затем охлаждался со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{час}$. Йодид калия и сера удалялись растворением продукта в четыреххлористом углероде или толуоле.

Для последующих кристаллографических экспериментов авторами был взят кристалл размером $0.322 \times 0.100 \times 0.032$. Такой размер кристаллов также наводит на мысль о росте кристаллов во время охлаждения, а не изотермического отжига.

Похожим способом были получены кристаллы $\text{La}(\text{S},\text{Se})_2$ [251]. Безводные LaCl_3 , Na_2S_2 и K_2Se_3 были помещены в графитовый стакан, который, в свою очередь, был помещен в кварцевую ампулу с последующей запайкой под вакуумом. Ампулы выдерживались при температуре 850°C в течение 7 суток, а затем охлаждались до комнатной температуры.

Таким образом, можно предположить, что многие кристаллы халькогенидов редкоземельных элементов были получены на самом деле не в изотермических условиях, а при охлаждении расплава. Исключение составляют эксперименты, в которых один из необходимых компонентов подавался в реакционную смесь постепенно, как, например, сера при пропускании сероводорода в работе [246].

1.3.26. Изучение фазовых отношений халькогенидных ассоциаций в солевых расплавах в изотермических условиях

Большое количество работ по изучению низкотемпературных отношений в системе Zn-Fe-S было выполнено с помощью изотермического отжига в солевых расплавах. Именно для этой системы солевые расплавы являются особенно хорошей альтернативой гидротермальным растворам, так как в них отсутствует кислород, который может окислять пирротин.

Основной задачей было изучение составов сфалерита $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ и пирротина Fe_{1-x}S в трехфазной ассоциации "пирит-пирротин-сфалерит" при температуре $200\text{--}700^\circ\text{C}$. Наличие температурной или барической зависимости составов фаз позволило бы оценивать температуры или давления образования данных минеральных ассоциаций, или, иными словами, выполнять функции геотермометра или геобарометра.

Первое исследование в расплавах было проведено Бурманом [179]. Он исследовал равновесие пирит-пирротин-сфалерит при температуре $200\text{--}700^\circ\text{C}$, причем высокотемпературные эксперименты проводил в "сухих" условиях, а низкотемпературные - в расплавах солей. Было показано, что на установление равновесия в «сухих» условиях

при 600°C требовалось от года и более, в расплавах солей то же равновесие достигалось примерно за месяц. При температуре выше 395°C использовалась смесь KCl-LiCl (эвтектика при 358°C, 41 ат.% KCl); при температуре ниже 330°C применялась смесь NH₄Cl-LiCl (эвтектика при 267°C, 50 ат. % NH₄Cl); низкотемпературные опыты при 200°C проводились в расплаве AlCl₃-KCl (эвтектика при 125°C, 65 ат.% AlCl₃). *Эксперименты по переносу цинка в расплавах, выполненные в рамках защищаемого исследования показали малую пригодность AlCl₃ именно для цинка. Тем не менее, возможность переноса железа и серы, то есть двух компонентов из трех существующих, может способствовать установлению равновесия.*

В качестве стартовых веществ в работе Бурмана использовались порошки FeS, ZnS и FeS₂, синтезированные различными способами и имеющими различный размер кристаллитов. Одним из способов синтеза было взаимное осаждение сульфидов железа и цинка из водного раствора из хлоридов с помощью сероводорода. Также варьировалась интенсивность изначального смешения стартовых веществ. В стартовые смеси иногда добавлялось железо, гематит или ассоциации, полученных в предыдущих опытах.

Синтез проходил в вакуумированных ампулах из пирекса или викора. Масса сульфидной шихты была равна массе хлоридной смеси. Максимальная длительность опытов составляла 200 суток. Минимальная температура составляла 210°C. Состав сфалеритов и пирротинотин определялся по положению рентгеновских рефлексов и рассчитывался по аналитическим зависимостям из работ Бартон и Тулмина [252, 253]. *Причина использования пористого стекла "пирекс" неизвестна.*

На Рис. 37 показаны оптическая фотография шихты сфалерит+пирротин, полученной соосаждением из водного раствора и фотография после перекристаллизации в солевых расплавах.

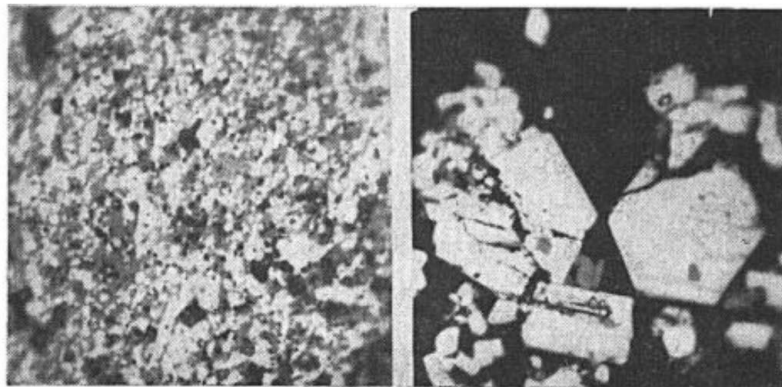


Рис. 37. Слева - оптическая фотография шихты ZnS+FeS, полученной соосаждением, увеличение в 270 раз. Белые области - пирротин, серые - сфалерит. Справа - оптическая фотография того же образца после перекристаллизации в солевых расплавах, увеличение в 190 раз [179]. Размер кристаллитов ~10 мкм.

Видно, что перекристаллизация в солевых расплавах приводит не только к образованию равновесных ассоциаций, но и к укрупнению и росту небольших, размером до 10 мкм, кристаллов.

Эксперименты Бурмана совпали с данными, полученными Батоном и Тулминым [252] при высоких температурах в сухих условиях, подтвердив постоянство состава сфалерита в трехфазной ассоциации с пиритом и пирротинном. Максимальное содержание FeS в сфалерите равно 20.8 мол. % в равновесии с пиритом и пирротинном достигается при 550°C, и остается постоянным вплоть до 300-250°C - температуры, ниже которой гексагональный пирротин начинает превращаться во множество сверхструктур, включая моноклинный пирротин. Таким образом, было показано, что сольвус "пирит-пирротин-сфалерит" непригоден для целей геотермометрии.

В экспериментах Бурмана в качестве стартового вещества не использовался твердый раствор (Fe,Zn)S, так как было замечено, что скорость выделения FeS данным твердым раствором крайне низка. Это можно объяснить тем, что в изотермических условиях, без существенного переноса вещества, твердый раствор не перекристаллизовывался полностью, а только менял состав на поверхности. Низкие температуры не позволяли железу диффундировать в сфалерите на большие расстояния. В случае, если бы шихта не находилась бы в изотермических условиях, а растворялась, переносилась на некоторое расстояние и образовывала вновь кристаллические фазы, подобной проблемы можно было бы избежать. Поэтому в качестве дополнения можно использовать перемешивание расплава, незначительное изменение температуры или градиентные методы.

Изучение моновариантного равновесия сфалерит-пирротин с помощью солевых расплавов провел Брындза с соавторами [254]. Авторы провели 53 закалочных эксперимента в расплавах LiCl-KCl при температуре 450-750°C и давлении 1-6 кбар. Синтез при различных давлениях оказался возможным благодаря использованию деформируемых золотых ампул. Ампулы помещались в автоклавы, заполненные водой для создания внешнего давления. Шихтой служили пирротины и сфалериты различного состава. Низкожелезистые сфалериты имели природное происхождение, высокожелезистые были синтетическими. Авторы стремились подходить к равновесию с нескольких сторон, кладя в одну ампулу низкожелезистый сфалерит и высокосернистый пирротин, а в другую - высокожелезистый сфалерит и низкосернистый пирротин.

Состав полученных образцов исследовался с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализа и с помощью определения величины параметра решетки методом рентгеновской дифракции. Результаты подтверждают независимость активности FeS в сфалерите от температуры и совпадают и с экспериментальными данными других исследователей, и с оценками, сделанными на их основе, например, с работой Бартона и Тулмина [252], выполненной с помощью твердофазных экспериментов, и с работой Скотта и Барнса [255], выполненной гидротермально. Впоследствии была опубликована работа [256], в которой были учтены вычислительные ошибки из работы [254].

В работе [254] также указано, что использовалась солевая смесь, содержащая 42 ат.% LiCl со ссылкой на работу [179], хотя в ней использовалась смесь, содержащая 59 ат.% LiCl, что совпадает с составом эвтектики. Неизвестно, перепутаны ли химические формулы веществ при написании статьи, или действительно, использовалась солевая смесь такого состава. В случае, если использовалась смесь неправильного состава, солевой расплав начинал бы выделять кристаллы KCl при $\sim 550^{\circ}\text{C}$, тогда как расплав эвтектического состава оставался бы однофазным до 353°C [94]. Получается, что при низких температурах система может содержать некоторое количество кристаллического хлорида калия, а состав расплава будет чуть отличаться от эвтектического. Это не является препятствием для использования данной смеси, хотя, во-первых, снижается доля расплава, во-вторых повышается температура плавления данного расплава. Впоследствии будет показано, что более легкоплавкие расплавы обычно являются лучшими растворителями при фиксированной температуре.

Три аналогичных опыта по изучению трехфазного равновесия сфалерит-пирит-пирротин при давлении 10000 бар и различных температурах было проведено также в работе [257]. Использовались расплавы KCl-LiCl и $\text{NH}_4\text{Cl-LiCl}$ в золотых ампулах. Большая часть экспериментов в работе [257] была проведена с помощью гидротермального метода.

Нонвариантное равновесие сфалерит-троилит-металлическое железо также изучалось в солевых расплавах.

В первую очередь, это работа Хатчисона и Скотта, в которой использовались и солевые расплавы, и гидротермальные растворы [258]. Солевые смеси KCl-NaCl и KCl-LiCl эвтектических составов использовались в температурном интервале $500 - 800^{\circ}\text{C}$. Синтез также происходил в запаянных золотых капсулах, а внешнее давление создавалось аргоном. Длительность опыта составляла от 1 до 65 суток в зависимости от температуры.

Вторым исследованием является работа Балабина и Урусова [259]. Опыты проводились при давлении собственного пара (в статье написано, что при 1 атм.) в ампулах из кварцевого стекла. Опыты при температурах выше 600°C проводились "сухим" способом, а в интервале температур 400-600°C уже в солевых расплавах. В качестве стартовых веществ использовалась эквимольная смесь сфалерита (содержащего 20, 40 или 55 мол. % FeS), троилита (FeS) и металлического железа. В качестве солевого расплава использовалась смесь $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{PbCl}_2 + \text{FeCl}_2$ (4.3:40.8:47.7:27.3 масс. %) с температурой плавления 315°C. Хлорид железа использовался, очевидно, не только для понижения температуры плавления солевого расплава, но и для повышения концентрации железа в расплаве. Легкоплавкий хлорид свинца (500°C) в данном расплаве понижал температуру плавления, так как в системе $\text{PbCl}_2\text{-NaCl}$ температура эвтектического плавления составляет ~410°C, а в системе $\text{PbCl}_2\text{-KCl}$ - ~400°C [94]. При 400°C длительность опыта составляла до 230 дней, а при 600°C - 70 дней. Вследствие плохой растворимости хлорида свинца в воде, продукты приходилось отмывать в теплом формамиде HCONH_2 , что иногда приводило к разъеданию кристалликов пирротина. Продукты реакции представляли собой мельчайшие кристаллики сфалерита, пирротина, дендритоподобные кристаллики железа и капельки свинца. Рентгенофлуоресцентный микроанализ показал, что иногда в металлическом железе содержалось немного свинца. Других примесей ни в одной фазе найдено не было.

Положение равновесия сфалерит-троилит-металлическое железо оказалось отличным от его положения, определенного Бартоном и Тулминым [252]. Однако термодинамические расчеты показали полное соответствие результатов, полученных в [258] и [259]. Это позволило провести самую точную на сегодняшний день калибровку сфалеритового космобарометра, в котором также учитываются коэффициенты термического расширения и барического сжатия, а также полиморфные переходы в FeS.

В работе [259] было сделано два очень спорных утверждения.

Во-первых, авторами утверждается, что при температуре ниже 500°C невозможно использование солевых расплавов NaCl-KCl , KCl-LiCl и $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ в случае, если в системе существует элементарное железо. Использование расплава NaCl-KCl естественно невозможно так как температура его плавления составляет 657°C. Расплавы на основе LiCl также малоприменимы для переноса железа вне зависимости от его степени окисления, что будет показана в экспериментальной части защищаемого исследования. Напротив, расплав $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ позволяет получать кристаллы металлического железа при температуре 400-300°C, что будет показано в экспериментальной части защищаемого исследования.

Во-вторых, авторы утверждают, что кристаллизация в солевых расплавах происходила в две стадии. Вначале, в первые дни изотермического эксперимента, растут довольно большие кристаллы сфалерита, состав которых мало отличается от состава порошкообразного сфалерита из шихты. Размер подобных кристаллов составляет 40-100 мкм при 350°C и 100-1000 мкм при 600°C. Затем, за несколько месяцев кристаллы покрываются тонкой пленкой сфалерита, которая постепенно становится равновесной. Вероятно, быстрого образования неравновесного ядра можно избежать, если цинк, железо и серу постепенно переносить в другую точку пространства в температурном градиенте и уже там образовывать равновесную ассоциацию сфалерит-пирротин-железо.

Аналогичным образом, в солевых расплавах были изучены фазовые отношения в другой не менее важной геологической системе - Fe-As-S. В работе [260] была изучена ассоциация арсенопирит FeAsS - пирит FeS₂ - пирротин Fe_{1-x}S. Предполагалось изучить отношение серы и мышьяка в арсенопирите в равновесии с пиритом и пирротином в зависимости от температуры и давления.

В качестве стартовых веществ в работе [260] использовались элементарные Fe, As, S и предварительно синтезированные Fe₂As, FeAs, FeS, FeS₂ и As-S стекла. В низкотемпературных экспериментах использовались стандартные бинарные смеси - KCl-LiCl (эвтектика при 358°C, 42 ат.% KCl); и NH₄Cl-LiCl (эвтектика при 267°C, 50 ат. % NH₄Cl). Синтез проводился в ампулах из кварцевого стекла в изотермических условиях. В результате были уточнены фазовые отношения в системе Fe-As-S при температуре до 300°C. Также было показано, что компоненты солевых расплавов не растворяются в арсенопирите, например содержание хлора составляет не более 0.1 вес.%, а катионов еще меньше.

Глава 2. Синтез и сверхпроводящие свойства железосодержащих веществ

2.1. Физические свойства железных сверхпроводников

Несмотря на открытие в 1986 году высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) продолжают активные исследования сверхпроводников (СП) с низкой критической температурой (T_c - температура перехода из нормального в сверхпроводящее состояние или наоборот). Всестороннее изучение явления сверхпроводимости у всех сверхпроводящих объектов должно помочь в выяснении механизмов его появления в области температур выше, чем это предсказывает классический вариант теории СП, созданной нобелевскими лауреатами Бардином, Купером и Шриффером.

Долгое время считалось, что сверхпроводимость и магнетизм не могут существовать одновременно в одном материале. Однако открытие высокотемпературных сверхпроводников в системах на основе La_2CuO_4 , который является антиферромагнетиком с температурой Нееля порядка 300К, заставило искать новые сверхпроводящие материалы среди двумерных легированных антиферромагнетиков.

Открытие сверхпроводимости в слоистых соединениях железа менее десяти лет назад подтвердило наличие тесной взаимосвязи между сверхпроводимостью и магнетизмом. Поэтому эти материалы представляют огромный интерес с точки зрения понимания природы взаимодействия между этими двумя явлениями. С момента открытия сверхпроводников на основе железа было опубликовано огромное количество статей, однако, до сих пор так и не удалось прийти к единому мнению о механизме сверхпроводимости в этих соединениях.

Для построения теоретических моделей необходимы данные, полученные высокоточными методами на высокочистых образцах. В большинстве работ в первые несколько лет после открытия железной сверхпроводимости, осознанно или неосознанно, авторы использовали многофазные образцы. Это вносило неопределенность в полученные результаты физической характеристики и, соответственно, затрудняло интерпретацию полученных данных и последующее построение моделей сверхпроводимости. Несомненно, получение высококачественных образцов железных сверхпроводников и исследование их свойств является актуальной, на сегодняшний день, задачей.

2.1.1. Физические свойства тетрагонального $\text{FeSe}_{1-\delta}$

Несмотря на довольно низкую $T_C = 8 \text{ K}$, $\text{FeSe}_{1-\delta}$ как соединение с простейшей структурой, является наиболее удобным объектом для изучения механизмом железной сверхпроводимости [261]. При комнатной температуре $\text{FeSe}_{1-\delta}$ имеет тетрагональную структуру анти-PbO-типа, соответствующую пространственной группе симметрии $P4/nmm$ (Рис. 38). Значения постоянных решёток: $a = 3.77 \text{ \AA}$, $c = 5.52 \text{ \AA}$ [262]; атомы железа образуют плоскую квадратную решётку ($(0,0,0)$ позиции), а атомы селена расположены выше и ниже этой плоскости, образуя искаженные тетраэдры ($(0, 1/2, z)$ позиции) [263, 264]. Нестехиометрия тетрагонального селенида железа достигается, вероятно, благодаря вакансиям в подрешетке селена. В дальнейшем, нестехиометрическая фаза $\text{FeSe}_{1-\delta}$ иногда будет записываться как FeSe или tetr-FeSe .

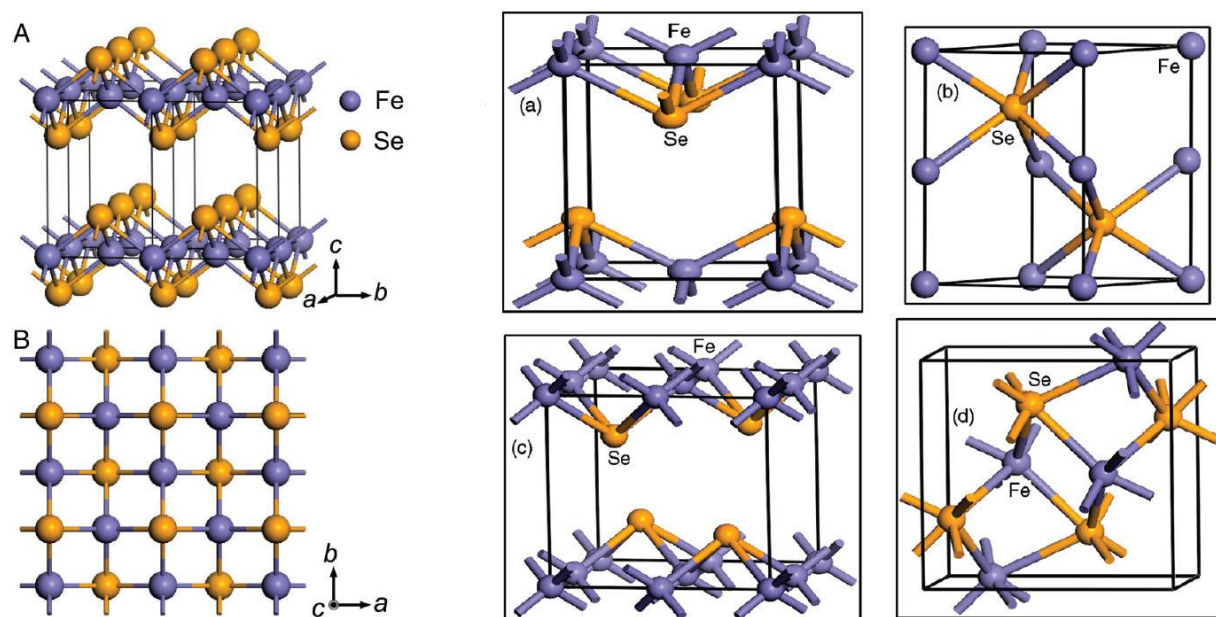


Рис. 38. А, В – схематическое изображение кристаллической структуры $\text{FeSe}_{1-\delta}$; [261]

Рис. 39. Различные кристаллографические фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$; (а) тетрагональная ($P4/nmm$), (b) гексагональная ($P6_3/mmc$), (c) орторомбическая ($Cmma$) – низкотемпературная фаза, (d) орторомбическая фаза высокого давления ($Pbnm$). [265]

В работах [266, 267, 268, 269] было показано, что при охлаждении происходит структурный фазовый переход: $T_s \sim 70 \text{ K}$ (90 K [270]). Тетрагональная структура переходит

в орторомбическую (Cmma) (Рис. 39), а на температурной зависимости сопротивления вблизи T_c наблюдается аномалия в виде «горба» [266]. Аналогичное поведение $\rho(T)$ наблюдается и в семействе 1111, $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (Re – редкоземельные элементы) сверхпроводников, причем температура структурного перехода также зависит от состава [266, 271]. Таким образом, переход при низких температурах от тетрагональной структуры к орторомбической является особенностью многих Fe-содержащих сверхпроводников. Зачастую, орторомбическое искажение очень мало (<1%), из-за чего данные соединения склонны к образованию двойниковых кристаллов.

Авторам работ [270, 272] под гидростатическим давлением ~ 7 ГПа удалось повысить критическую температуру почти в пять раз. Согласно экспериментальным данным этих работ, зависимость T_c от приложенного к образцу FeSe давления по форме напоминает колокол, и максимальное значение критической температуры (T_c) для FeSe составляет примерно 37 К в районе 9 - 10 ГПа (Рис. 40). Таким образом, FeSe можно смело относить к высокотемпературным сверхпроводникам.

Авторы статьи [265] исследовали кристаллические структуры FeSe при низких температурах и под давлением. Ими было показано, что давление до 9 ГПа приводит к небольшому искажению структуры низкотемпературной сверхпроводящей фазы Cmma. Далее, при 9 ГПа, часть вещества (19%) переходит в несверхпроводящую фазу со структурой Pbnm, количество которой постепенно увеличивается с ростом давления, а при давлении выше 26 ГПа имеет место только фаза Pbnm (Рис. 40). Однако согласно результатам [273] при 10К выше давлений в ~ 15 ГПа FeSe постепенно переходит в аморфную фазу.

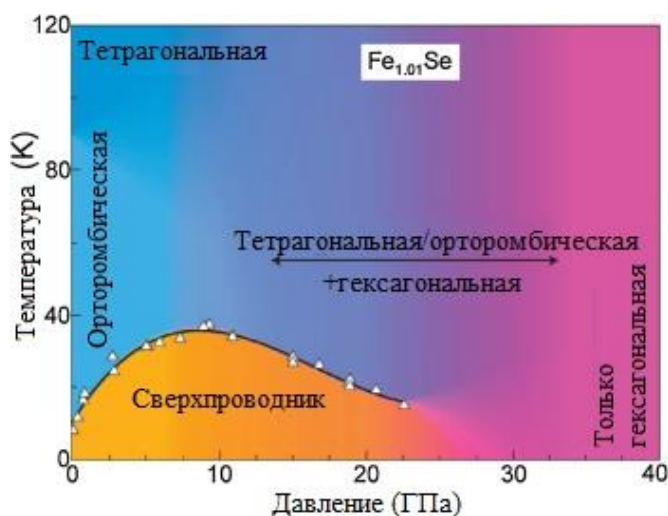


Рис. 40. Структурные и СП переходы $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ в координатах давление-температура [270].

В работе [274] напыление монослоев FeSe на подложку из SrTiO₃ методом молекулярно-лучевой эпитаксии позволило получить объект с $T_c = 77$ К. К настоящему моменту получены монослои FeSe с температурой сверхпроводящего перехода, превышающей 100К [275].

Вопрос о механизме образования куперовских пар и, следовательно, о механизме сверхпроводимости в Fe-содержащих сверхпроводниках пока остаётся предметом дискуссий. В работе [276] на примере FeSe было показано, что сильное электрон-фононное взаимодействие не может объяснить столь высокое значение T_c : рассчитанная из первых принципов величина константы электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 0.17$ приводит к максимально возможной $T_c \approx 1$ К, что намного ниже экспериментально измеренного значения.

2.1.2. Свойства Fe_{1+δ}Te

Fe_{1+δ}Te, является аналогом сверхпроводящего FeSe при комнатной температуре и имеет слоистую тетрагональную структуру (P4/nmm), которая соответствует структурному типу, промежуточному между анти-PbO и Fe₂As. Слои состоят из тетраэдров FeTe₄, в которых в соответствии с анти-PbO структурным типом Fe занимает кислородные позиции, а Te, соответственно, позиции Pb [277]. Согласно [278] помимо железа, занимающего положение в центре FeTe₄ тетраэдрах, есть некоторое количество избыточного железа, которое располагается между слоями и способствует стабилизации кристаллической структуры. Низкотемпературный рентгеноструктурный анализ показал, что при понижении температуры до 75К в образцах с низким содержанием железа структура меняется на моноклинную, а в образцах с высоким содержанием железа при 65К становится орторомбической [279, 280, 281]. Существует область составов, в которой могут наблюдаться оба структурных перехода [282]. При T ниже ~ 70 К Fe_{1+y}Te претерпевает антиферромагнитный переход, температура и ширина которого также зависят от избытка железа [283,284,285,286].

Следует отметить, что избыток железа в Fe_{1+δ}Te достигается за счет наличия дополнительных межслоевых позиций железа, что подтверждается, в частности, методом рентгеновской дифракции, выполненном на кристаллах, полученных в рамках защищаемого исследования. В дальнейшем, нестехиометрическая фаза Fe_{1+δ}Te иногда будет записываться как FeTe или tetr-FeTe.

Несмотря на то, что теоретические расчеты с помощью теории функционала плотности (DFT) предсказывают высокотемпературную сверхпроводимость $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ с критической температурой даже больше, чем у FeSe [276], к настоящему времени было установлено, что в обычных условиях сверхпроводником данное соединение не является [287, 288]. При низких температурах сопротивление $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ довольно значительно падает при приложении давления, но нулевого сопротивления вплоть до давления 16 ГПа не наблюдается [289]. Однако, за счет приложения растягивающего напряжения к тонким пленкам $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ авторам [290] удалось создать сверхпроводник с критической температурой порядка $\sim 13\text{K}$, что даже больше чем у открытого ранее FeSe . Этот эффект может быть объяснен изменением расстояния от атомов халькогена до Fe-плоскости в результате растяжения, а это расстояние считается одним из универсальных параметров, определяющих T_c железных сверхпроводников [291]. Эффект, аналогичный растяжению или сжатию наблюдается при замещении части теллура селеном или серой. В результате возможно получение объемных сверхпроводников с температурой сверхпроводящего перехода до $\sim 15\text{K}$.

Согласно расчетам с помощью DFT в парамагнитном состоянии FeTe является полуметаллом [292], в то время как в антиферромагнитном проводящие свойства материала заметно улучшаются [293]. Авторы объясняют такое поведение наличием псевдощели $\sim 65\text{ мэВ}$ в парамагнитном состоянии типа спиновое стекло, а улучшение проводящих свойств в антиферромагнитном состоянии объясняется тем, что эта псевдощель закрывается. Эксперимент подтверждает полуметаллический характер проводимости в FeTe . Вместе с тем обработка парамагнитной «Кюри-Вейссовской» части магнитной восприимчивости показывает наличие довольно больших величин магнитного момента $\mu = 4\mu_B$ (μ_B – магнетон Бора) и довольно низкие температуры Кюри-Вейсса $\Theta_{CW} \approx 190\text{K}$, причем только часть этого момента участвует в антиферромагнитном упорядочении при низких температурах – порядка $2,8\mu_B$ [278].

Сравнивая данные нейтронного рассеяния халькогенидов железа и других железных сверхпроводников, авторы работы [294] пришли к выводу, что обменный интеграл магнитных взаимодействий между ближайшими атомами железа не совпадает, в то время как между более дальними атомами железа оказывается похожим. Из этого авторы заключают, что сверхпроводимость в этих классах соединений сосуществует с магнетизмом, связанным с антиферромагнитным взаимодействием между «дальними соседями», что, в свою очередь, может оказаться неслучайным.

2.1.3. Свойства $\text{Fe}_{1+\delta}\text{S}$ (макинавит)

$\text{Fe}_{1+\delta}\text{S}$, изоструктурный FeTe и FeSe (P4/nmm; $a=3.674\text{\AA}$, $c=5.033\text{\AA}$), соответствует известному минералу макинавиту [295]. Данное соединение известно уже достаточно давно и структура его хорошо изучена [296, 297, 298, 299]. В природе этот минерал является первой фазой в цепочке осаждения сульфидных минералов, выделяющихся в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий [299]. Кроме того, следы макинавита в троилите (минерал FeS с гексагональной структурой, крайний в ряду пирротиновой группы) были найдены на Луне и в останках метеоритов [31]. Еще в 1958 году Мейером и др. было обнаружено присутствие тетрагонального FeS среди продуктов коррозии стали [300]. Найденное соединение Мейер посчитал ранее неизвестным и назвал канзитом. Однако в 1962 году Бернером этот минерал был идентифицирован как макинавит [296].

Решение проблемы состава и стехиометрии FeS было предложено Рикардом и Лютером [299]. Как и для FeSe, долгое время считалось, что данное соединение нестехиометрично и содержит избыток железа. В работе [301] приводится ряд доказательств того, что макинавит может являться стехиометричным FeS (отношение $\text{Fe/S} \sim 0.99 \pm 0.02$). Авторы считают, что ошибочное мнение о нестехиометричности макинавита могло быть вызвано тем, что исследователи обычно находили только отношение Fe/S, но не проверяли образцы на наличие в структуре других элементов.

Минерал, предположительно, можно отнести к металлам, основываясь на сходной делокализованности 3d-электронов железа и на том, что длина связи Fe-Fe в нем всего $2.60\text{\AA}$ и очень близка к длине связи в металлическом железе ($2.48\text{\AA}$ для $\alpha\text{-Fe}$) [295]. Однако в работе [302] было показано, удельное сопротивление FeS растет с понижением температуры от 300 до 77K в интервале от 2 до $12\text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$.

Расчеты согласно теории функционала плотности (DFT) предсказывают, что тетрагональный FeS – антиферромагнетик с магнитным моментом $2.7\text{ }\mu\text{B}$, что значительно больше полученных экспериментально значений $\sim 1\text{ }\mu\text{B}$, которые, к тому же, сильно зависят от количества S и параметров элементарной ячейки [295]. Кроме того, мёссбауэровские спектры макинавита не обнаруживают магнитного упорядочения вплоть до 1.4K, и это подтверждается исследованиями с помощью дифракции нейтронов [31, 303, 304]. Такое независящее от температуры поведение мёссбауэровских спектров в совокупности с небольшой длиной связи Fe-Fe дает повод предположить, что макинавит - парамагнетик Паули [304].

Результаты исследований зонной структуры тетрагонального FeS Велзом и Розенбергом [298] показывают на уменьшение плотности состояний на уровне Ферми, что приводит к отсутствию магнетизма в системе.

Все эти результаты могут говорить о существовании сильных коллективных спиновых флуктуаций электронов и, возможно, о куперовском спаривании, а, значит, маккинавит должен был оказаться одним из простейших Fe-содержащих сверхпроводников.

Сверхпроводимость маккинавита была описана спустя 7 лет после открытия сверхпроводимости селенида железа. В работе [305] показан сверхпроводящий переход при 5К. Сверхпроводимость также показана в работах [306, 307 и др.].

2.1.4. Физические свойства Fe(Se,Te)

В первом приближении тетрагональные FeSe и FeTe образуют непрерывный ряд твердых растворов. Известно, что обе фазы имеют избыток железа по отношению к халькогену. Данное свойство выполняется и для твердого раствора Fe(Se,Te).

Квазибинарные соединения Fe(Se,Te), Fe(Se,S) и Fe(Te,S) не только нестехиометричны, но и склонны к кластеризации, что отражается на их свойствах, например, в виде широких температурных интервалов сверхпроводящего перехода. Первое исследование упорядочения было проведено на кристаллитах $\text{FeTe}_{0.56}\text{Se}_{0.44}$ [308]. Образцы $\text{FeTe}_{0.56}\text{Se}_{0.44}$ были получены с помощью твердофазного отжига сначала при 700°C в течение 40 часов затем при 738°C в течение 30 часов. Затем отдельные небольшие кристаллиты выбирались из порошковой шихты. Кристаллографические исследования показали, что Se и Te занимают в структуре эквивалентные кристаллографические позиции, однако, из-за различия размеров атомов различается и расстояние между их центрами и Fe-плоскостью, что, в свою очередь, искажает эту самую плоскость, приводя к разориентации атомов железа вдоль оси c. Следует отметить, что в некоторых работах, например, в [309], которые посвящены исследованию поверхности монокристаллов Fe(Se,Te) методами сканирующей зондовой микроскопии, было найдено, что изменение расстояний и углов между атомами халькогенов и железа в кристаллографической ячейке не меняет существенным образом сверхпроводящие свойства, в то время как более сильные искажения протяженной структуры могут подавлять сверхпроводимость.

Уже было сказано, что несмотря на то, что FeTe и FeSe изоструктурны, они показывают при низких температурах различные электрические и магнитные свойства. Примечательно, что несверхпроводящий FeTe при незначительном замещении селеном

проявляет сверхпроводящие свойства, и температура сверхпроводящего перехода может достигать 15K, т.е. почти в два раза больше, чем у FeSe [310,313] (Рис. 41).

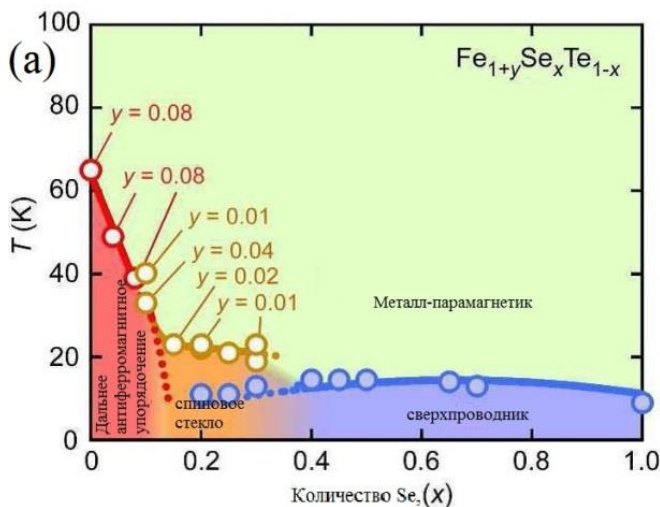


Рис. 41. Схематическая диаграмма T_c (T_s) – x для $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [264].

Считается, что увеличение температуры сверхпроводящего перехода при замещении Se более крупным теллуром связано с таким искажением структуры «химическим сжатием» Fe-Se тетраэдров, которое подобно физическому сжатию. Как уже было сказано, физическое сжатие структуры FeSe с помощью гидростатического давления приводит к почти рекордному увеличению T_c (3.3-3.5 K/ГПа) [270, 272].

В некоторых работах исследовалось влияние отжига на сверхпроводящие свойства кристаллов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$. Было замечено, что длительный отжиг изменяет не только критическую температуру T_c с 13.4 до 8 K (для состава $\text{Fe}_{1.06}\text{Te}_{0.66}\text{Se}_{0.34}$), но и верхнее критическое поле с 54.2 до 28.2 Тл, коэффициент Зоммерфельда γ с 32 мДж/моль·K² до 24.7 мДж/моль·K², температуру Дебая Θ_D с 175 K до 166 K [311]. Однако, исследования влияния отжига в работе [312], выполненные на монокристаллах, выращенных методом оптической зонной плавки показывают увеличение объема сверхпроводящей фазы. Зависимость сверхпроводящих свойств железных сверхпроводников от термической истории будет более подробно рассмотрена в главе, посвященной получению их кристаллов.

2.1.5. Физические свойства Fe(Te,S)

Предполагалось, что процессы, приводящие к возникновению сверхпроводимости в $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ такие же, как и в Fe(Te,Se) [313]. Антиферромагнитный переход, наблюдаемый

в FeTe, подавляется заменой части Te на S, и сверхпроводимость наблюдается при температуре ниже $\sim 8\text{K}$. [313, 314]

В работе [313] было замечено, что сверхпроводимость нарастает по мере пребывания (или при отжиге) поликристаллических образцов $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ на воздухе. По разным версиям, влияние оказывает присутствие кислорода [315] или воды [316], т.е., возможно, имеет место химическая реакция, обмен зарядов между ионами воды и веществом, адсорбция кислорода и т.д. Кроме того, авторы установили, что элементарная ячейка сжимается (от $a = 3,810\text{\AA}$, $c = 6,239\text{\AA}$ до $a = 3,803\text{\AA}$, $c = 6,221\text{\AA}$) после отжига на воздухе при температурах до 300°C , а при 400°C резко увеличивается и сверхпроводимость исчезает. Также были замечены изменения сверхпроводящих свойств при вымачивании порошков в спирте и алкогольных напитках [317].

Многие физические эксперименты были выполнены на многофазных образцах. Например, в работах [313,314,315,316] на рентгенограммах как исходных веществ, так и после обработки присутствовали довольно интенсивные примесные пики, соответствующие FeTe_2 и гексагональному Fe_{1-x}S , что затрудняло интерпретацию полученных результатов.

Влияние давления на $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ довольно необычно. Так, в работе [318] было установлено, что приложение давления к образцам, в которых железо распределено гомогенно и негомогенно, приводит к противоположным эффектам. Сжатие гомогенных образцов приводит к подавлению как сверхпроводимости, так и антиферромагнитного перехода. Для негомогенных, наоборот, температура магнитного упорядочения и объем сверхпроводящей фазы повышаются. Авторы объясняют такое поведение влиянием разупорядочения железа на структурные переходы в системе.

2.1.6. Физические свойства $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$

Как уже было сказано, добавление небольшого количества серы в FeTe приводит к подавлению антиферромагнитного порядка и появлению сверхпроводимости. Добавление небольших количеств серы в сверхпроводящий FeSe несколько повышает температуру плавления, хотя затем T_c понижается. На Рис. 42 показана зависимость сопротивления от температуры для $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$, где x от 0 до 0.4 (указаны составы шихты, а не конечных соединений) [267]. На рисунке видно, что после состава $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ качество образцов резко падает. Это объясняется тем, что предельная растворимость серы не превышает 22%,

и образцы с бóльшим содержанием серы представляют собой многофазные образцы. Также в работе был сделан вывод о понижении параметра решетки $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ по мере увеличения содержания серы. Примечательно, что составы $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ - $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ также показывают понижение параметров решетки, хотя они должны представлять собой двухфазные ассоциации с $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ фиксированного состава, и, соответственно, с постоянной величиной параметра решетки.

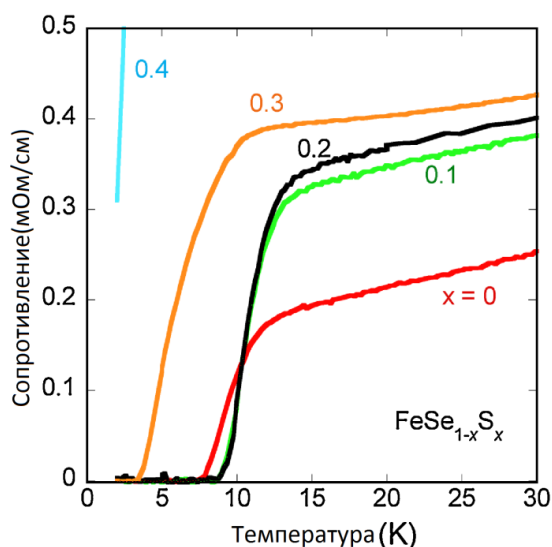


Рис. 42. Зависимость сопротивления от температуры для $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0-0,4$) [267].

При добавлении серы, T_c сначала немного увеличивается до составов $x=0.1$ [319], благодаря подавлению структурного перехода FeSe из тетрагонального в орторомбический. Однако при дальнейшем увеличении содержания серы T_c резко падает.

Причем соединения показывают понижение критической температуры при давлениях до 0,6 ГПа [319, 320], затем она резко повышается и при давлении около 6 ГПа достигает максимального значения 36.3 К.

В работе [267] отмечается, что при замещении Se на S параметры элементарной ячейки a и c постепенно уменьшаются, что авторы объясняют соотношением радиусов Se и S. По зависимости параметров решетки от состава шихты авторы делают вывод достижения предела растворимости серы при $x = 0.3$. В экспериментальной части защищаемого исследования будет показано, что растворимость серы в $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ не превышает $x = 0.22$.

При анализе статей по физическим свойствам монохалькогенидов железа можно сделать вывод о сильном влиянии качества образцов и термической истории их получения на их сверхпроводящие свойства.

2.2. Фазовые отношения в системах Fe-халькоген(ы)

2.2.1. Фазовые отношения в системе Fe-Se

Согласно фазовой диаграмме бинарной системы Fe-Se (Рис. 43) [321], интересующая нас тетрагональная фаза β -FeSe $_{1-x}$, показывающая сверхпроводящие свойства при низких температурах, сосуществует с чистым железом и гексагональной фазой Fe $_7$ Se $_8$ со структурой NiAs (P6 $_3$ /mmc) (Рис. 39b). Область существования данной фазы ограничивается температурой 730K (457°C). Область гомогенности этой фазы крайне узка (от FeSe $_{0.96}$ до FeSe $_{0.975}$) [322]. При температурах выше 457°C происходит распад тетрагонального FeSe $_{1-\delta}$ по перитектоидной реакции FeSe $_{1-\delta} \leftrightarrow$ Fe $_7$ Se $_8$ + Fe.

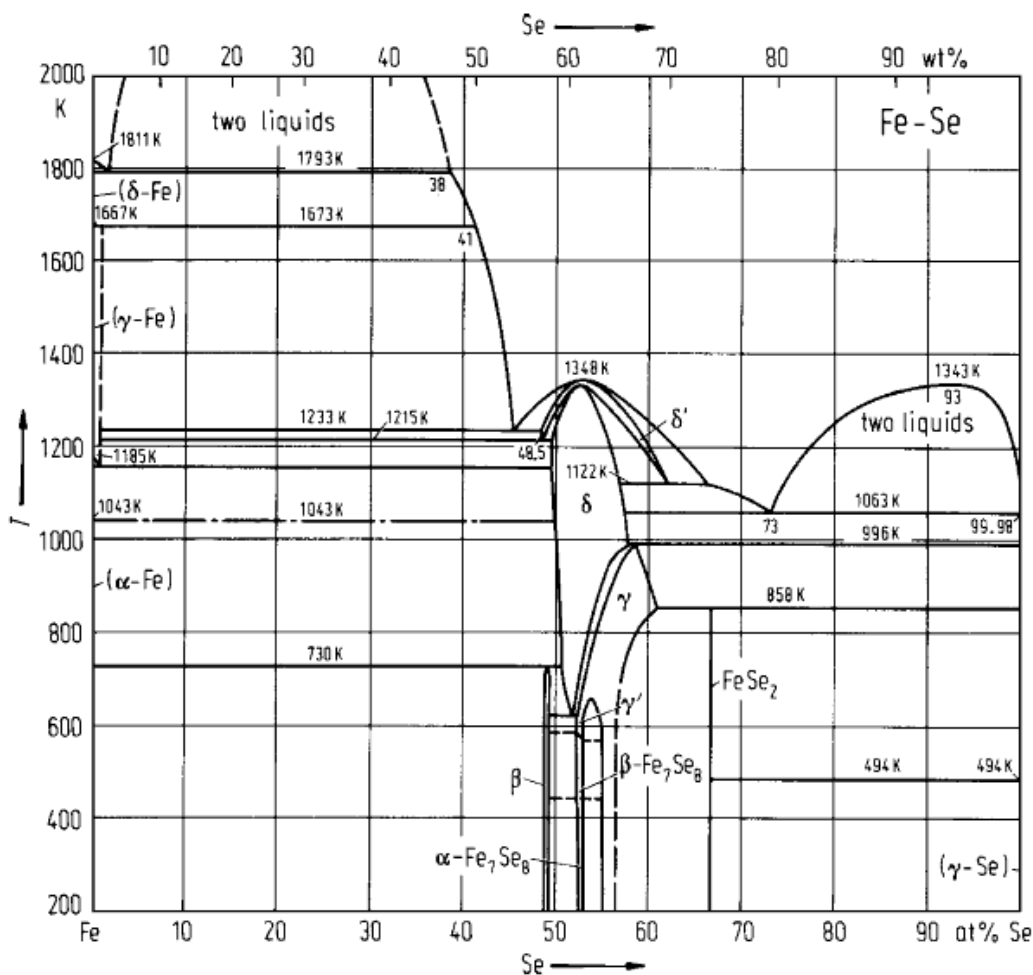


Рис. 43. Фазовая диаграмма Fe-Se [321].

Нельзя сказать, что область гомогенности тетрагонального FeSe изучена достаточно полно. Например в работе [323], которая является одной из наиболее цитируемых исследований по физике сверхпроводимости селенида железа приводится диаграмма, изображенная на Рис. 44. Представленный интервал составов 1.042 - 1 заметно отличается

от интервала 1.011 - 1.025 Грюнвальда [322]. Грубой ошибкой, допущенной при построении фазовой диаграммы, является распад тетрагональных моноселенидов разного состава при одной температуре. Данная ошибка говорит о неправильно построенной области существования тетрагональной фазы.

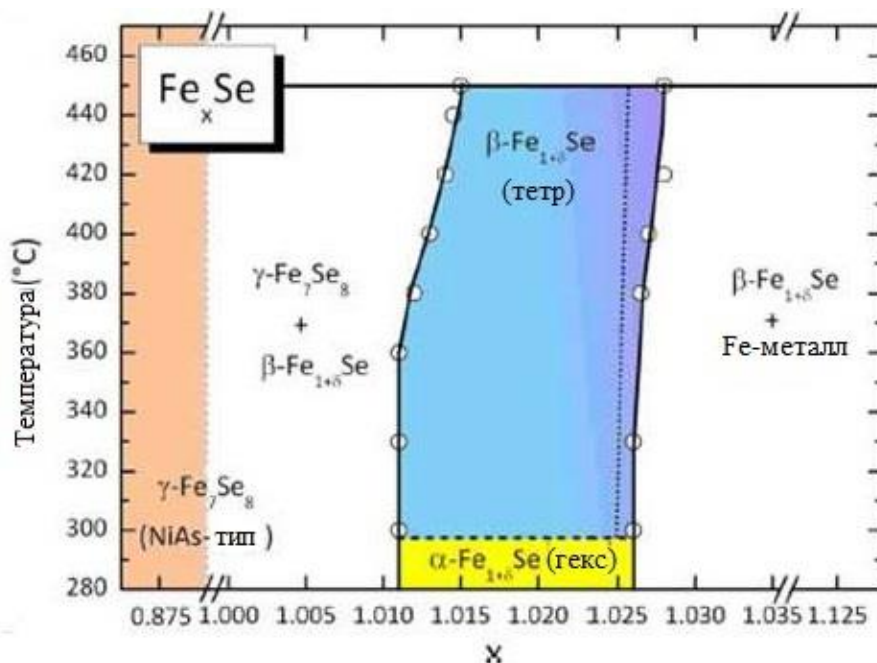


Рис. 44. Фазовая диаграмма Fe-Se [323].

Отсутствие области сосуществования тетрагонального $FeSe_{1-\delta}$ с расплавом существенно ограничивает выбор методов, с помощью которых можно получить монокристаллы данной фазы и близких к нему твердых растворов $Fe(S,Se,Te)$.

На фазовой диаграмме на Рис. 43 видно, что при температуре выше $1000^\circ C$ существует фаза δ , состав которой может совпадать с составом $\beta-FeSe_{1-\delta}$. Это позволяет получать кристаллы $\beta-FeSe_{1-\delta}$ при твердофазной рекристаллизации кристаллов фазы δ .

2.2.2. Фазовые отношения в системе Fe-Te

Фазовая диаграмма системы Fe-Te показана на Рис. 45 [324]. Видно, что с расплавом сосуществует монотеллурид железа (β' -фаза), но он представляет собой кристаллическую модификацию, которая не является структурным аналогом сверхпроводящего $\beta-FeSe_{1-\delta}$. Данная высокотемпературная фаза не закаливается, поэтому ее кристаллическая структура

неизвестна. Нужная тетрагональная фаза (β -фаза) появляется при охлаждении в интервале температур 800 – 844°C. На всем температурном интервале существования тетрагональная фаза сосуществует с металлическим железом. С другой стороны, при температуре выше 519°C тетрагональная фаза сосуществует с гексагональной фазой со структурой NiAs и некоторыми другими фазами, содержащими 55-60 ат. % теллура. При температуре ниже 519°C тетрагональная фаза сосуществует с FeTe_2 .

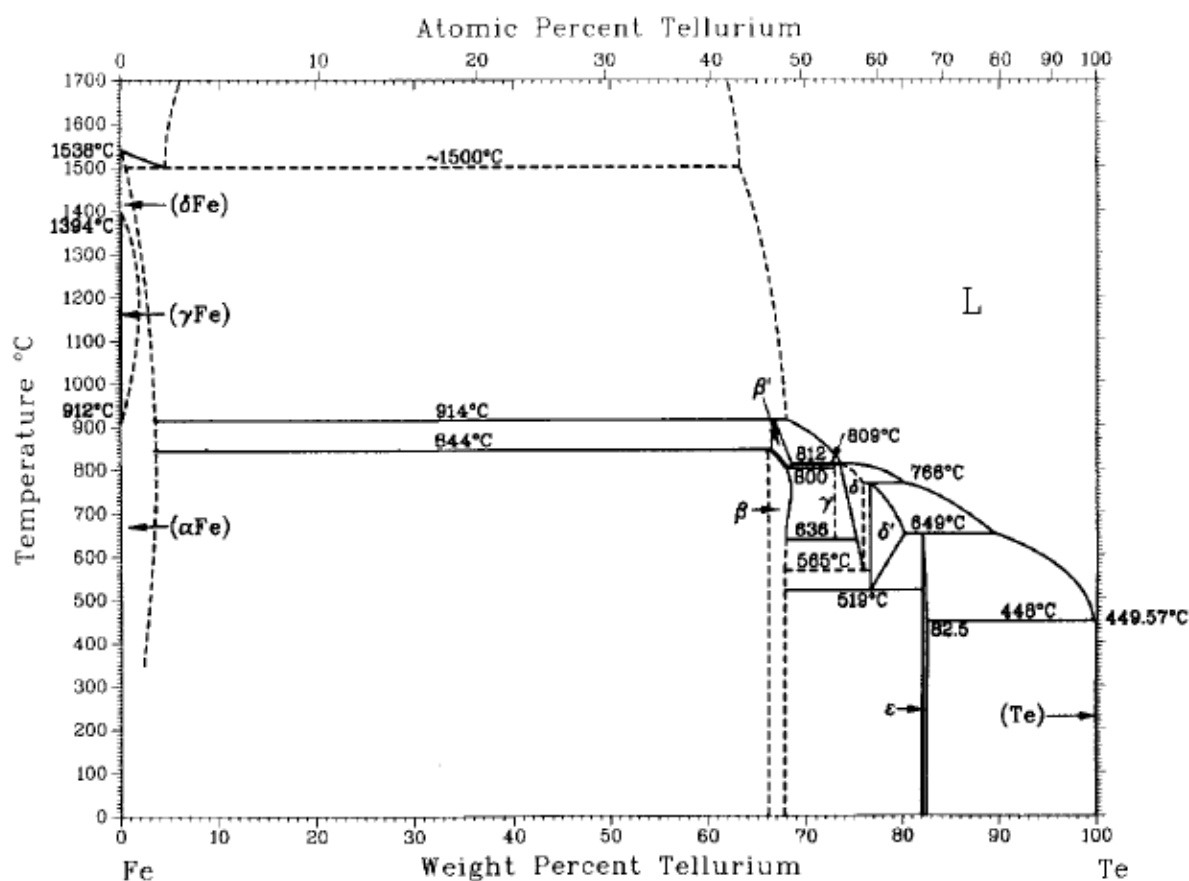


Рис. 45. Фазовая диаграмма Fe-Te [324].

2.2.3. Фазовые отношения в системе Fe-S

В системе Fe-S известен тетрагональный сульфид железа - маккинавит, изоструктурный тетрагональному селениду железа. Фазовая диаграмма системы Fe-S является наиболее важной сульфидной системой, поэтому изучалась особенно тщательно. Ни на одном варианте равновесной фазовой диаграммы тетрагональный FeS не изображен, другими словами, не доказана его равновесность (Рис. 46) [325].

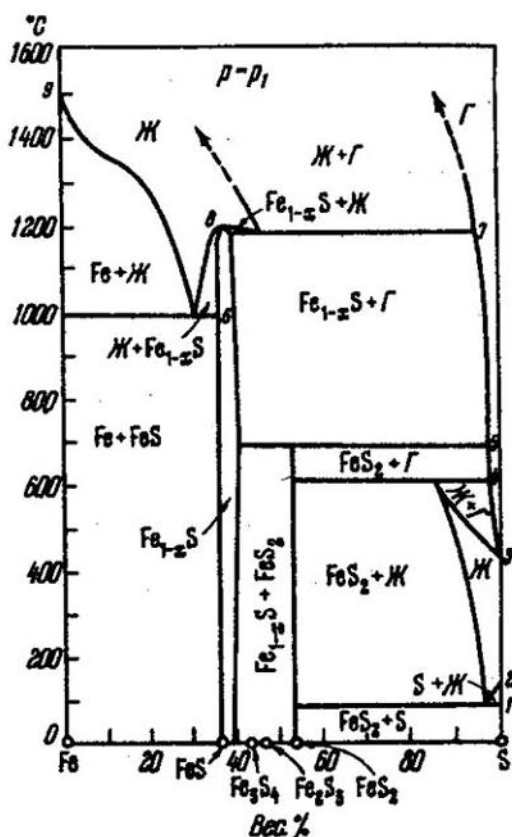


Рис. 46. Фазовая диаграмма системы Fe-S при давлении p_1 , равном приблизительно 1 атм. Полиморфные превращения не показаны, растворимость железа в сере для ясности преувеличена [325].

$\text{FeS}_{1-\delta}$, изоструктурный FeTe и FeSe ($P4/nmm$; $a=3.674\text{\AA}$, $c=5.033\text{\AA}$), соответствует известному минералу макинавиту (mackinawite) [326]. В качестве минерала макинавит присутствует в илах, а также на Луне и в метеоритах. Точный состав природных и синтетических макинавитов неизвестен и его термодинамическая стабильность не доказана. Природный макинавит распадается с образованием пирротина при температуре $120 - 135^\circ\text{C}$ [327] или [31 с цитированной литературой].

Низкая температура устойчивости или даже отсутствие равновесности макинавита затрудняет получение равновесных твердых растворов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ и $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ содержащих достаточное количество серы.

2.2.4. Фазовые отношения систем FeSe-FeTe-FeS

Фазовые отношения при попарном смешении FeTe, FeSe и FeS изучены слабо. Смешение FeSe и FeTe в любом соотношении приводит к образованию твердого раствора, но, вероятно, в районе 50% существует двухфазная область или спинодаль. В последствии будет показано, что при смешении FeTe и FeS и отжиге при температуре около 700 – 800°C теллурид железа поглощает около десяти процентов серы. FeSe, синтезированный при 400°C, может содержать в себе до 20% серы.

Принимая во внимание то, что распад FeTe происходит при 800°C, распад FeSe при 457°C, а тетрагональный FeS, возможно, не является равновесным, возможно легко объяснить отсутствие полного замещения теллура серой в FeTe и замещения селена серой в FeSe. Также возможно предположить понижение температуры устойчивости Fe(Te,Se) по мере увеличении содержания селена.

Кроме того, очевидно, что любой тетрагональный халькогенид железа с любым соотношением серы, селена и теллура, и, практически, при любой температуре находится в равновесии с металлическим железом.

Таким образом, температура синтеза селенида железа не должна превышать 457°C, а температура синтеза теллурида железа – 800°C. Температура синтеза твердых растворов тетрагонального Fe(Te,Se)_{1-δ}, Fe(Te,S)_{1-δ} и Fe(Te,Se,S)_{1-δ} должна выбираться в соответствии с отношением селена и теллура в образце.

Для составов, близких к FeSe_{1-δ} и FeS_{1-δ}, ввиду инконгруэнтности плавления этих фаз, неприменимы следующие методы получения монокристаллов: метод Бриджмена-Стокбаргера, метод зонной плавки, метод Вернейля и метод Чохральского.

Наиболее подходящими методами для синтеза монокристаллов халькогенидов железа являются методы кристаллизации в эвтектических солевых расплавах и методы газового транспорта (для низкотемпературных фаз).

2.3. Получение кристаллов железных сверхпроводников

2.3.1. Получение кристаллов семейства 11

Проанализировав фазовые отношения становится понятно, что кристаллы FeTe можно синтезировать из собственного расплава, кристаллы FeSe можно получить только с помощью инконгруэнтных методов, например газового транспорта или из раствора в расплавах, а кристаллы FeS можно получить только при температурах вблизи комнатной, то есть только растворными методами. Естественно, при получении кристаллов FeTe необходимо помнить, что из расплава можно получить только высокотемпературную фазу.

Благодаря сверхпроводящим свойствам и простоте кристаллической структуры, получению кристаллов FeSe посвящено большое количество работ. Первые работы по синтезу кристаллов FeSe стали появляться через пару лет после открытия железной сверхпроводимости.

Фазовые отношения таких систем, как Fe - пниктоген - щелочной металл или Fe - халькоген - щелочноземельный металл к настоящему моменту не построены, но фазовые отношения явно позволяют растить кристаллы из собственного расплава.

К настоящему моменту опубликовано несколько обзоров, частично или полностью посвященных получению кристаллов железных сверхпроводников, например [264], [328], [329] или [330].

2.3.2. Получение кристаллов маккинавита (тетрагонального FeS)

По мнению большинства исследователей, тетрагональный моносulfид железа если и стабилен, то только при самых низких температурах. Поэтому данная фаза может быть получена только в водных растворах, и, может быть, в каких-либо других растворителях, имеющих жидкое агрегатное состояние при комнатной температуре.

До открытия железной сверхпроводимости не было большой нужды в монокристаллических образцах маккинавита. Порошки маккинавита обычно получали соосаждением при комнатной температуре.

Наиболее простой способ описан в [331]: в ацетатный буфер (pH 4.6) помещается железо в виде проволоки, которое за 30 минут частично переходит в раствор в виде Fe^{2+} . После этого в буфер вливается небольшое количество водного раствора Na_2S и в результате образуется осадок маккинавита. Для лучшей кристаллизации раствор может быть оставлен

при комнатной температуре на воздухе на сутки, или в запаянной ампуле при 50-60°C на 10-20 дней. Следует заметить, данный способ иногда приводит к побочным продуктам из-за окисления кислородом.

В работе [305] маккинавит был получен напрямую из железа и раствора Na_2S в автоклавах с тефлоновыми вкладышами при температуре 100-140°C за 6 суток.

Предварительные работы, проведенные в ходе защищаемого исследования, показали, что в качестве источника $\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$ можно использовать сульфиды магния или алюминия, помещенные в раствор в конверте из фильтровальной бумаги.

Можно предположить, что таким же образом можно получить весь ряд $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ с помощью использования совместно синтезированных Al_2S_3 и Al_2Se_3 в различном соотношении. Работы не были проведены вследствие сильной токсичности селеноводорода.

На сегодняшний день первое и единственное описание получения кристаллов маккинавита дано в работе [307]. Кристалл не был выращен из дисперсной фазы, а только получен с помощью ионного обмена. В качестве прекурсора использовались кристаллы $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{S}_2$, полученные методом self flux, также обладающие слоистой тетрагональной кристаллической структурой. Ионный обмен проводился в автоклавах из нержавеющей стали с тефлоновой футеровкой. В автоклав наливался водный раствор NaOH , помещался порошок железа и, затем, несколько кристаллов $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{S}_2$. Далее автоклав нагревался при 120°C чуть больше суток. Авторы считают, что весь калий покинул кристалл, хотя элементного анализа проведено не было. Тем не менее, спектры рентгеновской дифракции, снятые вдоль плоскости кристаллов, показывают только пики 00n маккинавита. Измерения сопротивления и магнитной восприимчивости показывают острый переход в сверхпроводящее состояние при 5K. Ширина перехода составляет не более 0.5K, что свидетельствует о хорошем качестве образцов. График полевой зависимости намагниченности показывает присутствие незначительного количества ферромагнитной примеси, чего всегда следует ожидать в системах с железом.

2.3.3. Получение кристаллов FeSe

Первые попытки получения монокристаллов сверхпроводящего тетрагонального селенида железа также осуществлялись с помощью метода твердофазной рекристаллизации. Тетрагональный селенид железа устойчив только ниже температуры 457°C, поэтому затруднительно его получение в виде монокристалла стандартным раствор-

расплавным методом. Поэтому многие авторы в начале синтезировали монокристаллы других селенидов железа, обладающих другой кристаллической структурой, но похожим составом, а уже потом пытались перекристаллизовать данные кристаллы в тетрагональный FeSe. Например, в работе [332] кристаллы были получены в расплаве KCl. Смесь выдерживалась при 840°C в течение 30 часов, потом охлаждалась за час до 820°C, чтобы создать пересыщение. Затем смесь охлаждалась до температуры 770°C со скоростью 0,3-0,5°C/час. Далее смесь быстро охлаждалась до 400°C, где уже стабилен тетрагональный селенид и выдерживалась 24 часа. Именно на последнем этапе происходила твердофазная рекристаллизация с образованием нужной фазы. Полученные образцы имели гексагональные очертания. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы содержат некоторое количество гексагональной сверхпроводящей фазы.

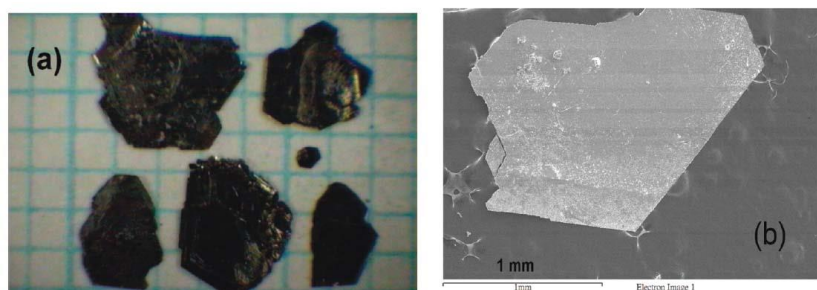


Рис. 47. Оптическая (a) и электронная (b) фотографии образцов FeSe, полученных при твердофазной рекристаллизации из монокристаллов гексагонального селенида железа [332].

Аналогичным методом двухфазные образцы были получены в [333]. Тем же способом, но в ампуле с небольшим температурным градиентом, образцы FeSe были получены в работе [334].

Практически аналогично FeSe был получен в работе [335]. Кристаллы гексагонального высокотемпературного FeSe были получены в расплаве KCl/NaCl при охлаждении с 900 до 740°C со скоростью 3°C/час, затем до 600°C со скоростью 1°C/час, а затем до комнатной температуры мгновенно. Сверхпроводящая тетрагональная фаза должна была образовываться в момент быстрой закалки. Полученные кристаллы также имели гексагональные очертания.

Кроме того, образцы FeSe были получены путем рекристаллизации кристаллов, полученных методом газового транспорта. Так, в работе [336] кристаллы селенида железа были получены в трехзонных печах с температурами 825, 700 и 825°C в течение 30 дней. Затем ампулы охлаждались со скоростью 3°C/час до 400°C и выдерживались при такой температуре 10 часов.

Тетрагональный сверхпроводящий селенид железа низкого качества также получался при охлаждении образца, полученного методом зонной плавки без использования растворителей [337] или методом Бриджмена [338]. Другие примеры получения кристаллов FeSe методом твердофазной рекристаллизации описаны в главе, посвященной синтезу кристаллов железных сверхпроводников.

Первые попытки получения монокристаллов FeSe (или, если точнее $\text{FeSe}_{1-\delta}$) были проведены в два этапа. Вначале кристаллы высокотемпературной δ -модификации FeSe примерного состава Fe_1Se_1 (Рис. 43) были получены классическим раствор-расплавным методом при охлаждении насыщенного расплава хлоридов щелочных металлов. Затем полученный кристалл высокотемпературной модификации остаривался с помощью твердофазного отжига. Большинство вариантов получения кристаллов низкокачественных тетрагональных селенидов железа описано также в главе, посвященной твердофазной рекристаллизации:

Например в работе [332] в качестве расплава для получения кристаллов FeSe использовался KCl с температурой плавления 776°C . Ампула из кварцевого стекла содержащая хлорид калия, железо и селен нагревалась до температуры 840°C и выдерживалась 30 часов для образования однофазного расплава. Затем ампула охлаждалась до 820°C за один час для образования зародышей, охлаждалась с 820 до 770°C со скоростью $0.3\text{--}0.5^\circ\text{C}$, быстро охлаждалась до 400°C и в итоге выдерживалась 24 часа при данной температуре для стабилизации тетрагональной сверхпроводящей фазы. "Кристаллы" имели гексагональный габитус, что уже однозначно свидетельствует об их низком качестве. Присутствие второй, несверхпроводящей гексагональной фазы было подтверждено авторами с помощью рентгенофазового анализа.

Аналогично, в работе [335] в качестве растворяющей среды использовалась эвтектическая смесь NaCl/KCl с температурой плавления 657°C . Ампула из кварцевого стекла с солевой смесью, железом и селеном охлаждалась со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{час}$ с 900 до 740°C , затем со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{час}$ до 600°C а затем закаливалась до комнатной температуры с максимальной скоростью. При данном эксперименте нет этапа твердофазной рекристаллизации ниже 457°C , поэтому можно предположить, что тетрагональный сверхпроводящий моноселенид образуется во время быстрой закалки гексагонального кристалла. Более ранняя работа того же коллектива авторов описывает синтез при другой температурной экспозиции [339].

Также, высокотемпературным раствор-расплавным методом в аналогичных расплавах с последующей твердофазной рекристаллизацией были получены двухфазные кристаллы с гексагональными очертаниями в работах [334, 337, 340, 341, 342, 343].

Кроме того, образцы FeSe были получены путем рекристаллизации кристаллов, полученных методом газового транспорта. Так, в работе [336] гексагональные кристаллы селенида железа были получены в трехзонных печах с температурами 825, 700 и 825°C в течение 30 дней. Затем ампулы охлаждались со скоростью 3°C/час до 400°C и выдерживались при такой температуре 10 часов.

Тетрагональный сверхпроводящий селенид железа низкого качества также получался при охлаждении образца, полученного методом зонной плавки без использования растворителей [337], методом Бриджмена [338] или просто при медленном охлаждении бинарного расплава [344]. В работе [344] низкое качество образцов видно по ширине сверхпроводящего перехода, которое для всех образцов составляет не меньше 4К.

Вероятно последним примером получения достаточно качественного и почти однофазного кристалла FeSe можно считать работу Помякушиной [345]. Работа была выполнена с согласованием с фазовой диаграммой системы Fe-Se (Рис. 43) [321]. В начале кристаллы высокотемпературной фазы δ' были получены методом зонной плавки из расплава состава $\text{Fe}_1\text{Se}_{0.87}$. Полученные кристаллы остаривались при охлаждении до 400°C. В результате были получены почти чистые кристаллы тетрагонального сверхпроводящего FeSe (β -фаза) с небольшим количеством δ -фазы. Из текста непонятно, почему при охлаждении состава $\text{Fe}_1\text{Se}_{0.87}$ получается тетрагональная фаза состава $\text{FeSe}_{0.96}$ с примесью более селенистой δ -фазы, а не с примесью металлического железа.

В работе [346], которая, вероятно, не вышла из стадии публикации в <http://arxiv.org/>, описано получение кристаллов FeSe методом газового транспорта в температурном режиме 700→300°C в ампулах из кварцевого стекла длиной 200-250 мм с использованием йода в качестве транспортного реагента. Длительность эксперимента составляла 14 - 28 суток. В результате были получены кристаллы как тетрагонального, так и гексагонального габитуса размером 0.1-0.5 мм. Многие физические эксперименты в работе были выполнены не на полученных кристаллах, а на синтезированных параллельно керамических образцах. Например, в работе были получены зависимости "параметр-состав" для образцов состава от FeSe до $\text{FeSe}_{0.9}$. Данные образцы не могут быть однофазными из-за узкой области гомогенности тетрагонального селенида железа (рис. FeSe).

Первым корректным и успешным экспериментом по получению кристаллов настоящего однофазных кристаллов тетрагонального FeSe, не считая работ [347, 348]

можно считать статью Ху и др. [349] в которой рост происходил в температурном интервале устойчивости нужной фазы. В качестве ростовой среды использовалась эвтектическая смесь CsCl/LiCl с температурой плавления 326°C. Ампулы с расплавом медленно охлаждались с температуры 457 до 300°C. В результате были получены кристаллы неправильной формы, но, тетрагональные и однофазные (Рис. 48). Как уже было много раз сказано, основным недостатком данного метода является постепенное изменение температуры роста, которое может приводить к изменению свойств кристалла вследствие зональности.

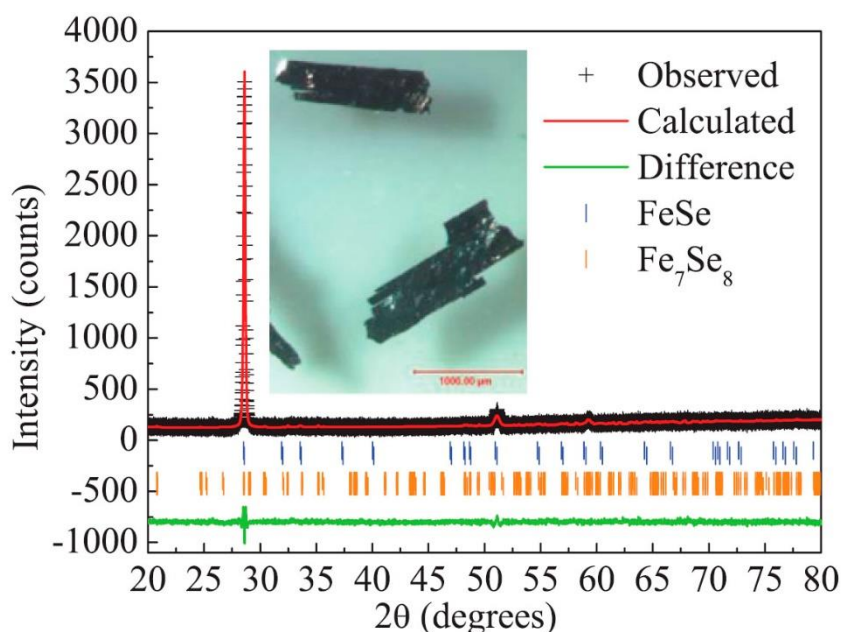


Рис. 48. Оптическая фотография и рентгенограмма кристаллов тетрагонального FeSe, полученного при охлаждении расплава на основе эвтектической смеси CsCl-LiCl [349]. Также указаны теоретические положения пиков тетрагонального и гексагонального селенида железа.

Формально, метод, описанный в работе [349] отличается от защищаемого метода, описанного в работе [347] только составом солевого расплава и применением охлаждения вместо использования переноса в стационарном температурном градиенте.

Большое количество недавних работ, посвященных изучению физических свойств кристаллов FeSe было выполнено на кристаллах, полученных методом газового транспорта при крайне низких температурах, не превышающих 457°C. Впервые получение кристаллов данным методом кратко описано в работе [350]. Непосредственно ростом занимался профессор Томас Вольф (Институт Технологии, Карлсруэ, Германия), один из соавторов работы. Синтез был проведен в кварцевой ампуле в градиентных условиях (горячий конец, холодный конец), в качестве транспортного реагента использовалась смесь AlCl_3/KCl

эвтектического состава, то есть смесь, примененная в рамках защищаемого исследования в работе [347].

К настоящему моменту профессором Вольфом и его командой опубликована работа [351] где подробно описаны эксперименты по получению кристаллов FeSe методом газового транспорта с использованием AlCl_3/KCl , приведены геометрические характеристики реакционных сосудов, их наклон относительно горизонтали, приведены массы компонентов реакции, но опять не объяснена роль хлорида калия, как транспортного реагента. Было получено множество образцов с разными температурами горячего и холодного конца ампул, разными отношениями железа, селена и хлоридного расплава. В одном из экспериментов ампула содержала 5 грамм солевой смеси, то есть часть ее однозначно должна была существовать в виде расплава во время эксперимента.

Доктор Йочи Танабе из Университета Тохоку, Япония, один из соавторов работ [352] и [353], во время личной переписки с автором защищаемого исследования сообщил, что его первоначальные ростовые эксперименты были выполнены в солевом расплаве AlCl_3/KCl в условиях температурного градиента, аналогично работе [347]. Далее, полученные кристаллы с остатками солевого расплава были отождены в вакуумированных ампулах при температуре 450°C , вероятно для испарения остатков соли. В результате, на холодном конце ампулы были найдены кристаллы тетрагонального FeSe миллиметрового размера, которые образовались благодаря переносу через газовую фазу.

Вероятно, профессор Вольф в своей работе также использовал смесь AlCl_3/KCl сначала в качестве жидкой среды для переноса, а затем в качестве реагента для газового переноса.

В настоящий момент большая часть кристаллов FeSe выращивается двумя методами: в расплавах AlCl_3/KCl в условиях температурного градиента [347 и др.] и методом газового транспорта, тоже с использованием смеси AlCl_3/KCl [354, 355, 356, 357, 358, 359 и др.] в качестве транспортного реагента. По мнению авторов работы [360] оба метода позволяют получить кристаллы одинакового качества, но защищаемый метод позволяет получить кристаллы гораздо большего размера (до 10 мм).

Справедливости ради следует отметить, что защищаемый метод, вследствие большего количества хлорида алюминия является более взрывоопасным по сравнению с методом газового транспорта.

2.3.4. Получение кристаллов Fe(Se,S)

Интенсивное изучение кристаллов FeSe, легированных серой началось сравнительно недавно. В настоящий момент кристаллы получают с помощью методов, аналогичных методам получения чистого тетрагонального FeSe: во-первых, в солевом расплаве AlCl_3/KCl (как альтернатива $\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$ или AlCl_3/KBr) в стационарном температурном градиенте [361, 362], во-вторых, с помощью газового транспорта тоже с помощью AlCl_3/KCl [363, 364], но уже в качестве транспортного реагента. Рост кристаллов в обоих случаях происходит при схожем температурном режиме: температура горячего конца составляет примерно 420°C , а температура холодного конца примерно на $50 - 100^\circ\text{C}$ ниже. Примечательно, что оба метода позволяют получить кристаллы, содержащие максимально 15 ат.% серы. В экспериментальной части данной главы будет описан метод "ампула в ампуле", который позволяет получать кристаллы, содержащие 22 ат.% серы.

Также следует сказать, что в 2016 г. появилась статья [365] в которой методом газового транспорта с помощью AlCl_3/KCl были получены кристаллы, содержащие до 21% серы. Авторы не сообщают размер полученных кристаллов.

2.3.5. Получение кристаллов FeTe, Fe(Te,Se) и Fe(Te,S)

Как уже было сказано, кристаллы FeTe (или, если точнее $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$), включая легированные селеном и серой, можно растить из собственного расплава. Следует учесть, что в равновесии с жидкой фазой находится не тетрагональный FeTe (β), кристаллический аналог сверхпроводящего FeSe, а его высокотемпературная модификация (β'). Области гомогенности обеих фаз примерно совпадают, β' -фаза не закаливается, поэтому переход $\beta' \rightarrow \beta$ не должен приводить к образованию включений и дефектов. Анализ фазовых диаграмм Fe-Se и Fe-Te позволяет предположить возможность получения кристаллов Fe(Te,Se) из собственного расплава, содержащих вплоть до 50 ат.% Se.

Очень большое количество кристаллов тетрагонального FeTe, содержащего до 50 ат.% селена или до 20 ат.% серы было выполнено с помощью классического метода Бриджмена (при перемещении ампулы в градиентной печи), или иногда при охлаждении в небольшом температурном градиенте или методом self flux (при охлаждении в изотермических условиях). Зачастую авторы статей могут назвать одинаково очень разные методики.

Кристаллы тетрагонального $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ различного состава были получены из собственного расплава в работе [366]. Состав шихты составлял от стехиометрического до $\text{Fe}_{1.4}\text{Te}$. Анализ фазовой диаграммы (Рис. 45) показывает, что возможный интервал существования однофазного FeTe гораздо уже. Двойная ампула из кварцевого стекла с шихтой отжигалась 10 часов при температуре 1050°C для полного плавления шихты, а затем охлаждалась до 650°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{час}$. Как и следовало ожидать, крайние составы образовали кристаллы с включениями железа или FeTe_2 . Наиболее качественными получились кристаллы из шихты $\text{Fe}_{1.2}\text{Te}$. Они были однофазными и легко раскалывались по кристаллографическим направлениям.

В работе [367] также были получены кристаллы теллурида железа из собственного расплава, но в качестве шихты использовалась стехиометрическая смесь. Расплав охлаждался с 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{час}$. Элементный анализ показал, что состав кристалла $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}$ близок к изображаемому на фазовой диаграмме.

Кристаллы $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ также были получены в двойных ампулах при аналогичной температурной экспозиции. В работе [368] так были получены кристаллы с $x = 0, 0.25, 0.33, 0.45$ и 0.5 . В работе сказано, что синтез был проведен с помощью метода Бриджмена, так что можно предположить, что ампулы находились в температурном градиенте. В шихте обычно содержание железа несколько превышало суммарное количество халькогена, что было сделано в соответствии с бинарными фазовыми диаграммами Fe-Se и Fe-Te . Оптическая фотография кристалла $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$ расколотого бритвой, показана на Рис. 49.

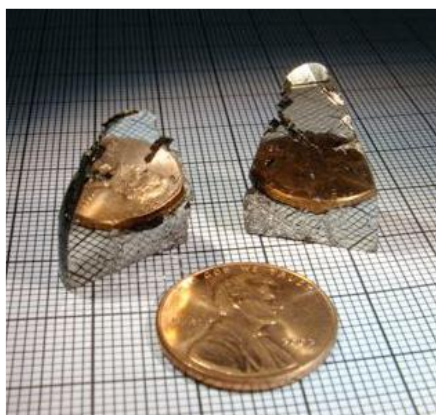


Рис. 49. Оптическая фотография кристалла $\text{Fe}_{1.13}\text{Te}_{0.73}\text{Se}_{0.27}$ расколотого бритвой [368]. Суммарная масса кристалла - 17 грамм. Размер клетки - 1 мм.

Важно упомянуть, что по данным рентгенофазового анализа образец $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ представлял собой смесь двух тетрагональных фаз, что может свидетельствовать или о разрыве смесимости, или о наличии спинодального распада на квазибинарной диаграмме FeTe-FeSe . Составы двух сосуществующих фаз были определены как $\text{FeTe}_{0.53}\text{Se}_{0.47}$ (основная фаза) и $\text{FeTe}_{0.35}\text{Se}_{0.65}$.

Кристаллы $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ можно было получить и при более простой температурной экспозиции. Например, в работе [369] кристаллы были получены при медленном охлаждении с 920°C . В работе было также показано, что при долговременном отжиге при низких температурах в образцах уменьшается содержание примеси Fe_7Se_8 . Аналогично, при неконтролируемом охлаждении, были получены кристаллы в работах [370, 371].

Кристаллы $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, где $x = 0 - 0.7$ были получены с помощью метода оптической зонной плавки [312] (optical zone-melting technique). Формально, прибор для получения кристаллов мало отличается от приборов для вертикальной зонной плавки и метода Бриджмена. Основным отличием является способ нагрева - световое излучение. Шихта соответствующего состава была приготовлена из элементов с помощью нагрева прессованных таблеток при 600°C в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Далее перетертые порошки помещались в специальные кварцевые реакторы. Ампулы помещались в специальную печь, где перемещались вдоль зоны оптического нагрева со скоростью 1-2 мм/час и вращались вдоль оси. После подобного нагрева полученные кристаллы в той же печи выдерживались при температуре $700-800^\circ\text{C}$ 48 часов, затем быстро охлаждались до 420°C и выдерживались еще 30 часов. В результате были получены були, которые легко расслаивались по плоскости 001 (Рис. 50).



Рис. 50. Кристалл $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ выращенный методом оптической зонной плавки. Левая сколотая поверхность имеет направление 001. Размер клетки - 1 мм. [312].

График температурной зависимости сопротивления для образцов $\text{FeTe}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$, $\text{FeTe}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{FeTe}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ (Рис. 51) показывает резкое уменьшение качества образца $\text{FeTe}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$, что может объясняться только плохим качеством и отсутствием сверхпроводящей фазы.

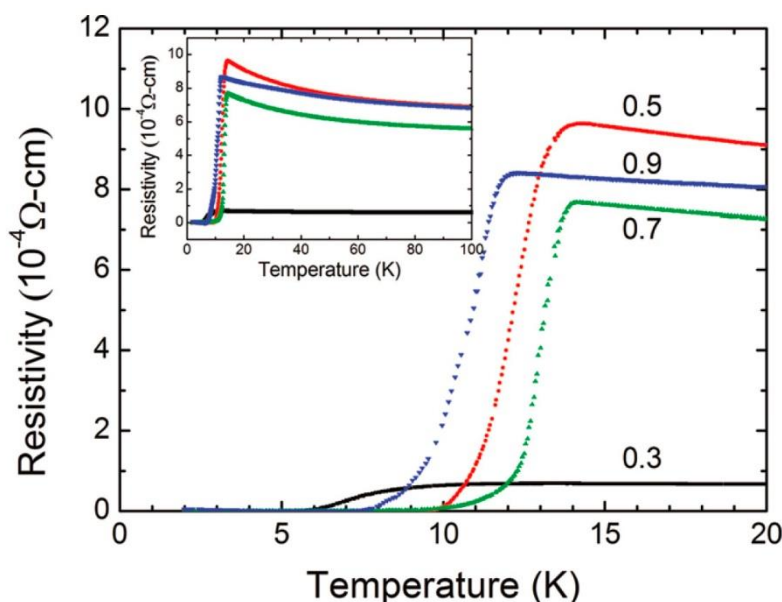


Рис. 51. Температурные зависимости сопротивления кристаллов $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, где $x = 0.3, 0.5, 0.7$ и 0.9 в температурном интервале $0 - 20\text{K}$. На врезке - те же зависимости в интервале $0 - 100\text{K}$ [312].

Это является лишним доказательством необходимости получения кристаллов моноселенидов железа, содержащих более 50 ат.% селена с помощью инконгруэнтных методов. Следует заметить, что авторы работы [312] объясняют низкое качество высокоселенистых образцов не неподходящими фазовыми отношениями, а только вязкостью расплава и испарением селена.

В работе [344] были получены кристаллы, содержащие 30 - 55 ат.% селена с помощью охлаждения расплава со скоростью с 950 до 700°C со скоростью $1-3^\circ\text{C}/\text{час}$, затем с 700 до 350°C со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{час}$. Ампула была расположена вертикально в градиентном температурном поле. В результате были получены образцы, представляющие собой ориентированные кристаллы. Тетрагональная фаза составляла 90 - 100 %.

В работе [372] были выращены кристаллы только одного состава - $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$, зато использовались два метода - метод Бриджмена (перемещение ампулы в градиентной печи) и self flux метод (охлаждение собственного расплава). Было показано, что на качество образцов влияют многие параметры синтеза, но всегда образец содержит от полутора до пяти процентов примесной фазы Fe_7Se_8 .

В работе [373] кристаллы состава $\text{Fe}_{1.11}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ были получены при охлаждении расплава состава $\text{Fe}(\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_{0.85}$ при охлаждении с 920°C . Видно, что в результате должна была получиться ассоциация в равновесии с металлическим железом.

В большинстве других работы кристаллы $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ были получены аналогично при охлаждении расплава в градиентных или безградиентных условиях примерно при такой же температурной экспозиции [374, 375, 376].

Кристаллы $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ также могут быть получены при охлаждении собственного расплава. Например, в работе [377] были получены кристаллы, содержащие до 12 ат.% серы. Шихта различного состава нагревалась в стакане из Al_2O_3 , расположенном в вакуумированной ампуле из кварцевого стекла до температуры 1050°C и после двадцатичасового плато охлаждалась до 650°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{час}$. Авторы классифицировали данный метод, как метод *self flux*. Следует сказать, что в защищаемом исследовании были получены кристаллы, содержащие до 11 ат.% серы.

В работе [378] кристаллы $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ получались из расплава, обогащенного смесью теллура и серы при медленном охлаждении с $900\text{--}850^\circ\text{C}$ до $840\text{--}800^\circ\text{C}$. Избыток халькогенового расплава удалялся декантированием. В результате были получены кристаллы размером $11 \times 10 \times 2$ мм с содержанием серы до 14%, что превышает содержания полученные в защищаемом исследовании и в работе [377]. По сравнению с синтезом, описанным в статье [377] температурный интервал роста существенно ограничен снизу, так как при охлаждении расплава содержащего больше 50% халькогена при температурах ниже 800°C начинают образовываться кристаллы других фаз (Рис. 45).

Основным наблюдением, который можно сделать при анализе результатов по росту кристаллов $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ из собственного расплава, является зависимость качества полученных кристаллов от температурной экспозиции. Температура сверхпроводящего перехода и процент сверхпроводящей фазы обычно повышаются при отжиге несколько суток при температуре порядка 400°C [369, 379, 380 и др.]. Это является следствием многофазности образцов, что может быть вызвано наличием разрыва смесимости или спинодальным распадом [368]. На свойства также могут влиять микро- или нанонеоднородности состава, может быть связанные не с различным отношением селена и теллура [379], может быть с небольшими колебаниями содержания железа [381]. Вероятно, температурная экспозиция может влиять на упорядочение селена и теллура в анионной подрешетке, и как следствие на физические свойства кристаллов.

Благодаря простоте получения кристаллов FeTe и его твердых растворов из собственного расплава, работ по получению данных кристаллов инконгруэнтными методами гораздо меньше. Кристаллы $\text{FeTe}_{0.56}\text{Se}_{0.44}$, например, были получены методом

газового транспорта с использованием йода. Синтез проходил в градиентных условиях, средняя температура составляла 680°C. В результате были получены кристаллы размером в доли миллиметра и толщиной в несколько микрон [382].

Несколько статей с частичным участием тех же авторов описывали физические свойства кристаллов состава $\text{FeTe}_{0.58}\text{Se}_{0.42}$, полученных раствор-расплавным методом в расплавах хлоридов щелочных металлов [383, 384]. В качестве шихты использовался порошок состава $\text{Fe}_2\text{Te}_1\text{Se}_1$, предварительно синтезированный при 1075°C в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Так как температура синтеза была неоправданно высокой, в ампулу также помещался аморфный углерод для пассивации стенок ампулы.

Для получения кристаллов в ампулу из кварцевого стекла диаметром 8 мм помещалось 0.4 г шихты и 1.8 эквимольной смеси KCl/NaCl . В ампулу также помещался аморфный углерод. После вакуумирования ампула помещалась в другую ампулу большего диаметра, которая тоже вакуумировалась. Двойная ампула использовалась, так как расплав KCl/NaCl при кристаллизации часто разрывал стенки ампулы, что часто случалось и во время работ в рамках защищаемого исследования. Ампула нагревалась с определенной скоростью до 800°C, выдерживалась 48 часов и охлаждалась до температуры 420°C со скоростью 10°C/мин, а затем закаливалась в холодной воде. В результате был получен кристалл размера 10x5x3 мм вместе с блестящими кристаллитами меньшего размера. Примечательна слишком высокая скорость охлаждения ампулы. Может быть в тексте имелось в виду скорость нагрева 10°C/час.

Полученные вещества отмывались в воде и хранились под инертным газом. Рентгенофлуоресцентный анализ показал состав $\text{FeTe}_{0.58}\text{Se}_{0.42}$, что несколько отличается от состава шихты. Рентгенофазовый анализ показал, что тетрагональная фаза составляет 96.5%. Также присутствует примесь селена и гексагонального FeSe . Подробно синтез и первичная характеристика описаны в Electronic supplementary information работы [383].

2.3.6. Получение кристаллов железных сверхпроводников 111, 122 и 1111 различными методами

Кристаллы MeFeY , где Me - щелочной металл, а Y - пниктоген (или сверхпроводники типа 111) и кристаллы $\text{Me}_{1-x}\text{Fe}_2\text{X}_2$, где Me - щелочноземельный металл, а X - халькоген или пниктоген (или сверхпроводники типа 122) обычно получают из

собственного расплава, хотя бывают исключения. Кристаллы $RFeAsO$ (где R - редкоземельный металл) или 1111 могут быть получены из расплава хлоридов щелочных металлов. Из-за высокой реакционной способности щелочных и щелочноземельных металлов все описанные ниже ростовые эксперименты подготавливались в глывбоксах с инертной атмосферой.

Образцы сверхпроводников семейства 122 также получают с помощью внедрения ионов щелочных металлов или других ионов, например NH^{4+} в уже готовые кристаллы, например $FeSe$. Для этого применяется электрохимическая интеркаляция, химические взаимодействия в различных растворителях при низких температурах. Данные методы далеки от защищаемого исследования, поэтому рассматриваться не будут.

Наиболее хорошо изученным представителем железных сверхпроводников семейства 122 является $BaFe_2As_2$ легированный калием - $(Ba,K)Fe_2As_2$ с $T_c = 38K$.

Сразу же после открытия железной сверхпроводимости кристаллы $BaFe_2As_2$ и $Ba_{0.55}K_{0.45}Fe_2As_2$ были выращены в расплаве олова [61]. Синтез был выполнен в полном соответствии с работой [51]. Шихта и олово были взяты в соотношении $1:48$. Смеси помещались в стаканчик из MgO , а сверху была расположена минеральная вата. Конструкция была запаяна в кварцевый сосуд под давлением 0.33 атмосферы аргона. Все манипуляции проводились в глывбоксе под азотной атмосферой. Сосуды нагревались до 850 (для образцов с калием) или $1000^{\circ}C$, а затем охлаждались до $500^{\circ}C$ со скоростью $10-14^{\circ}C/час$. После этого олово декантировалось через минеральную вату. Была замечена реакция расплава, содержащего калий, с минеральной ватой, поэтому температура не повышалась выше $850^{\circ}C$, а в шихту добавлялся избыток калия, так, чтобы состав шихты был $Ba_{0.6}K_{0.8}Fe_2As_2$. В результате были получены плоские тетрагональные кристаллы размером $1-2$ мм и толщиной до 0.1 мм. На поверхности кристалла оставались небольшие капли олова. Волновой рентгенофлуоресцентный анализ показал, что кристаллы обоих веществ содержат менее одного процента олова. Между содержаниями калия и бария существует обратная корреляция, а величина их содержания может меняться примерно в полтора раза.

Очевидно, что недостатком данного метода является сложность отделения олова от продуктов синтеза и постепенное изменение температуры синтеза монокристаллов в процессе роста, которое приводит к постепенному изменению свойств монокристаллов (зональности).

В работе [385] практически в аналогичных условиях были получены кристаллы $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$ ($x = 0.05 - 0.1$). От остатков олова избавлялись выдерживанием кристаллов во ртути в течение нескольких дней при комнатной температуре. Остатки ртути испарялись при $190^\circ C$ в вакууме. Кристаллы несверхпроводящего $CaFe_2As_2$ (изоструктурного $BaFe_2As_2$) размерами до 5 мм и толщиной до 0.1 мм также были получены в расплаве олова при схожих условиях [386]. Кристаллы $BaNi_2As_2$ были получены из расплава свинца при охлаждении смеси состава $Ba_1Ni_2As_2Pb_{20}$ с 1075 до $650^\circ C$ со скоростью $7^\circ C/час$. Еще расплавленный свинец отделялся центрифугированием [387].

Кристаллы $BaFe_2As_2$ были также получены в расплаве индия [388] при охлаждении с 1000 до $500^\circ C$ со скоростью $75^\circ C/час$.

Кристаллы $K_xFe_{2-y}Se_2$ были получены с помощью метода оптической зонной плавки (optical zone-melting technique) в работе [389]. Кристаллы были выращены при давлении 8 атмосфер аргона. Полученные кристаллы имели относительно острый сверхпроводящий переход и стопроцентный эффект Мейснера.

Вероятно, единственным примером получения кристаллов 122 в расплавах галогенидов щелочных металлов является работа [390]. В солевом расплаве $KCl/NaCl$ эвтектического состава (T плавления $657^\circ C$) были получены кристаллы состава $Na_{0.16}K_{0.70}Fe_{1.72}Se_{2.00}$ и $Na_{0.18}K_{0.66}Fe_{1.68}Se_{2.00}$ с T_c 29 и 32K соответственно. В тигель из оксида алюминия помещались $NaCl$, KCl и прекурсор $Na_mFe_nSe_2$ взятые в мольном соотношении 10 : 10 : 1. Далее тигель помещался в ампулу из кварцевого стекла, которая вакуумировалась и запечатывалась. Ампула медленно нагревалась до $720^\circ C$, выдерживалась 30 часов, охлаждалась до $650^\circ C$ со скоростью $0.5^\circ C/час$, выдерживалась при $650^\circ C$ 50 часов и, в конце, быстро охлаждалась до комнатной температуры. В результате видно, что содержание калия и натрия в кристаллах отличается от содержания натрия и калия в солевом расплаве, что подтверждает общую тенденцию перехода более тяжелых щелочных металлов в растущий кристалл [142-178]. Избыток щелочных металлов по сравнению с хлором может накладывать ограничение на использование кварцевого стекла в качестве материала емкости, в которой непосредственно находится расплав. Поэтому получение кристаллов подобных веществ в солевых расплавах в условии стационарного градиента температур в принципе реально, но требует особой осторожности.

2.3.7. Получение кристаллов 111 и 122 методом *self flux* и методом Бриджмена

Для большинства статей получение кристаллов 111 и 122 было проведено методом *self flux*. Обычно синтез проводился при медленном охлаждении расплавов соответствующего состава, помещенных в стаканчик из нитрида бора, оксида магния, циркония или алюминия, или в герметичный реактор из ниобия и тантала.

Так, кристаллы LiFeAs - основного представителя семейства 111 обычно были получены таким способом. В работе [391] смесь элементов стехиометрического состава была помещена в ниобиевый контейнер и запаена под аргоном. Ниобиевый контейнер, в свою очередь помещался в ампулу из кварцевого стекла. Реактор нагревался до 740°C, затем охлаждался до комнатной температуры с примерной скоростью 30°C/час. В результате были получены кристаллики размером в доли миллиметра. Аналогично, кристаллы LiFeAs и NaFeAs были получены в работе [392] также в ниобиевых контейнерах из расплавов, близких к стехиометрическим. Расплав охлаждался с 750 до 150°C со скоростью 3°C/час. На размер кристаллов MeFeAs влияло время отжига при низких температурах в конце эксперимента. Состав кристаллов, по данным элементных анализов, был близок к стехиометричному. Натриевый образец показал гораздо меньшую температуру сверхпроводящего перехода, более широкий температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние и меньший процент сверхпроводящей фазы.

Вероятно, наиболее крупные и качественные кристаллы LiFeAs были получены в работе [98] также методом *self flux*. Состав шихты отличался от стехиометрии кристалла ($\text{Li} : \text{Fe} : \text{As} = 3 : 2 : 2$). Шихта помещалась в стаканчик из Al_2O_3 , который, в свою очередь, помещался в контейнер из ниобия, который запечатывался под аргоном. Ниобиевый контейнер помещался в ампулу из кварцевого стекла, которая тоже запечатывалась в атмосфере аргона. Реакционный сосуд нагревался до температуры 1090°C, выдерживался 5 часов и охлаждался со скоростью 4.5°C/час до температуры 600°C. Затем реакционный сосуд резко переворачивался для удаления остатков расплава и выдерживался при такой температуре еще 6 часов. Затем сосуд извлекался из печи и охлаждался на воздухе. В результате были получены пластинчатые кристаллы размерами до 12 мм и толщиной до 0.05 мм. Элементный анализ показал стехиометрический состав кристаллов (0.99 : 1.00 : 1.00). Физические измерения (электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость, теплоемкость) показали наличие довольно острого сверхпроводящего перехода, 100% эффект Мейснера и отсутствие ферромагнитных примесей.

Метод Бриджмена использовался для получения LiFeAs в работе [393]. Материалом реакционного сосуда служил вольфрам. Состав шихты не был стехиометричен ($\text{Li} : \text{Fe} : \text{As} = 1.9 : 1 : 1.2$), так как учитывалось, что мышьяк и литий испаряются во время роста кристалла. Шихта помещалась в стаканчик из BN, который помещался в вольфрамовый контейнер, который запечатывался электродуговой сваркой под аргоном. Контейнер нагревался до 1500°C , выдерживался 12 часов и затем перемещался вдоль печи со скоростью 1.6 мм/час. В результате были получены кристаллы размером 6х6х3 мм. Метод рентгеновской дифракции, выполненный вдоль одной из плоскостей кристалла показал только наличие рефлексов 00n. На графике зависимости электрического сопротивления было видно, что ширина сверхпроводящего перехода в нулевом поле составляет около 2К. Это может свидетельствовать о дополнительных фазах.

Кристаллы 122, включая легированные образцы, также могут быть получены методом Бриджмена при схожих условиях [например, 394], но обычно для их роста использовался более простой метод self flux.

Кристаллы BaFe_2As_2 были получены методом self flux из расплава состава $\text{Ba}_1\text{Fe}_4\text{As}_4$ [395]. Смесь помещалась в стаканчик из Al_2O_3 который потом помещался в ампулу из кварцевого стекла. Далее ампула вакуумировалась, запаивалась и медленно нагревалась. Далее расплав выдерживался при 1100°C в течение 26 часов для гомогенизации расплава, затем охлаждался со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{час}$ до 900°C и охлаждался до комнатной температуры в выключенной печи. Полученные кристаллы отделялись от остатков расплава механически. Были получены блестящие тетрагональные кристаллы размером длиной до 5 мм и толщиной до 0.1 мм.

Легированные кристаллы $\text{Me}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (где $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $x = 0 - 0.4$) [396] тоже были в собственном расплаве с избытком FeAs при охлаждении с $1000-1150^\circ\text{C}$ до 800°C со скоростью менее $10^\circ\text{C}/\text{час}$. Реактором был стаканчик из оксида алюминия в толстостенной ампуле из кварцевого стекла под небольшим давлением аргона. Толстые стенки были необходимы из-за значительного давления паров калия. Максимальный размер кристаллов составлял 4 мм, толщина - 0.2 мм. Аналогично были получены кристаллы SrFe_2As_2 [397]: двукратный избыток FeAs, стаканчик из Al_2O_3 в танталовом контейнере в кварцевом реакторе, охлаждение с 1150 до 800°C со скоростью $7^\circ\text{C}/\text{час}$. Кристаллы SrFe_2As_2 имели размеры до 10 мм и толщину до 1 мм и четкие тетрагональные очертания. В работе [398] при очень медленном охлаждении ($0.2-0.4^\circ\text{C}/\text{час}$) также были получены кристаллы $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, но внешний сосуд был сделан не из кварцевого стекла, а из железа.

Кристаллы $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ размером до миллиметра были получены при охлаждении стаканчика из Al_2O_3 с 1150-1200°C до 800°C со скоростью 1.5°C/час, но с использованием шихты со стехиометрическими количествами элементов [399].

Кристаллы BaFe_2As_2 , в которых замещалось железо, также были получены методом self flux. В работе [400] были получены кристаллы, легированные кобальтом, в работе [401] - легированные кобальтом, никелем и марганцем, в работе [402] - никелем. Во всех трех статьях синтез проходил в керамических тиглях, при увеличенном в два с половиной раза содержании FeAs. Начальная температура роста кристаллов составляла 1190-1180°C, конечная - 1090°C, скорость охлаждения - 2°C/час. В работе [401] кристалл был получен в условиях, когда температура низа реакционного сосуда была чуть ниже для создания зародыша. В двух других статьях нет информации о градиенте температуры. Как и во многих других статьях, в [400] показана зависимость сверхпроводящих свойств от термической предыстории.

Видно, что некоторые кристаллы 122 были выращены при охлаждении до температур порядка 800°C. Следует сказать, что на фазовой диаграмме системы Fe-As [52] фаза FeAs плавится конгруэнтно при температуре 1030°C, поэтому фазовые отношения в тройных и более сложных системах и процессы, происходящие при охлаждении системы Ba-Fe-As при температуре ниже 1030°C, требуют детального изучения.

Сверхпроводящие кристаллы $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ были получены методом self flux в стаканчиках из Al_2O_3 в вакуумированных кварцевых ампулах при охлаждении с 1023°C до 723 со скоростью 4°C/час. Кристаллы имели размер 2x3x0.5. Физические исследования показали острый сверхпроводящий переход при 30K [403].

Аналогично, из расплава состава $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ были получены кристаллы практически такого же состава, или, может быть с недостатком железа [404]. Шихта помещалась в стаканчик из оксида алюминия, а стаканчик - в контейнер из нержавеющей стали, который затем был заварен. Вещество выдерживалось при 1030°C два часа, затем охлаждалось до 750°C со скоростью 6°C/час. В результате были получены кристаллы миллиметрового размера, обладающие довольно острым сверхпроводящим переходом при 33K.

В работе [405] при охлаждении с 1050 до 750°C были получены крупные кристаллы $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ с различным содержанием калия и железа, имеющие температуру сверхпроводящего перехода от 26 до 32K. В работе [406] были получены кристаллы $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$, легированные 1% марганца при охлаждении с 1050 до 700°C со скоростью 5°C/час.

Как и в случае кристаллов 11, свойства кристаллов $K_{0.8}Fe_2Se_2$ сильно зависят от температурной экспозиции [407].

В практически аналогичном температурном режиме (охлаждение с 1050 до 700°C со скоростью 6°C/час), но уже в двойном кварцевом реакторе без керамических вкладок были получены кристаллы $K_{0.8}Fe_2Se_{1.6}S_{0.4}$ [408]. Аналогичная температура фазового перехода, но понижение процента сверхпроводящей фазы может свидетельствовать о расслоении полученного кристалла на две фазы.

В работе [409] были выращены кристаллы примерного состава $K_{0.8}Fe_2S_2$ в условиях аналогичных получению кристаллов селенового аналога [404], но с использованием кварцевой ампулы в качестве внешнего сосуда вместо контейнера из нержавеющей стали. Были получены кристаллы размером 10 x 10 x 3 мм.

Кристаллы $Cs_{0.8}(FeSe_{0.98})_2$ и $K_{0.8}(FeSe_{0.98})_2$ были получены при охлаждении расплавов аналогичного состава [410, 411]. Авторы называют используемый метод методом Бриджмена, хотя кристалл получался при охлаждении собственного расплава в температурном градиенте, а не при движении ампулы вдоль градиентной печи. В качестве стартовых веществ использовались прессованные столбики FeSe и помещенные в отдельную открытую ампулу щелочные металлы. Разделены вещества были вероятно для предотвращения бурной реакции в начале нагрева. Начальная температура составляла 1030°C, конечная - 750°C, скорость охлаждения - 6°C/час. Примечательно, что несмотря на присутствие щелочных металлов и высокие температуры, синтез был проведен непосредственно в ампуле из кварцевого стекла, хотя и двойной. Фотография кварцевого реактора показана на Рис. 52. Аналогичные ростовые эксперименты при аналогичных условиях были описаны в работе [412].



Рис. 52. Двойная ампула из кварцевого стекла для получения кристаллов $Me_{0.8}Fe_2Se_2$ (Me - K или Cs) [411].

В результате были получены були, диаметр которых совпадал с диаметром внутренней ампулы - 7 мм. Були легко раскалывались с образованием блестящих пластин. На графике магнитной восприимчивости было видно, что кристаллы обоих веществ имеют размытый переход в сверхпроводящее состояние и небольшой процент сверхпроводящей фазы, но не содержат заметных количеств парамагнитных примесей.

Рубидиевый аналог - $\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ был получен в двойных ампулах из кварцевого стекла при охлаждении с 1080 до 780°C со скоростью 6°C/час [413]. Зависимость магнитной восприимчивости показывает плавное понижение начиная с 32K. В работе [414] кристаллы $\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ были получены в различных условиях и с помощью метода self flux (при охлаждении Rb-Fe-Se расплава), и с помощью метода Бриджмена (при медленном перемещении ампулы в градиентной печи). Условия роста оказывают влияние на сверхпроводящие свойства кристаллов.

Аналогично, кристаллы $(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ были получены из расплава, состава $\text{K}_{0.56}\text{Na}_{0.24}\text{Fe}_{2.04}\text{Se}_2$, но в качестве реакционного сосуда использовался стаканчик из Al_2O_3 , помещенный в двойную ампулу из кварцевого стекла [415]. Сосуд два часа выдерживался при 1030°C, охлаждался до 700°C со скоростью 6°C/час и закаливался в воде. Кристаллы имели размеры до 6 мм и толщину до 0.2 мм. В отличие от кристаллов из работы [410], на зависимости магнитной восприимчивости от температуры видно, что кристаллы имели стопроцентный эффект Мейснера, хотя сверхпроводящий переход имеет значительную ширину (не менее 5K). Напротив, на графике электрического сопротивления виден очень узкий переход в сверхпроводящее состояние (не более 0.5K).

Есть работы, в которых щелочные металлы частично заменены на таллий. Например в работе [416] получены кристаллы $\text{Tl}_{0.64}\text{K}_{0.36}\text{Fe}_{1.83}\text{Se}_2$ и другие составы с помощью метода self flux, хотя авторы называли его методом Бриджмена, а в работе [417] аналогичным методом были получены кристаллы $\text{Tl}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Fe}_{1.72}\text{Se}_2$. В обеих работах шихта, состоящая из K_2Se (Rb_2Se), Tl_2Se , Fe и Se помещалась в тигель из Al_2O_3 , затем в ампулу из кварцевого стекла, нагревалась до 950°C и охлаждалась до 700°C со скоростью 3°C/час с последующей закалкой. В данном случае метод получения кристаллов из собственного расплава является наиболее предпочтительным из-за сильной ядовитости таллия. В случае использования раствор-расплавного метода пришлось бы решать проблему хранения или утилизации остатков ростового расплава или продуктов его растворения.

Так как большинство кристаллов железных сверхпроводников 111 и 122 были выращены в собственном расплаве, состав которого несколько отличался от состава растущего кристалла, теоретически возможно получение кристаллов в собственном расплаве в условии стационарного температурного градиента. Температура роста кристаллов может быть значительно ниже и не превышать температуру завершения кристаллизации в методе self flux. Следует заметить, что сверхпроводящие свойства именно сверхпроводников 111 и 122 наиболее сильно зависят от термической истории, и наверняка самые лучшие сверхпроводники нельзя назвать равновесными. Поэтому получение кристалла в изотермических градиентных условиях не позволяет получить кристаллы, обладающие сверхпроводимостью. Например, кристаллы CsFe_2Se_2 полученные в ходе защищаемого исследования не обладали сверхпроводимостью.

2.3.8. Получение кристаллов семейства 1111

Сверхпроводящие кристаллы семейства 1111 или RFeAsO , (где R - РЗЭ), легированные галогенами были получены в расплаве KCl/NaCl . Еще до открытия железной сверхпроводимости небольшие кристаллы LaFeAsO , CeFeAsO , PrFeAsO , NdFeAsO , SmFeAsO , и GdFeAsO были получены в работе [418]. В качестве стартовых веществ использовались гематит, элементарные редкоземельные металлы, мышьяк и железо. Вещества были взяты в мольном соотношении $\text{R} : \text{Fe} : \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{As} = 3 : 1 : 1 : 3$. Далее, 300 мг смеси были помещены в ампулу из кварцевого стекла вместе с 2 граммами эвтектической смеси NaCl/KCl . Синтез проходил в течение двух недель при 800°C в изотермических условиях, то есть солевой расплав выступал в качестве минерализатора. После синтеза солевой расплав растворялся в воде. Так как использовались изотермические условия, размер кристаллов не превышал нескольких десятков микрометров. Полученные кристаллики были стабильны на воздухе.

Уже после открытия железной сверхпроводимости в работе [419] были получены кристаллы $\text{SmFeAsO}_{1-y}\text{F}_x$, где благодаря легированию фтором наблюдается сверхпроводимость. Синтез в кварцевых ампулах не позволяет получать подобные кристаллы из-за взаимодействия SiO_2 с фтором. Также отмечается низкая растворимость шихты при применяемых температурах, что также мешало синтезу. При более высоких температурах получаемые фазы были неустойчивы, и стабилизировать их можно было с помощью приложения внешнего давления. Поэтому для получения кристаллов применялся метод высоких давлений. В качестве шихты использовалась предварительно

подготовленная смесь общего состава $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$. К шихте добавлялась эвтектическая смесь NaCl/KCl , взятая в соотношении от 1:1 до 1:3. Смесь шихты и флюса помещалась в емкость из нитрида бора. Устройство ячейки высокого давления было стандартным - пиррофиллитовый куб содержал графитовый нагреватель, в который помещался снаряженная емкость из BN. Куб помещался в многопуансонный аппарат высокого давления. Создаваемое давление составляло 3 ГПа. Вещество под давлением нагревалось до 1350-1450°C, выдерживалось так несколько часов, затем охлаждалось за 5 - 24 часа до комнатной температуры. В результате были получены кристаллы неправильной формы размером до 100 мкм.

В работе [419] отмечается низкая растворимость вещества в смеси NaCl/KCl , мешающая получению более крупных кристаллов. Информации о синтезе в более легкоплавких солевых смесях, в которых должна наблюдаться большая растворимость, не найдено.

Впоследствии будет показано, что для получения кристаллов в условии стационарного температурного градиента растворимость шихты в растворителе может быть минимальна, менее одного процента. Единственной проблемой будет наличие фтора, разрушающего ампулу из кварцевого стекла, что решается применением реакционных сосудов из других материалов.

Аналогичным методом в работе [420] были получены кристаллы $\text{LaFeAsO}_{0.88-x}\text{F}_x$, $\text{PrFeAsO}_{0.80-x}\text{F}_x$, $\text{NdFeAsO}_{0.89-x}\text{F}_x$, $\text{SmFeAsO}_{0.86-x}\text{F}_x$ и $\text{GdFeAsO}_{0.76-x}\text{F}_x$ где во всех фазах кроме первой наблюдалась сверхпроводимость.

2.4. Выводы

Из анализа публикаций, посвященным синтезу и исследованию физических свойств недавно открытых железных сверхпроводников можно сделать следующие выводы:

Многие кристаллы, особенно в первые годы, были получены при температурах и составах, не совпадающих с полями устойчивости нужного химического соединения.

Большинство кристаллов были получены расплавными методиками. Поэтому при охлаждении с высоких температур полученные кристаллы могли претерпевать различные фазовые переходы, спинодальные распады и тд., что пагубно влияло на их качество. Синтез при максимально высоких температурах также увеличивает концентрацию равновесных дефектов кристаллической структуры.

В случае, если использовались раствор-расплавные методики или метод self flux, то рост кристаллов происходил при понижении температуры, что могло приводить к зональности. На свойство кристаллов также сильно влиял температурный профиль охлаждения.

Наиболее качественными кристаллами можно считать кристаллы, полученные методом газового транспорта при температурах, не превышающих температуры устойчивости требуемых соединений. Так как температуры устойчивости многих соединений низки, использование метода газового транспорта не очень удобно вследствие низкой скорости переноса.

Таким образом, защищаемый метод является неплохой альтернативой остальным методам благодаря низкой температуре роста кристаллов и стационарным условиям.

Глава 3. Получение кристаллов халькогенидов, пниктидов и металлов в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте

В экспериментальной части защищаемого исследования будут описаны возможности роста кристаллов металлов, сплавов, халькогенидов и пниктидов в расплавах галогенидов в условиях стационарного температурного градиента. В качестве среды для переноса были использованы галогениды (Cl, Br, I) щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) и алюминия. Будет показано, что выбор солевого расплава определяется температурой плавления используемых солевых смесей. Также для увеличения переноса можно использовать проводящий контур, который позволяет получать кристаллы аналогично электрохимическому методу. Для устранения взаимного влияния при миграции некоторые элементы могут быть изолированы и мигрировать к месту образования кристалла по независимым каналам. Защищаемая методика позволяет получать кристаллы необходимого качества без использования специального оборудования, а небольшие размеры кристаллов достаточны для лабораторного изучения.

Полученные кристаллы обладают рекордным качеством и позволили провести ряд уникальных исследований в области сверхпроводимости, геохимии и термодинамики.

Рассмотрим еще раз кратко основные методы получения кристаллов халькогенидов (соединений металла и элементов подгруппы серы) и пниктидов (соединений металла и элементов подгруппы азота).

В настоящее время многие кристаллы халькогенидов выращиваются в промышленных масштабах расплавными методами, например методами Бриджмена и Чохральского. Основными неконгруэнтными методами получения кристаллов халькогенидов и пниктидов являются метод газового транспорта и кристаллизация из раствора в расплаве. Главным достоинством данных неконгруэнтных методов является возможность получения кристаллов, не находящихся в равновесии с собственным расплавом.

Метод газового транспорта [9] заключается в том, что в процессе обратимой химической реакции исходного твердого вещества в порошкообразном состоянии (шихта) с транспортным реагентом образуются только газообразные продукты, которые переносятся в другую часть реакционной системы с другими физико-химическими условиями, где образуется кристалл исходного вещества. Этим процесс напоминает

сублимацию вещества, но в отличие от сублимации при переносе вещества не возникает большого давления насыщенного пара без участия транспортного реагента. Главными условиями осуществления транспорта являются наличие градиента концентраций и обратимость реакции перехода в газообразное состояние. Метод газового транспорта подразумевает процесс переноса вещества через газовую фазу. Движение газа может происходить посредством диффузии в горизонтальном замкнутом цилиндрическом сосуде, конвекции в вертикальном замкнутом сосуде или с помощью организации газового потока.

Метод получения кристаллов из растворов в расплавах [1, 32] представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентного расплава. По мере снижения температуры уменьшается растворимость компонентов в расплаве, это приводит к образованию кристаллов определенных веществ. Ввиду сложности многокомпонентной системы состав образующихся кристаллов не совпадает с составом расплава. Метод кристаллизации из раствора в расплаве занимает промежуточное положение между растворными (водным, гидротермальным) и расплавными методами.

Главные преимущества метода кристаллизации из раствора в расплаве по сравнению с гидротермальным – широкий температурный интервал и разнообразие возможных растворителей – различные комбинации оксидов, солей, гидроксидов и других гетерополярных соединений.

3.1. Получение кристаллов из раствора в расплаве с использованием стационарного температурного градиента

Классический метод кристаллизации из раствора в расплаве подразумевает постепенное охлаждение расплава. Кроме того, существует несколько других методов создания пересыщения, например постепенное испарение растворителя или создание градиента температур. Обычно реакционный сосуд расположен вертикально, соответственно, температурный градиент вертикален, аналогично методу Бриджмена. Горячая зона располагается внизу, а холодная с затравками – вверху. Вертикальный градиент приводит к конвективному переносу вещества и росту кристалла. Использование метода кристаллизации из раствора в расплаве в условиях горизонтального градиента температур приводит к исчезновению конвективных потоков вещества, и, как следствие, к уменьшению скорости роста кристаллов. Медленный рост кристаллов и их меньшие размеры не всегда являются недостатком, так как медленный рост обеспечивает

равновесные условия, а малый размер нивелируется всеобщими требованиями к уменьшению размеров кристаллов для научных исследований и промышленности. Уменьшение скорости переноса и, более продолжительное время роста кристаллов накладывают особые требования к применяемым терморегуляторам, способным на долгий срок создавать устойчивый температурный режим.

Применение горизонтального градиента температур в методе кристаллизации из раствора в расплаве делает его похожим на диффузионный метод газового транспорта. В обоих случаях происходит диффузионный перенос вещества под действием градиента температуры, только в первом случае транспортной средой является расплав, а во втором – газ.

Несмотря на множество публикаций о синтезе кристаллов методами газового транспорта и из раствора в расплаве с охлаждением расплава, количество статей о росте кристаллов в расплавах в условиях стационарного температурного градиента невелико. Применение горизонтального температурного градиента встречается еще реже. В качестве примера можно привести работу [48] по росту кристаллов сфалерита (ZnS). Они были получены в расплавах на основе KCl с добавками KI , ZnCl_2 , ZnI_2 , CdCl_2 и PbCl_2 в ампулах из кварцевого стекла длиной около 50 мм. Порошкообразный ZnS (шихта), находившийся в одном из концов ампулы при температуре $850\text{--}780^\circ\text{C}$, постепенно растворялся в хлоридном расплаве, диффундировал к другому концу ампулы и кристаллизовался. Температура второго конца ампулы была ниже, что обеспечивало понижение растворимости ZnS в расплаве, и, как следствие, рост кристаллов.

Применение стационарного температурного градиента дает важное преимущество: рост кристаллов происходит в неизменных во времени условиях вследствие постоянства температуры, концентраций всех компонентов в расплаве и, в идеале, постоянства состава шихты. Постоянная температура роста кристалла необходима для роста фаз переменного состава, когда ширина области гомогенности и состав сосуществующих фаз изменяется при изменении температуры. Кроме того, постоянная температура роста особенно необходима, когда растет кристалл, легированный малыми количествами дополнительных элементов, так как захват примесных атомов растущим кристаллом является сложным процессом, определяемым нелинейной изотермой адсорбции. Следствием этого является сложное и практически неконтролируемое распределение примесных компонентов между расплавом и растущим кристаллом.

3.2. Методические особенности получения кристаллов в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия в горизонтальных кварцевых ампулах

Простейший вариант реакционного сосуда для роста кристаллов халькогенидов или пниктидов в солевых расплавах в условиях стационарного градиента температур представляет собой вакуумированную и запаиваемую ампулу из кварцевого стекла. Ампула содержит халькогенидную (пниктидную) шихту и максимальное количество солевой эвтектики (флюса). Стационарный градиент возникает, когда кварцевая ампула с расплавом солей помещается в печь и температура на концах ампулы различна из-за ее расположения. Халькогенидная шихта постепенно растворяется на горячем конце ампулы и осаждается в виде монокристаллов на холодном конце (Рис. 53а).

По сравнению с классическим методом кристаллизации из раствора в расплаве, в котором система медленно охлаждается, рассматриваемый метод может использоваться при меньших температурах. Поэтому растворимость переносимых веществ может составлять десятые доли процента в отличие от классического метода, когда кристаллизующее вещество составляет не менее 6–8% относительно общей жидкой фазы [32]. Так как вещество переносится от горячего конца к холодному только в результате диффузии и концентрации переносимого вещества крайне низки, рост должен продолжаться долгое время, иногда несколько месяцев.

Стремление понизить температуру синтеза позволяет не только получать более качественные кристаллы, но и получать те вещества, которые термодинамически неустойчивы при высоких температурах. Получение низкотемпературных фаз связано, в первую очередь, с поиском легкоплавких расплавов, способных растворять и переносить шихту. В методе кристаллизации из раствора в расплаве обычно используют PbF_2 с добавками PbO , PbCl_2 или B_2O_3 , смеси легкоплавких оксидов металлов, например MoO_3 , и смеси галоидных солей металлов, обычно щелочных. Именно расплавы галогенидов металлов являются наиболее удобными средами для роста кристаллов халькогенидов и пниктидов. Разная температура устойчивости фаз требует разных температур синтеза и, как следствие, применения солевых расплавов разного состава. Температурный интервал пригодности солевого расплава определяется точками его плавления и кипения (диссоциации). Понижения температуры плавления соли можно добиться, используя смеси двух или более солей, когда температура плавления смеси эвтектического состава ниже, чем температура плавления индивидуальных солей. В [421] были предложены четыре

бинарные смеси эвтектического состава: KCl/AlCl_3 (температура плавления ($T_{\text{пл}}$) 130°C , температура кипения $\text{AlCl}_3 \sim 600^\circ\text{C}$), KCl/NaCl ($T_{\text{пл}} = 675^\circ$), KCl/LiCl ($T_{\text{пл}} = 360^\circ\text{C}$) и $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{LiCl}$ ($T_{\text{пл}} = 270^\circ$, температура разложения хлорида аммония 350°C). В последнее время относительную популярность получила эвтектическая смесь CsCl/LiCl [349] с $T_{\text{пл}} 326^\circ\text{C}$ [94]. Также может использоваться смесь RbCl/LiCl [206, 207] с $T_{\text{пл}} 313^\circ\text{C}$ [94].

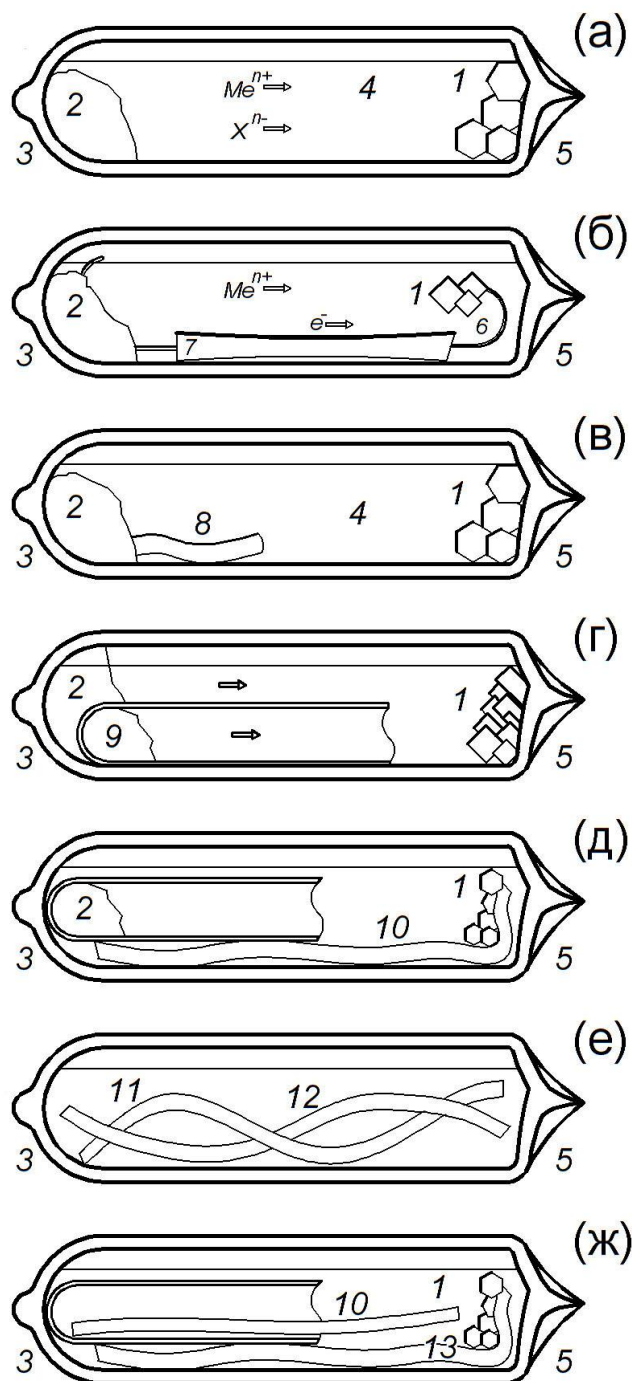


Рис. 53. Кварцевые ампулы для синтеза в условиях градиента: а – одиночная для роста кристаллов халькогенидов и пниктидов; б – для роста кристаллов металлов и сплавов; в – двойная; г – для роста кристаллов халькогенидов и пниктидов, легированных металлами; д – для роста кристаллов $(\text{Fe,Ni})\text{Te}_{1-\delta}$; е – для роста кристаллов (Au,Pd) ; ж – для роста кристаллов (Fe,Ni) .

1 – кристаллы; 2 – порошкообразная шихта; 3 – горячий конец ампулы; 4 – солевой расплав; 5 – холодный конец ампулы; 6 – инертная проволока; 7 – кварцевый капилляр; 8 – пластина из легирующего элемента; 9 – шихта другого состава во внутренней ампуле; 10 – пластина из никеля; 11 – проволока из палладия; 12 – проволока из золота; 13 – проволока из железа.

Изображения бинарных фазовых диаграмм $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ и NaCl-KCl вместе с диаграммами также используемых систем CsCl-NaCl , RbCl-NaCl , CsCl-LiCl и RbCl-LiCl показаны на Рис. 54 [94]. Изображение бинарной фазовой диаграммы KCl-LiCl вместе с диаграммами также используемых систем $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$, $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$, KCl-KI , KBr-KCl и KBr-KI показаны на Рис. 55 [94]. Ликвидус тройной системы CsCl-KCl-NaCl показан на Рис. 56 [422].

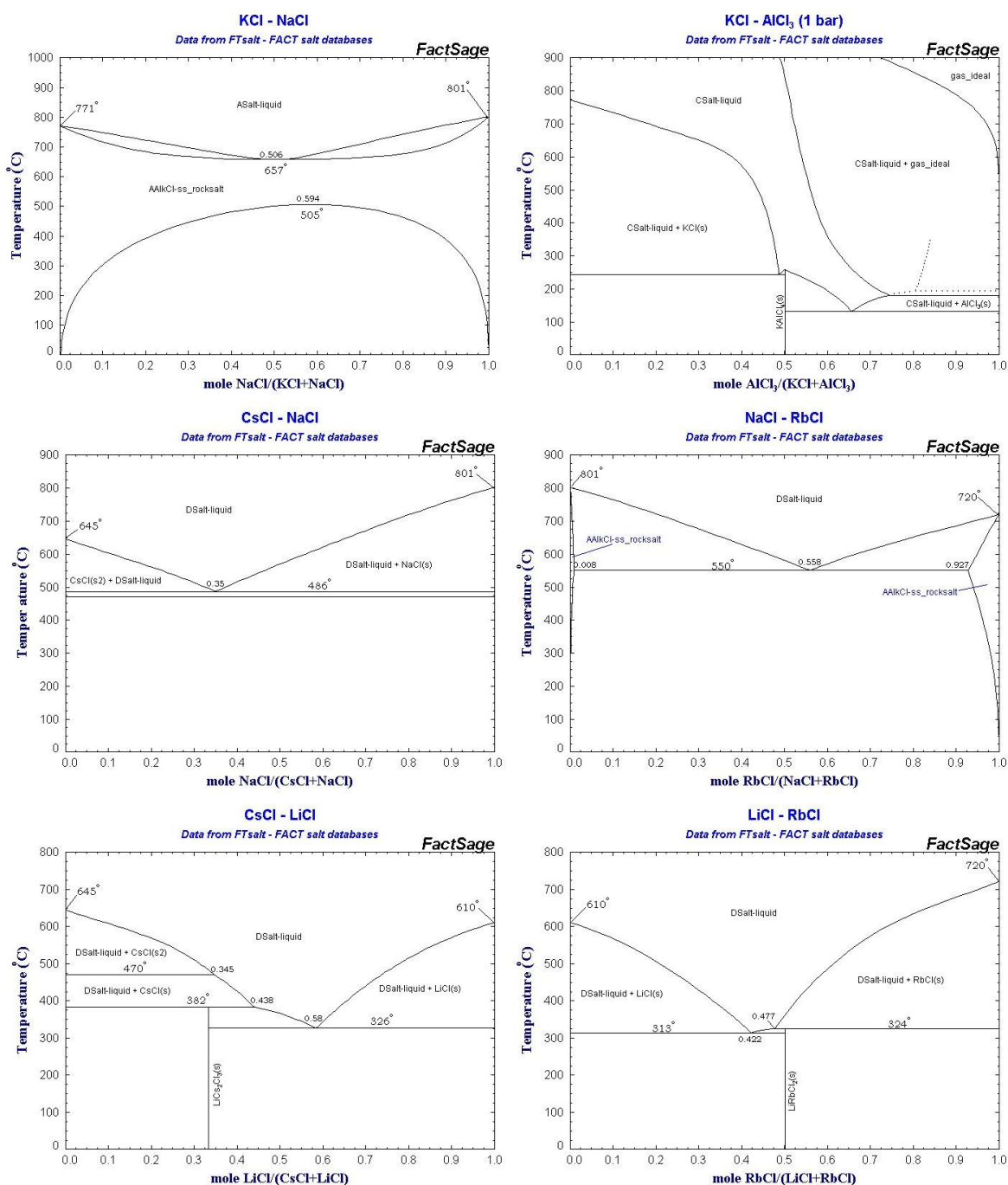


Рис. 54. Бинарные фазовые диаграммы систем NaCl-KCl , $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$, CsCl-NaCl , RbCl-NaCl , CsCl-LiCl и RbCl-LiCl [94].

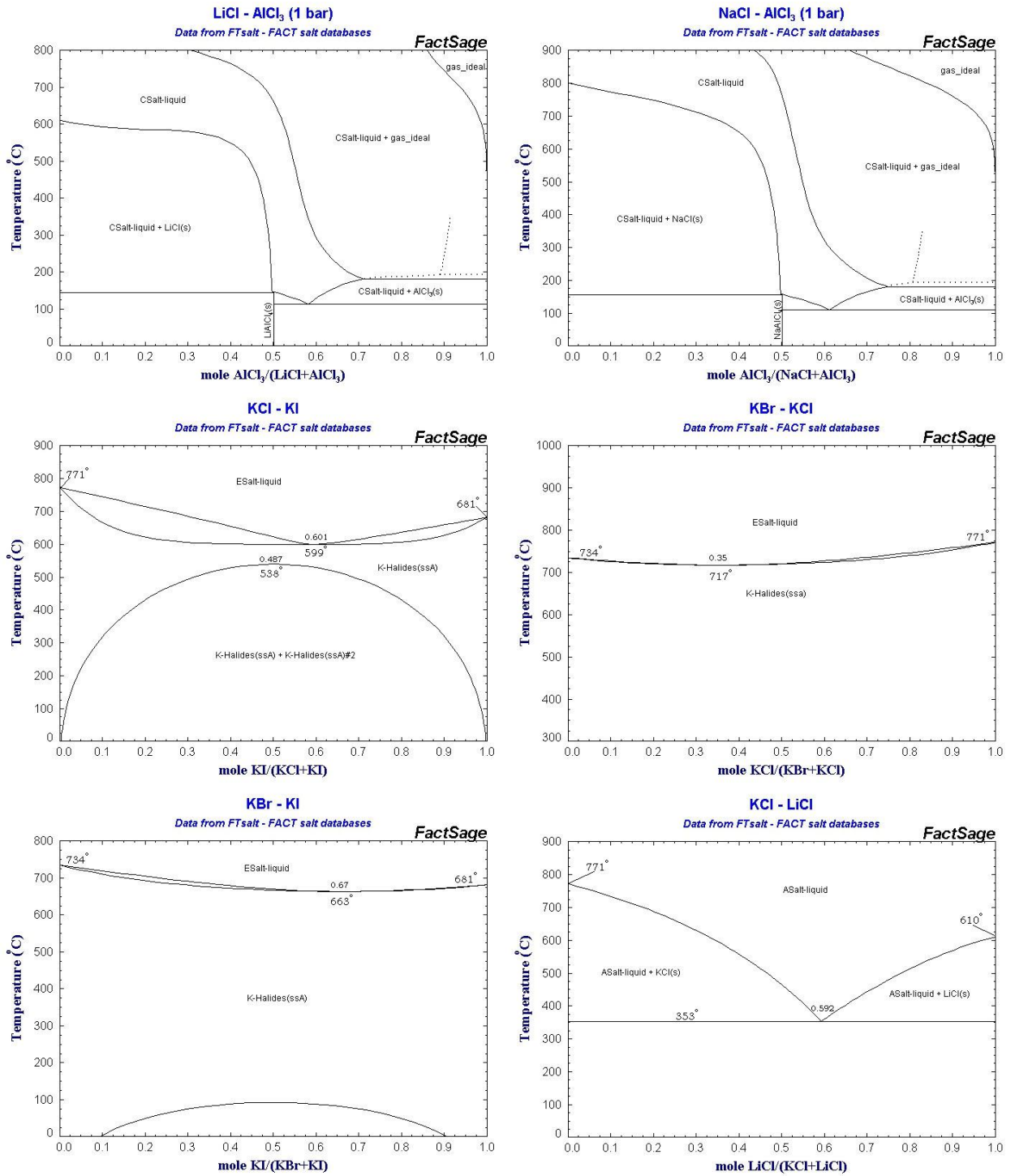


Рис. 55. Бинарные фазовые диаграммы систем AlCl_3 -LiCl, AlCl_3 -NaCl, KCl-KI, KBr-KCl, KBr-KI и KCl-LiCl [94].

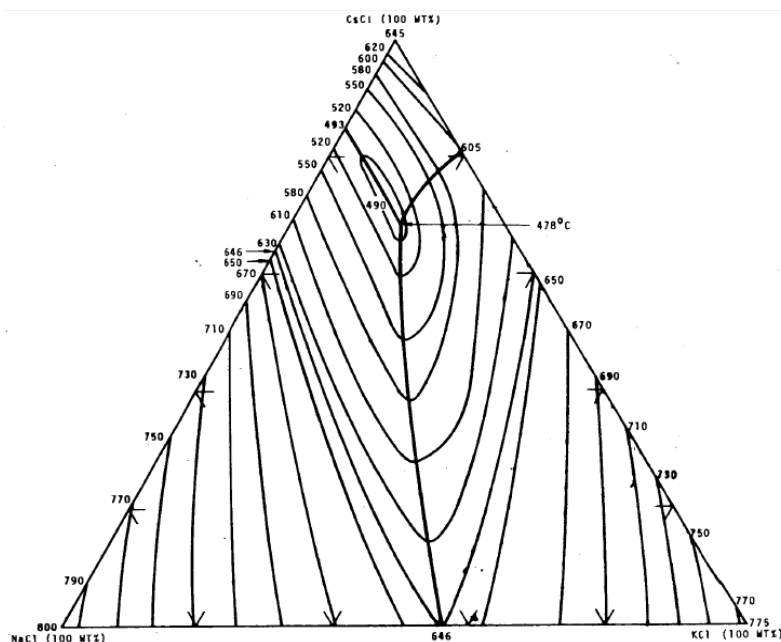


Рис. 56. Ликвидус тройной системы CsCl-KCl-NaCl [422].

Все солевые расплавы, содержащие хлориды калия, натрия, цезия и алюминия, а также соответствующие йодиды и бромиды пригодны для использования вместе с реакционными сосудами из кварцевого стекла. Напротив, литиевые соли менее пригодны, так как возникают проблемы при запайке кварцевого стекла при малейшем загрязнении хлоридом лития. Кроме того, иногда во время эксперимента литий реагирует с материалом ампулы и перекристаллизует кварцевое стекло в кристобалит, стекло теряет прозрачность, что затрудняет визуальный контроль. Также затруднено использование рентгенофлуоресцентного микроанализа для определения лития в качестве примесного элемента в выращенных кристаллах вследствие малого атомного номера.

Анализ всех двойных и тройных фазовых диаграмм с участием солей показывает, что солевые расплавы эвтектического состава могут быть условно разбиты на три группы. В первой находятся расплавы на основе хлорида и бромиды алюминия и на основе хлорида лития. Данные соли сильно гигроскопичны и легкоплавки. Во второй группе находятся расплавы на основе галогенидов цезия и рубидия со средней температурой плавления, большинство из которых негигроскопичны. К третьей группе относятся все возможные галогидные соли натрия и калия. Немаловажным достоинством всех солей является высокая растворимость в воде, позволяющая быстро очищать полученные кристаллы.

Большинство данных солей может применяться вместе с ампулами из кварцевого стекла. Именно кварцевое стекло является самым простым и удобным материалом для изготовления реакционных сосудов. Оно является наиболее прочным и химически

устойчивым из всех стекол. В отличие от остальных стекол оно обладает практически нулевым коэффициентом термического расширения, поэтому ампулы не трескаются после запаивания, и их можно мгновенно закаливать от температуры порядка тысячи градусов до температуры жидкого азота. Кварцевое стекло является более дешевым материалом по сравнению с платиной, золотом, ниобием и танталом. Для запаивания кварцевых ампул нужны стандартные газокислородные горелки, а не плазменная или электродуговая сварка.

Известно, что метод газового транспорта крайне чувствителен к следовым количествам воды и других соединений, которые могут кардинально изменять транспортную реакцию [9]. Использование солевых расплавов должно исключать возможность влияния следовых количеств дополнительных веществ, так как содержание солевого расплава несравнимо больше, чем содержание подобных примесей.

Так как кварцевые ампулы располагаются горизонтально, транспортируемые элементы мигрируют от горячего конца к холодному с помощью диффузии. Рост кристалла происходит, так как растворимость вещества в солевом расплаве понижается по мере миграции к холодному концу. В любой момент времени, кроме самого начала синтеза, все растворенные элементы шихты во всех точках расплава при всех температурах находятся в состоянии динамического равновесия, поэтому их взаимная растворимость всегда строго задана, хотя и труднопрогнозируема. На растворимость компонентов шихты влияют не только другие компоненты, но и состав твердой шихты, градиент температур, геометрия ампулы, состав солевого расплава. Наиболее просто можно контролировать состав шихты, остальные параметры задавать и изменять значительно сложнее. По мере растворения шихты и ее кристаллизации в дальнейшем должны происходить процессы образования ионов, в которых для степеней окисления элементов из шихты в совокупности должен соблюдаться принцип электронейтральности. Большинство кристаллов халькогенидов и пниктидов были получены именно таким образом.

Не всегда принцип электронейтральности позволяет переводить шихту в расплав в виде наиболее стабильных ионов. Кроме того, по мере миграции к холодному концу ионы могут взаимодействовать между собой, образуя нерастворимое соединение и тем самым изменяя состав растущих кристаллов относительно шихты.

Методика эксперимента

В качестве компонентов солевых расплавов использовали KCl, NaCl, CsCl, RbCl, NaBr, KBr, KI, безводный AlCl_3 (Fluka, 98%), безводный FeCl_3 , безводный AlBr_3 и другие соли. Такие гигроскопичные соли, как NiCl_2 , освобождали от кристаллизационной воды в процессе прогревания их в коптящем пламени под вакуумным насосом. Гигроскопичный хлорид лития освобождали от воды при отжиге в сушильном шкафу при 150°C в течение суток, затем смешивали с хлоридом рубидия. Полученную смесь также хранили при 150°C . Шихту для роста кристаллов чаще всего синтезировали заранее из элементов, взятых в требуемых соотношениях, в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла [423] при температуре, примерно совпадающей с планируемой температурой синтеза кристаллов. Кроме того, использовали проволоки и пластины из железа, никеля, серебра, золота, палладия и платины различного диаметра и толщины.

Перетертую шихту помещали на дно другой ампулы из кварцевого стекла. Обычно длина ампулы составляла 100–110 мм, внутренний диаметр 7–12 мм. В случае необходимости в ампулу помещали проволоку, иногда в кварцевом капилляре (Рис. 53б), или тонкостенную ампулу, содержащую шихту другого состава (Рис. 53г). Если использовали солевой расплав на основе легкоплавких, гигроскопичных и легкокипящих хлорида и бромида алюминия, то толщина стенок ампулы составляла не менее 2–2.5 мм. Иногда вместе с шихтой в ампулу помещали несколько миллиграммов йода или хлорида металла, который планировали перенести в расплаве.

Иногда шихту не готовили заранее (она представляла собой смесь элементов или некоторых бинарных фаз), предполагая, что она придет в равновесие в первые дни эксперимента.

В экспериментах использовали различные смеси галогенидов металлов, состав которых показан в Табл. 1. Хлорид или бромид алюминия добавляли в ампулу в главбоксе, в аргоновой атмосфере, предварительно высушенной P_2O_5 . Затем в ампулу засыпали KCl, смесь KCl/NaCl, смесь KI/NaBr или другие варианты смесей. Добавление небольших количеств подобных солей слегка понижало температуру плавления хлорида (бромида) алюминия и предотвращало плавление и испарение хлорида алюминия во время вакуумирования и запаивания ампул. Если в состав солевой смеси не входили гигроскопичные соли, то смесь готовили заранее, перетирали и помещали в кварцевую ампулу. Ампулы были вакуумированы до давления 10^{-4} атм. и запаены в пламени кислородной горелки.

Табл. 1. используемые солевые смеси

Солевая смесь	Состав, ат. %	T эвтектики, °C [94]	Примерный интервал использования, °C	Достоинства	Недостатки
$\text{AlCl}_3\text{--KCl--NaCl}$	66–17–17	~110-130 [424]	300–550	Низкие $T_{\text{пл}}$	Гигроскопичны, взрывоопасны невозможность переноса Ni, Zn
$\text{AlCl}_3\text{--KCl}$	66–34				
$\text{AlCl}_3\text{--KBr}$	66–34				
$\text{AlBr}_3\text{--AlCl}_3\text{--} \dots$	50–50–...	менее 110	150–400	Очень низкая $T_{\text{пл}}$	Гигроскопичны взрывоопасны высокая стоимость невозможность переноса Ni, Zn
LiCl--CsCl	58–42	326	400–600	Низкие $T_{\text{пл}}$	Li может реагировать с SiO_2 , обратимо гигроскопичны, высокая стоимость трудность переноса Fe
LiCl--RbCl	58–42	313			
LiCl--NaCl--KCl	40-30-30	менее 350	~400-600	Низкие $T_{\text{пл}}$ Низкая стоимость	Li может реагировать с SiO_2 , обратимо гигроскопичны, трудность переноса Fe
CsCl--NaCl	65–35	486	500–800	Средние $T_{\text{пл}}$, негигроскопичны	Ампулы разрушаются при кристаллизации, высокая стоимость, Cs и Rb переходят в кристаллы
CsCl--KCl--NaCl	45–26–29	478 [422]			
RbCl--NaCl	56–44	550			
NaCl--KCl	50–50	657	700–900	Низкая стоимость, негигроскопичны	Высокие $T_{\text{пл}}$, ампулы разрушаются при кристаллизации
KCl--KBr--KI	33–33–33	~650			

Ампулы помещали в кварцевые стаканы по несколько штук, а стаканы – в трубчатые печи так, чтобы конец ампул без шихты находился у края печи для создания градиента. Печи медленно, в течение нескольких часов, нагревали до требуемой температуры и затем оставляли на 30–70 дней. Градиент температур составлял примерно 50°C при низких температурах и примерно 90°C при высоких. Объем расплавленной солевой смеси составлял 60–70% внутреннего объема ампулы.

Зачастую двойные ампулы с хлоридом алюминия взрывались во время нагрева, иногда с детонацией остальных ампул. Для предотвращения этого ампулы нагревали в два

этапа: в первый день – медленно до 250°C, во второй день – медленно до основной температуры синтеза (~420°C). За сутки расплавленный хлорид алюминия успевал растворить в себе другие соли, и это понижало давление его паров. Кроме того, было замечено, что добавление шихты в виде прессованных таблеток соответствующего размера вместо порошка может предотвратить взрыв.

После температурного отжига ампулы извлекали из печи и охлаждали водой. Часть ампулы, содержащую кристаллы, отделяли, а солевой расплав растворяли в дистиллированной воде, затем несколько раз в спирте и ацетоне с использованием ультразвуковой ванны. Остатки ацетона испарялись в процессе кратковременного нагрева в сушильном шкафу при температуре ~70°C. Большинство полученных кристаллов хранили в вакуумных ампулах.

Полученные кристаллы перетирали и исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на дифрактометрах ДРОН-7 (CoK α -излучение, Fe-фильтр) или BRUKER (CuK α 1-излучение, графитовый монохроматор). Кристаллы, обладающие явной слоистой структурой, проверяли на монокристалличность на дифрактометре BRUKER. Химический состав полученных кристаллов определяли в сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследовались как кристаллы, наклеенные на проводящую подложку, так и полированные шлифы.

Распределение примесных компонентов в полированных шлифах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС) с использованием квадрупольного масс-спектрометра Thermo XSeries2 и лазерной приставки New Wave 213 (ИГЕМ РАН).

Фазовую однородность и качество кристаллов неоднократно косвенно подтверждали различными физическими методами. В частности, изучали теплоемкость, электропроводность, намагниченность вплоть до температуры 2 К.

3.3. Рост кристаллов сверхпроводящего тетрагонального FeSe

В настоящее время одним из наиболее востребованных для лабораторного изучения халькогенидов является сверхпроводящий тетрагональный селенид железа. Как уже было сказано, данная фаза существует только ниже 457°C в узком интервале составов [321]. Низкая температура устойчивости и отсутствие сосуществования тетрагонального FeSe с

собственным расплавом требует применения низкотемпературных инконгруэнтных методик для получения монокристаллов.

Тетрагональный FeSe был первым веществом, полученным в монокристаллическом состоянии в рамках защищаемого исследования в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте. Высокое качество полученных кристаллов было доказано различными способами во множестве ведущих мировых лабораторий.

Кристаллы FeSe были получены с помощью самого простого варианта, схема которого представлена на Рис. 53а.

Стартовыми веществами были предварительно отожженная в кварцевой ампуле железо-селеновая шихта состава $\text{Fe}_{1.3}\text{Se}_1$. Синтез шихты проводился сухим методом [423] в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при температуре 450°C из элементов, взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях.

Для солевых расплавов использовались KCl, NaCl, KBr (Лабтех) и безводный AlCl_3 (Fluka, 98%). В качестве реакционных сосудов использовались ампулы из кварцевого стекла. Для операций с гигроскопичными солями ампулы с шихтой помещались в главбокс с аргоновой атмосферой. Излишки водяных паров в главбоксе удалялись с помощью P_2O_5 .

Внутренний диаметр реакционных сосудов обычно составлял не менее 8 мм. Иногда использовались ампулы с внутренним диаметром до 12 мм. Толщина стенки составляла не менее 1 мм для тонких ампул и 2-3 мм для ампул максимального внутреннего диаметра. Использование толстостенных ампул было необходимо из-за большого давления паров AlCl_3 при температуре синтеза. В ампулу помещалось примерно 0.5 – 1 грамм железо-селеновой шихты. Затем, в ампулу засыпалось необходимое количество безводного хлорида алюминия. Далее, в ампулу засыпался KCl, смесь KCl-NaCl или KBr. В случае использования хлорида калия молярное соотношение хлоридов составляло 2 к 1, общий состав расплава $\text{K}_1\text{Al}_2\text{Cl}_7$. Негигроскопичные хлориды (бромиды) калия и натрия предохраняли гигроскопичный и легкоплавкий хлорид алюминия от взаимодействия с влажным воздухом и от кипения во время запайки ампулы.

Далее ампулы были вакуумированы (10^{-4} бар) и запаяны на пламени кислородной горелки в максимальной близости к солевой смеси. Для предотвращения плавления солевой смеси край ампулы оборачивался в смоченную водой салфетку. На Рис. 57, Рис. 58 и Рис. 59 показаны этапы вакуумирования и запаивания ампулы из кварцевого стекла. На Рис. 57 показана ампула, соединенная тонкой перетяжкой из кварцевого стекла с вакуумным насосом. На Рис. 58 уже вакуумированная ампула предварительно запечатана в области тонкой перетяжки. На Рис. 59 с помощью кислородной горелки и атмосферного давления

стенки кварцевой ампулы утолщены до необходимого уровня. На всех трех рисунках видна железо-селеновая шихта (снизу) и влажная бумажная салфетка, охлаждающая солевую смесь (сверху).

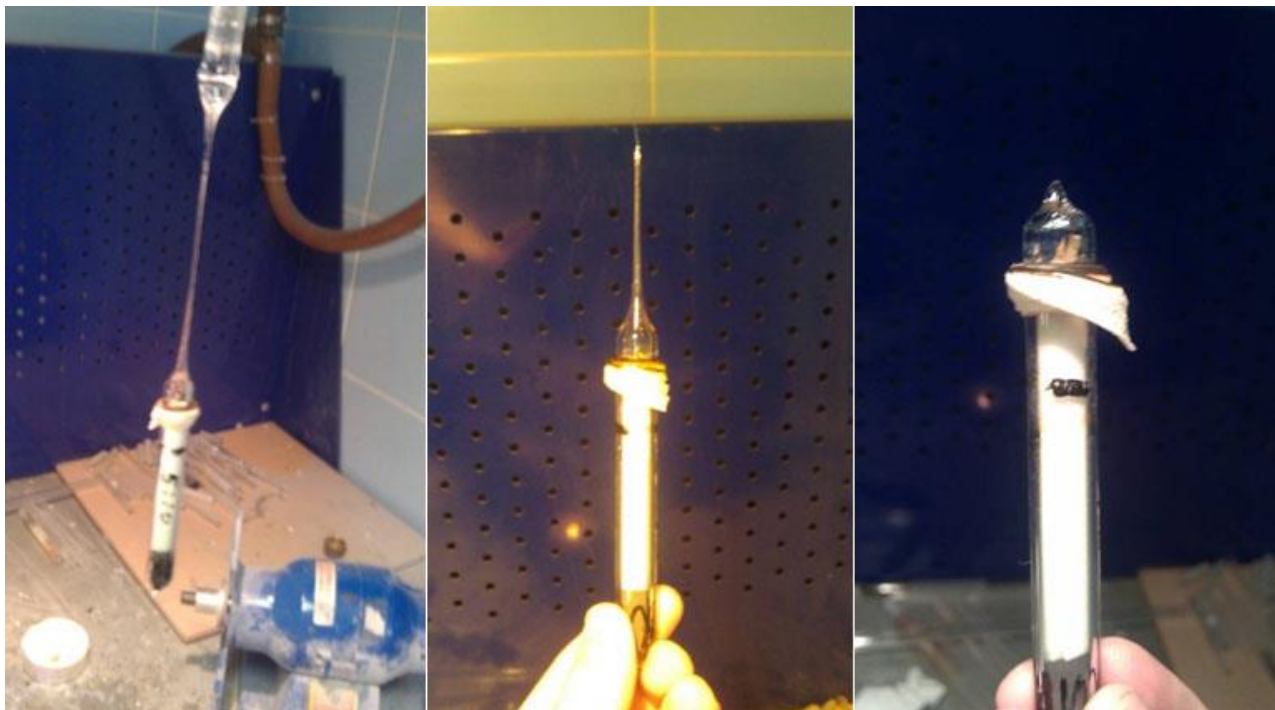


Рис. 57. Ампула, соединенная тонкой перетяжкой из кварцевого стекла с вакуумным насосом.

Рис. 58. Вакуумированная ампула, запечатанная в области тонкой перетяжки.

Рис. 59. Ампула, у которой с помощью кислородной горелки и атмосферного давления стенки утолщены до необходимого уровня.

На всех трех рисунках видна железо-селеновая шихта (снизу) и влажная бумажная салфетка, охлаждающая солевую смесь (сверху).

Следует сказать, что первые и успешные эксперименты по получению кристаллов в расплавах на основе хлорида алюминия готовились на воздухе без применения главбокса. Хранящийся в герметичном сосуде хлорид алюминия не успевал набрать опасное количество воды за 30 - 40 актов открытия-засыпания-закрытия, но все равно всегда существовала опасность постепенного образования кристаллогидратов.

Вакуумированные и запаянные ампулы были помещены в трубчатые печи, так чтобы конец ампулы без шихты находился у края печи, и, таким образом, создавался градиент температур $\sim 50-100^{\circ}\text{C}$. Печи медленно, в течение суток нагревались до температуры

синтеза и, затем, оставлялись на 30 – 60 дней. Солевой расплав занимал от 60 до 90% внутреннего объема реакционного сосуда.

После нескольких месяцев в печи ампулы были извлечены из печи и закалены в холодной воде. Холодная часть ампул вместе с полученными кристаллами была отделена, а солевая эвтектика растворена в дистиллированной воде. Затем, кристаллы были отмыты в ультразвуковой ванне несколько раз в воде, затем 1 – 2 раза в этиловом спирте и 1 – 2 в ацетоне. Отмытые кристаллы были помещены в сушильный шкаф с температурой 70°C на несколько минут для удаления остатков ацетона. Наиболее крупные и качественные кристаллы были отобраны из полученных ассоциаций. Тетрагональные сверхпроводящие кристаллы легко отличались по очертаниям и по отсутствию реакции на намагниченный шпатель. Кристаллы, полученные в расплавах, содержащих KCl или смесь KCl-NaCl после отмывания в растворителях имели черную блестящую поверхность без всяких следов окисления. Напротив, кристаллы полученные в расплаве с участием KBr зачастую имели матовую поверхность и, иногда, даже следы ржавления. Все полученные кристаллы хранились в вакуумированных ампулах.

Тетрагональные кристаллы размерами до 4x3x0.5 мм с хорошо сформированным габитусом были получены при температуре горячего конца 430 - 400°C. Электронное изображение кристалла FeSe показана на Рис. 60. Оптическая фотография сростков кристаллов FeSe, созданная из нескольких фотографий при плавном изменении фокусного расстояния, показана на Рис. 61. Слоистая структура кристаллов FeSe показана на Рис. 62. Особенно хорошо слоистая структура видна при механической деформации (Рис. 63).

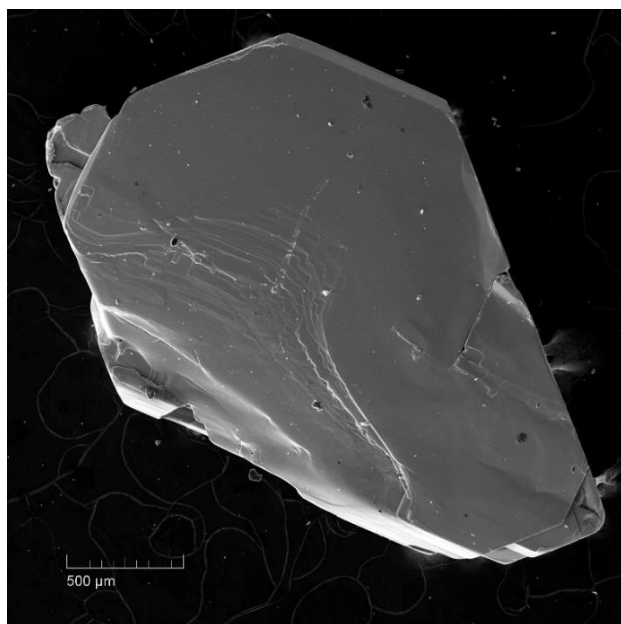


Рис. 60. Электронное изображение кристалла тетрагонального FeSe.

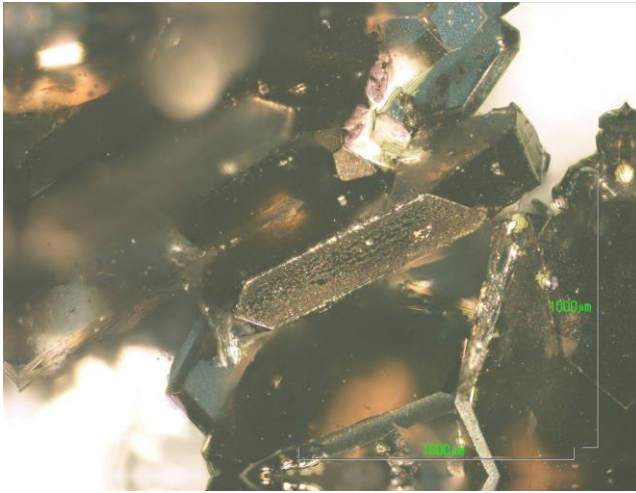


Рис. 61. Оптическая фотография сростков кристаллов FeSe, созданная из нескольких фотографий при плавном изменении фокусного расстояния.

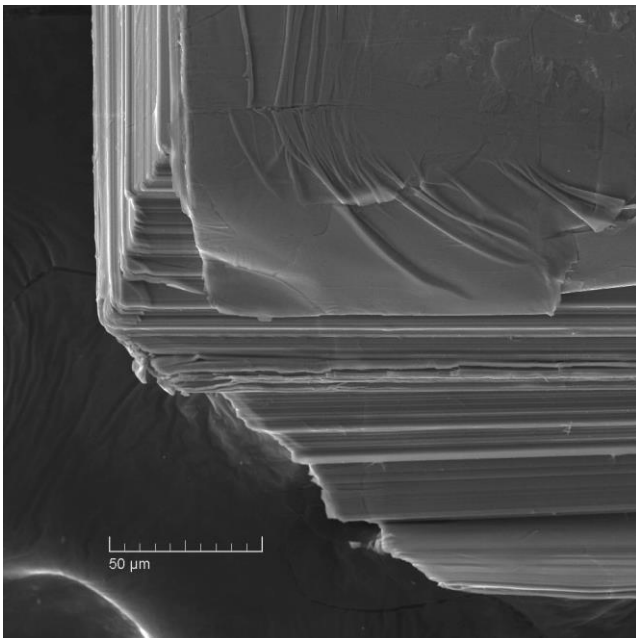


Рис. 62. Слоистая структура кристаллов FeSe.

Наличие шероховатостей на боковых поверхностях 010 и 011, хорошо заметное на Рис. 62, может объясняться небольшими циклическими изменениями температуры зоны кристаллизации. Температура могла изменяться благодаря работе кондиционера, находящего над печью на полтора метра выше, который включался каждое утро и выключался каждый вечер.

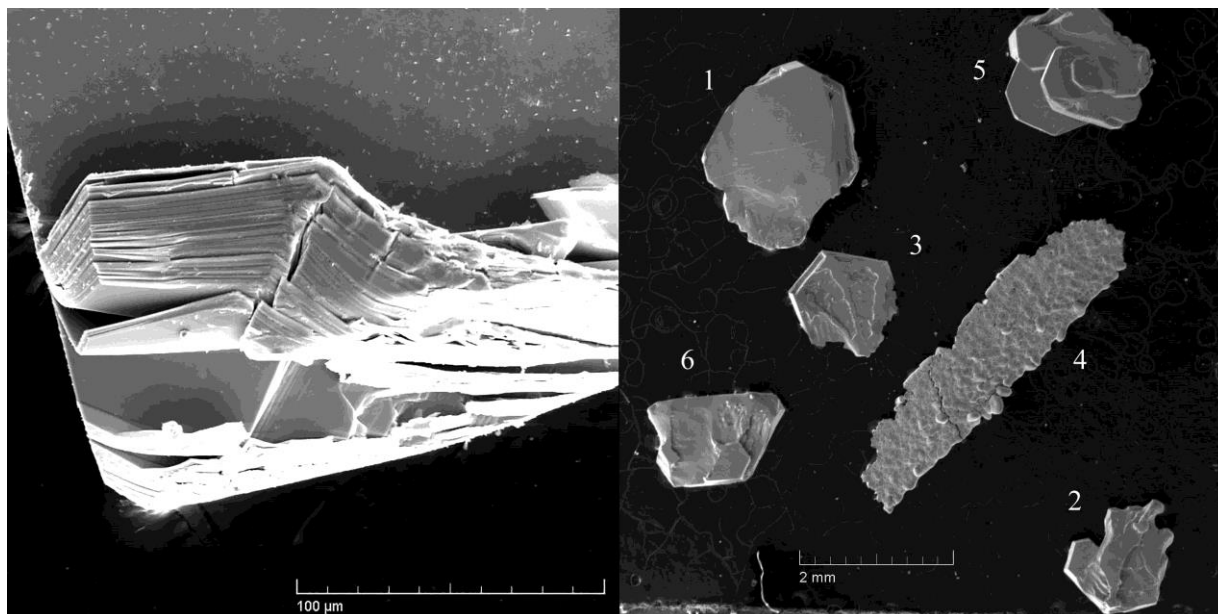


Рис. 63. Слоистая структура кристаллов FeSe, выявленная при механической деформации.

Рис. 64. Электронное изображение селенидов железа, полученных при повышенных температурах. 1, 2, 3, 6 - гексагональные кристаллы Fe_7Se_8 , 4 - ассоциация гексагональных кристаллов Fe_7Se_8 5 - тетрагональный кристалл FeSe.

Напротив, при более высоких температурах горячего конца образовывались плохо сформированные кристаллы, зачастую находящиеся в равновесии с гексагональной фазой Fe_7Se_8 . Фотография гексагональных и тетрагональных кристаллов селенидов железа, синтезированная при температуре горячего конца 457°C показан на Рис. 64.

Микронзондовый анализ, выполненный на кристаллах, показал, что тетрагональные образцы имеют некоторый избыток железа $\text{FeSe}_{1-\delta}$ ($\delta \sim 0.04 \pm 0.04$), а гексагональные – недостаток. Примесей алюминия, калия, натрия хлора и брома в кристаллах найдено не было.

Некоторые кристаллы были перетерты и также исследованы методом рентгеновской порошковой дифрактометрии, Bruker, $\text{CuK}\alpha_1$ излучение, графитовый монохроматор или Дрон-7, $\text{Co K}\alpha$, Fe фильтр. Съемка монокристаллов вдоль оси с была проведена на дифрактометре Bruker. Порошковая дифрактометрия показала, что рентгенограмма полностью совпадает с литературными данными: $P4/nmm$ (129), параметры решетки: $a = 3.765$, $c = 5.518 \text{ \AA}$, $V = 78.2(2) \text{ \AA}^3$ (Рис. 65). Рентгенограмма, снятая вдоль оси с также показана на рис. А. Видно что присутствуют только пики 00n. Кроме того, на рис. А показана дифрактограмма порошкообразного FeSe, синтезированного из элементов в

вакуумированных ампулах сухим методом [423, 425], которая содержит примесь оксида железа. Вероятно, в расплавах на основе хлорида алюминия происходит восстановление оксидов железа и переход их в растворимую форму по примерной реакции $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{Fe} + 8\text{AlCl}_{3(\text{liq})} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{FeCl}_{2(\text{liq})}$.

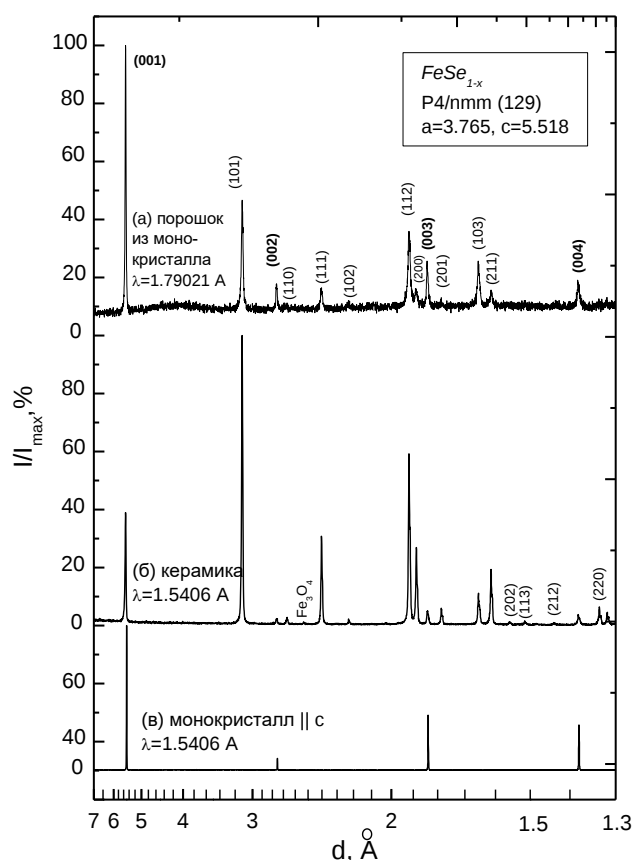


Рис. 65. Дифрактограммы тетрагонального сверхпроводящего монселенида железа. а- перетертый монокристалл. б- керамический образец, полученный из элементов, в - монокристалл, снятый вдоль оси с.

Таким образом, высокое качество кристаллов FeSe было достигнуто, во-первых, в результате применения эвтектического расплава солей с участием легкоплавкого хлорида алюминия, и, во-вторых, в результате роста в условиях стационарного градиента температур.

Применение смесей $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ или $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ эвтектического состава с температурой плавления менее 150°C позволило переносить селен и железо при

температурах заведомо ниже температуры распада тетрагонального FeSe (457°C). Кроме того, применение смеси $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ вместо смеси CsCl-LiCl предотвращает взаимодействие лития с материалом кварцевой ампулы. Применение $\text{AlCl}_3\text{-KBr}$ несколько увеличило перенос вещества благодаря уменьшению температуры плавления, но сделало полученные кристаллы сильно подверженными окислению.

Применение стационарного градиента температур, а не постепенного охлаждения расплава позволило растить кристаллы в неизменных во времени, заданных заранее и воспроизводимых условиях.

3.3.1. Физические свойства кристаллов FeSe

Качество кристаллов FeSe было доказано и с помощью измерения магнитной восприимчивости и электрического сопротивления.

На Рис. 66 показаны зависимости электрического сопротивления и магнитной восприимчивости (права снизу на врезке). Видно, что FeSe имеет металлическую проводимость и переходит в сверхпроводящее состояние примерно при 9К. Ширина перехода не превышает полутора градусов [348].

Кроме перехода в сверхпроводящее состояние $T_c=9\text{K}$ монохалькогенид железа демонстрирует также формирование нематической фазы при 90К, которая сопровождается потерей оси симметрии 4 порядка, что видно на Рис. 66 в виде небольшого изгиба.

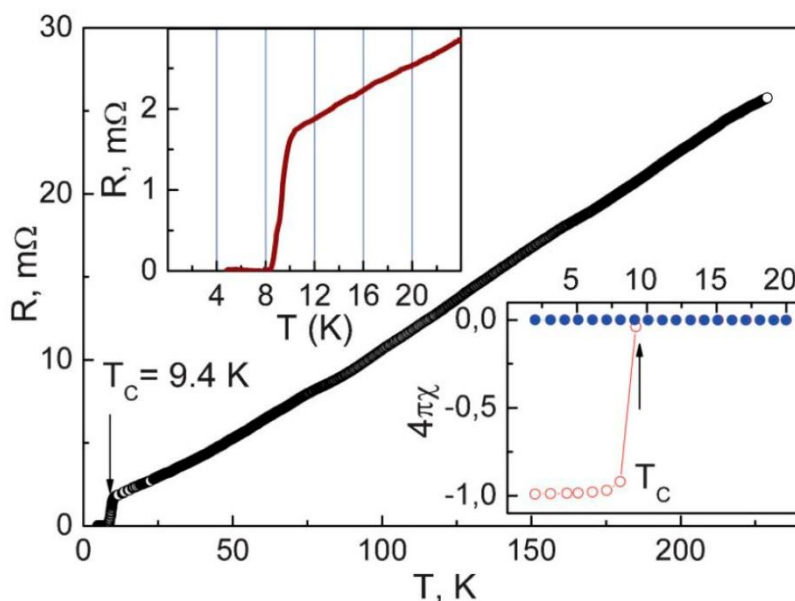


Рис. 66. Температурная зависимость сопротивления монокристалла FeSe. На врезке справа снизу температурная зависимость магнитной восприимчивости в магнитном поле $B_{||c} = 20\text{ Oe}$ в режиме ZFC (o) и FC (•).

Именно получение высококачественных кристаллов FeSe позволило провести ряд высокоточных измерений с помощью новейших методик в различных физических лабораториях по всему миру. Получено множество результатов, например:

Аномалия, отвечающая переходу в нематическое состояние видна на графике сопротивления от температуры (Рис. 66). Для выявления подсистемы (орбитальная магнитная и электронная) ответственной за формирование нематической фазы были выполнены эксперименты по упругому и неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллах FeSe. Показано, что нематичность, так и сверхпроводимость обусловлены спиновыми флуктуациями. Выяснение микроскопической причины установления нематического порядка в сверхпроводящих материалах на основе железа представляется важным, поскольку взаимодействия ответственные за нематику могут также определять куперовское спаривание. Нематический порядок нарушает вращательную симметрию четвертого порядка в железной плоскости, которая вызвана орбитальной или спиновой степенью свободы. Нематическая фаза формируется при температуре близкой или совпадающей с температурой формирования магнитных страйпов. Тем самым, трудно установить, что является движущей силой перехода. В работе [426] использовано рассеяние нейтронов на FeSe, который обнаруживает нематический (орторомбический) переход при $T_s = 90$ К, но не упорядочивается антиферромагнитным образом. Эксперимент выявил существенные спиновые флуктуации, связанные с орторомбическим искажением и резко нарастающие при охлаждении ниже T_s . Более того, острый спиновый резонанс развивается в сверхпроводящем состоянии, чья энергия (4 мэВ) согласуется с энергией электронной бозонной моды, выявленной методом сканирующей туннельной спектроскопии. Это, в свою очередь, позволяет предположить знакопеременную симметрию спаривания, вызванную спиновыми флуктуациями. Путем нормирования динамической восприимчивости к абсолютным величинам, было показано, что магнитный спектральный вес в FeSe сопоставим с тем же в арсенидах железа. Наблюдения находятся в согласии с теоретическими работами, в которых утверждается, что как нематичность, так и сверхпроводимость обусловлены спиновыми флуктуациями.

Была изучена барическая зависимость верхнего критического поля H_{c2} в монокристалле FeSe до давлений 2.57 ГПа [427]. Сверхпроводящие свойства резко меняются при критическом давлении, когда наведенная давлением антиферромагнитная фаза сосуществует со сверхпроводимостью. Магнитосопротивление при $H//ab$ и $H//c$ сильно

различается: при $H//c$ магнитное поле наводит и усиливает пик в сопротивлении вблизи T_c при давлениях, превышающих 1.2 ГПа, тогда как этот пик отсутствует при $H//ab$. Поскольку измеренная величина H_{c2} в FeSe меньше чем орбитальный предел верхнего критического поля в рамках модели Вертхамера, была проведена переоценка параметра Маки, связанного со спин-парамагнитными эффектами. Интересно, что эта величина слабо зависит от давления при $H//ab$, тогда как она быстро возрастает при $H//c$. Барическая зависимость верхнего критического поля H_{c2} аналогична зависимости $T_c(P)$, что указывает на роль магнитных взаимодействий в сверхпроводимости железосодержащих соединений.

Была исследована нелинейная проводимость точечных контактов на базе монокристаллов FeSe [428]. Измеренные вольт-амперные характеристики демонстрируют доминирующий вклад поверхности в проводимость точечных контактов. Сверхпроводящие особенности dV/dI типа острого минимума при нулевом смещении развиваются для низкоомных контактов, где участвуют глубокие области FeSe. Анализ dV/dI показывает, что происхождение минимума при нулевом смещении обязано максвелловской составляющей точечного контакта, что скрывает зависящие от энергии спектральные особенности. Даже в этих условиях, нам удалось найти особенности dV/dI – побочные максимумы, которые могут быть связаны со сверхпроводящей щелью, поскольку они описываются зависимостью БКШ. При изучении некоторых dV/dI спектров со структурой типа андреевского отражения, мы определили две энергетических щели $\Delta=2.5$ и 3.5 мэВ.

Повышение температуры сверхпроводящего перехода T_c более чем в два раза (превышение 20 K) обнаружено в точечных контактах, созданных между монокристаллом селенида железа FeSe и Cu [429]. Наиболее вероятной причиной этого может быть связана с носителями на границе раздела фаз и/или усилением электрон-фононного взаимодействия на границе раздела фаз.

Кристаллы FeSe были интеркалированы литием и в результате было получено химическое соединение $Li_{0.06}FeSe$, которое начинало проявлять сверхпроводящие свойства при 44K (Рис. 67) [430]. Получить подобное соединения из порошка FeSe не удалось из-за мгновенного распада селенида железа и образования металлического железа. Вероятно, использование кристаллов FeSe позволило несколько затормозить реакцию распада.

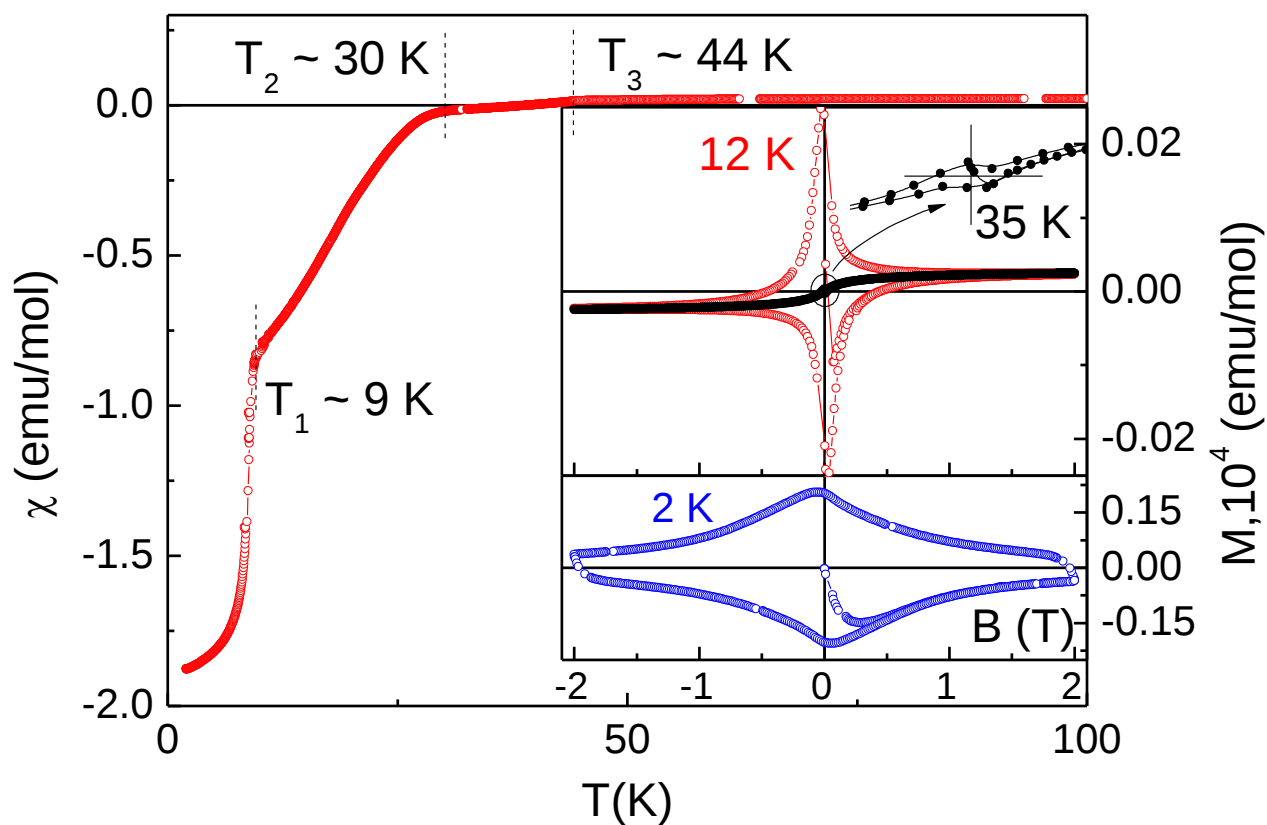


Рис. 67. Температурная зависимость магнитной восприимчивости в магнитном поле в режиме ZFC и FC для $\text{Li}_{0.06}\text{FeSe}$. На врезках полевая зависимость намагниченности ($T = 35$ K, 12 K и 2 K) для $\text{Li}_{0.06}\text{FeSe}$.

В настоящий момент около половины всех научных публикаций по физическим свойствам FeSe описывают исследования, выполненные на кристаллах, выращенных с помощью защищаемой методики. Описание подобных работ явно выходит за рамки данной работы.

3.4. Рост кристаллов, морфология, фазовые отношения и физические свойства сверхпроводящих монокалькогенидов железа

3.4.1. Рост кристаллов сверхпроводящего тетрагонального FeTe легированного серой и селеном. Рост кристаллов сверхпроводящего FeSe легированного теллуром

Как уже было сказано в главе, посвященной фазовым отношениям системы Fe-Se-Te и Fe-S-Te, температура устойчивости сверхпроводящих Fe(Te,Se), Fe(Te,S) и Fe(Te,Se,S) зависит от взаимного отношения халькогенов. Поэтому кристаллы сверхпроводящего теллурида железа могут быть синтезированы при различных температурах, а количество селена и серы в FeTe должно увеличиваться по мере уменьшения температуры синтеза.

Для самых низких температур была выбрана смесь на основе AlCl_3 с температурой плавления не больше 150°C , аналогично синтезу тетрагонального FeSe. Так как тетрагональный FeSe неустойчив выше 457°C , температура горячего конца не повышалась выше 450°C . Так как добавление теллура увеличивает температуру устойчивости фазы, солевые смеси на основе хлорида алюминия могут быть использованы при более высоких температурах. Их применение ограничено $550 - 600^\circ\text{C}$ вследствие его большого давления паров AlCl_3 и вероятности взрыва.

Для роста кристаллов в температурном интервале $520 - 750^\circ\text{C}$ пригодна смесь CsCl/NaCl (35 at.% NaCl) с температурой плавления 486°C [94], смесь $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ (30 at.% NaCl, 24.5 at.% KCl) с температурой плавления 478°C [422], и, возможно, смесь RbCl/NaCl (56% RbCl) с температурой плавления 550°C [94].

При температурах выше 700°C для использования удобна классическая смесь KCl/NaCl или смеси с одним катионом, например $\text{KI}/\text{KBr}/\text{KCl}$.

В каждую из предложенных эвтектических смесей иногда добавлялись незначительные количества (порядка одного - двух массовых процентов) безводного FeCl_3 для увеличения изначальной концентрации железа в солевом расплаве.

3.4.2. Подготовка экспериментов

Шихта готовилась из карбонильного железа и элементарных теллура, селена и серы, взятых в необходимых соотношениях, когда отношение железа к суммарному количеству халькогена составляло 1.3:1 - 1.2:1. Полученная смесь отжигалась в вакуумированных кварцевых ампулах несколько суток при температуре 400 - 700°C, а затем тщательно перетиралась.

Шихта для некоторых ростовых экспериментов представляла собой взвешенные и перетертые элементы без предварительного отжига. Впоследствии был сделан вывод, что во-первых, проще готовить шихту на несколько ростовых экспериментов сразу, и, во-вторых, изначально приготовленная шихта изначально фиксирует химический потенциал всех компонентов.

Шихта помещалась в ампулы из кварцевого стекла и засыпалась солевыми смесями. Если использовались смеси на основе хлорида алюминия, то толщина стенок ампул была не менее 2 мм. Если использовались нелетучие смеси, то толщина стенок составляла не более 1 мм.

Время синтеза было стандартным: полтора - два месяца, если температура горячего конца составляла 420 - 550°C и три - четыре недели, если температура синтеза составляла 550 - 790°C. После этого кристаллы отмывались по стандартной методике в ультразвуковой ванне в воде, спирте и ацетоне и сушились в сушильном шкафу при 70°C. На поверхности кристаллов на основе теллурида железа, которые хранились на воздухе на протяжении нескольких месяцев не было замечено визуальных следов окисления и потери металлического блеска.

Состав полученных кристаллов измерялся стандартными методами на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионной приставкой with INCA Energy 450/XT (20 kV). Монокристалличность доказывалась с помощью дифрактометра Bruker ($\text{CuK}\alpha_1$, графитовый монохроматор).

3.4.3. Состав, кристаллическая структура и морфология полученных кристаллов

По данным микрозондового анализа, состав тетрагональных кристаллов соответствовал формуле $\text{FeCh}_{1-\delta}$ (где $\text{Ch} = \text{S} + \text{Se} + \text{Te}$). Иногда вместе с тетрагональными

кристаллами были найдены гексагональные кристаллы, которые всегда были обеднены теллуром относительно тетрагональной фазы.

На Рис. 68 показана зависимость содержания селена и теллура в монокристаллах $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ от состава шихты, выращенных при температурах от 780 до 520°C в солевых расплавах различного состава. На рисунке видно, что составы шихты и кристаллов практически совпадают, но при любом составе шихты не были получены кристаллы, содержащие более 55-60% селена. При использовании шихты, содержащей большое количество селена, кристаллы или имели состав 50-55% селена, или рост кристаллов не происходил.

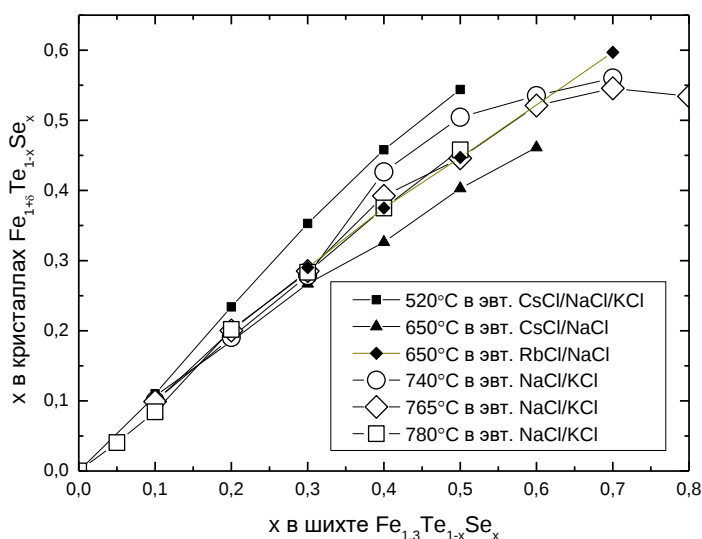


Рис. 68. Зависимость содержания селена в монокристаллах $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})_{1-\delta}$ от состава шихты, выращенных при различных температурах в различных эвтектических расплавах.

В эвтектической смеси KCl/NaCl в интервале температур 700 – 790°C были получены трехмерные кристаллы чистого FeTe (Рис. 69) размерами до 2x2x0.5 мм, кристаллы $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, содержащие до 55% селена, кристаллы $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$, содержащие до 11% серы, и кристаллы $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})$, содержащие до 10% серы и до 40% селена. На Рис. 70 показана ассоциация кристаллов состава $\text{Fe}(\text{Te}_{0.57}\text{Se}_{0.43})_{1-\delta}$, выращенных при температуре 740°C.

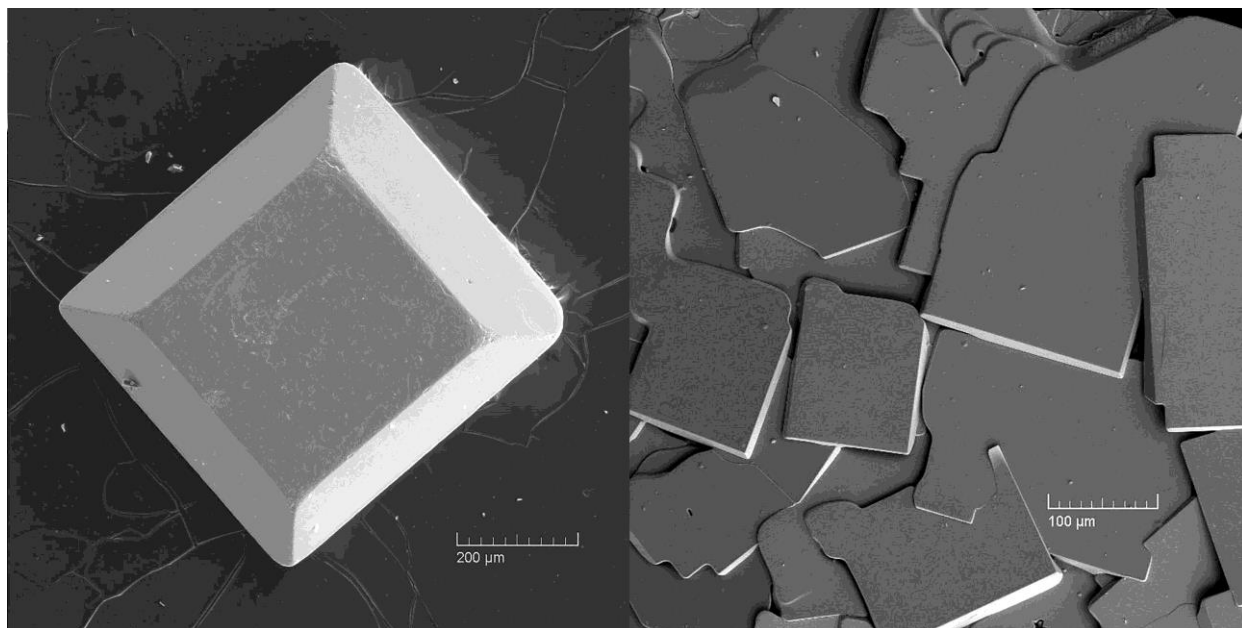


Рис. 69. Электронное изображение монокристалла тетрагонального FeTe. Температура синтеза 790°C (горячий конец).

Рис. 70. Рис. 1а. Электронное изображение кристаллов $\text{Fe}(\text{Te}_{0.57}\text{Se}_{0.43})_{1-\delta}$. Температура синтеза 740°C (горячий конец).

Аналогично эвтектическому расплаву KCl/NaCl, состав монокристаллов, полученных при любых температурах с использованием эвтектики CsCl/NaCl и CsCl/NaCl/KCl так же совпадает с составом шихты и исключение составляют кристаллы, состава более селенистого, чем $\text{Fe}(\text{Se}_{0.55}\text{Te}_{0.45})_{1-\delta}$ (Рис. 68). Кроме того, наиболее богатые селеном монокристаллы были синтезированы в равновесии с иглоподобными кристаллами примерного состава $\text{CsFe}_2(\text{Se},\text{Te})_3$, длиной до пяти миллиметров. Кристалл тетрагонального $\text{Fe}(\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45})_{1-\delta}$, из которого растут кристаллы $\text{CsFe}_2(\text{Se},\text{Te})_3$, показан на Рис. 71.

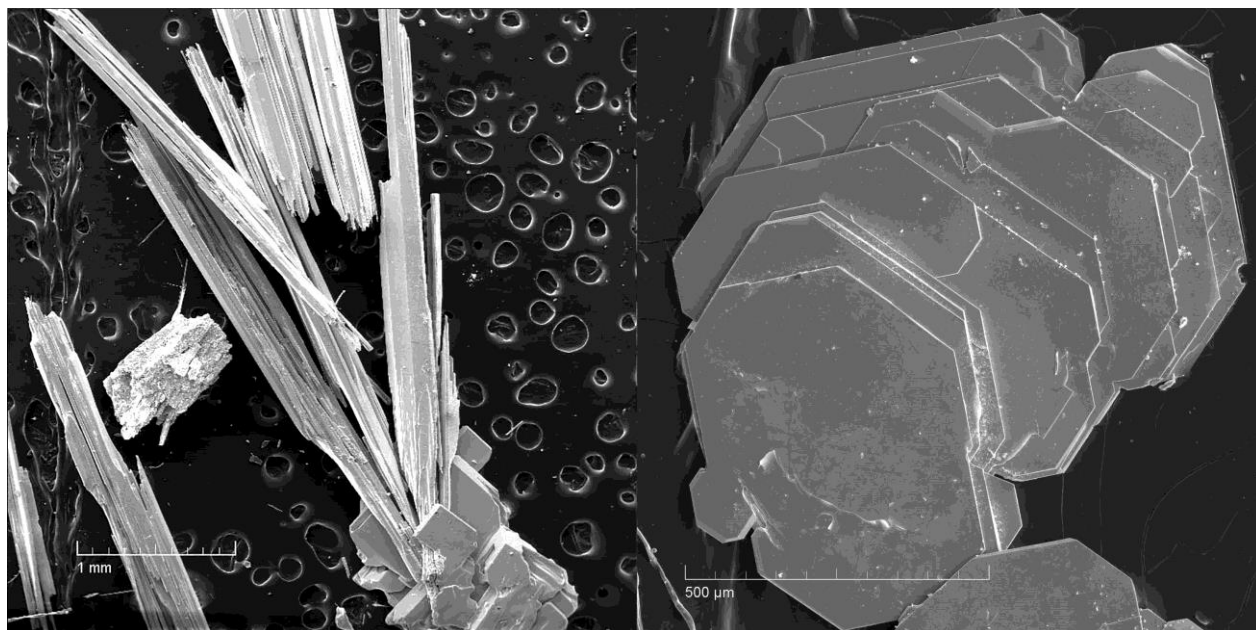


Рис. 71. Электронное изображение ассоциации тетрагональных кристаллов $\text{Fe}(\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45})_{1-\delta}$ и иглоподобных кристаллов $\text{FeCs}_2(\text{Se},\text{Te})_3$. Температура синтеза 650°C .

Рис. 72. Электронное изображение кристаллов $\text{Fe}(\text{Te}_{0.46}\text{Se}_{0.54})_{1-\delta}$. Температура горячего конца 520°C , рост происходил на границе расплав - твердая соль. $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ эвтектика.

Для предотвращения перехода цезия из расплава в растущие кристаллы, в используемые солевые расплавы было добавлено незначительное количество хлорида железа (около 30 мг FeCl_3 , который в равновесии с кристаллическим железом должен переходить в двухвалентное состояние). Увеличение содержания хлора должно приводить к удержанию цезия в расплаве. Добавление хлорида железа позволило получить монокристаллы вплоть до состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{1-\delta}$ без образования дополнительных фаз.

Отдельная серия образцов с эвтектической смесью CsCl/NaCl была приготовлена в особых, длинных, порядка 200 мм, ампулах, и синтез проводился при температуре 520°C на горячем конце. После четырех недель синтеза часть солевой смеси на холодном конце так и осталась нерасплавленной, а выросшие кристаллы $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ находились практически на границе расплавленной и нерасплавленной солевой смеси при температуре около 480°C . Большинство кристаллов, вне зависимости от состава представляли собой пластины тетрагональной формы (Рис. 72). Полученные кристаллы имели размеры не более 1x1 мм, и в равновесии с ними не было обнаружено иглоподобных кристаллов $\text{CsFe}_2(\text{Se},\text{Te})_3$. Отсутствие игл $\text{CsFe}_2(\text{Se},\text{Te})_3$ при низких температурах можно объяснить более низкой энтропией системы, в результате чего цезий удерживается в солевом расплаве. Факт переноса вещества в данном опыте свидетельствует о возможности транспорта и,

соответственно, роста кристаллов в солевых расплавах вплоть до температур их кристаллизации.

Состав монокристаллов, полученных при 650°C с использованием эвтектики RbCl/NaCl с примерно эквимольным соотношением солей также показан на Рис. 68. Во всех образцах не было замечено примеси рубидия в кристаллах $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})_{1-x}$ и посторонних фаз.

Аналогичные зависимости «состав шихты – состав кристаллов» наблюдаются и для системы железо – теллур – сера. На Рис. 73 показаны зависимости составов кристаллов, в зависимости от шихты для различных температур. Содержание серы в кристаллах не превышает 11% для любой температуры синтеза. При использовании шихты, содержащей больше 15-20% серы, на поверхности кристаллов $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$, содержащих максимальное количество серы (11%) иногда были найдены небольшие кристаллы пирротина Fe_{1-x}S (Рис. 74).

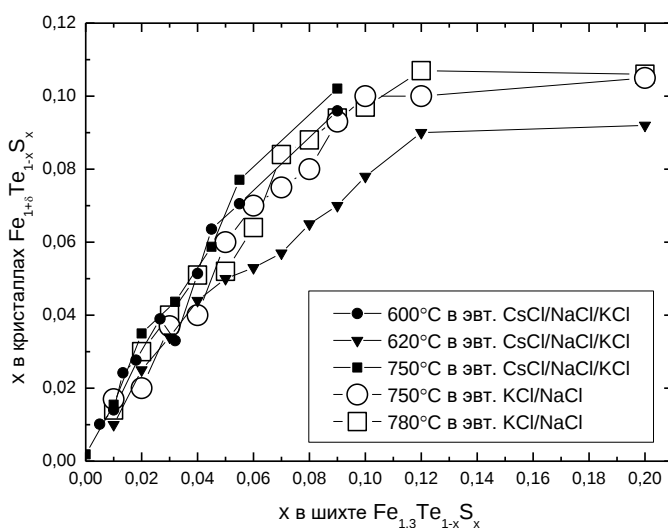


Рис. 73. Зависимость содержания серы в монокристаллах $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})_{1-x}$ от состава шихты, выращенных при различных температурах в различных эвтектических расплавах.

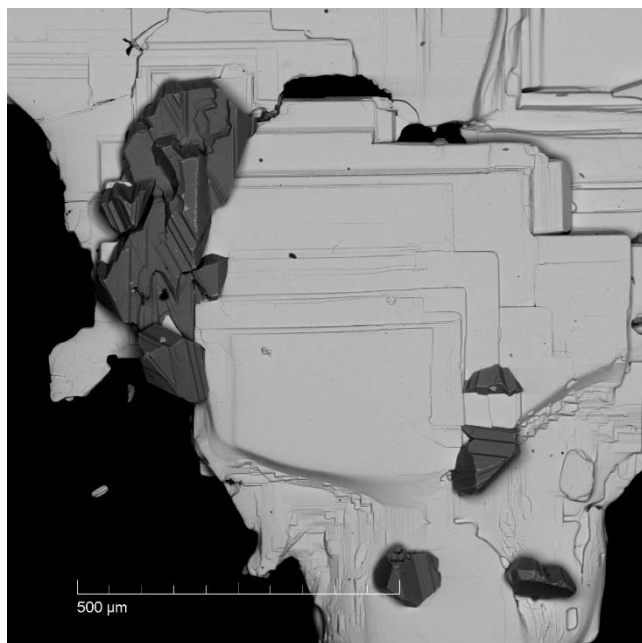


Рис. 74. Электронное изображение, режим обратно рассеянных электронов, тетрагональных кристаллов $\text{Fe}(\text{Te}_{0.89}\text{S}_{0.11})_{1-\delta}$ и гексагональных кристаллов пирротина Fe_{1-x}S на их поверхности. Температура горячего конца 790°C .

Невозможность получить теллурид железа, содержащий более 11% серы, объясняется формой бинарного сечения FeTe-FeS , в котором FeTe устойчив заведомо выше температуры синтеза, а тетрагональный FeS может быть устойчив только при самых низких температурах.

При аналогичных условиях, в солевых расплавах CsCl/NaCl/KCl и KCl/NaCl в интервале температур $600 - 777^\circ\text{C}$ были синтезированы тройные твердые растворы $\text{Fe}(\text{Te,Se,S})_{1-\delta}$ с содержанием серы до 10% и содержанием селена до 40%. В качестве шихты использовались составы $\text{Fe}_{1.3}\text{Te}_{0.9-x}\text{Se}_x\text{S}_{0.1}$, и другие, менее сернистые составы. Фигуративные точки синтезированных составов показаны на квазитройной фазовой диаграмме на Рис. 75. На рисунке видно, что при 600°C растворимость серы несколько выше, чем при высоких температурах, хотя данная тенденция находится в пределах ошибки измерения состава. Фотография сростков кристаллов состава $\text{Fe}(\text{Te}_{0.56}\text{Se}_{0.38}\text{S}_{0.06})_{1-\delta}$ выращенных при 777°C показана на Рис. 76. Подобные ориентированные сростки кристаллов могут свидетельствовать о двумерном зародышеобразовании на поверхности растущих кристаллов, что говорит о большом пересыщении в холодной части ампулы.

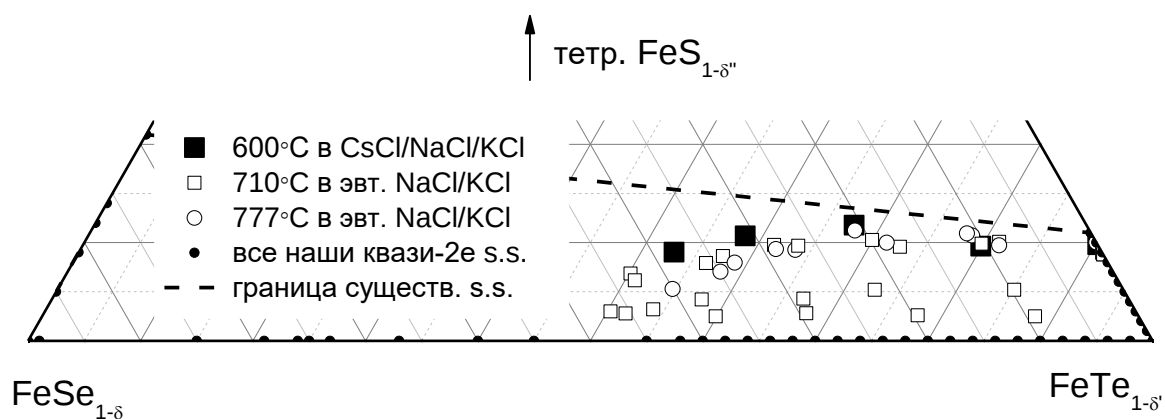


Рис. 75. Составы $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_{1-\delta}$ на треугольнике Гиббса, синтезированные при температуре 600, 710 и 777°C. Примерно показаны все синтезированные квазибинарные халькогениды железа. Пунктирная линия – условная граница, отделяющая однофазный твердый раствор $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_{1-\delta}$ от двухфазного равновесия гексагональный халькогенид железа + металлическое железо при $\sim 400^\circ\text{C}$.

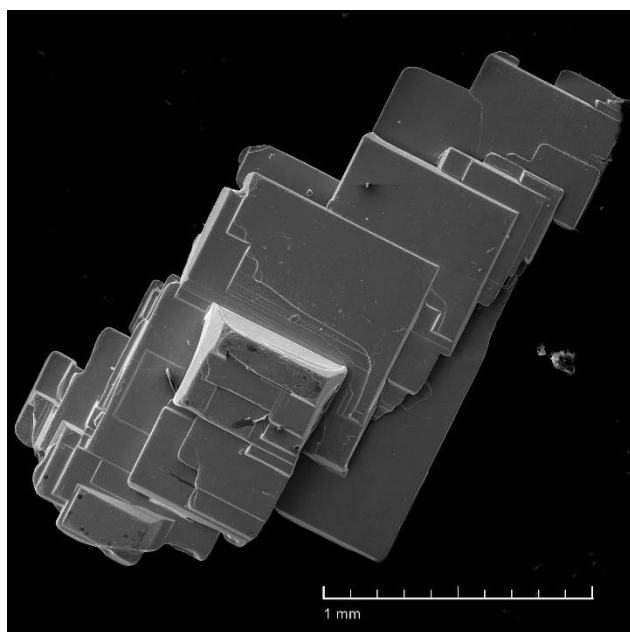


Рис. 76. Электронное изображение тетрагональных кристаллов $\text{Fe}(\text{Te}_{0.56}\text{Se}_{0.38}\text{S}_{0.06})_{1-\delta}$. Температура горячего конца 777°C.

3.4.5. Возможность использования других солевых расплавов

Кроме того, при температурах $\sim 750^\circ\text{C}$ показана возможность получения монокристаллов FeTe в расплавах солей KI/KBr/KCl, KI/KCl и KBr/KCl. Вероятно, использование солевых эвтектических расплавов с одним общим катионом может позволить синтезировать сверхпроводящие монокристаллы 122 (MeFe_2Ch_2 , Me – щелочной металл, Ch – халькоген). Более подробно подобные фазы будут описаны в следующей главе.

Для получения монокристаллов, содержащих максимальное количество селена, была использована легкоплавкая эвтектическая смесь на основе хлорида алюминия.

При температуре 427°C , с использованием шихты примерного состава $\text{Fe}_{1.3}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ были получены лишь кристаллы состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0.99}\text{Te}_{0.01})_{1-\delta}$, а при использовании шихты $\text{Fe}_{1.3}\text{Te}_1$ не было найдено следов переноса вещества.

При температурах 500 и 600°C , с использованием эвтектики KCl/AlCl₃, были получены небольшие, до миллиметра, монокристаллы состава $\text{FeSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$ - $\text{FeSe}_{0.12}\text{Te}_{0.88}$. Синтез при более высоких температурах не проводился, так как всегда существовала опасность разрыва ампул из-за вскипания легкокипящего хлорида алюминия. Невозможность получения кристаллов, содержащих большее количество теллура, может объясняться пониженной растворимостью теллура в солевых расплавах при низких температурах. Состав кристаллов, извлеченных из одной ампулы, менялся от кристалла к кристаллу в некотором интервале. Кроме того, зачастую, на холодном конце ампулы вместе с тетрагональными кристаллами были найдены гексагональные кристаллы $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{Te})_8$, с бóльшим содержанием селена по сравнению с тетрагональной фазой, а иногда вообще не содержащие теллур. Таким образом, использование низких температур и легкоплавкой эвтектики на основе хлорида алюминия приводит к невоспроизводимому росту тетрагональных и гексагональных кристаллов различного состава.

3.4.6. Сравнение качества кристаллов

Сравнение кристаллов, выращенных в одинаковых условиях, показывает, что по мере уменьшения содержания теллура возрастает анизотропия кристаллов (отношение размеров кристаллов вдоль осей c и a). Кроме того, сравнение размеров и формы кристаллов, имеющих одинаковый состав, но выращенных при разных температурах, показало, что кристаллы становятся более двухмерными при низких температурах. Данные выводы очевидны при сравнении кристаллов на Рис. 69 и Рис. 72.

Напротив, влияния величины температурного градиента и геометрии ампулы также выявлено не было, но нельзя отрицать первостепенного влияния этих факторов на качество и размер кристаллов.

Сравнение результатов синтезов, выполненных при одинаковых температурных параметрах, но с использованием эвтектических расплавов CsCl/KCl/NaCl и KCl/NaCl, показало, что перенос вещества заметно выше у более легкоплавкой эвтектики с участием хлорида цезия.

Несмотря на то, что кристаллы образуются в стационарных и практически равновесных условиях, при различных режимах охлаждения с кристаллами могут происходить невоспроизводимые изменения на микроуровне, изменяющие физические свойства, но не габитус и общий состав. Например, составы, содержащие сравнимые содержания селена и теллура, вероятно, распадаются при охлаждении на две фазы, и, поэтому, режим охлаждения должен влиять на микроструктуру полученных образцов. В результате, в синтезированной при 765°C серии образцов состава $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.28, 0.4$ and 0.45) было обнаружено сосуществование магнетизма и сверхпроводимости, которое может быть объяснено образованием двухфазной области, где одна фаза является сверхпроводящей, а вторая – магнитной [431].

Спектры рентгеновской дифракции нескольких кристаллов $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$, $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})$ полученных при съемке вдоль оси [001] показаны на Рис. 77. Для XRD анализа вдоль оси [001] несколько кристаллов из одного синтеза наклеивалось на стеклянную подложку. Для некоторых составов профили пиков (00n) имеют идеальную гауссову форму. Искривления могут быть объяснены колебаниями состава внутри кристалла и разной высотой кристаллов, наклеенных на стеклянную подложку. То, что отклонение гауссова пика от идеальной формы невоспроизводимо и не коррелирует с суммарным составом кристаллов наводит на мысль о том, что данный эффект вызван условиями съемки, а не характеризует качество кристаллов и колебания их состава.

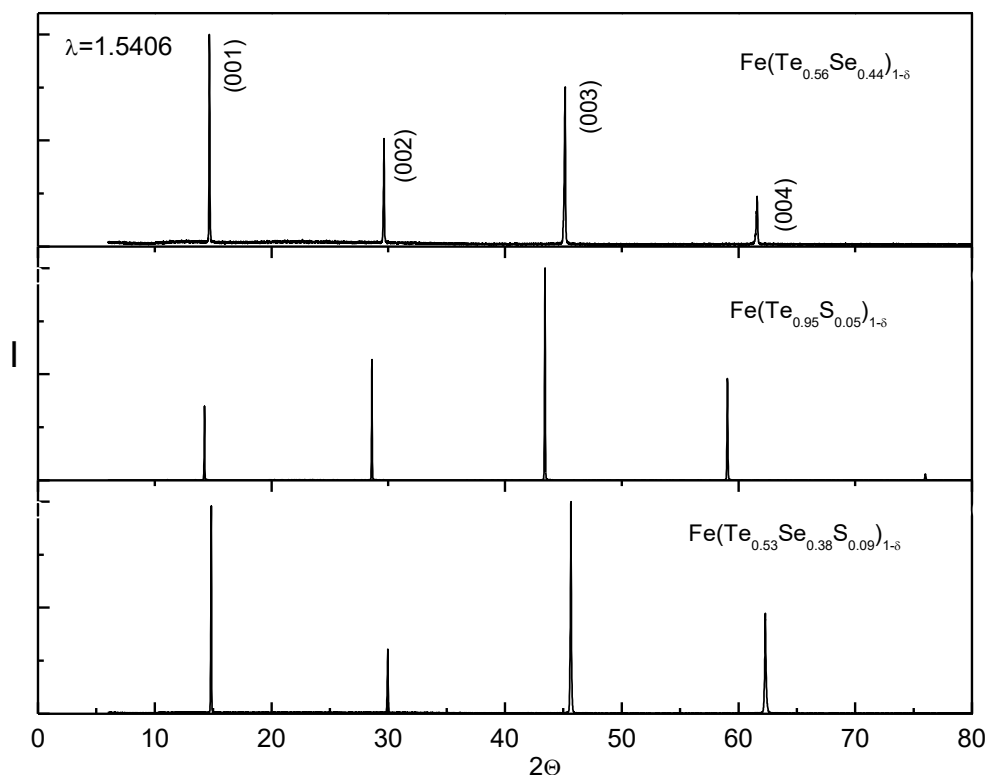


Рис. 77. Спектры рентгеновской дифракции вдоль оси c ($\text{Cu K}\alpha_1$) для кристаллов $\text{Fe}(\text{Te}_{0.56}\text{Se}_{0.44})_{1-\delta}$, $\text{Fe}(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_{1-\delta}$ и $\text{Fe}(\text{Te}_{0.53}\text{Se}_{0.38}\text{S}_{0.09})_{1-\delta}$.

С использованием метода рентгеноструктурного анализа в Институте кристаллографии РАН И.П. Макаровой проведены прецизионные исследования структуры кристаллов $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ при 293 К (дифрактометр X calibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором, $\text{MoK}\alpha$ излучение, область съемки $\theta_{\text{max}} = 63.2^\circ$, обработка экспериментальных данных с помощью программы Crys Alis [432], вычисления с использованием комплекса программ JANA 2006 [433], учет поглощения в образце по огранке). Для монокристалла был уточнен состав - $\text{Fe}_{1.147}\text{Te}$ и получены следующие кристаллографические характеристики: пр. гр. $P4/nmm$, $Z = 2$, $a = 3.82527(3) \text{ \AA}$, $c = 6.26565(9) \text{ \AA}$, $V = 91.683(2) \text{ \AA}^3$, факторы $R/wR = 0.0086 / 0.0104$. Обращает на себя внимание рекордно низкий R фактор, что подтверждает высокое качество кристаллов.

3.4.7. Дендритоподобные кристаллы

Среди кристаллов правильной геометрической формы были найдены крупные скелетные кристаллы, например тетрагональные футляровидные кристаллы с

преимущественным ростом перпендикулярно оси с (Рис. 78) или дендритные гексагональные кристаллы (Рис. 79).

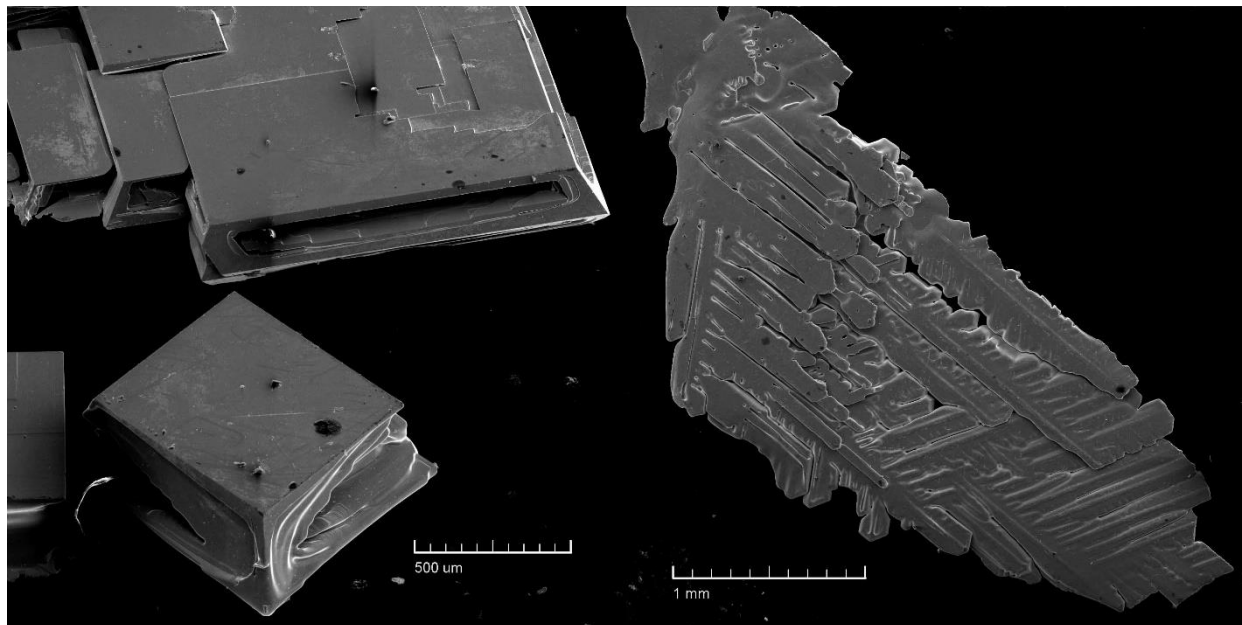


Рис. 78. Электронное изображение тетрагональных футляроподобных кристаллов $\text{Fe}(\text{Te}_{0.79}\text{Se}_{0.11}\text{S}_{0.1})_{1-\delta}$ с преимущественным ростом перпендикулярно оси. Температура горячего конца 777°C .

Рис. 79. Электронное изображение гексагональных дендритоподобных кристаллов гексагонального $\text{Fe}_7(\text{Se}_{0.72}\text{S}_{0.2}\text{Te}_{0.08})_8$. Температура горячего конца 777°C .

Кроме того, на некоторых кристаллах размера до одного миллиметра были также найдены следы залечивания пустот. Невозможность воспроизводимого получения относительно крупных кристаллов объясняется, вероятно, тем, что равномерная диффузия затруднена вследствие малых размеров ампулы, сравнимых с размерами кристаллов. Таким образом, можно предположить, что более качественные кристаллы большего размера будут получаться в ампулах большого внутреннего диаметра и большой длины, с большим количеством шихты, состав которой не изменяется с течением времени.

3.4.8. Рост кристаллов FeTe и FeSe легированных кобальтом и другими элементами

В рамках использования принципа химического усложнения, была предпринята попытка легирования теллурида и селенида железа такими элементами как Mg, Ca, Al, As, Sb, Bi, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ru and Ag. Для попытки легирования в шихту добавлялось примерно атомных 5% элемента относительно шихты. Для легирования FeSe

использовалась эвтектика AlCl_3/KCl , рост происходил при температуре 427°C , для FeTe использовалась эвтектика NaCl/KCl при температуре $700\text{--}750^\circ\text{C}$. Из всех элементов в заметных количествах (до 9%) в структуру FeSe и FeTe вошел только кобальт. Большинство элементов не переносились в холодный конец ампулы, но не препятствовали образованию монокристаллов чистого FeSe и FeTe . Некоторые элементы, например, Ni , препятствовали переносу и образованию кристаллов FeCh . Некоторые элементы, например, As , не мешали росту кристаллов, но иногда образовывали в холодном конце отдельную фазу. Медь образовала кубическую фазу $(\text{Cu,Fe})\text{Se}$. Серебро и, вероятно, алюминий, при охлаждении ампулы образовали на поверхности кристаллов FeSe и FeTe слой халькогенида серебра и алюминия. Кроме того, не исключено положительное влияние многих элементов, например, Ru на размер выросших кристаллов FeSe и FeTe .

3.4.9. Выводы

Таким образом, в ходе данной работы отработана методика синтеза кристаллов тетрагонального теллурида железа, включая легированный селеном, серой и кобальтом в условиях стационарного температурного градиента. Показано, что магний, кальций, алюминий, мышьяк, сурьма, висмут, хром, марганец, никель, медь, серебро и рутений не переносятся в холодный конец ампулы и не встраиваются в структуру FeTe и FeSe во время синтеза. Для роста кристаллов чистого FeTe , $\text{Fe}(\text{Te,Se})$, содержащего до 55-60% селена, $\text{Fe}(\text{Te,S})$, содержащего до 11% серы, и $\text{Fe}(\text{Te,Se,S})$ содержащего до 40% селена и до 10% серы подходит эвтектическая смесь KCl/NaCl и, вероятно $\text{KI}/\text{KBr}/\text{KCl}$, KI/KCl и KBr/KCl интервале температур $700\text{--}800^\circ\text{C}$; эвтектическая смесь $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ с добавлением FeCl_3 в интервале температур $520\text{--}700^\circ\text{C}$; эвтектическая смесь RbCl/NaCl в интервале $600\text{--}700^\circ\text{C}$. Кроме того, небольшие кристаллы состава $\text{FeSe}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$ - $\text{FeSe}_{0.12}\text{Te}_{0.88}$ были выращены эвтектике AlCl_3/KCl при $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Для большинства высокотемпературных опытов отношение халькогенов в кристалле совпадает с отношением халькогенов в исходной шихте. В ходе работы не показано преимущество какой-либо температуры для роста кристаллов заданного состава.

Показано, что по мере уменьшения содержания теллура и при понижении температуры объемные кристаллы постепенно становятся плоскими.

Использование эвтектической смеси на основе хлорида цезия приводит к образованию монокристаллов фаз с общей формулой $\text{CsFe}_n(\text{Se,Te})_{n+1}$.

3.4.10. Физические свойства полученных кристаллов FeTe, легированных селеном и серой

В работе [434] рассматриваются вопросы анизотропии верхнего критического магнитного поля H_{C2} (в котором сверхпроводимость в материале полностью разрушается) в сверхпроводящих соединениях FeSe и $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$. Авторами было показано, что, несмотря на схожесть кристаллической и электронной структуры, верхнее критическое поле в $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ практически изотропно (не зависит от взаимной ориентации магнитного поля и кристалла), в то время как в FeSe, наоборот, наблюдается сильная анизотропия.

В более ранних статьях высказывались предположения об изотропности сверхпроводящих свойств халькогенидов железа, в том числе и FeSe. Однако экспериментальные данные для FeSe, полученные разными методами, не позволяли получить единый результат. Так, коэффициенты анизотропии $\gamma = H_{C2\perp} / H_{C2\parallel}$ разнятся от почти изотропных значений около 1.2 (для измерений сопротивления с температурной аппроксимацией $T = 0$ К) до сильно анизотропных порядка 3.1 (для измерений теплоемкости при температуре $T = 7$ К).

Кристаллы FeSe растили в запаянных кварцевых ампулах в солевом расплаве KCl/AlCl_3 при температуре 427°C , $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ – в смеси солей CsCl/NaCl при 650°C . Для первичной характеристики образцов использовали методы рентгеновской дифракции, температурные зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости. Измерения температурных зависимостей сопротивления от ориентации и величины приложенного магнитного поля проводились стандартным четырехконтактным методом в импульсных магнитных полях до 55 Тесла.

Полученные на высококачественных образцах данные позволили оценить коэффициент анизотропии верхнего критического поля для FeSe $\gamma = H_{C2\perp}(0) / H_{C2\parallel}(0) = 27\text{Тл} / 15\text{Тл} \approx 1.8$, для $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ $\gamma = H_{C2\perp}(0) / H_{C2\parallel}(0) = 48\text{Тл} / 42\text{Тл} \approx 1.14$. Возможной причиной такой разницы в сверхпроводящих свойствах родственных соединений авторы называют переход от доминирующего ограничения критического поля за счет орбитального предела к парамагнитному пределу Паули. Это, в свою очередь, вызвано более выраженной двумерностью электронной структуры FeSe по сравнению с соединениями Fe(Se,Te).

Работа [431] представляет собой систематизацию экспериментальных данных по соединениям $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ различного состава, выполненную при использовании измерений на высококачественных монокристаллических образцах. Целью этой систематизации была

попытка доказать или опровергнуть сосуществование сверхпроводимости и магнетизма – двух противоборствующих явлений – в этом классе соединений.

Авторы провели серию измерений транспортных и магнитных свойств монокристаллов разного состава: получили температурные зависимости сопротивления и магнитной восприимчивости, определили критические температуры сверхпроводящего перехода и температуры магнитного упорядочения, оценили значения верхнего критического поля, эффективный магнитный момент, анизотропию свойств об отношении к направлению внешнего магнитного поля.

Монокристаллы получали методом кристаллизации в расплавах хлоридов щелочных металлов в условии стационарного градиента температур. Синтез длился в течение 3 недель в расплаве KCl/NaCl при температурах 720 - 765°C в разных концах запаянной кварцевой ампулы. Полученные кристаллы представляли собой пластинки с характерными размерами $(1\div 2)\times(1\div 2)\times(0.2\div 0.3)$ мм³. Качество образцов проверяли с помощью сканирующего электронного микроскопа, рентгеноспектрального микроанализа. Были получены кристаллы $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ следующих составов: $x \approx 0.1, 0.2, 0.28, 0.4, 0.45$. Кроме того, в разных образцах избыточное содержание железа составило $\delta \approx 0.03 - 0.04$. Проводящие свойства определяли с помощью четырехконтактного метода измерения сопротивления. Температурные зависимости сопротивления (2 – 300 К) в разных магнитных полях (до 9 Тл) и измерения магнитной восприимчивости проводили с помощью системы измерения физических свойств (PPMS) фирмы Quantum Design.

В результате авторы получили набор параметров и сравнили их в зависимости от состава образцов. Максимум критической температуры сверхпроводящего перехода (14.5 К) достигался для составов $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ с $x \approx 0.3 - 0.4$. Согласно измерениям магнитной восприимчивости все составы описываются законом Кюри-Вейса в парамагнитной области и испытывают антиферромагнитный переход при низких температурах.

В работе [435] изучали влияние изотропного давления до 5 кбар на сверхпроводящие свойства халькогенидов железа $\text{FeTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0, 0.85, 0.88, 0.90$) с тетрагональным кристаллическим упорядочением. Авторы определили, что при переходе от FeSe к составам, в которых часть Se заменена на Te, происходит смена поведения критической температуры сверхпроводящего перехода по отношению к приложенному давлению.

Из более ранних работ известно, что в FeSe наблюдается один из самых сильных положительных эффектов давления среди сверхпроводников: критическая температура повышается с ~ 8 К до 35-37 К при 70-80 кбар. Авторы выявили, что при замещении селена теллуром величина эффекта понижается, а в составах с содержанием теллура $x \approx 0.8$ и более

он меняет знак, что соответствует понижению критической температуры при приложении давления.

Эффекты давления определяли из кривых магнитной восприимчивости, измерения которой проводили на СКВИД-магнитометре MPMS-XL6 фирмы Quantum Design. Для создания необходимых давлений использовали миниатюрную цилиндрическую ячейку, изготовленную из немагнитного сплава CuBe. Полученные данные сравнивали с теоретическими расчетами, в которых исследовалось влияние приложенного давления на кристаллическую структуру и магнитные свойства исследуемых веществ. Результат сравнения позволили авторам сделать вывод о взаимосвязи магнитных и сверхпроводящих свойств в $\text{FeTe}_x\text{Se}_{1-x}$: увеличение содержания теллура в образце приводит к усилению дальнего магнитного порядка и нарушению сверхпроводимости.

Кристаллы FeSe были получены стандартным способом. Кристаллы составов $\text{FeTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x = 0.85, 0.88, 0.90$) выращивали тем же методом в течение 20-15 дней в расплаве солей KCl/NaCl и температурах в разных частях ампулы от 750 до 700°C. Кристаллическую структуру и состав образцов определяли методами рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа.

В статье [436] авторы исследовали кристаллическую структуру халькогенидов железа состава $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0.09, \text{ и } 0.1$). Целью работы была расшифровка кристаллической структуры соединений и определение характера нестехиометрии, наблюдаемой в соединениях: вызвана ли она наличием избыточного Fe в структуре или вакансиями атомов халькогена.

Образцы были выращены методом кристаллизации в расплавах солей щелочных металлов в стационарном градиенте температур. Для синтеза прекурсоров стехиометрическую смесь элементов спрессовывали в таблетку и помещали в печь для отжига на 7 часов при 700°C, затем их нагревали до 900°C и, после выдерживания при этой температуре в течение 3 часов, медленно охлаждали до 400°C со скоростью 5°C/час. После охлаждения прекурсоры помещали в кварцевые ампулы со смесью солей KCl/NaCl эвтектического состава и выдерживали при температурах выше температуры их плавления в стационарном градиенте 50-100°C. Первичный химический анализ образцов проводили с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Последующий анализ кристаллической структуры проводили методом просвечивающей и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии.

В результате авторы доказали, что в кристалле существует две неэквивалентные позиции железа: внутрислоевое Fe1 (соединение имеет слоистую структуру, в которой слои

из тетраэдров Fe-Ch слабо связаны между собой) и сверхстехиометричное Fe₂, определяемое параметром δ . В «идеальном» случае (без Fe₂) железо Fe1 образует плоскую квадратную подрешетку. Наличие дополнительного железа, которое располагается между слоями Fe-Ch, приводит к смещению Fe1 из «идеального» их положения. Это видно при сравнении экспериментального и теоретического изображения (Рис. 80 и Рис. 81). Замена части атомов теллура на серу приводит к появлению областей кристалла с упорядоченным расположением атомов серы и сверхструктуре типа 2×1 или 2×2 .

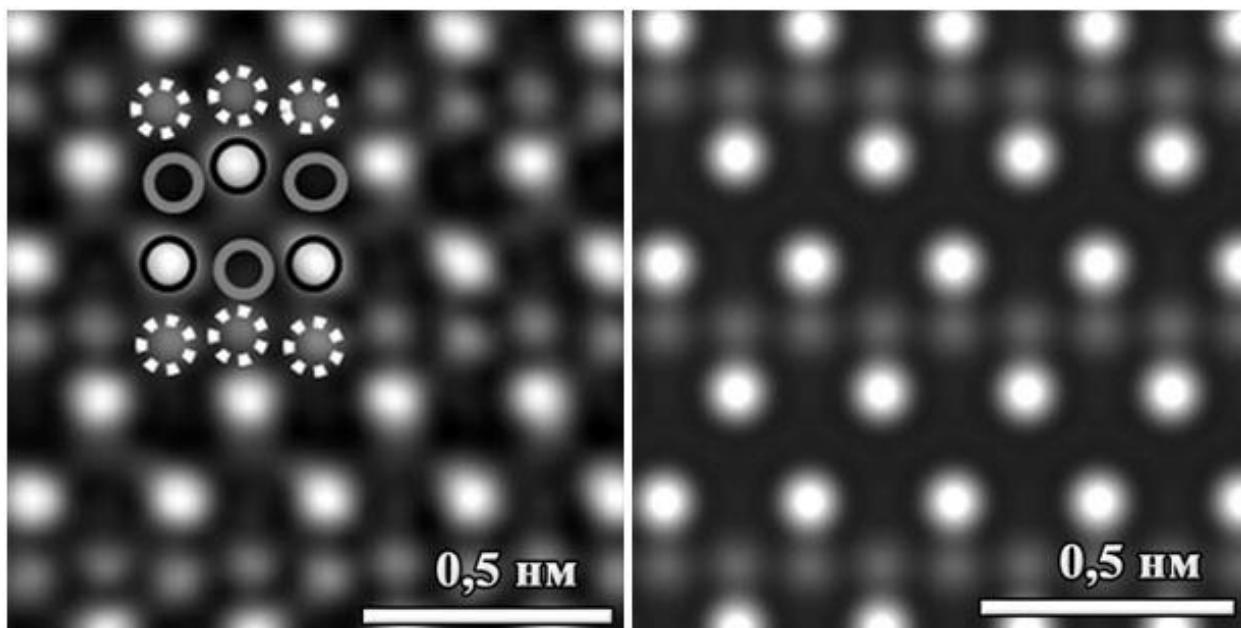


Рис. 80. Изображение поперечного среза Fe_{1+δ}Te, с осью зоны [100], полученное на просвечивающем растровом электронном микроскопе (ПРЭМ) с использованием высокоуглового кольцевого детектора (ВУКД) темного поля. Наиболее тяжелому атому Te соответствует более интенсивное светлое пятно. Черными кругами отмечены атомы теллура, прерывистыми белыми атомы железа Fe1, серыми Fe2 [436].

Рис. 81. Расчетное ПРЭМ изображение кристалла Fe_{1+δ}Te [436].

В работе [437] авторы исследовали анизотропию магнитных свойств теллурида железа состава Fe_{1+δ}Te ($\delta = 0.1 \div 0.18$) – соединения, родственного классу сверхпроводящих халькогенидов железа FeSe, Fe(Te, Se), Fe(Te, S) и Fe(Se, S). Синтез был проведен при температурах 700-790°C в расплавах KCl/NaCl или CsCl/NaCl/KCl. Состав кристаллов определяли микрозондовым анализом на полированных шлифах с графитовым напылением. В качестве внешнего стандарта использовался синтезированный аналогичным образом кристалл FeTe₂. Анизотропию магнитных свойств извлекали из температурных измерений магнитной восприимчивости, изменяя направление внешнего магнитного поля

по отношению к разным кристаллографическим направлениям в кристалле. Экспериментальные данные затем сравнивали с теоретическими расчетами.

Из полученных данных авторы определили, что знак параметра анизотропии $\Delta\chi = \chi_{\parallel c} - \chi_{\perp c}$ зависит от количества избыточного железа у $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$. В соединениях с $y > 0.13$ происходит смена знака $\Delta\chi$ с положительного на отрицательный. Сравнивая с теоретическими расчетами магнитной структуры, авторы сделали предположение о зависимости типа антиферромагнитного упорядочения ионов железа в зависимости от количества избыточного железа. В соединениях с разным составом магнитные моменты железа оказываются направлены либо вдоль кристаллографической оси c , либо в плоскости ab .

В работе [438] рассматривали особенности антиферромагнитного упорядочения в теллуриде железа FeTe . Используя сочетание теоретических расчетов и экспериментальных данных, авторы показали, что магнитные свойства соединения скорее описываются моделью делокализованных электронов («металлическим» поведением), чем локализованных магнитных моментов (то есть «закрепленных» в конкретных кристаллографических позициях). Свои выводы авторы обосновывали, в основном, теоретическими расчетами электронной структуры при разных температурах, которые, в свою очередь, основывались на данных о кристаллической структуре образцов. Монокристаллы получали методом кристаллизации в расплавах хлоридов щелочных металлов в условии стационарного градиента температур. Синтез длился в течение 3 недель в расплаве KCl/NaCl в температурном режиме $765 \rightarrow 720^\circ\text{C}$.

3.5. Рост монокристаллов и первичная характеристика сверхпроводящего $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ где x от 0 до 0.22

В главе, посвященной фазовым отношениям железа и халькогенов сказано, что низкая температура устойчивости или даже отсутствие равновесности маккинавита затрудняет получение равновесных твердых растворов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$, содержащих достаточное количество серы. Принимая во внимание то, что распад FeSe при 457°C , а тетрагональный FeS , возможно, не является равновесным, возможно легко объяснить отсутствие полного замещения селена серой в FeSe . Так как температура синтеза чистого селенида железа не должна превышать 457°C , то максимальная температура синтеза твердого раствора тетрагонального $\text{Fe}(\text{Se,S})_{1-\delta}$ должна снижаться при увеличении содержания серы. Из-за низкой температуры устойчивости фазы, в качестве ростовой среды

приходилось использовать солевые расплавы на основе хлорида алюминия, в частности AlCl_3/KCl (состав $\text{K}_1\text{Al}_2\text{Cl}_7$), $\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$ (состав $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Al}_2\text{Cl}_7$) или AlCl_3/KBr (состав $\text{K}_1\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{Br}_1$).

Стандартные ампулы для роста тетрагональных смешанных халькогенидов железа готовились аналогичным образом, только в качестве шихты выступали предварительно синтезированные смеси состава $\text{Fe}_{1.3}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ (x от 0.05 до 0.4). Гарантированный избыток железа создавался для максимального увеличения химического потенциала железа в системе, что должно уменьшать возможность образования не тетрагональных, а гексагональных халькогенидов железа $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{S})_8$. Иногда в холодный конец ампулы помещались куски металлического железа для увеличения его химического потенциала. Это должно приводить к условиям, более пригодным для образования тетрагональных, а не гексагональных халькогенидов железа.

Для предотвращения возможного взаимного влияния ионов серы и селена во время миграции от горячего конца ампулы к холодному был применен метод «ампула в ампуле» (Рис. 53г). В толстостенную внешнюю ампулу, с внутренним диаметром 11 мм помещалась шихта суммарного состава $\text{Fe}_{1.3}\text{Se}_1$, а затем открытая тонкостенная ампула с внешним диаметром 8 мм, в которой находилась шихта $\text{Fe}_{1.3}\text{S}_1$. Иногда селеновая и серная шихта менялись местами.

Далее в одинарные или двойные ампулы засыпался безводный хлорид алюминия, затем устойчивые на воздухе галогениды щелочных металлов, например, KBr или смесь $\text{KCl}-\text{NaCl}$. Некоторые количества подобных солей слегка понижали температуру плавления хлорида алюминия и предотвращали плавление и испарение хлорида алюминия во время вакуумирования и запаивания ампул.

Ампулы были помещены в трубчатые печи, так чтобы конец ампулы без шихты находился у края печи для создания температурного градиента. Печи медленно, в течение нескольких часов нагревались до температуры 400 – 420°C и, затем, оставлялись на 50 – 70 дней. Градиент температур составлял 50-100°C.

Так как границы растворимости серы в селениде железа должны сильно зависеть от температуры кристаллизации, кроме ампул обычной длины были подготовлены несколько ампул длиной более 150 мм. В печах ампулы располагались таким образом, что горячий конец вместе с шихтой был рядом с горячими концами стандартных ампул, а холодный конец был сильно ближе к краю печи. Благодаря этому, температура холодного конца была на несколько десятков градусов ниже, чем у стандартных ампул.

Уже было сказано, что зачастую, двойные ампулы взрывались во время нагрева, иногда, с детонацией остальных ампул. Для предотвращения этого, ампулы нагревались в два этапа: в первый день до 250°C, во второй день – в до основной температуры синтеза. За ночь расплавленный хлорид алюминия успевал растворить в себе другие соли, и это понижало давление его паров. Кроме того, было замечено, что взрыв может предотвратить добавление шихты в виде прессованных таблеток соответствующего размера вместо порошка.

Полученные кристаллы отмывались от солевого расплава в воде, затем в спирте, затем в ацетоне с помощью ультразвуковой ванны, затем сушились короткое время в сушильном шкафу при температуре 70°C. Хранились полученные кристаллы в вакууме.

3.5.1. Первичная характеристика кристаллов Fe(Se,S)

Химический состав полученных кристаллов тетрагонального халькогенида железа и гексагональной примеси изучался на цифровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионной системой микроанализа INCA Energy 450/XT (20 kV). Состав большинства выращенных образцов проводился на кристаллах, наклеенных на графитовый скотч (Рис. 82). На подобных кристаллах изучалось только отношение селена и серы. Некоторые кристаллы были запрессованы в эпоксидную смолу и отполированы до образования плоской поверхности. На подобных аншлифах изучалось отношение железа к общему содержанию халькогена (параметр δ в $\text{Fe}(\text{Se,S})_{1-\delta}$).

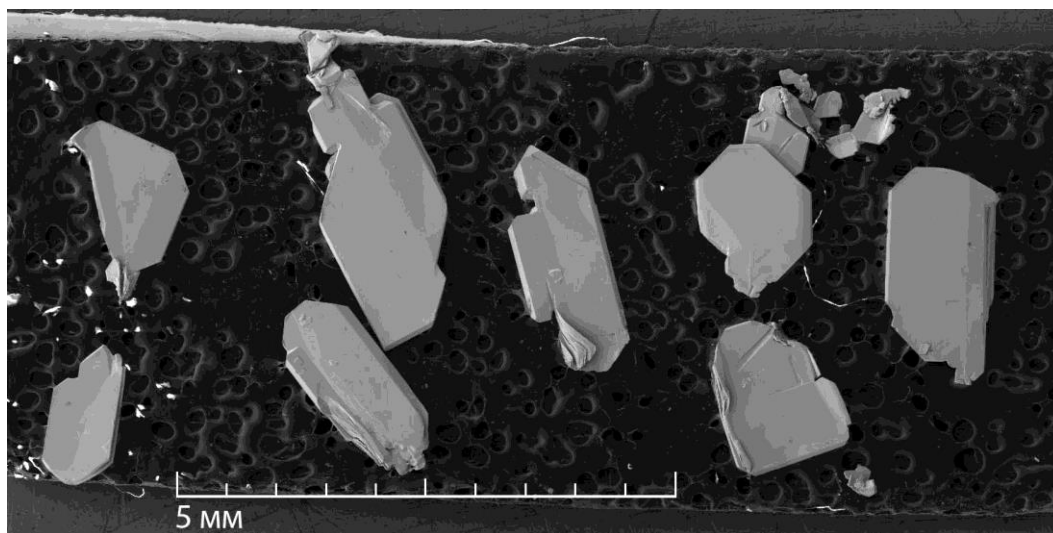


Рис. 82. Кристаллы Fe(Se,S) различного состава, наклеенные на графитовый скотч.

Зависимость параметров решетки от состава кристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ была проведена с помощью монокристалльной съемки на Геологическом факультете МГУ Л.В. Шванской. Монокристалльная съемка была выполнена на дифрактометре Xcalibur-S, излучение MoK , графитовый монохроматор.

3.5.2. Результаты

Плоские тетрагональные кристаллы с размерами до 2 мм и толщиной до нескольких десятых миллиметра были получены во всех одинарных ампулах, в которых содержание серы в шихте не превышало 20%. Напротив, в ампулах с шихтой, содержащей большое количество серы, всегда получались гексагональные магнитные кристаллы или переноса не наблюдалось. Гексагональные кристаллы образовывались, даже если в зоне роста (в холодном конце) в начале эксперимента помещалось металлическое железо.

Микронзондовый анализ показал, что тетрагональные кристаллы имели незначительный избыток железа относительно суммарного содержания серы и селена. Никаких примесных элементов (Al, K, Na, Cl) найдено не было. Обычно содержание серы от общего содержания халькогена составляло от 1 до 9%. В некоторых ампулах были найдены немногочисленные, небольшие, в доли миллиметра, кристаллы, содержащие до 15% серы. Электронное изображение кристалла состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04})_{1-\delta}$ показана на Рис. 83. Содержание серы в тетрагональных кристаллах всегда было ниже содержания серы в шихте примерно в два раза. Напротив, содержание серы в сосуществующих гексагональных кристаллах было сравнимо с содержанием серы в шихте.

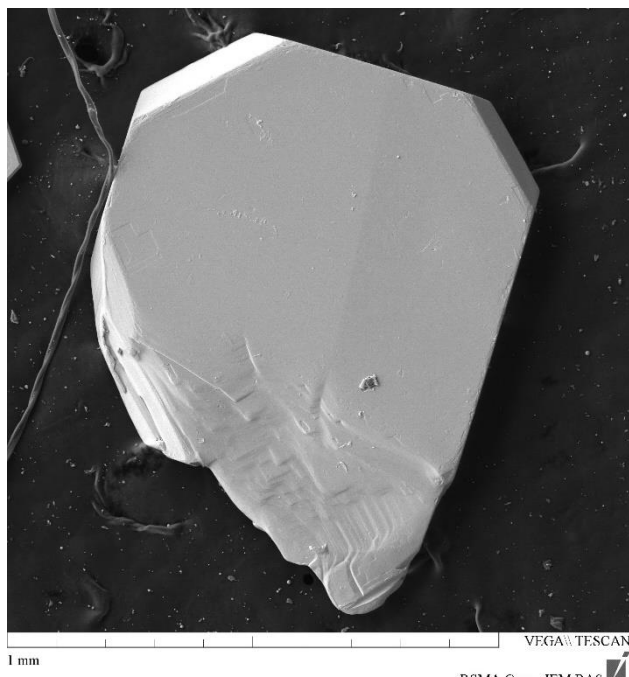


Рис. 83. Электронное изображение кристалла $\text{FeSe}_{0.96}\text{S}_{0.04}$ в режиме вторичных электронов

Применение удлиненных ампул не позволило увеличить содержание серы в образцах, но позволило увеличить общее количества перенесенного вещества. Полученные в длинных ампулах образцы представляли собой спеки мелких кристаллов общей массой более 0.2 грамма и содержали не более 5% серы.

В двойных ампулах были также обнаружены тетрагональные или, реже, гексагональные кристаллы. В каждой ампуле тетрагональные кристаллы были или плоскими, не отличимыми по форме от кристаллов, полученных в одинарных ампулах, или трехмерными, размерами в доли миллиметра, часто образующими взаимно ориентированные спеки (Рис. 84 и Рис. 85). В некоторых экспериментах тетрагональные кристаллы были магнитны. Микронзондовый анализ показал, что тетрагональные кристаллы также имели незначительный избыток железа относительно халькогенов. Также было показано отсутствие примесных элементов. Обычно содержание серы составляло от 2 до 19 %, но в одном эксперименте среди некоторого количества мельчайших кристалликов был найден миллиметровый кристалл, содержащий 22 ± 1 % серы. Разница форм кристаллов может быть объяснена разной степенью пересыщения солевого расплава вследствие процессов при взаимодействии растворенных ионов селена и серы. В сростках с кристаллами $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ часто находились частицы примерного состава Fe_2Si размерами до 10 мкм (Рис. 86).

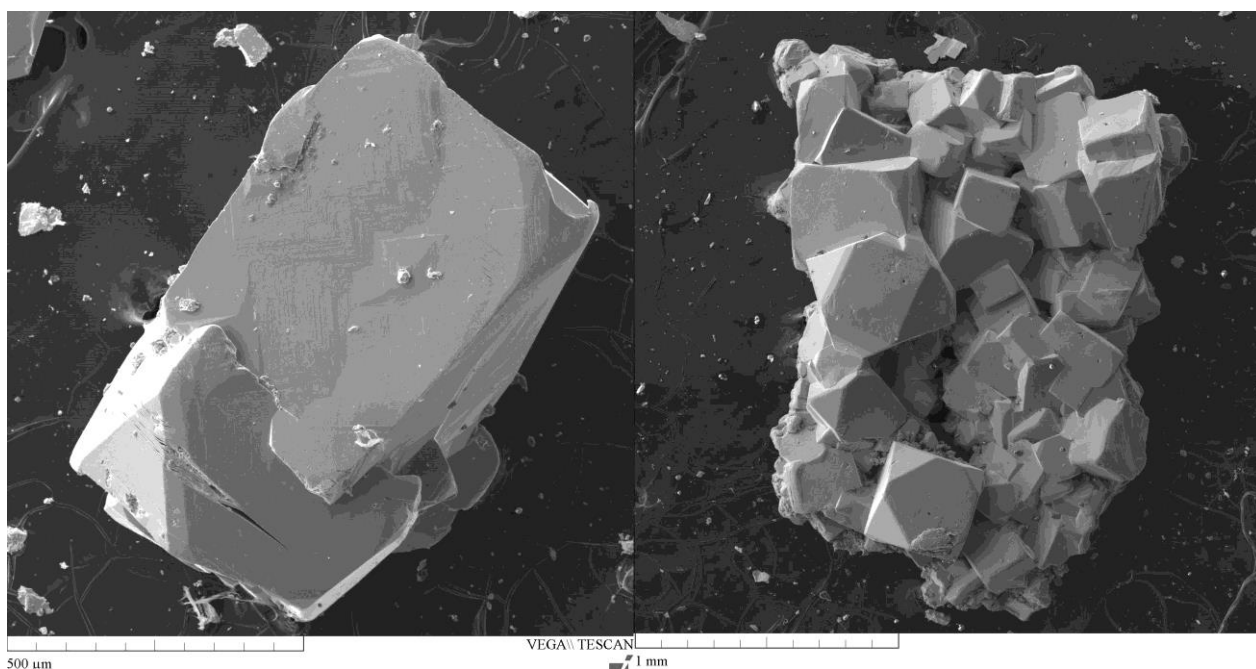


Рис. 84. Электронное изображение трехмерного кристалла Fe(Se,S) в режиме вторичных электронов.

Рис. 85. Электронное изображение спеков трехмерных кристаллов Fe(Se,S) в режиме вторичных электронов.

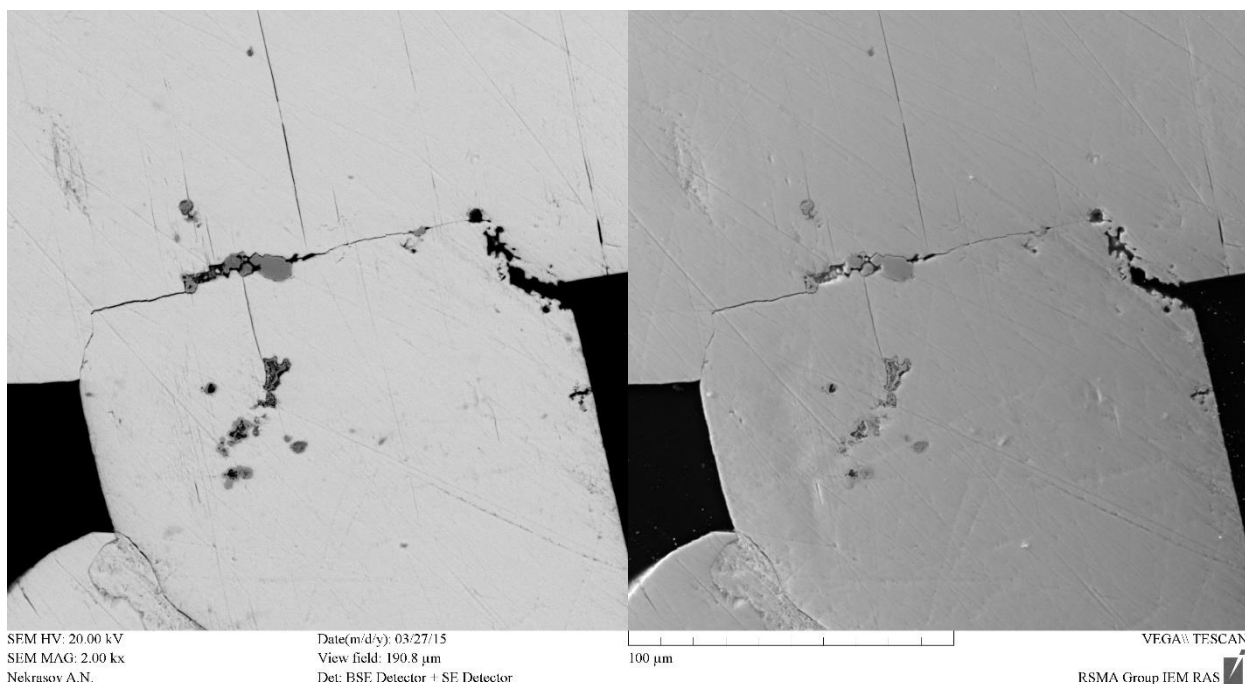


Рис. 86. Электронное изображение кристаллов в режиме обратно рассеянных электронов. Fe₂Si (темно-серый) на границе кристаллов Fe(Se,S) (светло-серый).

Примечательно, что нужные нам, тетрагональные кристаллы чаще всего были найдены в ампулах, где сульфидная шихта находилась во внутренней ампуле, а селенидная – во внешней. Вероятно, это объясняется тем, что площадь сечения внутреннего канала

больше, чем у внешнего. Комбинация сечений каналов и растворимостей серы и селена в данном случае обеспечивают более благоприятные условия для роста тетрагональной, а не гексагональной фазы.

Может быть, изменение условий переноса вещества позволят синтезировать кристаллы с максимальным содержанием серы без применения методики «ампула в ампуле». В частности, может использоваться использование других солевых расплавов, например CsCl-LiCl [349] или RbCl-LiCl, а также применение метода газового транспорта [350, 352].

Зависимость отношения железа к сумме селена и серы от содержания железа ($\text{Fe}/(\text{Se}+\text{S})$ vs. S) показана на Рис. 87. Состав изучался для кристаллов пяти различных составов. На рисунке видно, что в пределах ошибки отношение железа и халькогена не меняется, совпадает с таковым для чистого тетрагонального селенида железа и составляет 0.92 ± 0.04 . Разница в величине нестехиометрии, которая получена в данной работе и в работах, посвященных порошковым образцам (~ 0.96) [321, 322, 425], может быть объяснена систематической ошибкой рентгенофлуоресцентного микроанализа или окислением поверхности полированного кристалла.

Таким образом, показано, что величина нестехиометрии не зависит от содержания серы и совпадает с величиной нестехиометрии у тетрагонального FeSe.

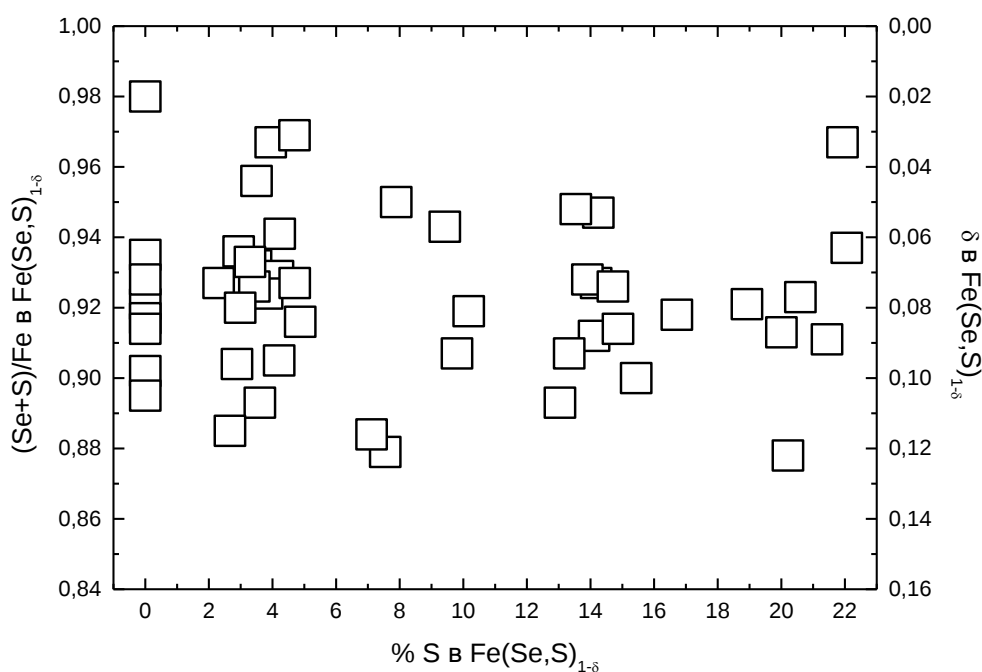


Рис. 87. Зависимость величины $1-\delta$ от x в кристаллах $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$. Данные получены с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализа.

Основные результаты, полученные с помощью монокристалльной съемки сведены в Табл. 2. Измерения проходили на блочных образцах (Рис. 85) и на монокристаллических плоских образцах квадратной, прямоугольной и восьмиугольной формы (Рис. 82, Рис. 83).

В таблице видно, что морфология кристаллов зависит от содержания серы, но, вероятно, это является случайностью, и габитус кристаллов зависит только от условий роста, а не содержания серы. В любом случае, монокристалльная съемка применялась для блочных кристаллов с низким содержанием серы и плоских монокристаллов различной формы с высоким содержанием серы ($4.7 < x < 19$).

По результатам монокристалльной съемки (Табл. 2) видно, что за исключением образца CD 1456 все кристаллы имеют тетрагональную сингонию. Параметры решетки близки к зависимости, определенной в работе [266] на порошкообразных образцах. Наши результаты показывают, что по мере увеличения содержания серы параметр c постепенно уменьшается, тогда как параметр a остается практически постоянным (Рис. 88). Похожие результаты параллельно были получены на образцах, выращенных в рамках данного исследования, в Университете Дрексlera (США) Марией Явароне и Гораном Карапетровым [362].

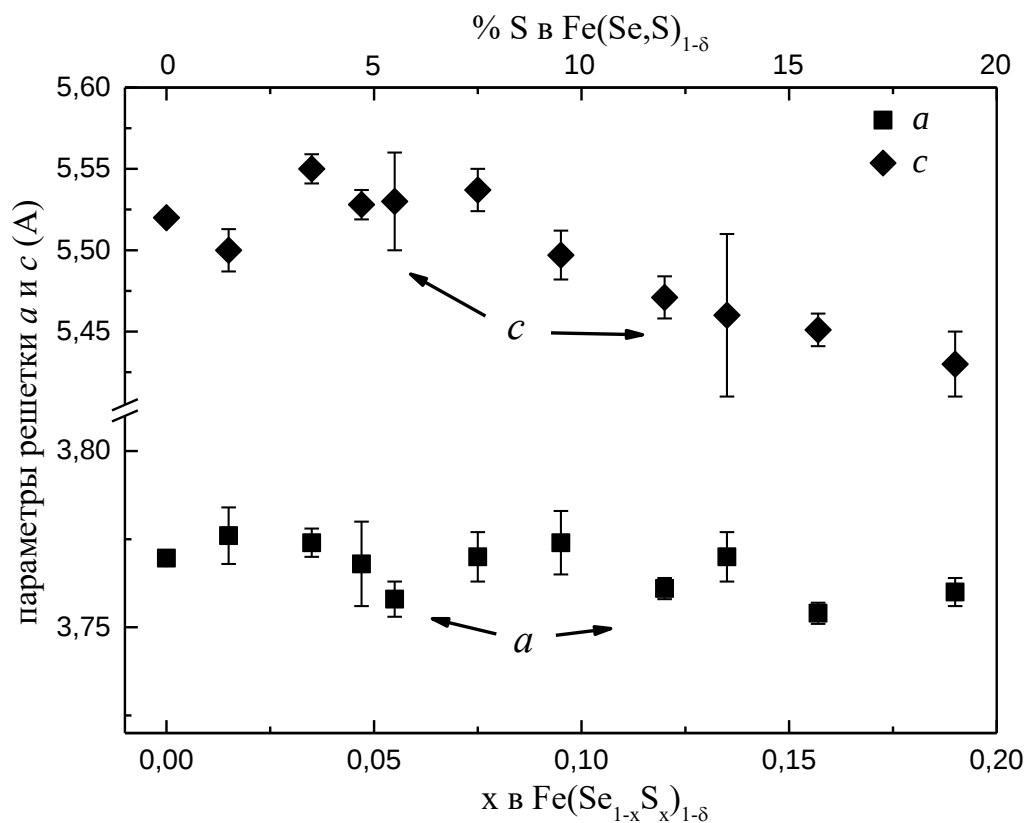
В работе [439] было показано, что для порошкообразных образцов $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.1 < x < 0.5$), параметр a и параметр c уменьшаются с ростом содержания серы. Использование порошкообразных образцов с неправдоподобным содержанием серы позволяет считать данные этой работы неправильными.

Сростки кристаллов образца CD-1456 показывают орторомбическую симметрию с параметрами решетки $a=5.307(10)$, $b=5.323(4)$, $c=5.489(3)$ Å, $V=155.1(3)$ Å³. Данные величины сходны с величинами для фазы $\alpha\text{-FeSe}_{0.92}$, полученной при температурах ниже 70K из обычной тетрагональной фазы. Можно предположить, что добавление серы может быть ответственно за орторомбическую дисторсию при комнатной температуре.

Табл. 2. Значения параметров решетки кристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$

Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³	Габитус
$\text{FeSe}_{0.81}\text{S}_{0.19}$ #1452	3.760(4)	5.43(2)	76.7(3)	плоский квадратный
$\text{FeSe}_{0.843}\text{S}_{0.157}$ #1379	3.754(3)	5.451(10)	76.83(2)	плоский восьмигранный
$\text{FeSe}_{0.865}\text{S}_{0.135}$ #1380	3.772(11)	5.49(5)	78.1(8)	плоский восьмигранный
$\text{FeSe}_{0.88}\text{S}_{0.12}$ #1454	3.761(3)	5.471(13)	77.4(2)	плоский квадратный
$\text{FeSe}_{0.953}\text{S}_{0.047}$ #1654	3.768(12)	5.528(9)	78.5(4)	плоский прямоугольный
$\text{FeSe}_{0.96}\text{S}_{0.04}$ #1456*	$a=5.307(10)$ $b=3.323(4)$	5.489(3)	155.1(3)	блочный
$\text{FeSe}_{0.965}\text{S}_{0.035}$ #1455	3.774(4)	$c=5.550(9)$	79.05(18)	блочный
$\text{FeSe}_{0.985}\text{S}_{0.015}$ #1653	3.776(8)	5.500(13)		Блочный
$\text{FeSe}_{0.925}\text{S}_{0.075}$ #2052	3.770(7)	5.537(13)		плоский квадратный
$\text{FeSe}_{0.945}\text{S}_{0.055}$ #2050	3.758(5)	5.53(3)		плоский квадратный
$\text{FeSe}_{0.905}\text{S}_{0.095}$ #1935	3.774(9)	5.497(15)		плоский квадратный

* Кристаллам предписана орторомбическая сингония

Рис. 88. Величина параметров a и c для $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ в зависимости от содержания серы (x).

3.5.3. Выводы по синтезу и химическим свойствам

Таким образом, получены кристаллы $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ содержащие до 15 серы, в расплавах на основе хлорида алюминия в стационарном температурном градиенте. Применение методики "ампула в ампуле" позволило увеличить содержание серы до 22%. Замещение селена серой уменьшает параметр решетки a и практически не изменяет параметр решетки c . Отношение железа к халькогенам (параметр нестехиометрии δ) не зависит от содержания серы. Также можно предположить, что присутствие серы может быть ответственно за орторомбическую дисторсию тетрагональной фазы при комнатной температуре.

3.5.4. Физические свойства кристаллов $\text{Fe}(\text{Se,S})$

Как уже было сказано, кристаллы $\text{Fe}(\text{Se,S})$ обычно содержали не более 10-15% S, поэтому большая часть физических исследований проходила на них. На Рис. 89 показаны зависимости магнитной восприимчивости, полевые зависимости намагниченности, плотности критического тока и величины электрического сопротивления для кристаллов чистого FeSe и содержащих 4, 9 и 11% FeS. Температура сверхпроводящего перехода постепенно увеличивается и для кристаллов с 11% FeS составляет 11К. Из графиков $\chi(T)$ и $\rho(T)$ также видно, что ширина сверхпроводящего перехода не превышает одного Кельвина. Из полевых зависимостей намагниченности для образцов с 4 и 9% FeS видно, что образцы не содержат магнитных примесей и второе критическое поле превышает 9 Тл [361].

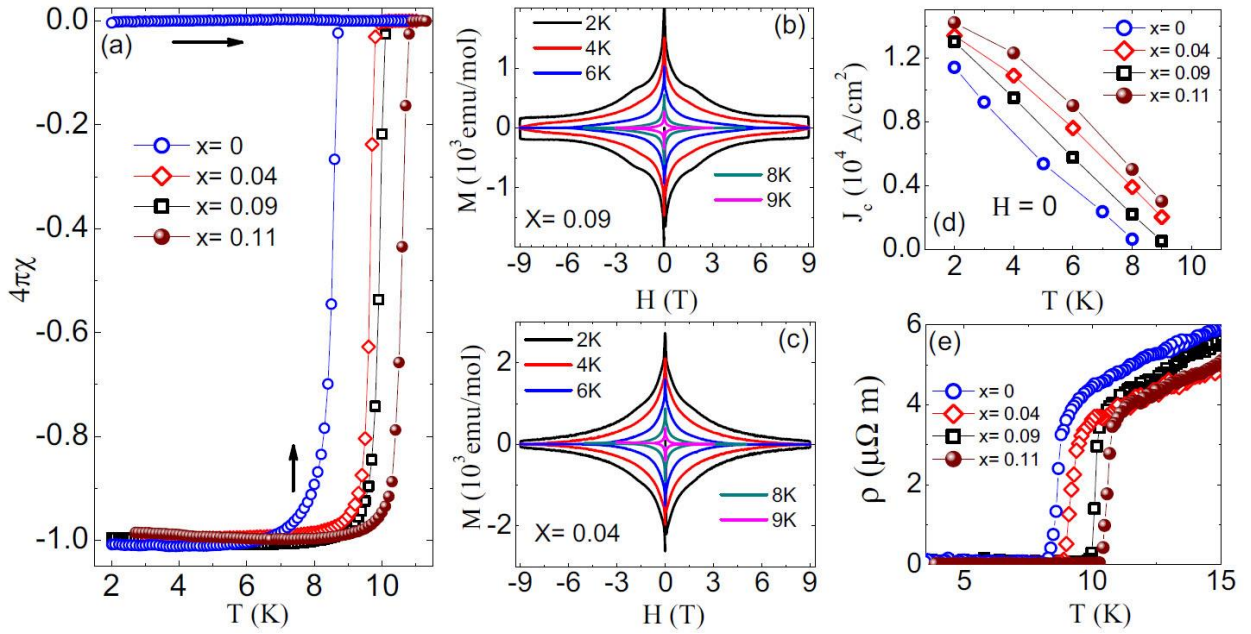


Рис. 89. а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости в магнитном поле $B \parallel c = 10$ Ое в режиме ZFC и FC монокристаллов $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$

б, в) Полевая зависимость намагниченности (T const, $B \parallel c$) $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ и $\text{FeSe}_{0.96}\text{S}_{0.04}$

д) Плотность критического тока J_c монокристаллов $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$

е) Температурная зависимость сопротивления кристаллов $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [361]

Зависимость температуры сверхпроводящего перехода от состава для всех синтезированных кристаллов построена в работе [440], Рис. 90 видно, что у кристаллов, в которых содержится больше 10-11% FeS, температура сверхпроводящего перехода начинает снижаться и кристаллы с 22% FeS имеют T_c не выше 9К.

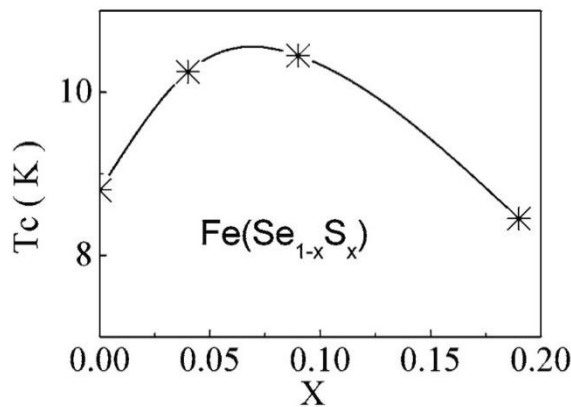
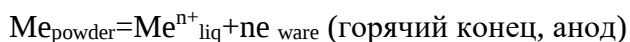


Рис. 90. Зависимость T_c от состава кристаллов $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. [440]

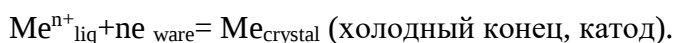
3.6. Применение проводящего контура для активизации миграции ионов

Уже было сказано, что большинство кристаллов халькогенидов было получено при обычной перекристаллизации шихты в солевых расплавах в градиентных условиях (Рис. 53а). Например, различные сульфиды, селениды и теллуриды железа легко образовывали кристаллы в температурном интервале 350 - 850°C. Попытка вырастить кристаллы железа аналогичным образом не увенчалась успехом, так как для перевода металла в растворенную ионизированную форму необходимо удалять электроны и присоединять их уже на холодном конце ампулы, в точке роста кристалла металла. Миграция электронов непосредственно через солевой расплав (электролит) невозможна, но электроны могут мигрировать от металлической шихты до холодного конца по проволоке из достаточно инертного материала, например платины (Рис. 53б). Инертная проволока может быть заменена на проволоку из металла, чьи кристаллы предполагается вырастить.

Таким образом, процесс роста кристалла металла в солевом расплаве может быть описан двумя электрохимическими реакциями. В горячем конце порошкообразная шихта (источник металла) растворяется, и освобождаются электроны:



которые мигрируют через проводящий контур к холодному концу, встречаются с ионами и образуют кристалл металла:



Платиновая проволока может быть изолирована от солевого расплава так ионы металла и электроны, мигрирующие к холодному концу ампулы, могут образовывать восстановленный металл на всей длине оголенной платиновой проволоки. Подобные локальные динамические равновесия не могут привести к исчезновению движущей силы, вызывающей перенос, но, вероятно, приведут к уменьшению скорости миграции металла. Кроме того, взаимодействие переносимого металла и платиновой проволоки может приводить к необратимому образованию твердых растворов, что еще сильнее снизит скорость переноса металла к холодному концу ампулы. Отделять проволоку от солевого расплава может кварцевый (стеклянный) капилляр (Рис. 53б).

При рассматривании процессов электрохимического роста кристаллов нужно всегда учитывать условие электронейтральности. Поэтому, вероятно, необходимо одновременное

растворение шихты в горячем конце ампулы и кристаллизация металла в холодном конце. Для этого в расплаве должна изначально существовать ненулевая концентрация ионов переносимого металла. Подобное можно достичь добавлением в солевой расплав нескольких миллиграмм галогенида соответствующего металла или элементарного йода. Кроме того, можно надеяться на незначительное окисление и растворение металла шихты с помощью восстановления и перехода в твердое состояние щелочных металлов из солевой эвтектики.

Металлические кристаллы можно растить не только используя порошкообразную шихту и инертный (платиновый) проводящий контур. Возможно использование проволоки, изготовленной из аналогичного металла, которая может выполнять функции не только проводящего контура, но и шихты (источника металла).

Таким образом, необходимым условием роста кристаллов металлов в солевых расплавах в условии стационарного градиента температур является наличие инертного проводника электронов. Также росту должны способствовать, во-первых, изоляция данного проводящего контура от солевого расплава, во-вторых, изначально наличие растворенного металла в солевом расплаве.

Для доказательства подобного механизма возможно изучение переноса металлов без присутствия проводящего контура.

В настоящий момент, расплавы галогенидов металлов (в основном хлориды щелочных металлов и алюминия) используются в основном для синтеза монокристаллов халькогенидов. Большинство кристаллов получено при медленном охлаждении солевого расплава, который насыщен компонентами кристалла, например. Альтернативой этому методу является описываемый метод роста с помощью стационарного градиента температур. Использование метода медленного охлаждения для роста кристаллов металлов невозможно, так как отсутствует возможность передачи заряда при кристаллизации.

Общим недостатком всех вариантов синтеза в расплавах солей может являться возможность растворения компонентов солевой эвтектики в растущем кристалле.

Анализ различных бинарных фазовых диаграмм [52] показал, что растворимость щелочных металлов (цезия, натрия и калия) и хлора в железе практически нулевая. При температурах ниже 550°C железо может растворять в себе до 20 ат. % алюминия. Кристаллы железа, получаемые в эвтектике на основе хлорида алюминия не должны содержать такое количество алюминия, так как активность алюминия в эвтектическом расплаве хлоридов заведомо ниже, чем в металлическом алюминии, сосуществующем с железом.

Бинарные фазовые диаграммы с участием большинства металлов показывают крайне незначительную растворимость в них цезия, натрия и калия. Фазовые отношения металлов с хлором практически не изучены, но также следует ожидать нулевую растворимость хлора в металлах. Напротив, растворимость алюминия значительна, и иногда достигает 20%.

Таким образом, большинство экспериментов по росту металлов планировалось проводить в эвтектических расплавах солей на основе хлоридов щелочных металлов, и только некоторые – в расплавах на основе хлорида алюминия.

В работе [441] было высказано предположение, что окислению и последующему растворению металлов в солевом расплаве способствует не только присутствие окислителя, например кислорода, но и частичное растворение кварцевого стекла с образованием силикатов по реакции $2Au_s + 2(Na,K)Cl_m + SiO_{2,s} + 0,5O_{2,g} = 2AuCl_m + (Na,K)_2SiO_3$. Для доказательства незначительной роли материала ампулы для растворения золота, в рамках защищаемого исследования был проведен эксперимент по градиентному переносу золота в солевом расплаве внутри золотой ампулы. Золотая ампула имела длину 50 мм, внешний диаметр 5 мм, толщину стенки порядка 0.2 мм. Запаянная золотая ампула, содержащая смесь KCl-NaCl выдерживалась 20 дней при температуре горячего конца 850°C и температуре холодного конца порядка 300°C. Таким образом, часть солевой смеси была расплавлена, а часть оставалась кристаллической. За время отжига золото перенеслось к холодному концу настолько, что образовалось отверстие. На границе жидкий расплав - твердая соль были найдены множество небольших кристаллов золота (Рис. 91), что говорит о возможности переноса вещества в солевых расплавах без участия материала реакционного сосуда.

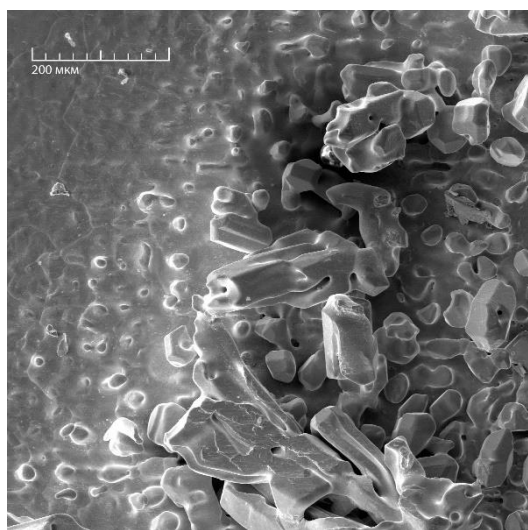


Рис. 91. Кристаллы золота, образовавшиеся при перекристаллизации золотой ампулы, содержащей KCl/NaCl расплав.

3.6.1. Подготовка экспериментов по получению кристаллов металлов и сплавов в солевых расплавах в условии стационарного температурного градиента

Кристаллы металлов и сплавов были выращены в ампулах из кварцевого стекла стандартного размера (длина 100-110 мм, внутренний диаметр 7-9 мм) в различных солевых смесях. Кроме порошков металлов использовались проволоки из нержавеющей стали, фехрали, константана, нихрома, палладия и платины различной толщины.

В начале в ампулу помещались порошки металлов. Затем на всю длину ампулы помещалась проволока таким образом, чтобы один конец касался металлической шихты, а второй – гарантированно был погружен в солевой расплав максимально близко к противоположному краю ампулы. Иногда проволока была вставлена в кварцевый капилляр таким образом, что были обнажены концы. Затем в ампулу засыпалась смесь солей эвтектического состава. Для синтеза в температурном интервале 550 – 700°C использовалась смесь CsCl/KCl/NaCl, для синтеза в интервале 350 – 550°C использовалась смесь AlCl₃/KCl. Иногда в солевую смесь добавлялось несколько миллиграмм кристаллического йода.

Время синтеза было стандартным - для расплавов на основе хлорида цезия около 20 суток, для расплавов на основе хлорида алюминия около 50 суток.

После синтеза кристаллы отмывались стандартно в воде, спирте и ацетоне. Некоторые кристаллы железа покрывались слоем ржавчины за несколько минут на воздухе, тогда как остальные кристаллы железа сохраняли металлический блеск на месяцы. Вероятно, это объясняется разной структурой поверхности железных кристаллов, и, соответственно, разной способностью к удержанию остатков воды, и, как следствие, разной способностью к окислению. Поэтому обычно кристаллы хранились в вакуумированных ампулах.

3.6.2. Результаты экспериментов по получению кристаллов металлов и сплавов в солевых расплавах в условии стационарного температурного градиента

В экспериментах, содержащих Fe, Ni, Co, Cr, Al, Cu, Ag, Au, Pd and Pt, были обнаружены следы переноса металлов из шихты в горячем конце к краю проводящего контура в холодной части ампулы. Перенесенные, перекристаллизованные металлы имели вид кристаллов разного размера. Микронзондовый анализ показал отсутствие в кристаллах примесей K, Na, Cs, Al или Cl с точностью до долей процента.

Кристаллы железа показаны на Рис. 92, Рис. 93 и Рис. 94. На Рис. 92 показан кристалл железа размером 3 мм с хорошо сформированным габитусом, полученный в температурном режиме $437 \rightarrow 387^\circ\text{C}$. Также были получены кристаллы в более неравновесных условиях, например кристалл футляроподобной формы (Рис. 93) и дендритоподобные кристаллы (Рис. 94).

Кристаллы аналогичного размера выращены при перекристаллизации золотой проволоки (Рис. 95) и медного порошка.

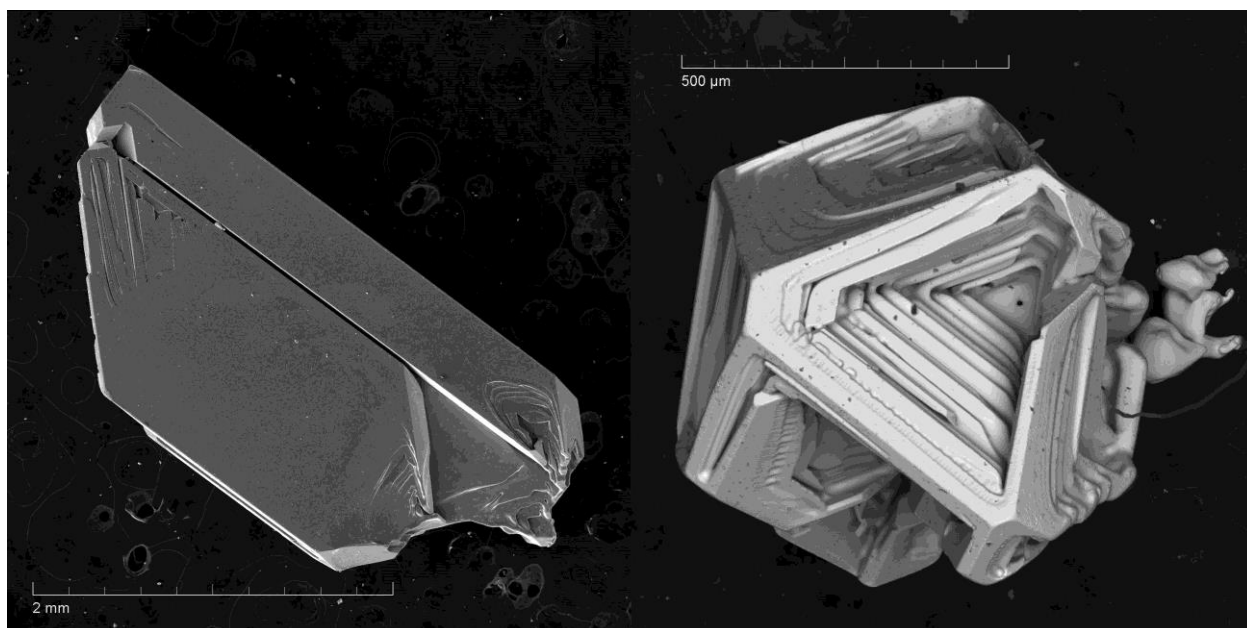


Рис. 92. Электронное изображение кристалла железа.

Рис. 93. Электронное изображение футляроподобного кристалла железа.

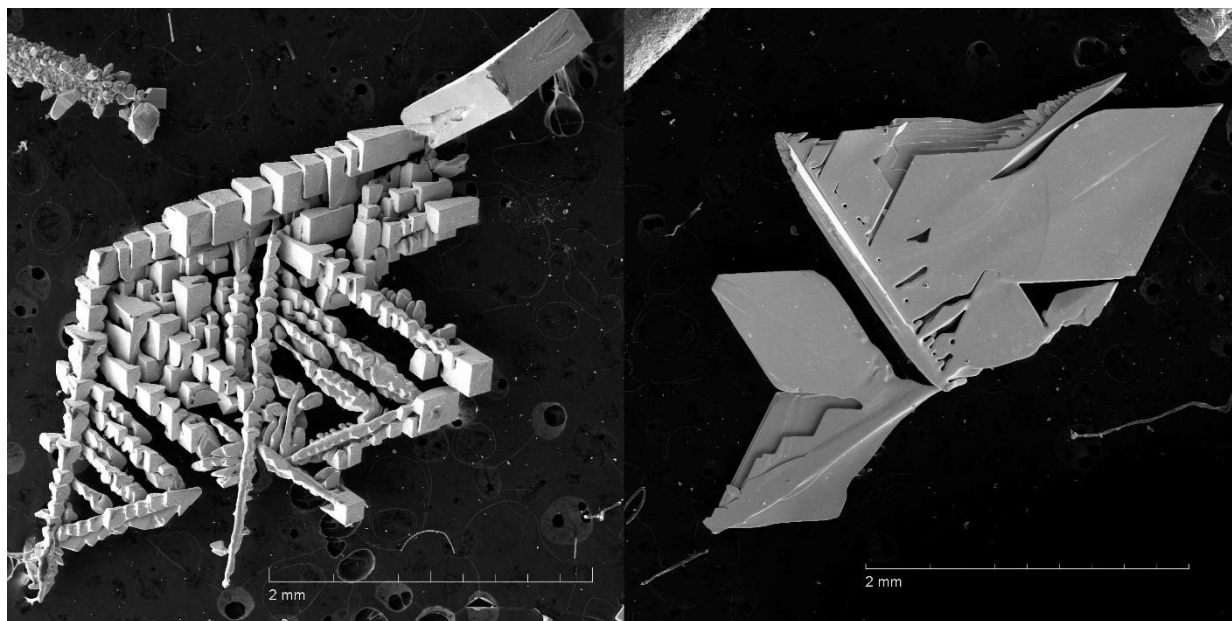


Рис. 94. Электронное изображение дендритов железа.

Рис. 95. Электронное изображение кристалла золота.

Выращенные кристаллы кобальта, хрома, платины, палладия, алюминия и серебра, выращенные при аналогичных условиях, имеют размеры порядка долей миллиметра. Кристаллы платины и серебра, выросшие на проволоке в холодной части ампулы показаны на Рис. 96 и Рис. 97. Несмотря на маленькие размеры кристаллов, количество шихты, перенесенной в образцах с кобальтом и серебром сравнимо с количеством шихты, перенесенным в ампулах с железом. Перенос алюминия (Рис. 98), хрома, платины и палладия был незначительным. Изображение платиновой проволоки, покрытой небольшими кристаллами хрома показано на Рис. 99.

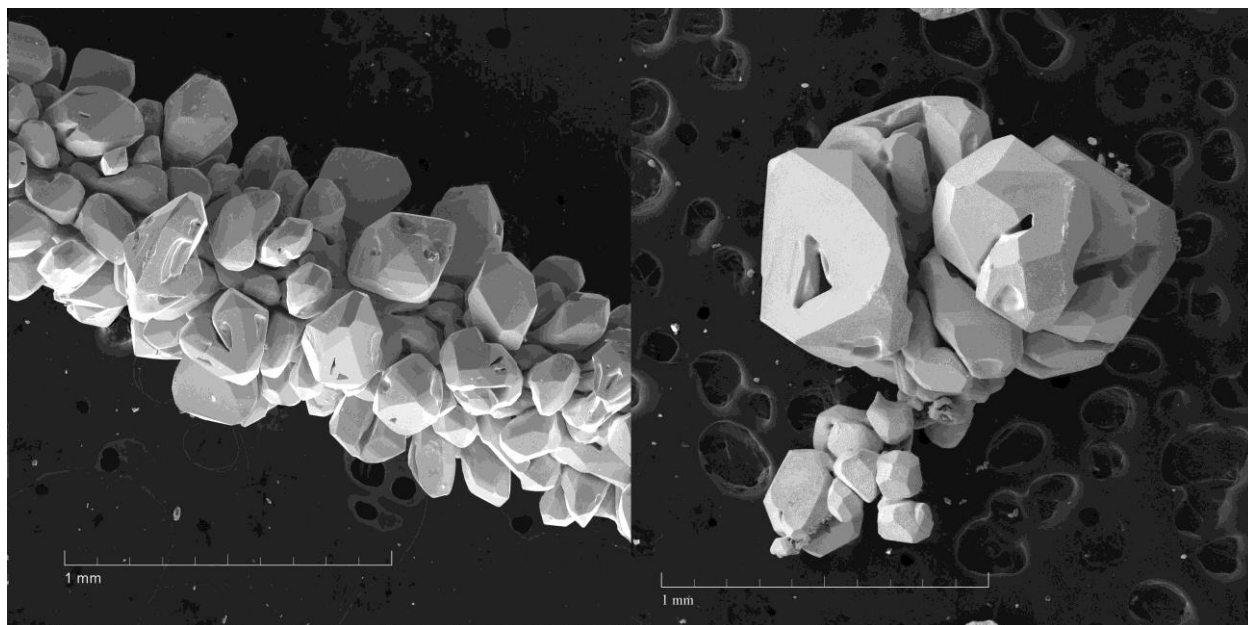


Рис. 96. Электронное изображение кристаллов платины.

Рис. 97. Электронное изображение кристаллов серебра.

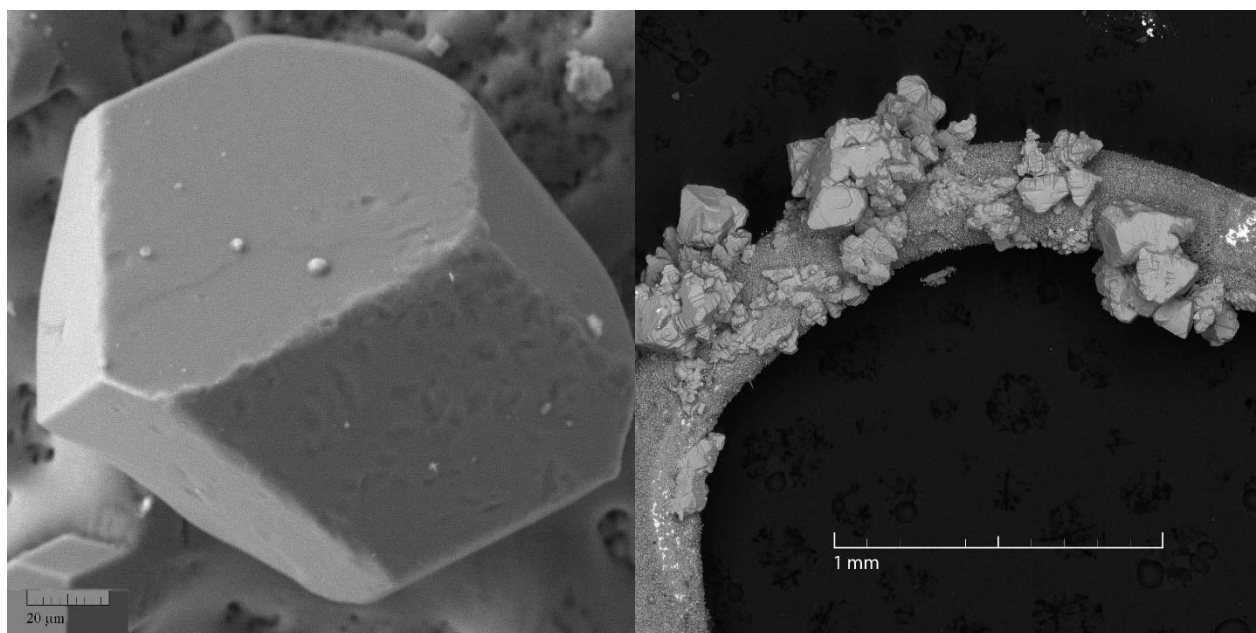


Рис. 98. Электронное изображение кристалла алюминия.

Рис. 99. Электронное изображение кристаллов хрома, растущих на платиновой проволоке.

Кристаллы никеля показаны на Рис. 100. В отличие от остальных элементов, кристаллы никеля воспроизводимо образовывали не ассоциации сросшихся кристаллов, а отдельные кристаллы, соединенные вискерами толщиной несколько микрон и образующие трехмерную сетку. Поверхность кристалла никеля, из которой растет вискер, показана на Рис. 101. Изогнутая форма вискеров вызвана, вероятно, деформацией после извлечения

кристаллов из ампулы. Образование вискеров может быть объяснено ростом на винтовых дислокациях при небольшом пересыщении расплава.

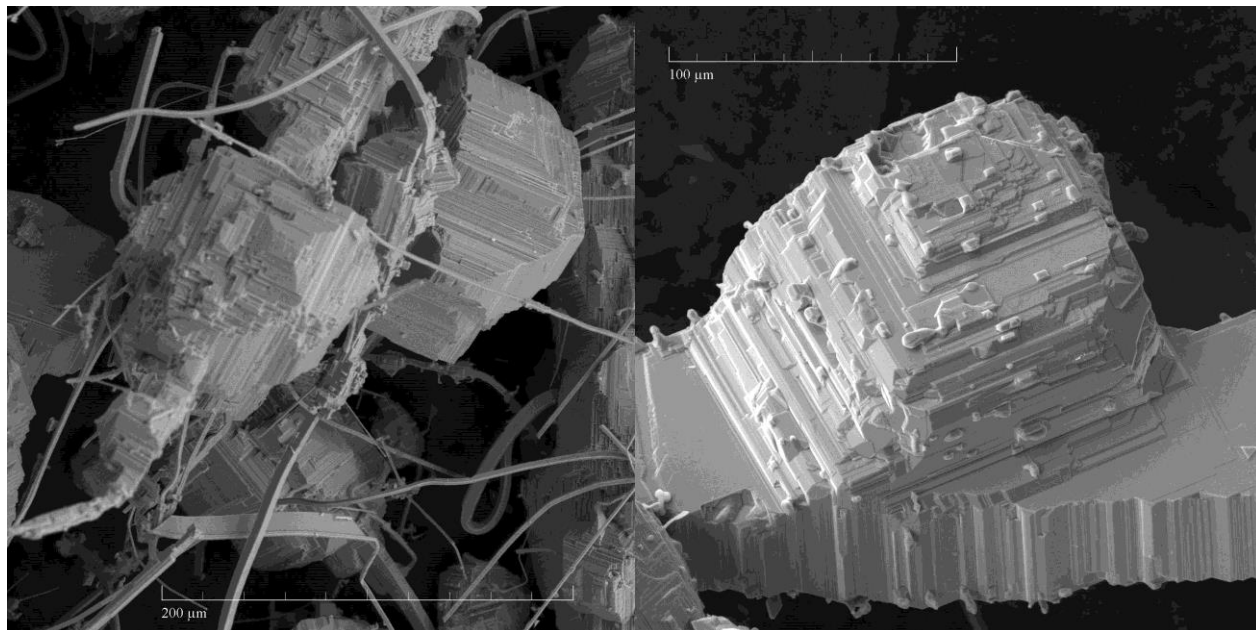


Рис. 100. Электронное изображение кристаллов и дендритов никеля.

Рис. 101. Электронное изображение дендрита никеля.

В аналогичных условиях - при температуре 600°C в эвтектическом расплаве на основе хлорида цезия, в образцах содержащих Ti, V, Mn, Ru, Mo, W, Nb and Ta не было обнаружено кристаллов, но иногда охлажденная солевая эвтектика приобретала серый цвет, а на внутренней поверхности ампулы появлялось металлическое зеркало. Вероятно, увеличение температуры, изменение состава солевого расплава или материала проводящего контура может позволить перекристаллизовать данные металлы.

Для того, чтобы доказать необходимость проводящего контура, были подготовлены ампулы, содержащие железную, медную и золотую шихту и не имеющие проводящий контур. Данные эксперименты показали полное отсутствие переноса железа и резкое уменьшение переноса золота и меди. Наличие следов золота и меди в холодных концах ампулы может быть объяснено окислением золота и меди с помощью незначительного восстановления металлов солевого расплава на поверхности металлической шихты. Таким образом, наличие проводящего контура является необходимым для переноса в солевых расплавах, тогда как гидротермальный перенос [28] не требует его обязательного наличия. Это может объясняться тем, что в солевых расплавах, в отличие от гидротермальных растворов, не существует свободных окислителей, которые переводят металл в расплав по реакции $Me_{\text{powder}} + n/2X_{2\text{liq}} = MeX_n \text{ liq.}$

Методом газового транспорта также могут быть получены подобные металлические кристаллы, но зачастую газовый перенос наблюдается от холодного конца ампулы к горячему. Это связано с термическим разложением летучих соединений с участием металлов [9]. Миграция ионов металлов в солевых расплавах в градиенте температур связана с тем, что растворимость понижается при понижении температуры. Подобное очевидное утверждение было доказано, когда некоторые ампулы, содержащие металлическую шихту и платиновую проволоку, или только металлическую шихту были помещены в печь другим концом. После эксперимента не было найдено никаких следов переноса металла от холодного конца к горячему.

Спектры рентгеновской дифракции плоских кристаллов железа (Рис. 92) и золота (Рис. 95) были сняты перпендикулярно плоской поверхности с использованием дифрактометра BRUKER ($\text{CuK}\alpha_1$ излучение, графитовый монохроматор). Спектр рентгеновской дифракции монокристалла железа содержит сильный пик (200) и слабые пики (110 и 112), как показано на Рис. 102. Появление добавочных пиков может быть объяснено деформацией поверхности после механического удаления ржавчины. Слой ржавчины образовался после нескольких месяцев нахождения на воздухе. Спектр рентгеновской дифракции кристалла золота показывает только пики (00n) (Рис. 102).

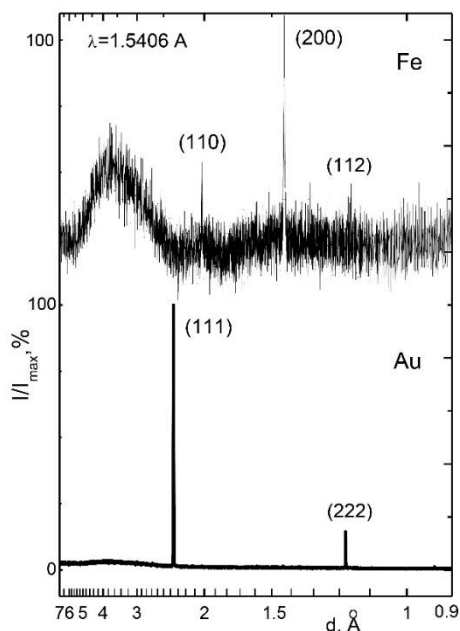


Рис. 102. Спектры рентгеновской дифракции кристаллов железа и золота перпендикулярно плоскости ($\text{Cu K}\alpha_1$).

3.6.3. Попытка получения интерметаллидов

Также была предпринята попытка получения бинарных интерметаллидов. Иногда для этого перекристаллизовывались сразу две проволоки из разных металлов. Иногда смесь из двух порошкообразных металлов, находящихся в горячем конце ампулы перекристаллизовывалась с помощью платиновой проволоки.

В расплаве CsCl-NaCl-KCl при температуре горячего конца 600°C была проведена попытка перекристаллизации различных пар металлов, например Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cr, Fe-Si, Ni-Cu, Au-Pd и других. Пары металлов подбирались из соображения о наличии интересных фазовых отношений при низких температурах. К настоящему моменту совместная перекристаллизация при 600°C позволила получить кристаллы состава $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$, $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, $\text{Fe}_{85}\text{Ni}_{15}$, и $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{90}$. Кристаллы $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$ получались при перекристаллизации двух проволок, свитых вместе (Рис. 53е). Кристаллы $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ получались из порошков железа и никеля, находящихся в контакте с платиновой проволокой (Рис. 53б). Фотография кристаллов $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, растущих на платиновой проволоке показана на Рис. 103. Более детальное изображение кристаллов $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, образующих веретенообразные ориентированные сростки показано на Рис. 104.

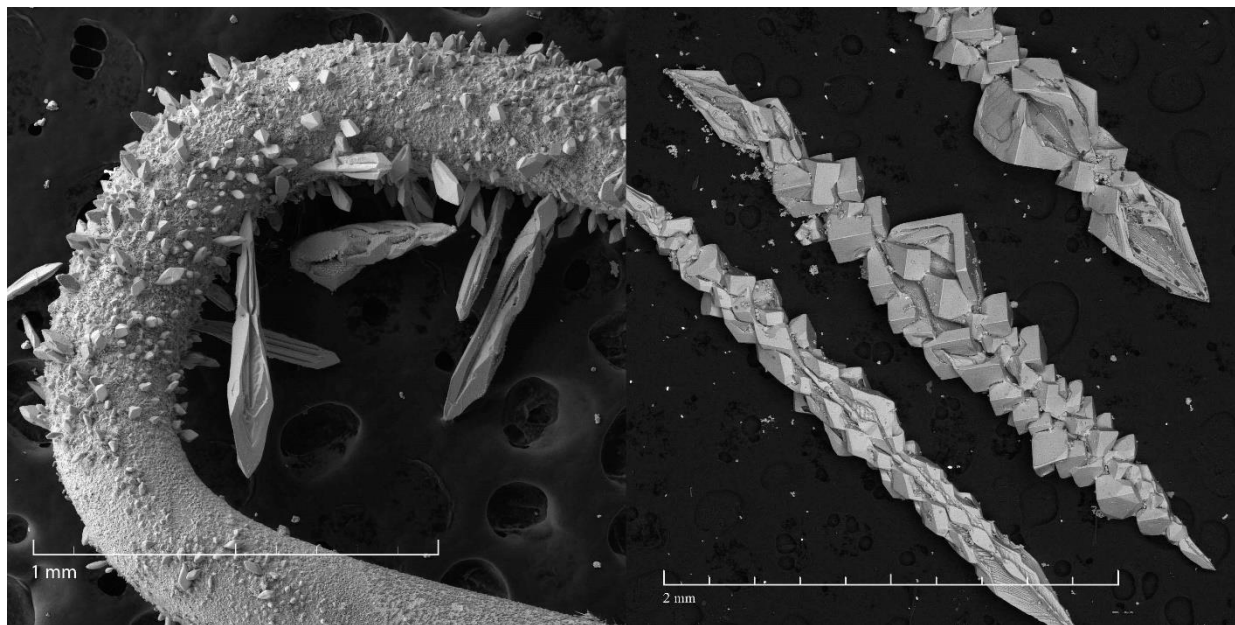


Рис. 103. Электронное изображение кристаллов $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, растущих на платиновой проволоке.

Рис. 104. Электронное изображение кристаллов $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$, образующих веретенообразные ориентированные сростки.

Кристалл $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$ в форме ромба с углом 60° и дендритоподобные кристаллы $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$ показаны на Рис. 105 и Рис. 106.

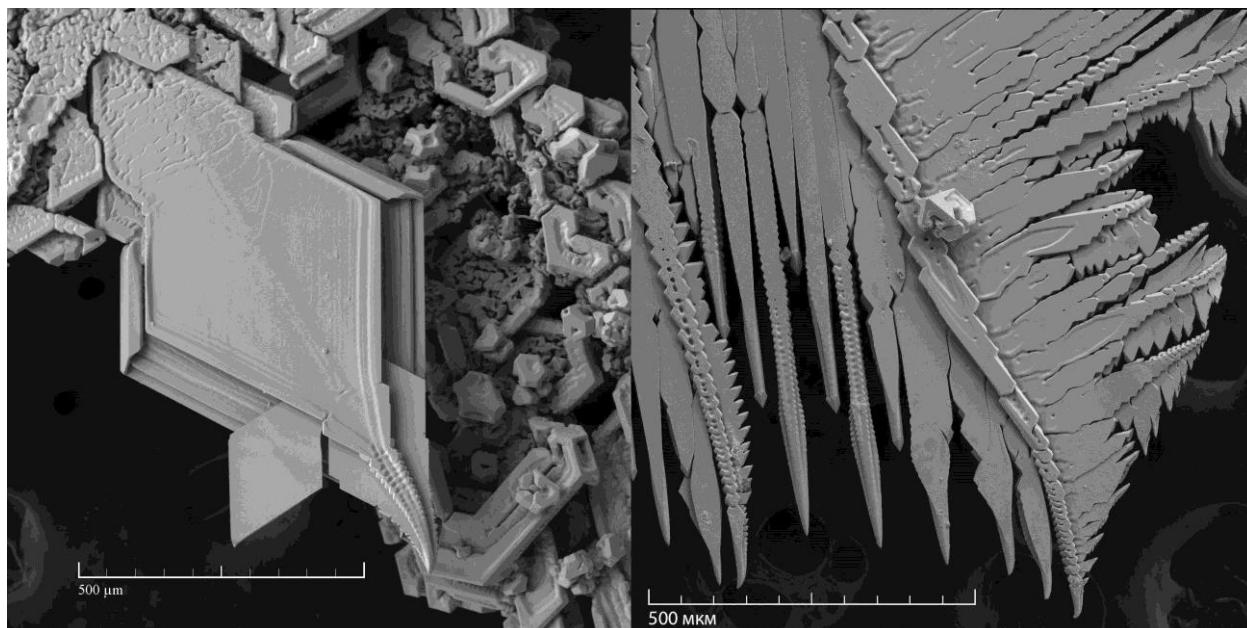


Рис. 105. Электронное изображение кристалла $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$ в форме ромба с углом 60° .

Рис. 106. Электронное изображение дендритоподобных кристаллов $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$.

При температурах ниже 600°C и $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$ и $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ являются упорядоченными фазами, что видно на фазовых диаграммах (Рис. 107 и Рис. 108 [52]). К сожалению, исследование $\text{Pd}_{80}\text{Au}_{20}$ и $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ на монокристаллическом дифрактометре не обнаружило наличия упорядочения данных веществ.

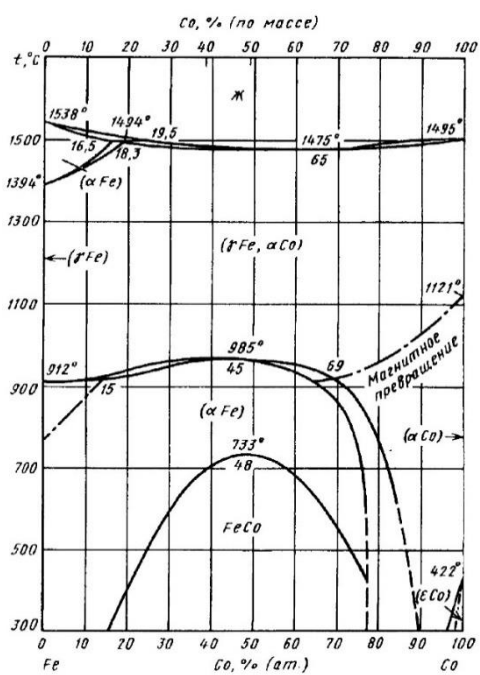


Рис. 107. Фазовая диаграмма системы Fe-Co [52].

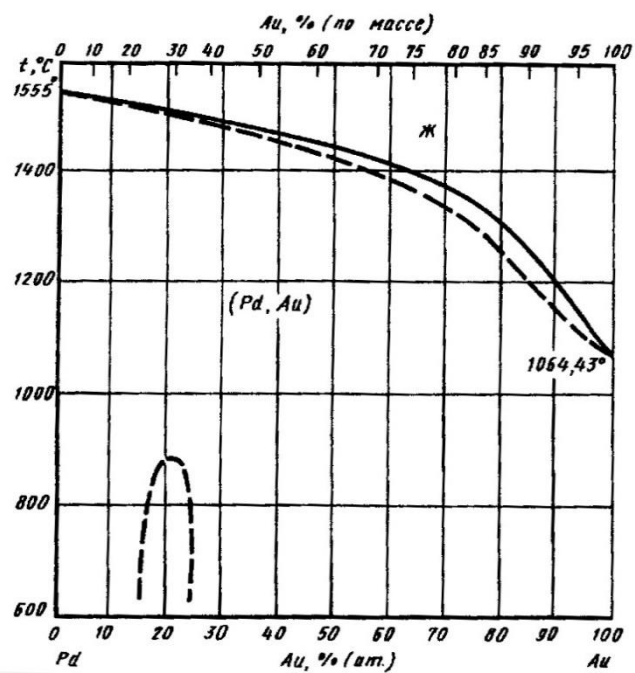


Рис. 108. Фазовая диаграмма системы Pd-Au [52].

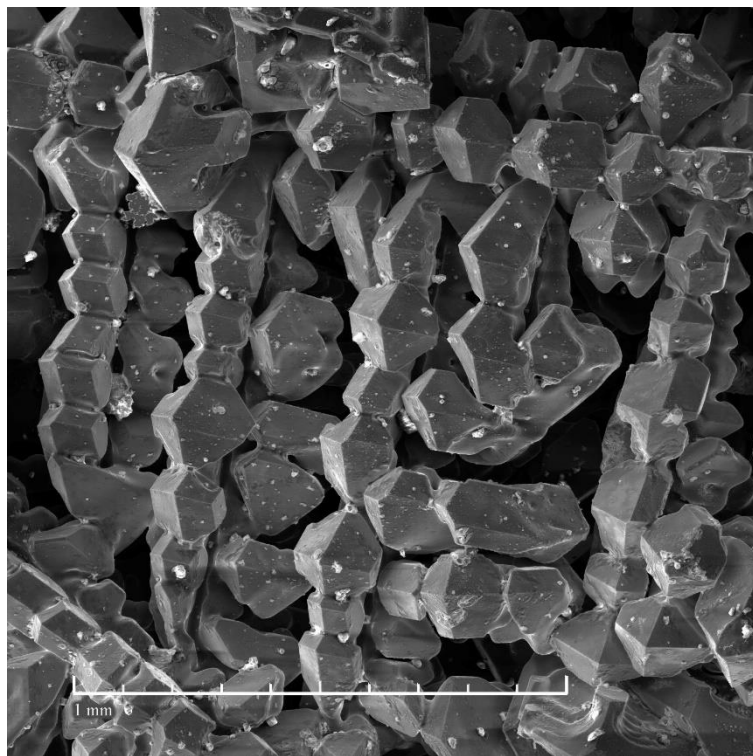


Рис. 109. Электронное изображение кристаллов алюминия.

Низкотемпературные расплавы на основе AlCl_3 или LiCl использовались в основном для попыток совместной перекристаллизации железа и никеля с целью получить низкотемпературные интерметаллиды. Иногда порошкообразные железо и никель помещались в горячую зону ампулы в контакте с платиновой проволокой. Иногда смесь $\text{Fe}+\text{Ni}$ или просто железо находились в контакте с никелевой проволокой (Рис. 53б). Иногда проволоки из железа и никеля переплетались между собой и располагались на всю длину ампулы (Рис. 53е). В одном эксперименте две проволоки были изолированы друг от друга с помощью небольшой ампулы из кварцевого стекла (Рис. 53ж). Вместе с металлом в ампулу часто помещались безводные хлориды железа и/или никеля.

В расплавах на основе AlCl_3 вне зависимости от совместного расположения железа и никеля всегда получались кристаллы чистого железа. Кристаллы железа, выросшие на железной проволоке, отделенной от никелевой проволоки показаны на Рис. 110. Кристаллы имеют специфический габитус с точечной симметрией $6mm$. Сечение, перпендикулярное оси шестого порядка имеет форму гексаграммы (звезды Давида). В работе [442] с помощью электрохимического осаждения были получены похожие кристаллы золота, но имеющие сечение в виде пентаграммы.

В случае, если в смесь добавлялся хлорид никеля, среди кристаллов иногда находились области, обогащенные никелем.

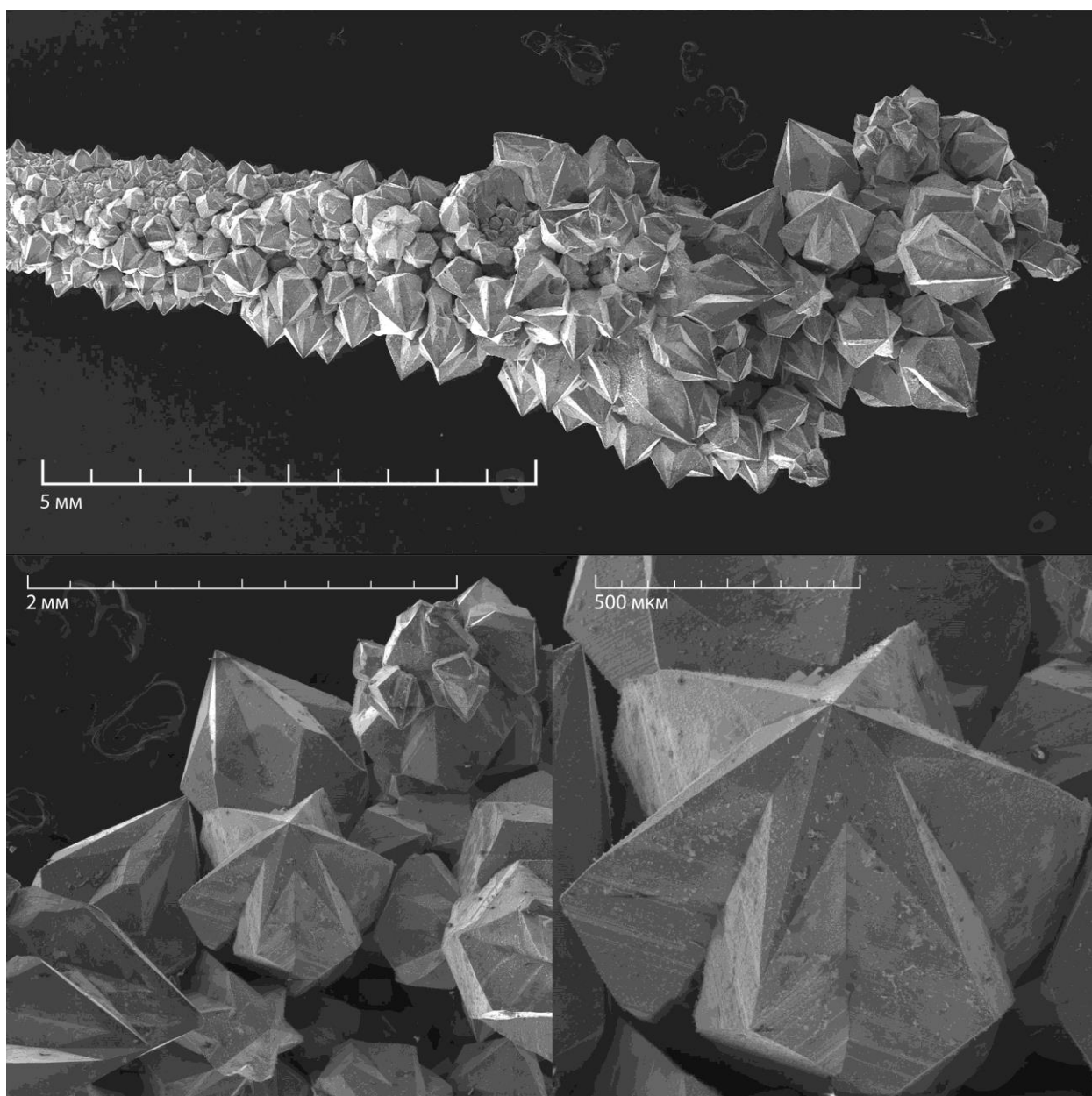


Рис. 110. Кристаллы железа, растущие на железной проволоке, полученные при совместной перекристаллизации с никелем в расплаве $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{KCl}$. Точечная симметрия кристаллов 6mm .

Напротив, при перекристаллизации железа и никеля в расплавах на основе хлорида лития обычно переносился только никель. Например, при перекристаллизации пластины из сплава $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ в LiCl/RbCl были получены небольшие кристаллы чистого никеля (Рис. 111). Практически отсутствие переноса железа в расплавах на основе LiCl и переноса никеля в расплавах на основе AlCl_3 отмечается и при перекристаллизации халькогенидов.

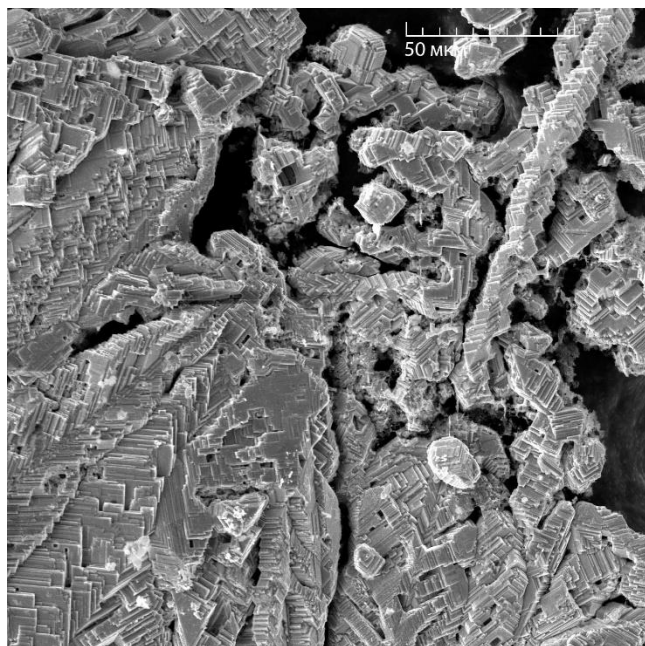


Рис. 111. Кристаллы никеля - продукт перекристаллизации сплава $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ в расплаве LiCl/RbCl .

Подобное поведение может объясняться или образованием гальванической пары из двух металлов, что может привести к увеличению растворения одного металла за счет пассивации другого, или за счет разной скорости растворения. Таким образом, совместное влияние различных металлов при переносе требует дальнейшего изучения.

На основании этого можно предположить, что образование интерметаллидов или сплавов возможно только если солевой расплав способен растворять с одинаковым успехом оба металла.

Таким образом, применение проводящего контура при переносе в солевых расплавах в условии стационарного температурного градиента позволяет получать кристаллы металлов и, вероятно, при некоторых условиях, сплавов и интерметаллидов. Это является простой альтернативой электрохимическому осаждению металлов и сплавов в водных растворах и солях, например [443] или [444].

3.7. Получение кристаллов различных халькогенидов и пниктидов

3.7.1. Получение кристаллов различных халькогенидов и пниктидов при высоких температурах

В температурном интервале 700–900°C в качестве ростовой среды применяли классическую смесь KCl/NaCl или смеси с одним катионом, например, KI/KBr/KCl.

Система KCl–NaCl имеет точку эвтектики при 657°C при 50% KCl [94]. Данная смесь является наиболее доступной и удобной для использования вследствие низкой цены и отсутствия взаимодействия с влагой.

Основное внимание уделялось получению кристаллов сверхпроводящих халькогенидов железа и железосодержащих сфалеритов.

При температуре горячего конца ампулы 700–790°C и температуре холодного конца на 50–100°C ниже получены трехмерные кристаллы чистого FeTe размером до 2×2×0.5 мм, кристаллы $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, содержащие до 55% селена, кристаллы $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$, содержащие до 11% серы, и кристаллы $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})$, содержащие до 10% серы и до 40% селена. На Рис. 70 показана ассоциация кристаллов состава $\text{Fe}(\text{Te}_{0.57}\text{Se}_{0.43})_{1-\delta}$, выращенных при температуре 740°C. Составы шихты и кристаллов практически совпадали, но независимо от состава шихты ни разу не были получены кристаллы, содержащие более 55–60% селена и 11% серы. Использование солевых расплавов KI/KBr/KCl, KI/KCl и KBr/KCl для роста кристаллов FeTe не показало существенных различий в размере, форме и количестве полученных кристаллов по сравнению с KCl/NaCl.

При температуре горячего конца ампулы 850°C и температуре холодного конца 780–750°C получены кристаллы сфалерита $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ (Рис. 112) с возможным содержанием железа от 0 до 56% [252]. Рентгеноспектральный локальный анализ, выполненный на полированных шлифах, показал, что колебания содержания железа и цинка составляют не более 1%. Это меньше колебаний состава кристаллов сфалерита, выращенных в аналогичных температурных условиях методом газового транспорта с участием NH_4Cl в качестве транспортного реагента.

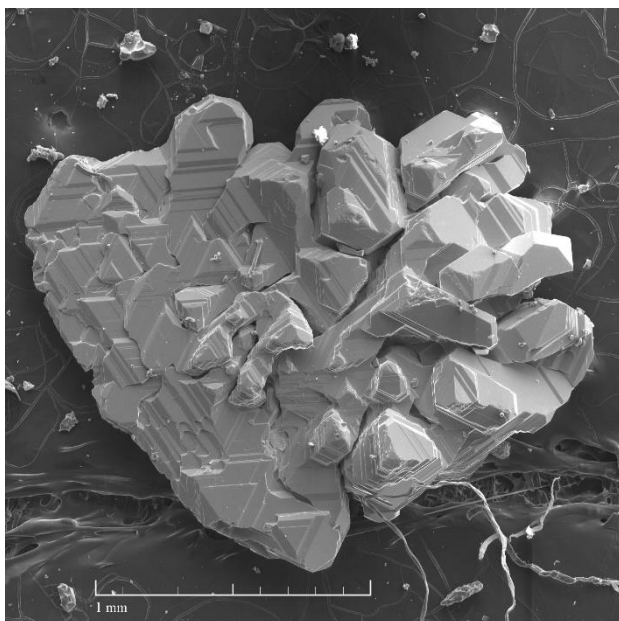


Рис. 112. Электронное изображение кристаллов сфалерита (Zn,Fe)S.

Подробно получение кристаллов халькогенидов железа и железосодержащих сфалеритов описано в соответствующих главах.

Использование расплава KCl/NaCl при высокой температуре позволяет переносить халькогениды таких инертных металлов, как никель. Кристаллы NiSe, полученные при 850°C, показаны на Рис. 113. К сожалению, высокая температура синтеза не позволяет получать монокристаллы многих халькогенидов металлов, так как температуры их стабильности значительно ниже.

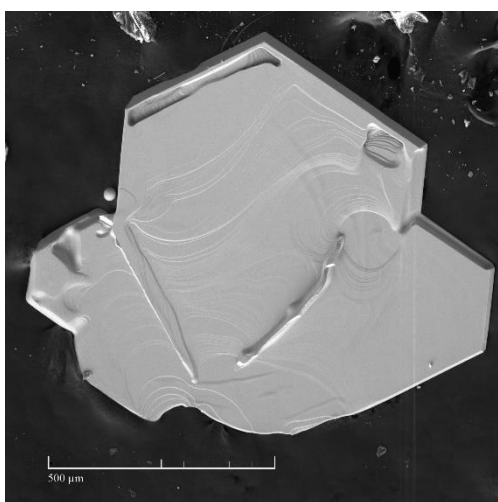


Рис. 113. Электронное изображение кристалла NiSe.

3.7.2. Получение кристаллов различных халькогенидов и пниктидов при средних температурах

Для роста кристаллов в интервале температур 700–500°C использовали солевые расплавы на основе хлоридов цезия и рубидия. Данные соли обладают относительно невысокой температурой плавления (645 и 715°C соответственно), негигроскопичны, но дороги.

Наиболее легкоплавкую эвтектику (326°C) хлорид цезия дает с хлоридом лития [94]. Данная смесь в температурном диапазоне 700–500°C практически не использовалась, так как ионы лития взаимодействовали с кварцевым стеклом. В основном использовали смеси CsCl/NaCl с температурой эвтектики 480°C [94] и смесь CsCl/NaCl/KCl с температурой эвтектики 478°C [422]. Тройная смесь более предпочтительна из-за меньшего содержания дорогого хлорида цезия. Перенос вещества и рост кристаллов халькогенидов и пниктидов наблюдался во всем интервале температур существования расплава.

В солевом расплаве CsCl/NaCl/KCl в одинарных ампулах из кварцевого стекла при температуре горячего конца 700–600°C и температуре холодного конца на 50–70°C ниже получено большинство кристаллов халькогенидов и пниктидов различных металлов. Так, были получены тетрагональные кристаллы Fe(Te,S), Fe(Te,Se) и Fe(Te,Se,S). Аналогично кристаллам, полученным в расплавах KCl/NaCl, составы шихты и кристаллов практически совпадали, но ни в одном эксперименте не были получены кристаллы, содержащие более 55–60% селена и 11% серы, что было показано в главе, посвященной синтезу железных сверхпроводников.

Было проведено сравнение кристаллов халькогенидов железа, выращенных при температуре горячего конца 700°C в расплаве KCl/NaCl и CsCl/KCl/NaCl. В большинстве случаев состав и форма полученных кристаллов не зависели от состава расплава, но всегда количество перенесенного вещества было больше в ампулах с более легкоплавким расплавом CsCl/KCl/NaCl. Вероятно, пониженная скорость переноса в тугоплавких расплавах может положительно сказываться на качестве полученных кристаллов. Аналогично получены кристаллы пирита FeS₂, FeSe₂ (Рис. 114), FeTe₂, пирротина Fe_{1-x}S различного состава, Fe_{1-x}Se и Fe_{1-x}Te.

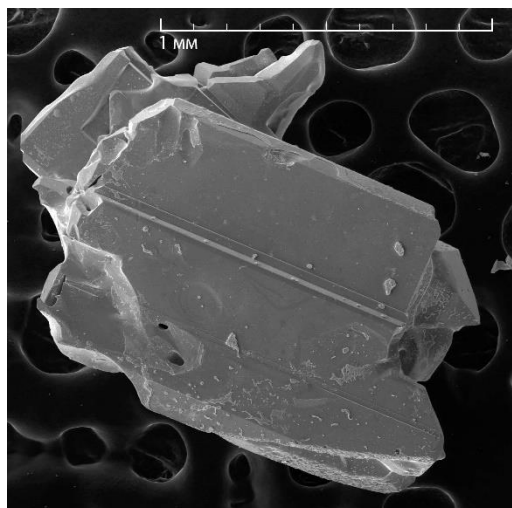


Рис. 114. Электронное изображение кристалла FeSe_2 .

Удобство расплавов с CsCl показано на примере роста кристаллов сверхпроводящих монохалькогенидов железа $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ [431, 434, 435] и $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$ [436].

Кроме того, были проведены специальные эксперименты по выяснению температурного интервала применимости солевых расплавов на основе хлорида цезия. Для этого удлинённые ампулы с соответствующими веществами помещали в печь так, что горячий конец находился при температуре 550°C , а холодный – при температуре заведомо ниже температуры плавления солевой смеси. После трех недель в печи кристаллы монохалькогенида железа были обнаружены непосредственно на границе солевой расплав–твёрдая соль. Данный эксперимент подтверждает возможность использования солевых расплавов на основе CsCl вплоть до температуры кристаллизации 480°C .

Основным недостатком солевых расплавов на основе CsCl является возможность образования цезием твёрдой фазы. Так, при попытке вырастить при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ кристаллы $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$, содержащие равные количества селена и теллура, получены смеси из $\text{Fe}(\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45})_{1-\delta}$ и иглоподобных кристаллов $\text{CsFe}_2(\text{Se},\text{Te})_3$ длиной до 5 мм Рис. 71. При синтезе пирротина Fe_{1-x}S вместе с основным веществом получены иглоподобные кристаллы состава $\text{CsFe}_n\text{S}_{n+1}$. Агломераты игольчатых кристаллов CsFe_2S_3 и сосуществующий с ними кристалл пирротина FeS показан на Рис. 115. При попытке синтезировать In_2S_3 получены иглоподобные кристаллы CsIn_5S_8 (Рис. 116).

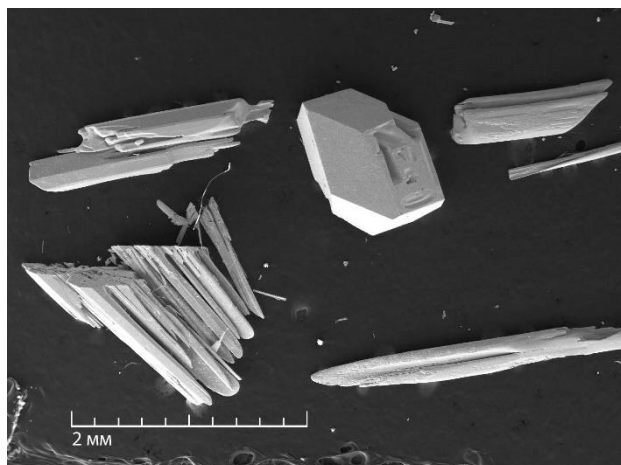


Рис. 115. Ориентированные сростки игольчатых кристаллов CsFe_2S_3 и сосуществующий с ними кристалл пирротина FeS .

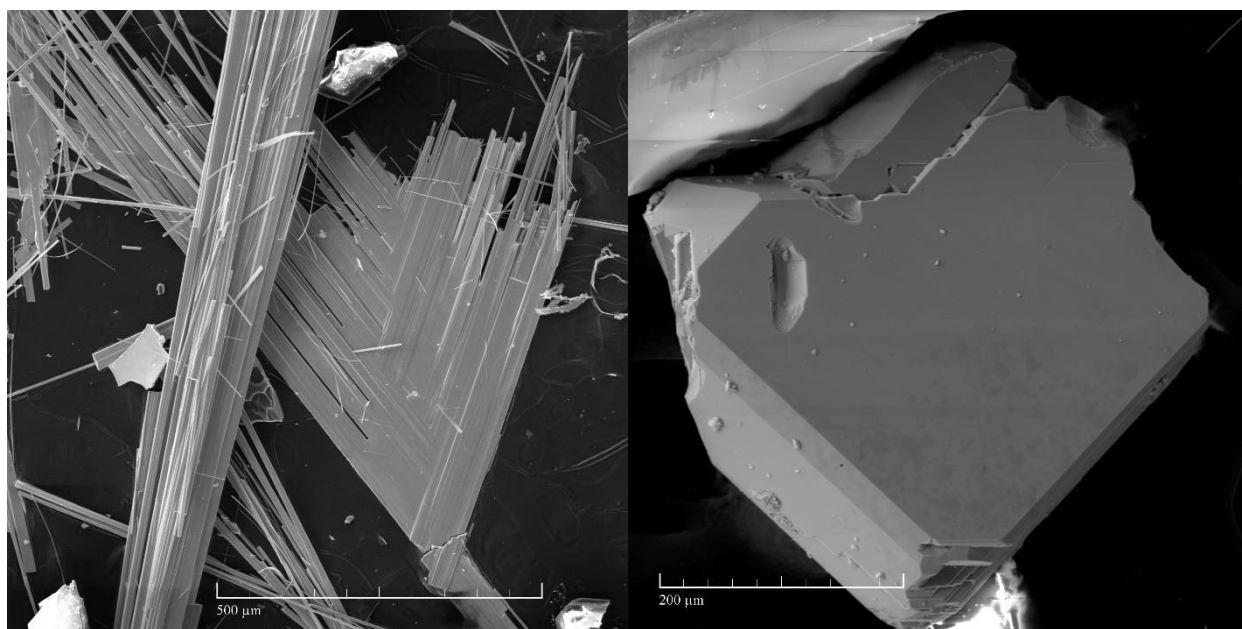


Рис. 116. Электронное изображение кристаллов CsIn_5S_8 .

Рис. 117. Электронное изображение кристалла $\text{Cs}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$.

Неустойчивые на воздухе кристаллы $\text{Cs}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (примерный состав) миллиметрового размера с небольшой примесью калия получены при температуре 650°C из шихты состава $\text{Na}_1\text{Fe}_2\text{Se}_2$ в солевом расплаве $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ (Рис. 117).

Для предотвращения перехода цезия из расплава в растущие кристаллы в используемые солевые расплавы было добавлено незначительное количество хлорида железа (около 30 мг FeCl_3 , в равновесии с кристаллическим железом Fe^{3+} должен переходить в двухвалентное состояние) или несколько кристалликов металлического йода. Увеличение содержания галогена должно приводить к удержанию цезия в расплаве.

Добавление хлорида железа позволило получить монокристаллы вплоть до состава $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})_{1-\delta}$ без образования дополнительных фаз. Также удержанию цезия в расплаве способствовало понижение температуры синтеза, приводящее к понижению энтропии системы.

Стремление цезия и рубидия к образованию было уже показано во множестве работ, описанных в литературном обзоре защищаемого исследования [150-171].

Для исключения образования фаз с участием щелочного металла использовалась солевая смесь RbCl/NaCl с температурой эвтектики 550°C . Данный расплав менее удобен для стандартного использования, так как он кристаллизуется при несколько более высокой температуре, а цена хлорида рубидия в 2 раза выше, чем хлорида цезия. В данном солевом расплаве при температуре горячего конца $620\text{--}700^\circ\text{C}$ получены однофазные кристаллы сульфидов, селенидов и теллуридов железа, тетрагональные кристаллы $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$, $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ и $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})$, содержащие до 55–60% селена и 11% серы. Напротив, перекристаллизация In_2S_3 и Ga_2S_3 привела к образованию кристаллов рубидийсодержащих фаз: RbIn_5S_8 (Рис. 118) и ранее неизвестной фазы RbGa_5S_8 (примерный состав) (Рис. 119). Добавление в систему некоторого количества йода позволило удерживать щелочные металлы в расплаве и получить небольшие плохо сформированные кристаллы GaS (Рис. 120).

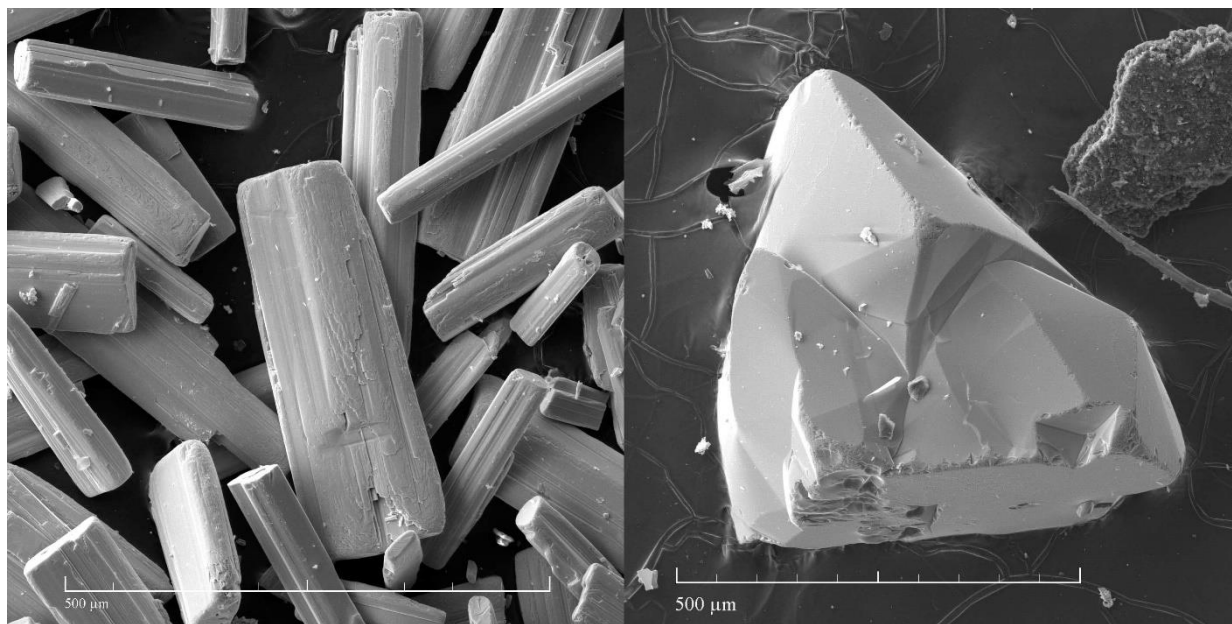


Рис. 118. Электронное изображение кристаллов RbIn_5S_8 .

Рис. 119. Электронное изображение кристалла RbGa_5S_8 .

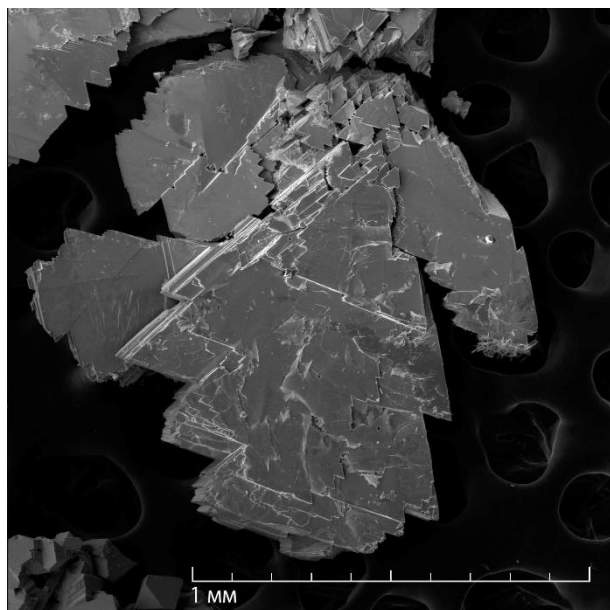


Рис. 120. Кристаллы GaS.

Солевые расплавы на основе хлорида цезия также использовались для роста халькогенидов других металлов. Так, при температуре горячего конца 700–650°C и температуре холодного конца на 50–100°C ниже получены кристаллы селенида и теллурида висмута (Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3), включая легированные серой, сурьмой, мышьяком, теллуrom и селеном. Основная часть кристаллов имела плоскую форму, размеры 1–2 мм и толщину доли миллиметра. В одном эксперименте был найден кристалл Bi_2Te_3 длиной 20 мм и толщиной не менее миллиметра.

Шихта, содержащая халькогениды или арсениды кобальта, также была перенесена в расплавленном $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ при температурном градиенте. Полученные кристаллы часто имели размеры до 1 мм. Среди халькогенидов кобальта были найдены кристаллы размером до пяти мм. Следует отметить, что аналогичная шихта, содержащая железо, переносилась в подобных условиях в большем объеме, образовывались кристаллы большего размера. Электронные фотографии CoS_2 , CoSe_2 и $\text{Co}(\text{Se},\text{S})_2$ показаны на Рис. 121, Рис. 122 и Рис. 123 соответственно. Электронное изображение сростков небольших кристаллов CoAs_2 показана на Рис. 124. Электронное изображение небольшого кристалла CoS показана на Рис. 125. Кроме того, кобальт всегда легко переносился вместе с железом и халькогенами, образовывались кристаллы халькогенида железа, легированного кобальтом.

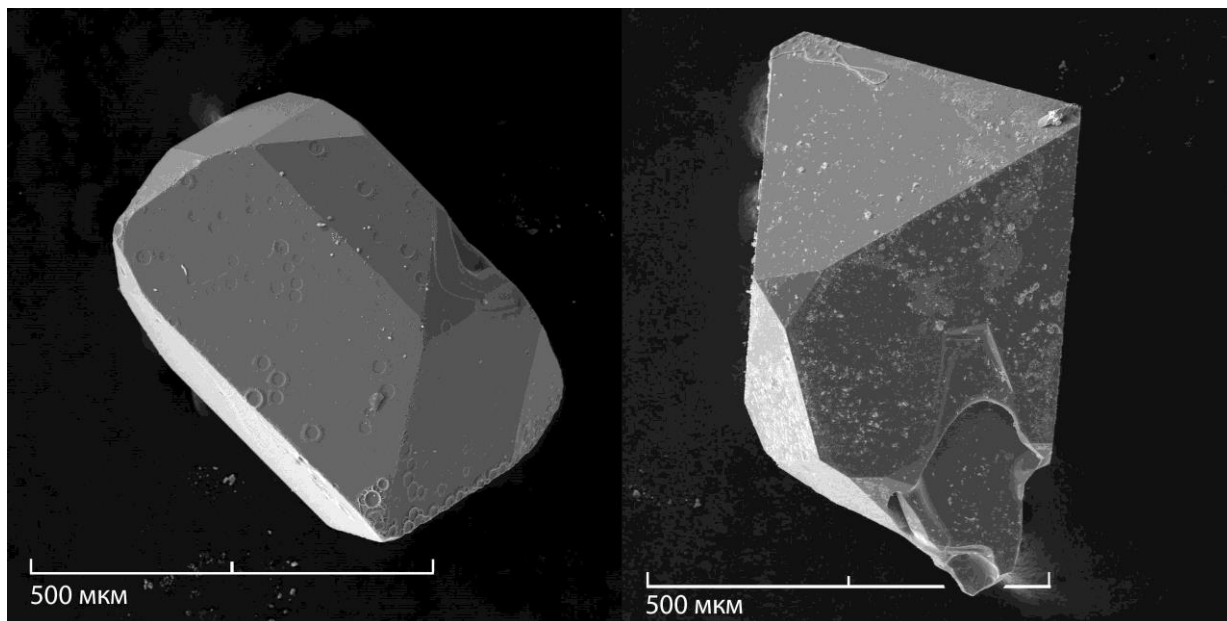


Рис. 121. Электронное изображение кристалла CoS_2 .

Рис. 122. Электронное изображение кристалла CoSe_2 .

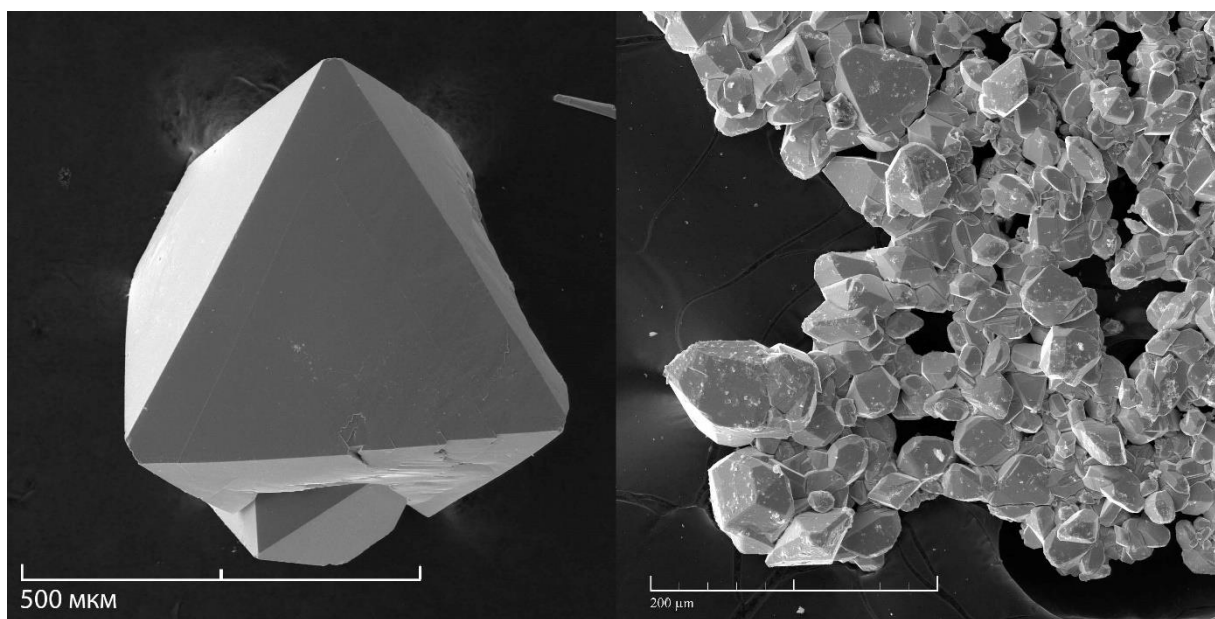


Рис. 123. Электронное изображение кристалла $\text{Co}(\text{Se},\text{S})_2$.

Рис. 124. Электронное изображение кристаллов CoAs_2 .

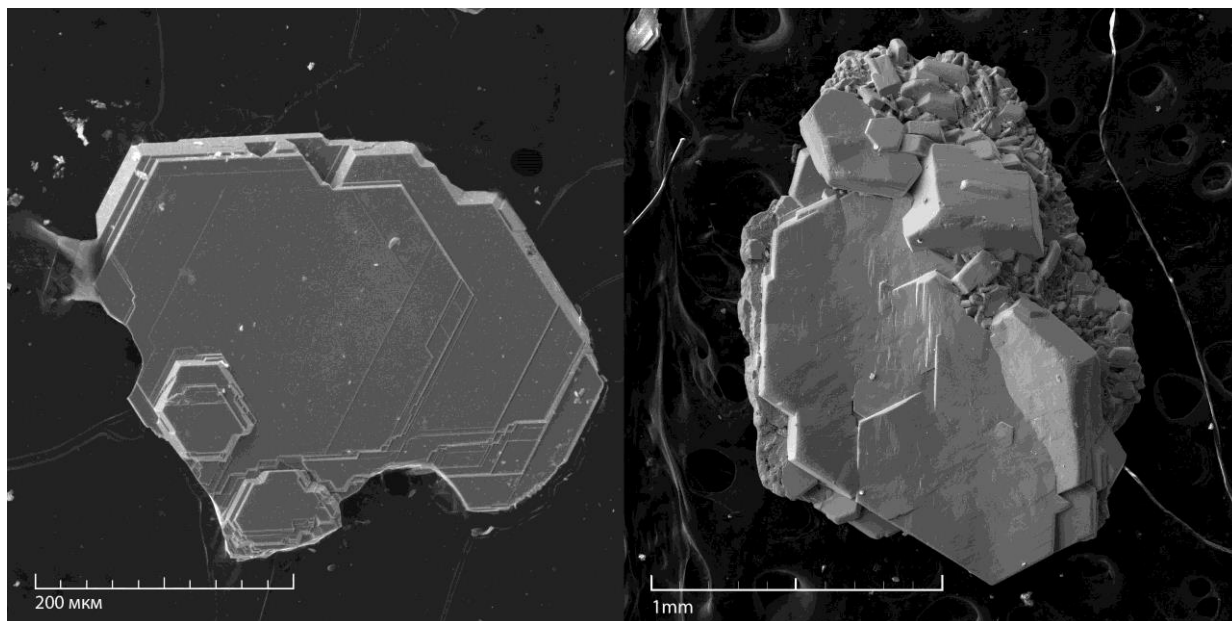


Рис. 125. Электронное изображение кристалла CoS.

Рис. 126. Электронное изображение кристалла CrSe.

Халькогениды хрома практически не переносились в солевых расплавах. Образование нескольких кристаллов размером в доли миллиметра можно считать скорее случайностью. Фотография кристалла CrSe показана на Рис. 126.

Футляроподобные кристаллы халькогенидов свинца (Рис. 127) получались при аналогичных условиях. Небольшие кристаллы (в доли миллиметра) получались при переносе ZnSe (Рис. 128).

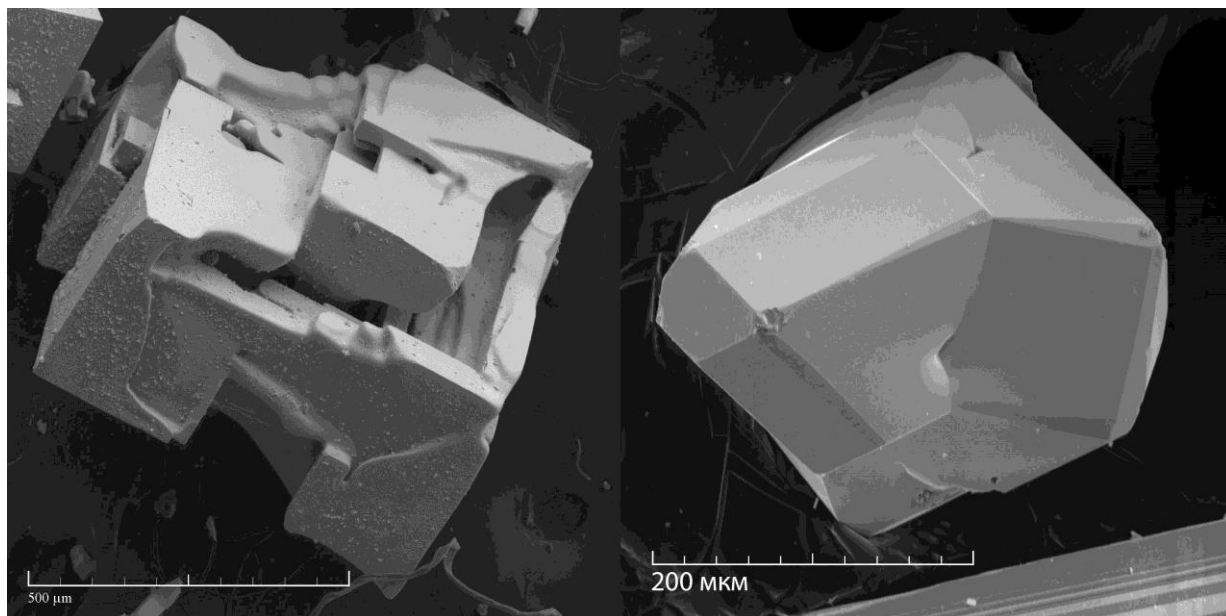


Рис. 127. Электронное изображение футляроподобного кристалла PbS.

Рис. 128. Электронное изображение кристалла ZnSe.

Из шихты состава SnS_2 были получены иглоподобные кристаллы состава Sn_2S_3 длиной до двух миллиметров (Рис. 129).

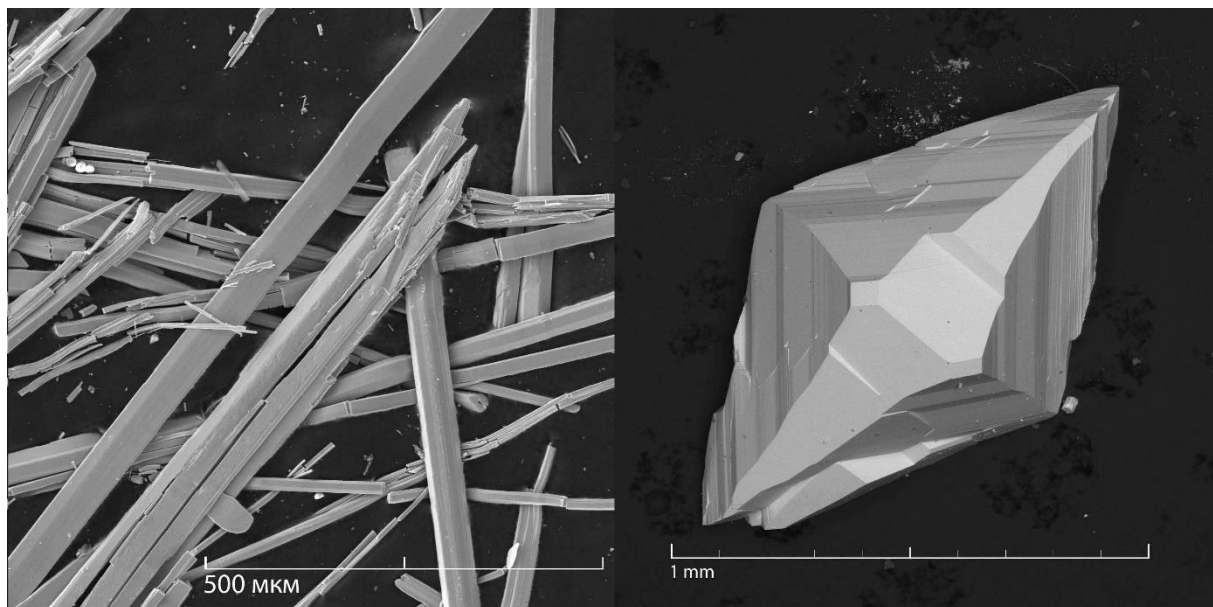


Рис. 129. Иголоподобные кристаллы примерного состава Sn_2S_3 .

Рис. 130. Электронное изображение кристалла FeAs_2 .

Аналогично в расплавах на основе CsCl при температуре горячего конца $\sim 650^\circ\text{C}$ получены кристаллы птктидов, например леллингита FeAs_2 (Рис. 130), арсенопирита FeAsS , включая легированный золотом (Рис. 131), InAs (Рис. 132). Отработать воспроизводимую методику получения кристаллов FeSb_2 и других соединений железа и сурьмы не удалось. При попытке переноса двухкомпонентной шихты Fe_mSb_n переноса не наблюдалось, зато при добавлении в шихту сульфидов железа, наблюдалось образование кристаллов пирротина Fe_{1-x}S , среди которых иногда можно было найти кристаллы FeSb_2 (Рис. 133).

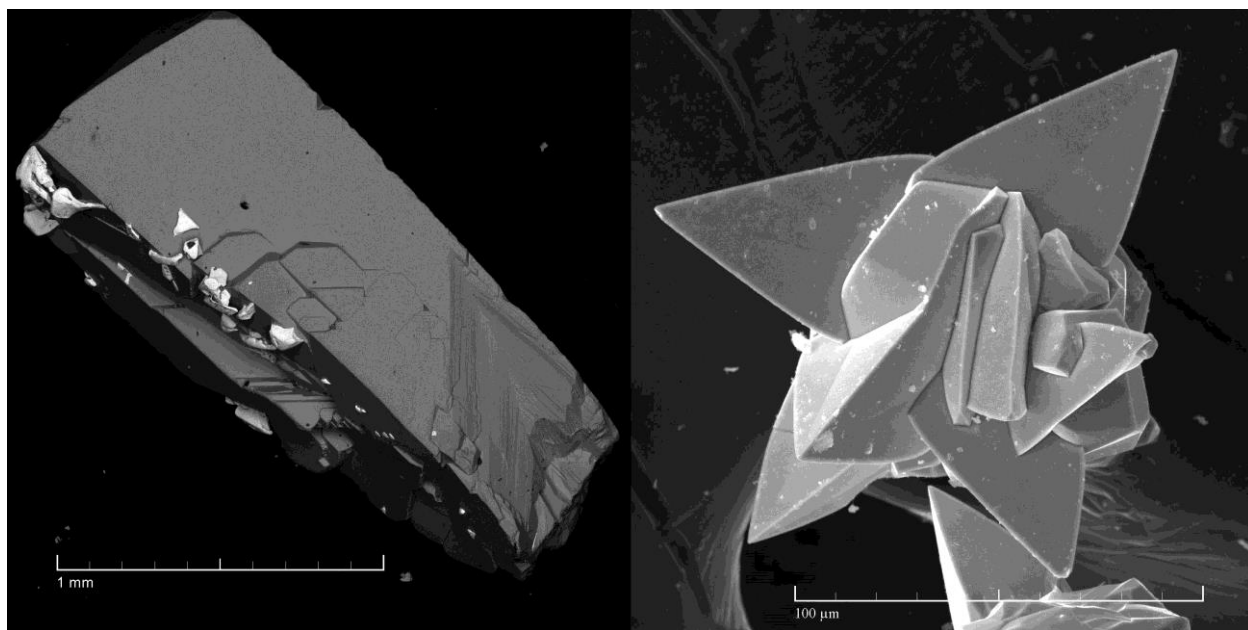


Рис. 131. Электронное изображение кристалла FeAsS в равновесии с золотом.

Рис. 132. Электронное изображение кристаллов InAs .

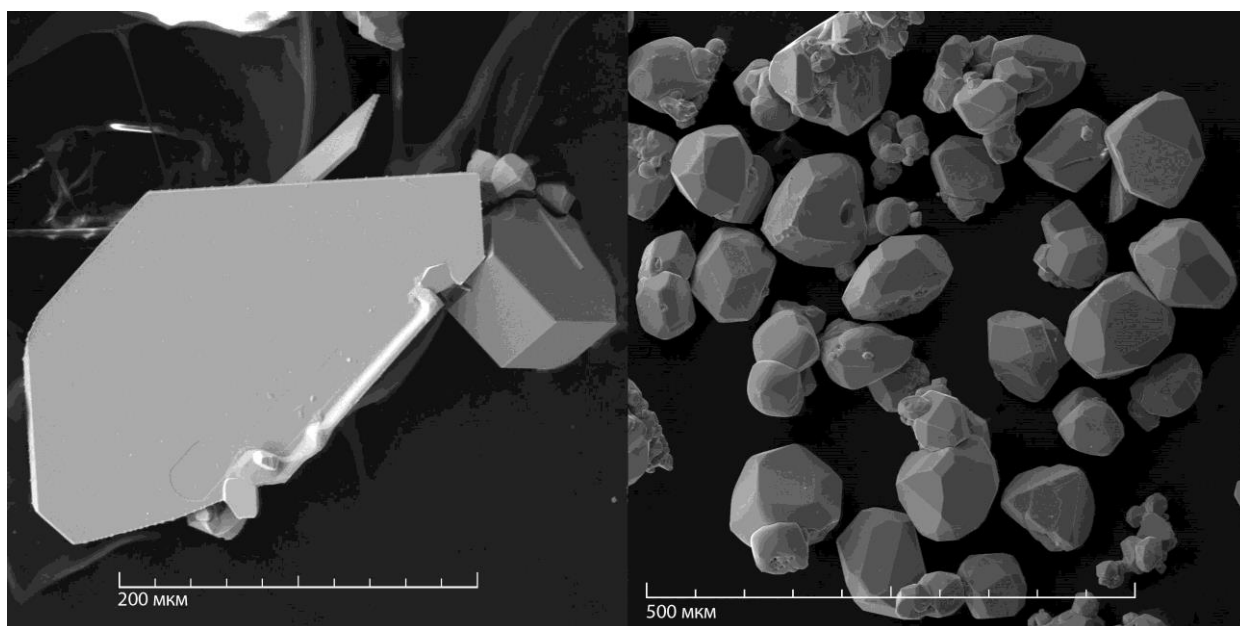


Рис. 133. Электронное изображение кристалла FeSb_2 . Справа кристалл FeS .

Рис. 134. Электронное изображение кристаллов NiS_2 .

Кристаллы дихалькогенидов никеля также легко получались в расплавах на основе цезия. Кристаллы NiS_2 размерами в доли миллиметра показаны на Рис. 134.

Напротив, монохалькогениды никеля практически не переносились в солевых расплавах, даже при добавлении в солевой расплав хлорида никеля или элементарного йода. Например, при переносе шихты состава NiFe_2P в цезиевой эвтектике найдено всего несколько кристаллов аналогичного состава. Более того, добавление никеля в шихту FeSe полностью блокировало растворение FeSe в расплаве и перенос вещества к холодному концу. Кристаллы миллерита (NiS) (Рис. 135) были выращены только благодаря платиновой проволоке, которая вела от шихты к холодному концу. В холодном конце ампул, содержащих металлический никель, часто находились прозрачные красные кристаллы состава $\text{Ni}(\text{Br}, \text{Cl})_2$, устойчивые на воздухе и практически нерастворимые в воде.

Плоские тетрагональные кристаллы $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ размером до 1.5 мм получены из шихты состава Ni_1As_1 с использованием платинового проводящего контура (Рис. 136). Без платинового контура из аналогичной шихты были получены только несколько кристаллов NiAs размером в доли миллиметра. Аналогично, с участием платинового контура удалось получить кристаллы FeAs (Рис. 137), когда без платинового контура были получены только кристаллы FeAs_2 (Рис. 130).

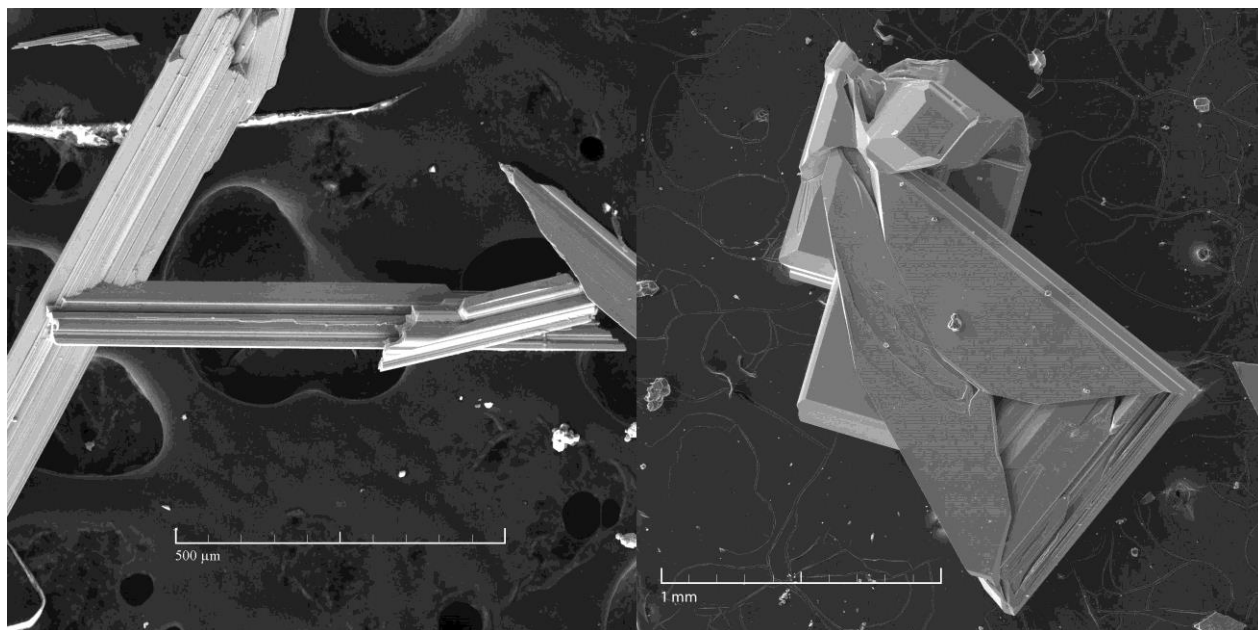


Рис. 135. Электронное изображение кристаллов NiS.

Рис. 136. Электронное изображение кристалла $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$.

Таким образом, на примере систем с участием никеля показано, что добавление проводящего контура позволяет элементам шихты переходить в солевой расплав в валентных состояниях, наиболее выгодных для переноса, что положительно сказывается на переносе и образовании кристаллов.

Проведено несколько попыток переноса халькогенидов железа, легированных никелем. Не было найдено следов переноса вещества при использовании шихты, содержащей железо, никель и халькоген, включая ампулы, в которые помещалась платиновая проволока. Также не было следов переноса при использовании шихты $\text{Fe} + \text{халькоген}$ и длинной никелевой пластины вдоль всей ампулы. Перенос наблюдался в эксперименте, когда шихта состава $\text{Fe}_{1.3}\text{Te}_1$ помещалась в маленькую ампулу, а длинная никелевая пластина лежала параллельно маленькой ампуле снаружи (Рис. 53д). В результате ионы никеля мигрировали внутри большой ампулы, а ионы железа и теллура – внутри маленькой ампулы и начинали взаимодействовать только в холодном конце ампулы, образуя кристалл. Рентгенофлуоресцентный микроанализ показал, что кристаллы имеют состав $\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.27}\text{Te}_{0.44}$ и соответствуют фазе *D* [445]. Аналогично, была предпринята попытка вырастить кристаллы пентландита $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$. В место этого были получены кристаллы хизлевудита Ni_3S_2 (Рис. 137), содержащие 3-4% железа (относительно металла).

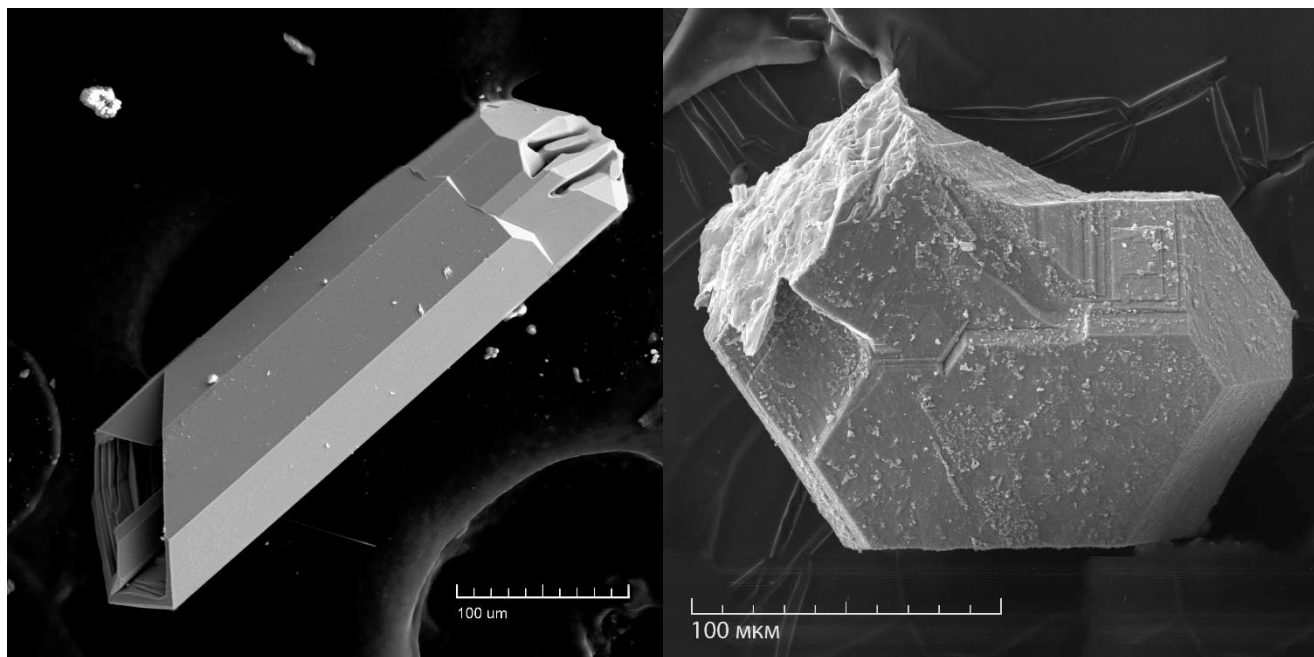


Рис. 137. Электронное изображение кристалла FeAs.

Рис. 138. Электронное изображение кристалла $\text{Ni}_3\text{S}_2+4\%\text{Fe}$.

Данный эксперимент показал принципиальную возможность одновременного переноса железа и никеля по параллельным изолированным каналам. В результате становится возможным синтез кристаллов различных фаз в системах Fe–Ni–халькоген(ы) при температурах 600–900°C.

3.7.3. Получение кристаллов различных халькогенидов и пниктидов при низких температурах в расплавах на основе галогенидов алюминия

Безводный хлорид алюминия использовался в качестве основы солевых расплавов для роста кристаллов в интервале температур 550–350°C. Солевые смеси AlCl_3/KCl , $\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$, AlCl_3/KBr оказались крайне удобными, в первую очередь, для синтеза кристаллов соединений железа. Напротив, данные солевые расплавы оказались совершенно непригодны для синтеза кристаллов, содержащих никель.

В предыдущих главах уже было подробно описано получение высококачественных кристаллов сверхпроводящего $\text{FeSe}_{1-\delta}$ и его твердых растворов с серой, теллуром и кобальтом.

Кристаллы других соединений железа также успешно получали в расплавах с AlCl_3 . При температуре горячего конца 420–450°C были получены кристаллы металлического железа, пирротина ($\text{Fe}_{1-\delta}\text{S}$), пирита (FeS_2), арсенопирита (FeAsS), аналогично полученным в расплавах на основе CsCl . Также были получены плоские кристаллы Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 размерами до 2 мм. В солевом расплаве, в котором концентрация хлорида алюминия была снижена в 2 раза, при температуре горячего конца 600°C получены кристаллы гринокита (CdS) размерами более 1 мм. Из шихты $\text{CuS}+\text{S}$ получены гексагональные кристаллы Cu_2S размерами до 100 мкм при температуре горячего конца 350°C (Рис. 139). При более высоких температурах сульфид меди полностью растворялся в солевом расплаве.

Была предпринята попытка вырастить при 400°C одну из фаз тройной системы Ag-Pd-Se [446] из шихты состава $\text{Ag}_4\text{Pd}_5\text{Se}_1$ с участием палладиевой проволоки. В результате на холодном конце был получен агломерат тетрагональных кристаллитов примерного состава Pd_5Si_1 (Рис. 140). Отсутствие серебра можно объяснить высокой растворимостью хлорида серебра в солевом расплаве, что не позволяло переходить ему обратно в твердую фазу. Переход кремния из кварцевой ампулы в расплав, а затем в кристаллы требует дальнейшего изучения.

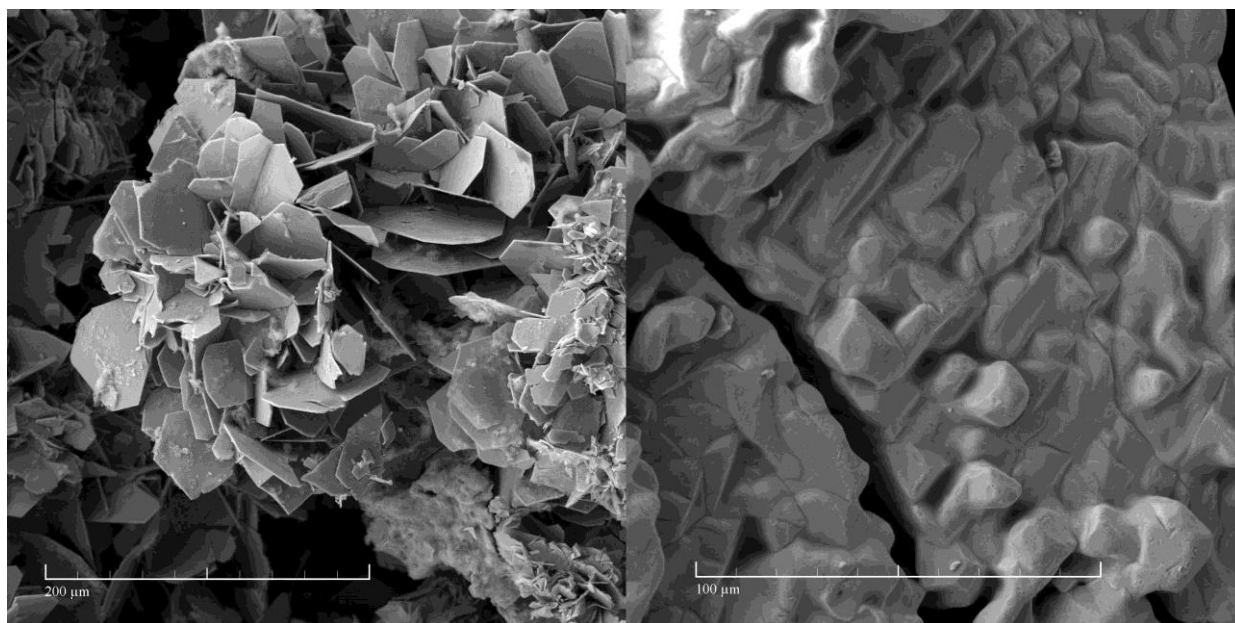


Рис. 139. Электронное изображение кристаллов Cu_2S .

Рис. 140. Электронное изображение продукта перекристаллизации примерного состава Pd_5Si_1 .

Перенос кремния в расплавах на основе AlCl_3 или на основе LiCl изучался в системе Fe-Si , иногда с применением платиновой проволоки. В результате, в расплавах на основе хлорида лития переноса не наблюдалось. В расплавах на основе хлорида алюминия перенос

наблюдался, но в холодном конце ампул вместо кристаллов образовывались бесформенные, может быть многофазные, агломераты состава Fe_4Si_1 (Рис. 141) или FeSi_2 .

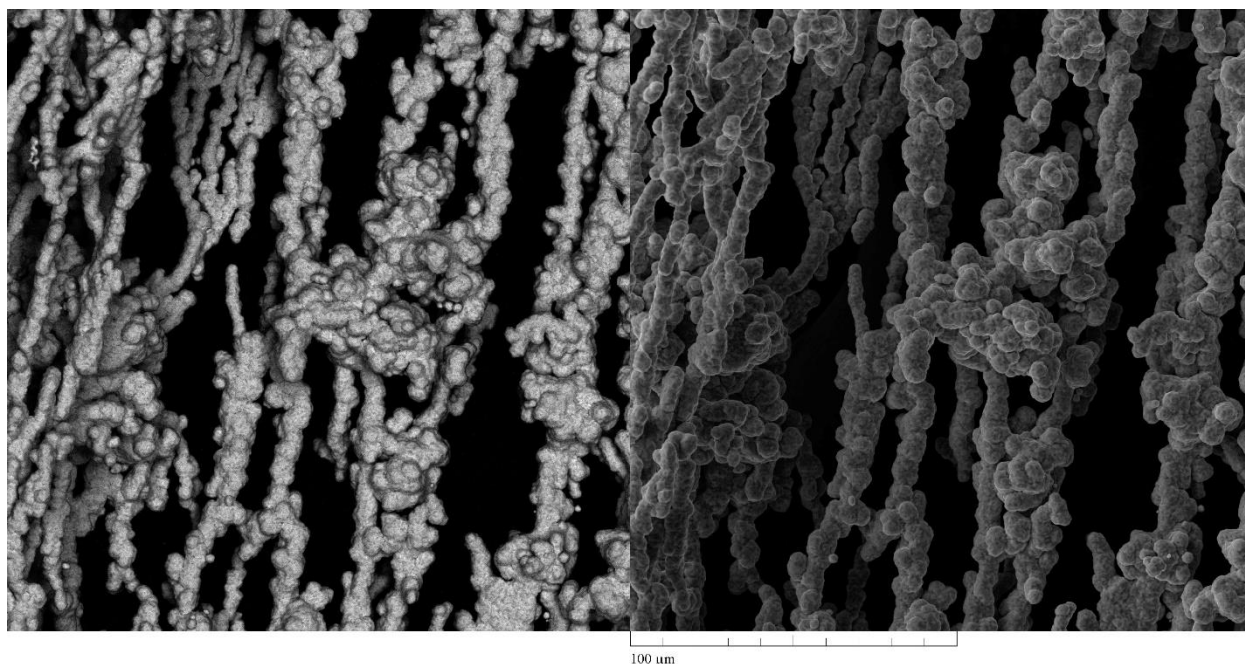


Рис. 141. Электронное изображение агломератов состава Fe_4Si_1 в отраженных и вторичных электронах.

При понижении температуры горячего конца до $300\text{--}250^\circ\text{C}$ переноса сульфидов, селенидов железа и металлического железа на проволоке практически не наблюдалось. Несмотря на это, хлорид алюминия был опробован в качестве минерализующей среды, позволяющей ускорить наступление равновесия в сульфидных ассоциациях. Использование солевого расплава состава $2\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ в изотермических условиях при температуре $250\text{--}255^\circ\text{C}$ в течение трех месяцев позволило получить равновесные ассоциации моноклинный пирротин–пирит ($\text{Fe}_7\text{S}_8\text{--FeS}_2$) [447] и полидимит–ваэсит ($\text{Ni}_3\text{S}_4\text{--NiS}_2$), а также практически однофазный моноклинный пирротин [448]. Подробный синтез ассоциации $\text{Fe}_7\text{S}_8\text{--FeS}_2$ и изучение фугитивности серы над данной ассоциацией будет описано в одной из следующих глав.

Эксперименты при наиболее низких температурах проводились с использованием бромид алюминия, к которому добавляли другие легкоплавкие соли, такие как хлориды алюминия, лития и цезия. В качестве шихты использовали ассоциацию Fe+FeS . Температура составляла 150°C на горячем конце и $\sim 120^\circ\text{C}$ на холодном. После двух месяцев на холодном конце ампулы было обнаружено небольшое количество порошкообразного продукта состава FeS_2 . Фотографии округлых образований состава FeS_2 показаны на Рис. 142. Применение бромид алюминия для синтеза кристаллов $\text{Fe}(\text{Se,S})$ при температуре 350--

400°C не показало особых преимуществ по сравнению с солевыми расплавами на основе AlCl_3 .

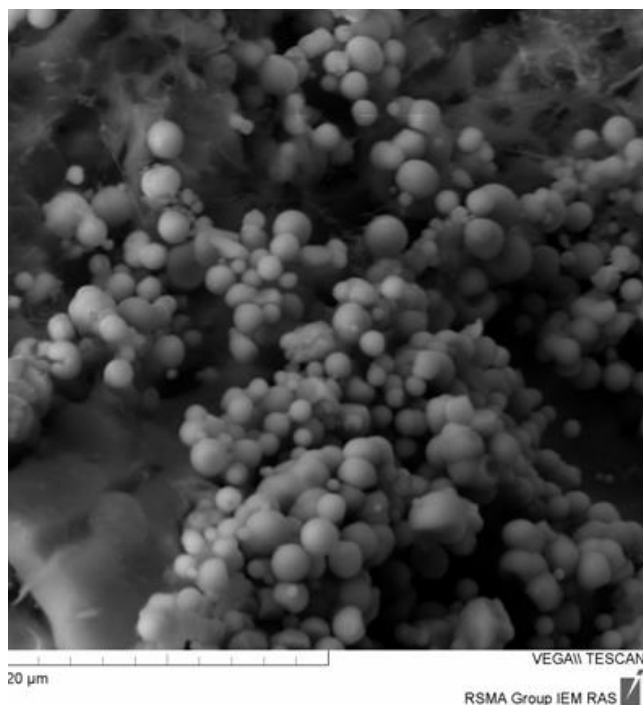


Рис. 142. Округлые образования состава FeS_2 , полученные при 150°C в расплаве на основе AlBr_3 .

3.7.4. Получение кристаллов различных халькогенидов и пниктидов при низких температурах в расплавах на основе хлорида лития

Было замечено, что расплавы на основе хлорида алюминия плохо переносят вещества, содержащие никель и цинк. Поэтому, кристаллы фаз, содержащих никель, цинк и некоторые другие элементы, были получены в эвтектическом расплаве LiCl-RbCl . Эксперименты по росту кристаллов проводились при температуре горячего конца 500–450°C и при температуре холодного конца на 100–150°C ниже.

Кристаллы сфалерита $(\text{Zn,Fe})\text{S}$, содержащие от 0 до 45 мол. % FeS , были получены в расплаве LiCl-RbCl при температуре горячего конца 470°C и температуре холодного конца 340°C. Размер кристаллов составлял доли миллиметра, а количество перенесенного вещества увеличивалось по мере увеличения количества железа в шихте. Кристалл $\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{S}$ показан на Рис. 143. Аналогично получены кристаллы марганцевых сфалеритов $(\text{Zn,Mn})\text{S}$ и чистого сульфида марганца MnS (Рис. 144).

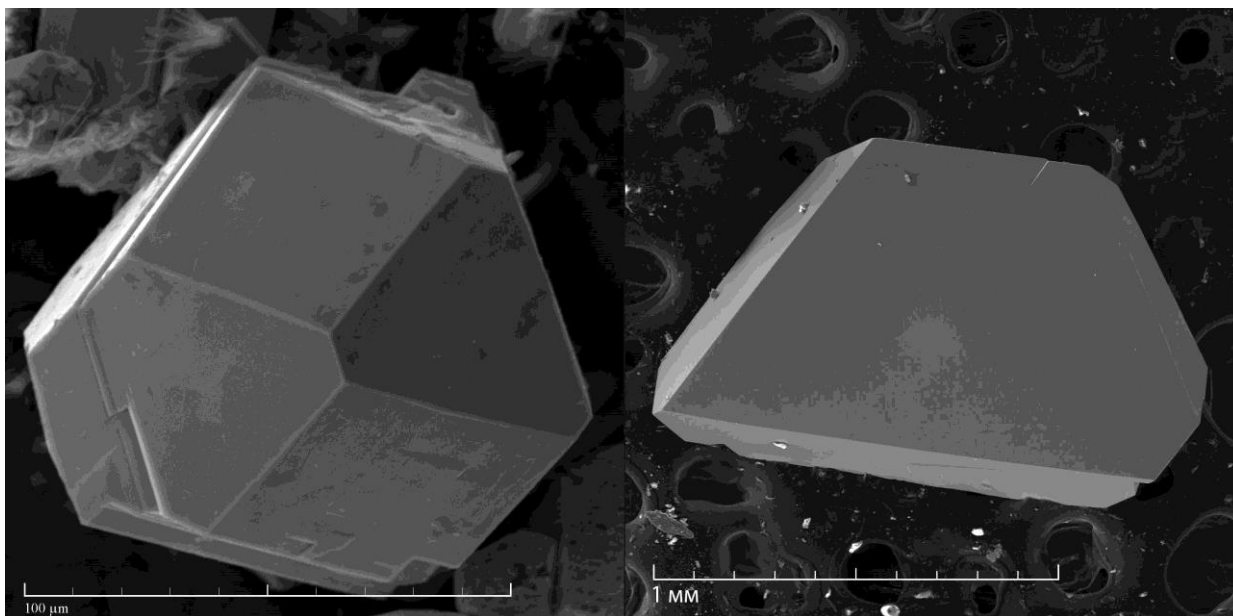


Рис. 143. Электронное изображение кристалла сфалерита $\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_{0.45}\text{S}$.

Рис. 144. Электронное изображение кристалла MnS .

Так как в расплаве на основе AlCl_3 не удалось получить кристаллы новых фаз системы Ag-Pd-Se , аналогичные опыты были проведены в расплаве RbCl/LiCl . Реакционный сосуд содержал шихту состава $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}\text{Se}_{0.25}$, в которую была вставлена пластина из сплава $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$, аналогично Рис. 53в. Синтез проводился при температуре горячего конца 535°C и температуре холодного конца 460°C в течение 43 дней. В результате на холодном конце не было никаких следов переноса, зато на металлической пластине, рядом с шихтой были найдены кристаллики фазы AgPd_3Se [449] размерами в несколько десятков мкм (Рис. 145). Размер полученных кристаллов позволяет в случае нужды использовать их для монокристалльной съемки. Вероятно, варьирование составом шихты и пластины позволит получить кристаллы других новых фаз систем Ag-Pd-Se , Ag-Pd-S и Ag-Pd-Te , равновесных с Ag-Pd сплавом. В частности, при увеличении содержания палладия возможно получение кристаллов $\text{Ag}_7\text{Pd}_{73}\text{Se}_{20}$ [446], чью структуру пока не удалось расшифровать с помощью порошковой дифрактометрии.

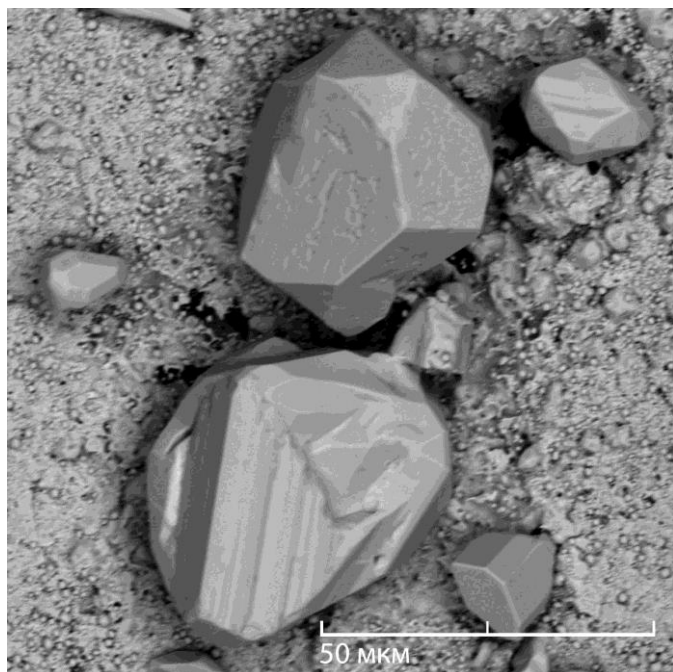


Рис. 145. Электронное изображение кристаллов AgPd_3Se . На заднем плане перекристаллизованный сплав состава $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$.

При температуре горячего конца 450°C в расплаве RbCl/LiCl предпринимались попытки получения кристаллов CuFeS_2 (халькопирит) и Ag_3AuS_2 (ютенбогардит), FeS (пирротин) из шихты аналогичного состава и кристаллов сверхпроводящего FeSe из шихты состава $\text{Fe}_{1.2}\text{Se}_1$. В результате была получена ассоциация вытянутых кристаллов Ag_2S и небольшого агломерата Ag_3AuS_2 размером в доли миллиметра и ассоциация гексагональных кристаллов состава $\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$, предположительно, идаита или нукундамита (Рис. 146). Переноса и образования даже небольших кристаллов FeS и FeSe зафиксировано не было. В аналогичных условиях, попытка перекристаллизации никеля и халькогенидов никеля с использованием никелевой проволоки приводила к образованию сростков никелевых вискеро́в, визуально напоминающих вату (Рис. 147).

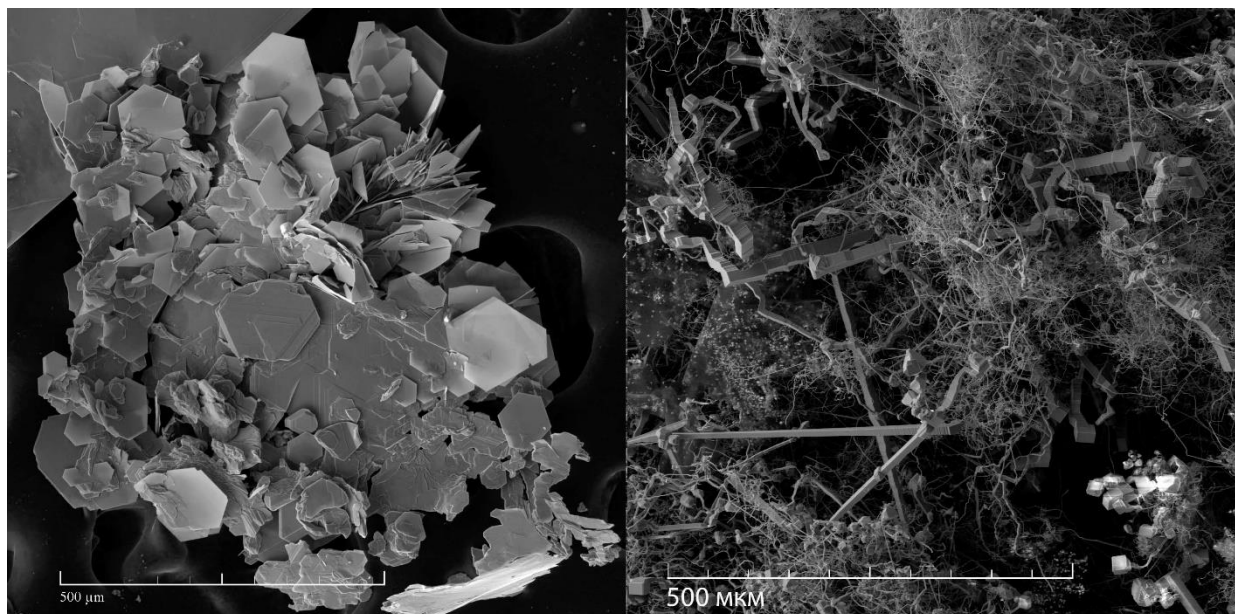


Рис. 146. Электронное изображение кристаллов $\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$.

Рис. 147. Электронное изображение никелевых вискерсов.

Смесь $\text{LiCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ использовалась, так как предполагалось, что она будет дешевле LiCl/RbCl , более легкоплавкой и дешевой, чем $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ и более удобной в использовании, чем AlCl_3/KCl . В температурных режимах была попытка получить кристаллы FeS , FeSe , $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$, FeTe . Во всех экспериментах с халькогенидами железа не было найдено следов переноса, что может объясняться только присутствием ионов лития.

По сравнению с экспериментами с использованием расплава на основе AlCl_3 в других экспериментах на основе LiCl перенос был значительно ниже, а кристаллы редко превышали размер доли миллиметра.

В аналогичных условиях 1 г шихты LaTe_3 с небольшой примесью металлического теллура переносился практически полностью, образуя в холодном конце ампулы множество золотистых плоских кристаллов площадью до 10 мм^2 (Рис. 148). Данный метод синтеза является альтернативой синтезу кристаллов при охлаждении расплава [195]. Возможность переноса халькогенидов лантана является доказательством возможности роста кристаллов халькогенидов других редкоземельных элементов в схожих условиях.

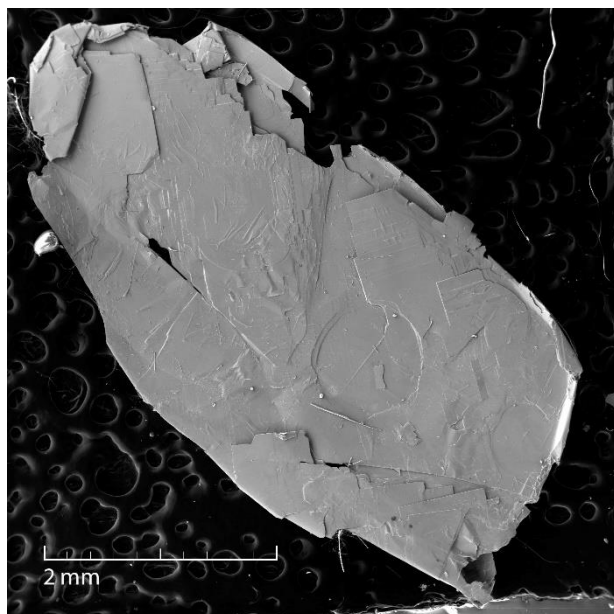


Рис. 148. Электронное изображение кристалла LaTe_3 .

3.7.5. Оценка растворимости веществ в солевых расплавах

Движущая сила переноса вещества в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте очевидна: диффузионная миграция растворенного вещества от горячего конца к холодному происходит благодаря понижению растворимости при охлаждении. В отличие от классического раствор-расплавного метода, растворимость шихты в солевых расплавах крайне незначительна.

При медленном охлаждении ампул после эксперимента видно, что по всей длине ампулы образуются мельчайшие темные кристаллы, а солевой расплав превращается в белую кристаллическую массу. Белый цвет свидетельствует об отсутствии растворимости шихты в твердых галогенидах. Полученные темные кристаллы составляют доли процента от общего объема.

Для чуть более точной оценки растворимости шихты в солевом расплаве была изучена одна из ампул, в которой были получены кристаллы пирротина FeS в расплаве CsCl-NaCl-KCl . Синтез проходил при температуре горячего конца 660°C и температуре холодного конца 585°C в течение 24 суток. После завершения эксперимента ампула была вскрыта, холодный конец с кристаллами и горячий конец с остатками шихты были отделены. Остальное - кусок соли цилиндрической формы длиной порядка 50 мм и диаметром 7 мм был взвешен и растворен в воде. Полученный твердый осадок впоследствии отмывался в ацетоне и сушился. Масса солевого цилиндра составляла 2425.6

мг, а масса осадка 5.6 мг. Таким образом, масса растворенного вещества относительно общей массы расплава составляла 0.23%, что несоизмеримо меньше, чем в классическом раствор-расплавном методе.

Электронное изображение осадка показана на Рис. 149. Примечательно, что хотя в холодном конце ампулы были найдены только кристаллы сульфида железа, осадок представляет собой мелкие кристаллы CsFe_2S_3 .

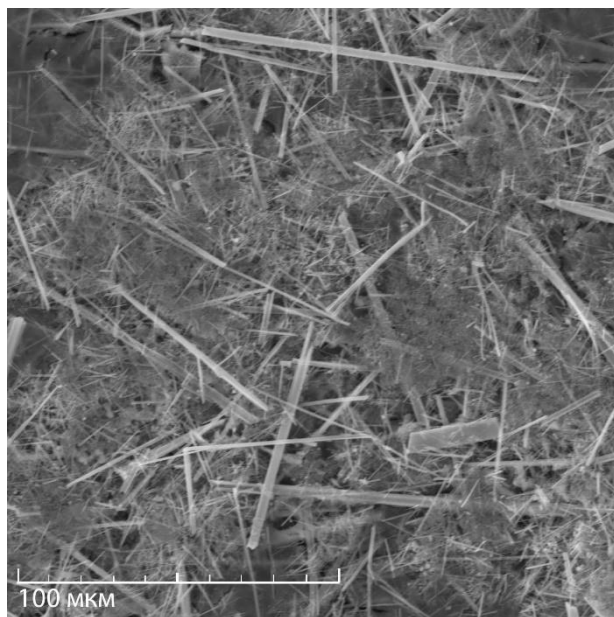


Рис. 149. Электронное изображение осадка, полученного при охлаждении солевого расплава $\text{CsCl-NaCl-KCl} + \text{FeS}$. Игольчатые кристаллы - CsFe_2S_3 .

По сравнению с классическим методом кристаллизации из раствора в расплаве, в котором система медленно охлаждается, рассматриваемый метод может использоваться при меньших температурах. Поэтому растворимость переносимых веществ может составлять десятые доли процента в отличие от классического метода, когда масса кристаллизующего вещества составляет не менее 6–8% от массы расплава [32]. Так как вещество переносится от горячего конца к холодному только в результате диффузии и концентрации переносимого вещества крайне низки, менее 1%, рост должен продолжаться долгое время, иногда несколько месяцев. Стремление понизить температуру синтеза позволяет не только получать более качественные кристаллы, но и получать те вещества, которые термодинамически неустойчивы при высоких температурах.

3.7.6. Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов, легированных благородными металлами

В случае если проволока располагается не по всей длине ампулы (рис. 1в), она не будет являться переносчиком заряда и не будет поверхностью для роста кристаллов. Несмотря на это, многие металлы, включая благородные, будут в той или иной степени переноситься в холодный конец ампулы вместе с шихтой, встраиваясь в структуру кристалла. Так как шихта и металлическая проволока практически не будут взаимодействовать друг с другом, химический потенциал металла проволоки будет постоянным во время синтеза, поэтому растущие кристаллы должны иметь постоянную концентрацию благородного металла проволоки. Данный способ синтеза кристаллов, легированных небольшими количествами дополнительных элементов, более предпочтителен по сравнению с использованием ампул с гомогенной шихтой. В гомогенной шихте по мере растворения будет происходить неконтролируемое изменение состава на поверхности и образование дополнительных фаз, что должно привести к изменению химического потенциала примесных элементов.

Кристаллы ковелина CuS [450, 451], пирита FeS_2 и пирротина Fe_{1-x}S были выращены в условиях градиента совместно с благородными металлами (Ag, Au, Pd, Pt). Схема ампулы для получения кристаллов, содержащих примесные металлы, показана на Рис. 53в. Предварительные данные, полученные с помощью метода ЛА-ИСП-МС, показали, что золото, палладий и платина распределяются равномерно от центра кристалла до периферии. Напротив, распределение серебра в пирите обладало ростовой зональностью. Это можно объяснить постепенной сульфидизацией серебряной пластины и, соответственно, изменением химического потенциала серебра. Иногда содержание металлов заметно изменялось в пределах небольшого интервала, что говорило об образовании субмикронных включений после охлаждения кристалла.

Отсутствие зональности косвенно свидетельствует о неизменности условий роста кристаллов.

3.7.7. Получение кристаллов оксидов и силикатов в солевых расплавах

Аналогично синтезу кристаллов халькогенидов попытались синтезировать кристаллы оксидов переходных металлов в солевых расплавах KCl/NaCl и CsCl/NaCl в запаянных кварцевых ампулах в условиях температурного градиента, но это не увенчалось

успехом, за исключением синтеза кристаллов оксидов меди. Использование классических смесей в условиях градиента, например PbF_2/PbO , приводило к моментальному разрушению кварцевой ампулы. Для переноса Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 и CuO при 650°C была опробована эвтектическая смесь CsCl/NaCl с добавлением 5 мас. % PbO . В большинстве экспериментов поверхность ампул покрывалась аморфным слоем силикатов. Кроме того, в холодных концах были найдены кристаллы SiO_2 , $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, Fe_2SiO_4 и Ni_2SiO_4 .

3.7.8. Изучение переноса других элементов в солевых расплавах в температурном градиенте. Возможность роста кристаллов веществ, состоящих из различных химических элементов. Общие выводы о переносе веществ в солевых расплавах в условии стационарного температурного градиента

В ходе защищаемого исследования предпринимались попытки получить кристаллы, содержащие другие химические элементы.

Например, при перекристаллизации Ti , V , Mn , Ru , Mo , W , Nb и Ta , взятых в виде проволоки или пластин, расположенных по всей длине ампулы, при температуре 600°C в эвтектическом расплаве на основе хлорида цезия не было обнаружено кристаллов, но иногда охлажденная солевая эвтектика приобретала серый цвет, а на внутренней поверхности ампулы появлялось металлическое зеркало. Вероятно, изменение температуры или состава солевого расплава может позволить перекристаллизовать данные металлы. Аналогично, не были перекристаллизованы некоторые соединения данных металлов, например, WS_2 , MoS_2 . Также затруднения вызывала перекристаллизация соединений никеля и особенно хрома. Например, CrSe был получен только в виде нескольких кристаллов размером в доли миллиметра (Рис. 126).

Отсутствие переноса наблюдалось и для сульфида магния в расплаве RbCl/LiCl . Это может быть объяснено полной растворимостью сульфида в хлоридном расплаве. Вероятно, аналогичные результаты будут получены при попытке переноса халькогенидов других щелочноземельных элементов.

Проблемы часто возникали при попытке совместного переноса некоторых элементов. При одновременном присутствии проволок из чистого железа и никеля или при перекристаллизации спеченного порошка $\text{Fe}+\text{Ni}$ с платиновой проволокой в солевых

расплавах AlCl_3/KCl или RbCl/LiCl при температуре горячего конца порядка 400°C всегда находились или кристаллы чистого железа, или плохо сформированные железо-кремниевые агломераты. Отсутствие переноса никеля в присутствии железа можно объяснить или образованием гальванической пары из двух металлов, что может привести к увеличению растворения одного металла за счет пассивации другого, или разной скоростью растворения. Таким образом, совместное влияние различных металлов при переносе требует дальнейшего изучения. Кроме того, в расплаве RbCl/LiCl при температуре горячего конца 470°C не удалось получить кристаллы FeSe , Bi_2Se_3 и PbS , что можно объяснить низкой растворимостью компонентов в данном расплаве при данной температуре.

Некоторые химические элементы могут переноситься и образовывать кристаллы совместно с одной группой элементов, но не образовывать кристаллы с другой. Несмотря на это, на таблице Менделеева (Рис. 150) показаны элементы, которые в большинстве случаев могут переноситься в солевых расплавах и образовывать кристаллы различных химических соединений с другими элементами. Подобные элементы представлены белым цветом на черном фоне. Элементы, перенос которых наблюдался только в некоторых случаях, показаны белым цветом на сером фоне. Например, видно, что кислород может переноситься только при определенных условиях. Элементы, которые к настоящему моменту не удалось перенести, на Рис. 150 показаны черным цветом на сером фоне. Белый фон имеют элементы, работы с которыми не проводились в силу недоступности, высокой стоимости или токсичности.

H								He
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru Rh Pd	
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os Ir Pt	
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn

Рис. 150. Таблица Менделеева, в которой обозначены группы элементов в зависимости от возможности переноса в солевых расплавах при температурном градиенте: белым цветом на черном фоне показаны элементы, которые в большинстве случаев могут переноситься в солевых расплавах и образовывать кристаллы; белым цветом на сером фоне выделены элементы, перенос которых наблюдался только в некоторых случаях; черным цветом на сером фоне показаны элементы, для которых перенос не наблюдается; на белом фоне обозначены элементы, для которых возможность переноса не изучалась.

Все описанные солевые смеси удобны для получения кристаллов в определенном температурном интервале. Все соли растворяются в воде, поэтому их легко отделить от полученных кристаллов. Некоторые соли могут отдавать свои катионы для образования твердого вещества, но анионы всегда остаются в расплаве и не встраиваются в структуру растущих кристаллов. Некоторые соли при охлаждении разрушают кварцевые ампулы, некоторые – нет. Достоинства и недостатки всех солевых смесей показаны в Табл. 1.

Сравнение переноса шихты с использованием и без использования проводящего контура позволяет сделать вывод о формах переноса элементов в солевом расплаве. Металлы, присутствующие в расплаве, вероятно, в виде галогенидных комплексов, имеют только положительную степень окисления. Соответственно, в случае совместного переноса халькогенидов и пниктидов металлов халькогены и пниктогены должны иметь отрицательную степень окисления. Степень окисления полуметаллов, например, висмута и сурьмы, вероятно, может изменяться.

Общий анализ всех проведенных синтезов халькогенидов позволяет выявить следующие закономерности.

Кристаллы халькогенидов и пниктидов, выращенные с помощью перекристаллизации в солевых расплавах в условиях стационарного градиента температур, обладают лучшим качеством по сравнению с кристаллами, выращенными классическим методом кристаллизации из раствора в расплаве при медленном охлаждении. Это объясняется неизменными во времени физико-химическими условиями роста кристаллов и меньшей скоростью роста.

Применение инертного проводящего контура, соединяющего шихту и место кристаллизации, позволяет переводить все элементы шихты в солевой расплав в виде ионов, наиболее предпочтительных для растворения и переноса.

Добавление в реакционный сосуд элементарного галогена или соединения металла шихты с галогеном позволяет увеличить перенос и избежать образования твердых фаз с участием щелочных металлов, содержащихся в солевом расплаве.

Перенос при фиксированной температуре тем больше, чем легче плавится солевой расплав.

Если при определенной температуре возможен перенос и рост одного из соединений определенного металла с определенным халькогеном, то при этой же температуре возможен перенос и рост остальных равновесных соединений данного металла с данным халькогеном и рост кристаллов металла с помощью проводящего контура.

Заметим, что вывод Шефера относительно роста кристаллов соединений методом газового транспорта формулируется несколько по-другому: “Если элемент, который можно транспортировать с помощью определенного галогена при переносе от холодного конца к горячему, образует с каким-либо другим летучим элементом твердое соединение по несильно экзотермической реакции, то это соединение тоже будет подвергаться транспорту в присутствии данного галогена” [9].

Если при определенной температуре возможен перенос и рост соединений определенного металла с определенным халькогеном, то существует температура, при которой возможен перенос и синтез соединений данного металла с другими халькогенами. Взаимного влияния некоторых элементов друг на друга можно избежать с помощью переноса по двум параллельным каналам с последующим смешением в зоне роста кристаллов.

Аналогичные закономерности, вероятно, существуют и для пниктидов. Для тугоплавких смесей, таких как KCl/NaCl, CsCl/NaCl и других, минимальной температурой, при которой наблюдается перенос в данной солевой смеси, является температура кристаллизации данной смеси. Для легкоплавких смесей при температурах, близких к температуре кристаллизации, заметного переноса не происходит.

Рост кристаллов оксидов в солевых расплавах в условиях стационарного градиента температур в кварцевых ампулах практически невозможен из-за растворения кварцевой ампулы с последующим образованием кристаллов силикатов.

3.7.9. Заключение

Показана возможность получения кристаллов некоторых металлов, сплавов и многих бинарных и тройных сульфидов и пниктидов в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия. Рост реализуется с помощью перекристаллизации порошкообразного вещества в условиях стационарного градиента температур в ампулах из кварцевого стекла. Неизменные физико-химические условия роста позволяют синтезировать кристаллы лучшего качества по сравнению с кристаллами, выращенными при постепенном охлаждении многокомпонентного расплава.

В зависимости от температуры можно применять различные солевые смеси, основываясь на данных о температуре плавления эвтектики. Так как солевые расплавы не проводят электроны и незаряженные молекулы, такие как Cl_2 , то для более эффективной миграции ионов часто необходим проводящий контур из инертного металла, переносящий электроны от шихты к месту кристаллизации.

В случае взаимного влияния различных элементов, приводящих к отсутствию переноса, данные элементы могут быть перенесены к месту кристаллизации по изолированным каналам.

Были получены кристаллы металлов и сплавов Fe, Al, Cr, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Fe_1Co_1 и Au_1Pd_4 , тетрагональные кристаллы сверхпроводников FeSe, Fe(Se,S), Fe(Te,S), Fe(Te,Se) и Fe(Te,Se,S), кристаллы FeS_2 (пирит), FeSe₂, FeTe₂, Fe_{1-x}S различного состава (пирротин), Fe_{1-x}Se и Fe_{1-x}Te , (Fe,Zn)S и (Mn,Zn)S (сфалериты), NiS (миллерит), MnS (алабандин), FeAs₂ (леллингит), FeAsS:Au (арсенопирит, легированный золотом), $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ (маухерит), NiAs (никелин), Ag₂S (аргентит), CdS (гринокит), сульфидов меди, халькогенидов свинца PbS, PbSe и PbTe, топологических изоляторов Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃, и

других веществ, например ZnSe , InAs , $\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.27}\text{Te}_{0.44}$, RbIn_5S_8 , RbGa_5S_8 , CrSe , $\text{Ni}(\text{Br},\text{Cl})_2$, Pd_5Si , LaTe_3 , $\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$, включая силикаты SiO_2 , $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, Fe_2SiO_4 и Ni_2SiO_4 .

Неизменные физико-химические условия роста позволяют получать кристаллы, обладающие лучшим качеством по сравнению с кристаллами, выращенными при постепенном охлаждении многокомпонентного расплава.

В зависимости от температуры можно применять различные солевые смеси: на основе KCl и NaCl при высоких температурах, на основе CsCl и RbCl при промежуточных температурах и на основе AlCl_3 , LiCl и AlBr_3 при низких температурах. Рост кристаллов возможен при температурах порядка 300°C , что ниже границ применения метода газового транспорта.

В случае взаимного влияния различных элементов, приводящих к отсутствию переноса, данные элементы могут быть перенесены к месту кристаллизации по изолированным каналам.

Перенос оксидов переходных металлов с добавлением в солевые расплавы легкоплавких оксидов приводит не только к переносу металлов и кислорода, но и частичному растворению поверхности кварцевой ампулы с образованием кристаллов силикатов.

3.8. Структура солевых расплавов. Реакции растворения и кристаллизации

Для улучшения понимания процессов растворения шихты в солевых расплавах и обратных процессов — процессов образования кристалла, необходима информация о структуре расплава. В первую очередь интересны предпочтительные степени окисления и варианты координации растворенных в расплаве элементов шихты.

Солевые расплавы являются классическим примером ионных жидкостей, в которых компоненты несут на себе заряды, кратные заряду электрона. Энергия взаимодействия в ионных расплавах на несколько порядков больше, чем в обычных молекулярных жидкостях [452]. Очевидно, что простейшими ионными жидкостями являются используемые в защищаемом исследовании расплавы галогенидов щелочных металлов. К настоящему моменту благодаря различным спектроскопическим, дифракционным, магнитным и нейтронографическим исследованиям для солевых расплавов известно строение основных структурных элементов, но пока не известно о возможности супрамолекулярной организации.

В настоящий момент структура солевых расплавов, в частности геометрическое строение комплексных частиц, изучается обычно с помощью колебательной спектроскопии – инфракрасной спектроскопии (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР, Раман). Работу несколько облегчает факт того, что многие комплексные частицы, например CoCl_4^{2-} присутствуют и в водных растворах, и в расплавах хлоридов, и в расплавах с участием расплавов других, не галлоидных солей [453].

В работе [453] на основании собственных воззрений и цитируемой литературы приведены основные характерные черты комплексного иона в расплаве. Дискретное координационное соединение характеризуется обязательным набором трех признаков: (1) Явлением координации, то есть четко фиксируемым постоянным геометрическим расположением ионов одного сорта вокруг другого иона. (2) Специфичностью состава, проявляющейся в несовпадении формальной степени окисления иона-комплексобразователя и координационного числа (к.ч. – число ионов непосредственно связанных с центральным) и заключающейся в заметной перестройке электронных оболочек взаимодействующих ионов с образованием хотя бы частично ковалентной связи. (3) Временем жизни, превышающим время контакта несвязанных ионов, и в принципе являющейся величиной постоянной, характеризующей термодинамические и кинетические свойства диссоциации.

Благодаря этим свойствам можно отделить комплексы в расплавах во-первых, от ассоциатов – частиц, которые при образовании расплава не перестраивают электронные оболочки и связываются только с помощью кулоновских сил, во-вторых, от статистических комплексных группировок, на которые не распространяется понятие о постоянстве термодинамических и кинетических констант реакций гетеролитической диссоциации [453].

Основной теорией строения расплавов является автокомплексная модель [454], по которой структурными элементами расплавов галогенидов щелочных металлов являются автокомплексные ионы MX_n^{1-n} , обособленные катионы M^+ и вакансии. Координационное число (n) для щелочных металлов обычно варьируется от четырех до шести. Напротив, координация анионов катионами не подтверждена. Несмотря на недосказанность основного постулата и связанную с этим критику, автокомплексная модель служит для расчетов термодинамических и транспортных свойств расплавов галогенидов щелочных металлов и многих других расплавленных солей [454].

Двумерная схема расплавленной солевой смеси CsCl-LiCl показана на Рис. 151 [455]. Рассмотрены два варианта: расплавы, богатые CsCl , и расплавы, богатые LiCl . Видно, что

расплавы могут быть представлены как смесь автокомплексов и свободных ионов, так и, в самом грубом приближении, как смесь отдельных ионов.

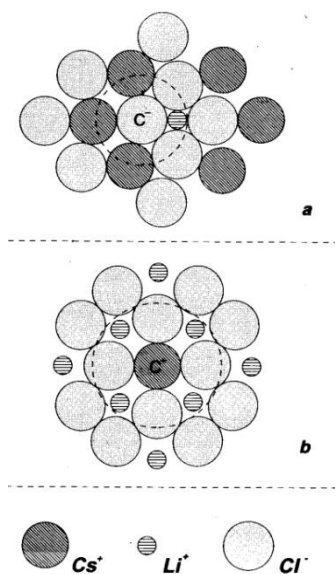


Рис. 151. Двумерная схема расплавленной солевой смеси CsCl-LiCl (а) Смесь, богатая CsCl. (b) Смесь, богатая LiCl [455].

Во фторидных системах CsF-LiF, KF-LiF, по сравнению с хлоридными [455] также существуют комплексы более сложного состава, например $(\text{LiF}_n)\text{Cs}$ и $(\text{LiF}_n)\text{K}$ [456].

В рамках защищаемого исследования следует уделить особое внимание расплавам галогенидов щелочных металлов, находящихся в равновесии с щелочным металлом. Были изучены спектры лития в LiCl, спектры Li, Na и K в эвтектической смеси LiCl-KCl [457] и др. Спектры щелочных металлов изначально интерпретировались, как относящиеся к атому металла с возбужденной электронной оболочкой. Впоследствии спектры объяснялись наличием делокализованного электрона. Следствием этого является возможность небольшого растворения переходных металлов по реакции $\text{Me}_{(s)} = \text{Me}_{(l)}^{n+} + e_{(l)}$. Это предположение противоречит тезису о том, что солевой расплав является электролитом, то есть не проводит свободных электронов. Поэтому доля делокализованных электронов в солевых расплавах должна быть минимальна.

В квазибинарных солевых смесях «галогенид щелочного металла + аналогичный галогенид двухвалентного металла» предложены две модели комплексообразования [453 с цитированной литературой]. Автор [453] указывает на несовершенство обеих моделей. В первой модели (по Пелтону) [458] в расплаве существуют полные дискретные автокомплексы на основе двухвалентного металла MY_4^{2-} (M – двухвалентный металл, Y –

галоген). Во второй модели (по Кучарскому и Фленгасу) [459] в расплаве существуют аналогичные комплексы, но статистической природы, которые перерождаются в незакомплексованное ионное состояние. Разница видна на диаграммах (Рис. 152) [453], где показаны основные структурные формы расплава в зависимости от отношения галогенида щелочного металла и галогенида двухвалентного металла.

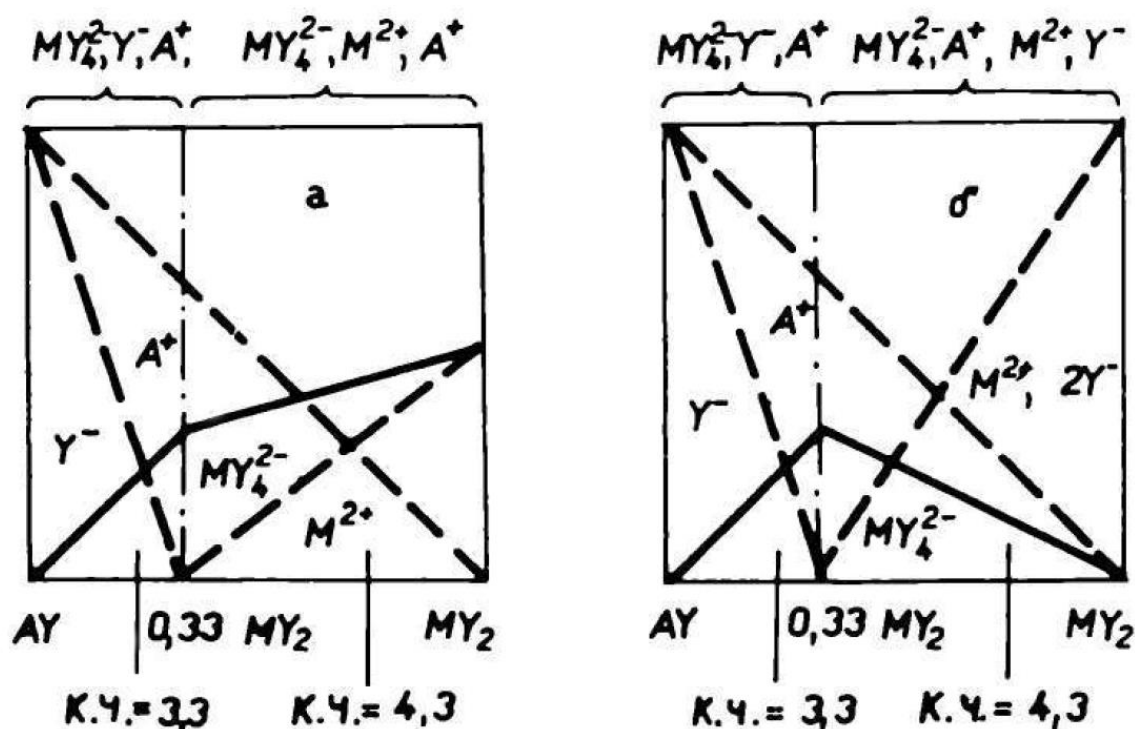


Рис. 152. Диаграммы зависимостей относительного количества основных ионных форм бинарного расплава «галогенид щелочного металла AY + галогенид двухвалентного металла MY_2 » с комплексообразованием от состава [453] (а) по модели [458], (б) по модели [459].

В области от 0 до 33% MY_2 в обеих моделях существуют автокомплексы MY_4^{2-} , и свободные ионы Y^- и A^+ , с той разницей, что в модели [458] MY_4^{2-} является дискретным кинетическим комплексным ионом, а в модели [459] аналогичный комплекс является статистическим. В интервале составов 33-100% MY_2 в первой модели [458] также существуют обособленные двухвалентные ионы M^{2+} . Во второй модели [459], кроме того, существуют и обособленные ионы Y^- что является очевидным следствием статистической природы комплекса MY_4^{2-} .

Также в работе [453 с цитированной литературой] показано более подробное описание комплексообразования на примере квазибинарной системы $CdCl_2-KCl$ на основании собственных и литературных данных. При составе $Cd : K = 31 : 69$ кадмий имеет к.ч. 3.3,

что говорит о заметной диссоциации комплексов CdCl_4^{2-} до комплексов CdCl_3^- . При составе расплава $\text{Cd} : \text{K} = 2 : 1$ кадмий имеет к.ч. 4.3, то есть кроме тетраэдрического комплекса существует квазикристаллический хромофор $[\text{CdCl}_6]$. К аналогичным выводам приводит анализ свойств систем $\text{MgCl}_2\text{-AlCl}$ (A – щелочной металл) [453]. При больших содержаниях двухвалентного металла ионов хлора должно не хватать при автокомплексной модели для того, чтобы данный металл имел к.ч. около четырех. Изучение квазиоднокомпонентных расплавов MnCl_2 и CoCl_2 в работе [453] показало, что могут образовываться кластерные структуры тетраэдрического типа $[\text{MY}_4]$ с мостиковыми Y (Cl) лигандами (Рис. 153). Данные группировки нельзя описывать как дискретные комплексные ионы и нельзя подходить к ним с точки зрения термодинамических и кинетических констант.

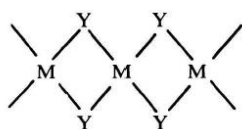


Рис. 153. Двумерная модель многоядерной кластерной группировки тетраэдрического типа [453].

Таким образом, по модели [453], систему AY-MY_2 можно разбить на три интервала по составам.

При содержании двухвалентного металла менее 10% в расплаве находятся некоординированные анионы галогена (Y^-), некоординированные ионы щелочного металла (A^+) и неискаженные дискретные комплексы максимальной координационной насыщенности, например тетраэдрические комплексы MY_4^{2-} . Это подтверждается постоянством коэффициентов активности данных ионов и подчинение многим другим физическим законам. Подобные комплексы образует никель (II) в эвтектическом расплаве LiCl-KCl , кадмий, хром, марганец, железо, кобальт, медь и цинк в расплавах других хлоридов щелочных металлов [453 с цитированной литературой]. Данный интервал составов наиболее интересен в рамках защищаемого исследования, так как описывает поведение двухвалентных металлов, растворенных в большом количестве галогенидов щелочных металлов.

При содержании M(II) от 10 до 33% авторами [453] было зафиксировано искажение тетраэдрических ионов MeY_4^{2-} с сохранением максимальной координационной насыщенности. Искажение вызвано увеличением концентрации данных комплексов, и как следствие, исчезновением сферического поля внешнесферных катионов A^+ . Ассиметричное окружение комплекса ионами сначала приводит к его искажению, потом к диссоциации.

При содержании $M(II)$ больше 33% происходит постепенное образование статистических группировок кластерного вида (Рис. 153), и, вероятно, квазикристаллических фрагментов.

Кроме того, на комплексы также оказывают влияние внешнесферные катионы с образованием внешнесферных комплексов $MY_4A_n^{n-2}$ в котором катионы A^+ конкурируют с M^{2+} за распределение лигандов Y^- . В работе [453] также отмечается, что в случае, если галогенид двухвалентного металла растворен в смеси из нескольких галоидных солей, то тетрагональный комплекс MY_4^{2-} искажается (Рис. 154, столбец 3). Иногда к тетраэдрическим комплексам добавляются также октаэдрические (Рис. №, столбец 4). Тетраэдрические комплексы проявляются и ионных расплавах с сильными донорными свойствами лигандов, например концевыми лигандами Cl^- . Октаэдрические комплексы проявляются в расплавах молекулярного строения, таких как расплавах на основе хлорида алюминия, олова и тд. Координация осуществляется, например, мостиковыми Cl^- лигандами от комплекса $Al_2Cl_7^-$. Лиганд $Al_2Cl_7^-$ в данных случаях является полидентатным. При совместной смешанной координации простых и сложных лигандов формируются искаженные комплексы, при формировании отдельных комплексов на основе простых и сложных лигандов в смеси существует термодинамическое равновесие разных форм [453].

Хорошо известно, что хлорид алюминия образует в солевых расплавах с щелочными металлами частицы $AlCl_4^-$ и $Al_2Cl_7^-$. Поэтому эквимольная смесь представляет собой сумму ионов щелочного металла A^+ и $AlCl_4^-$. Кроме того, следует помнить, что хлорид алюминия является кислотой Льюиса (акцептором электронной пары), а хлорид-ион – основанием Льюиса (донором). Реакция между кислотой и основанием, приводящая к образованию нейтрального аддукта записывается как $AlCl_3 + Cl^- = AlCl_4^-$. Поэтому составы, содержащие больше 50 моль% хлорида алюминия, являются кислотами, а меньше – основаниями. Расплавы, где хлорида щелочного металла больше чем хлорида алюминия являются основными, так как содержат хлорид-ионы ($2AlCl_3 + AlCl_3 = 2A^+ + AlCl_4^- + Cl^-$). Следует учесть, что эвтектические смеси на основе хлорида алюминия содержат его в количестве около 66 мольных %, то есть являются кислотами. В таких расплавах основными частицами являются A^+ и $Al_2Cl_7^-$ и некоторое количество $AlCl_4^-$. Если в расплаве содержится больше 66 моль.% $AlCl_3$, то могут образовываться более сложные частицы состава $Al_nCl_m^{3n-m}$ и нейтральные частицы $AlCl_3$ и Al_2Cl_6 [460]. Таким образом, по расчетам [460] в эквимольной системе $AlCl_3 + NaCl$ при $175^\circ C$ доля $AlCl_4^-$ составляет более 0.999,

доли Al_2Cl_7^- и Cl^- одинаковы и составляют $2.5 \cdot 10^{-4}$, а доля нейтральных частиц Al_2Cl_6 и AlCl_3 – $4 \cdot 10^{-8}$. В эвтектической смеси с 63 мольными процентами AlCl_3 доля AlCl_4^- составляет 0.6, Al_2Cl_7^- – 0.4, Cl^- – $8 \cdot 10^{-8}$, $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + \text{AlCl}_3$ – $4.5 \cdot 10^{-2}$.

Ион	Тетраэдрический тип	Искаженные или равновесные типы	Октаэдрический тип
Cr^{2+}	Li, K/Cl, CsCl		AlCl_3
Mn^{2+}	Li, K/Cl, CsCl, Cs_2ZnCl_4		AlCl_3 , CsCdCl_3
Fe^{2+}	Li, K/Cl, CsCl		AlCl_3 , SnCl_2
Co^{2+}	Li, K/Cl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, MgCl_2 , CdCl_2 , PbCl_2 , BiCl_3 , SnCl_2 , Cs_2ZnCl_4 , $\text{ZnCl}_2 - \text{AlCl}_3$, Li, K/ NO_3 + ACl (A — щелочной металл)	LiCl, ZnCl_2 , SnCl_2 (искаж. T_d) HgCl_2 , $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ (искаж. O_h)	AlCl_3 , GaCl_3 , $\text{AlCl}_3 + \text{ZnCl}_2$, $\text{KCl} - \text{AlCl}_3$ (до 42 мол.% KCl)
Ni^{2+}	Li, K/Cl, KCl, RbCl, CsCl, Cs_2ZnCl_4 ; Li, K/ NO_3 + ACl	Li, K/Cl, LiCl, NaCl, CsCl (> 20 мол.% NiCl_2), $\text{CsCl} - \text{ZnCl}_2$, $\text{KCl} - \text{ZnCl}_2$, $\text{KCl} - \text{MgCl}_2$, MgCl_2 ($O_h \rightleftharpoons T_d$)	AlCl_3 , PbCl_2 , SnCl_2 , KMgCl_3 , Cs_2ZnCl_4
Cu^{2+}	Li, K/Cl, Cs_2ZnCl_4 , Li, K/ NO_3 + CsCl		AlCl_3

Рис. 154. Преимущественный тип координации ионов 3d-металлов в расплавленных хлоридах [453].

Времена жизни галогенидных комплексов (устойчивость) сильно различаются. Спектроскопические методы позволяют с одинаковым успехом засекать как короткоживущие случайные агрегаты, так и стабильные комплексные ионы. Такие комплексы как CsCl_4^{3-} , MgCl_4^{2-} , CaCl_4^{2-} живут около пикосекунды, то есть являются мгновенными агрегатами. Комплексы LiCl_4^{3-} , MgBr_4^{2-} и CaBr_4^{2-} можно считать короткоживущими, а MnCl_4^{2-} , ZnCl_4^{2-} , BiCl_4^- , CCl_4 – долгоживущими [452 с цитированной литературой].

Все перечисленные выше частицы имеют наиболее предпочтительную для каждого элемента степень окисления. Таким образом легко предположить, что, например моносulfид железа FeS будет растворяться и переноситься в солевом расплаве в виде частиц FeCl_4^{2-} и S^{2-} по реакции $\text{FeS} + 4\text{ACl} = \text{FeCl}_4^{2-} + \text{S}^{2-} + 4\text{A}^+$ (A – щелочной металл). Очевидно, что при растворении и переносе, например FeS_2 , сера должна находиться в среднем в с.о. -1. Подобные формальные степени окисления могут наблюдаться в различных сольваточастицах, например S_3^- , Cd_2^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi_n^{m+} и др [461].

Как уже было сказано, в расплавах хлоридах щелочных металлов должна растворяться в виде S^{2-} . В случае, если основной частью солевого расплава является хлорид

алюминия, то возможно взаимодействие сульфид-иона с ионом Al_2Cl_7^- по реакциям $\text{S}^{2-} + 3\text{Al}_2\text{Cl}_7^- = \text{AlSCl} + 5\text{AlCl}_4^-$ (кислотный расплав, содержание AlCl_3 больше эквимолярного) или $\text{S}^{2-} + 2\text{Al}_2\text{Cl}_7^- = \text{AlSCl}_2^- + 3\text{AlCl}_4^-$ (щелочной расплав, содержание AlCl_3 меньше эквимолярного) [462, 463]. Авторы отмечают повышенную растворимость сульфидов металлов в кислотных расплавах благодаря образованию подобных частиц.

Так, в работе [464], изучалось взаимодействие электрода на основе FeS с солевым расплавом AlCl_3 , предельно насыщенным NaCl (>50 моль %) и Al_2S_3 при 240°C. Сера переносилась с помощью частицы AlSCl_2^- , и результате взаимодействия FeS и расплава был получен FeS_2 по полуреакции $\text{FeS} + \text{AlSCl}_2^- + 2\text{Cl}^- = \text{FeS}_2 + \text{AlCl}_4^- + 2\text{e}$.

Также сера, кроме основного иона S^{2-} может находиться в солевых расплавах в виде суперсульфид иона S_2^- или иона S_3^- . Данные ионы находятся в равновесии с сульфид ионам по реакциям $2\text{S}^{2-} + 3\text{S}_2 = 4\text{S}_2^-$ и $2\text{S}^{2-} + 5\text{S}_2 = 4\text{S}_3^-$. Благодаря изменению концентрации данных частиц, цвет солевого расплава, содержащего серу, может меняться от зеленого до синего [465, 466, 467].

В работе [468] утверждается, что без присутствия восстановителя (металла) элементарная сера растворяется в расплаве $2\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ (состав близкий к эвтектическому) и в расплаве чистого AlCl_3 в виде S_8 . В чистом AlCl_3 сера растворяется лучше, так как чистый хлорид алюминия в расплавленной форме является молекулярной жидкостью Al_2Cl_6 , а не суммой ионов Al_2Cl_7^- и Na^+ . Тем же коллективом в работе [462] показано, что сера может присутствовать в расплавах на основе хлорида алюминия и окисленной форме, например в виде SCl_3^+ и различных промежуточных форм, например S_8^+ , S_8^{2+} , и тд. Информации о S^{6+} в литературе не встречается.

Селен и теллур также присутствуют в расплавах в максимально восстановленной форме (2-). Аналогично сере, эти два халькогена могут образовывать частицы AlSeCl или AlTeCl в кислой области и AlSeCl_2^- или AlTeCl_2^- в щелочной [462].

В отличие от серы, теллур в солевых расплавах гораздо чаще находится в окисленной форме, вплоть до Te^{4+} . В расплаве NaCl-AlCl_3 теллур IV может существовать в виде частиц TeCl_6^{2-} , TeCl_5^- , TeCl_4 и TeCl_3^+ . Также в расплаве могут присутствовать формы с другими степенями окисления, например TeCl_3^- , TeCl_2 , Te^{2+} , Te_2^{2+} , Te_4^{2+} , Te_6^{2+} и др [469].

В результате получается, что халькогены могут находиться в степенях окисления 2-, 2+ и 4+ а также в виде промежуточных частиц, например S_3^- . Данное многообразие позволяет легко растворяться в солевых расплавах не только монохалькогенидам переходных металлов, например FeS, но и соединениям, содержащим значительно больше халькогена, например FeS_2 .

В расплаве $\text{Bi}+\text{BiCl}_3$, то есть в восстановительных условиях, висмут сопропорционирует и образуются Bi^+ и Bi_4^{4+} . В расплавах $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-BiCl}_3$, $\text{AlBr}_3\text{-NaBr-BiBr}_3$ и $\text{ZnCl}_2\text{-KCl-BiCl}_3$, то есть уже в окислительных условиях, кроме Bi^{3+} существуют такие субсоединения как Bi^+ , Bi_5^{3+} и Bi_8^{2+} [461]. В результате получается, что и в окислительных, и в восстановительных условиях висмут находится в солевых расплавах в восстановленной форме, что приводит к относительной легкости получения кристаллов халькогенидов висмута (Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3) и невозможности получения соединений висмута с переходными металлами (висмутидов), то есть тех веществ, в которых висмут находится в отрицательной степени окисления. Напротив, в ходе защищаемого исследования показано, что фосфор и мышьяк легко переносятся и образует такие фазы FeAs_2 , FeAsS и фосфиды переходных металлов.

Комплексы d-элементов (переходных металлов), возникающие в расплавах галоидных солей обычно бывают тетраэдрическими или октаэдрическими [461, 470 с цитированной литературой]. Идеальная форма иногда может быть искажена из-за эффекта Яна – Теллера. Во второй координационной сфере находятся, соответственно, ионы щелочных металлов. Один и тот же переходной металл может образовывать оба варианта хлоридных комплексов в зависимости от состава расплава. Например, в $\text{LiCl/KCl}_{\text{эвт}}$ при 400°C образуется октаэдрический TiCl_6^{3-} , а в CsGaCl_4 при 700°C – тетраэдрический TiCl_4^- . Форма обоих комплексов искажена. Иногда галогенидные комплексы не образуются.

В монографии [461] в качестве примеров комплексов d¹-металлов приводятся TiCl_4^- , TiCl_6^{3-} , VOCl_5^{3-} (в LiCl/KCl).

d²: $\text{Ti}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ (в AlCl_3), VCl_4^- (в $\text{K}_1\text{Al}_1\text{Cl}_4$), VCl_6^{3-} (в LiCl/KCl),

d³: $\text{V}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ (в AlCl_3), VCl_6^{4-} (в LiCl/KCl), VCl_4^{2-} (в LiCl/KCl и в CsZnCl_4), CrCl_6^{3-} (в LiCl/KCl и в CsCl), CrF_6^{3-} (в LiF/NaF/KF), ReCl_6^{2-} (LiCl/KCl)

d⁴: $\text{Cr}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ (в AlCl_3), CrCl_4^{2-} (в LiCl/KCl), CrF_6^{4-} (в LiF/BeF_2), OsCl_6^{2-} (в LiCl/KCl)

d⁵: MnCl_4^{2-} (в LiCl/KCl , в CsCl , $\text{CsCl/ZnCl}_2/\text{MnCl}_2$), хромофор $[\text{MnCl}_4]$ в комплексе $\text{Mn}(\text{ZnCl}_4)_2^{2-}$ в расплаве Cs_2ZnCl_4 где <1 моль/л MnCl_2 , MnBr_2 (в LiBr/KBr), хромофор $[\text{MnCl}_6]$ в комплексе $\text{Mn}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ (в расплаве AlCl_3), и в комплексе $\text{Mn}(\text{CdCl}_6)_2$ (в расплаве CsCdCl_3), FeCl_4^- , RuCl_6^{3-} и OsCl_6^{3-} (в LiCl/KCl)

d⁶: FeCl_4^{2-} (в LiCl/KCl , в CsCl), хромофор $[\text{FeCl}_6]$ в комплексе $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ в расплаве AlCl_3 , FeF_6^{4-} (в LiF/BeF_2 и в LiF/NaF/KF), RhCl_6^{3-} , IrCl_6^{3-} (в LiCl/KCl)

d⁷: $\text{CoF}_6^{4-}(?)$ (в LiF/NaF/KF), хромофор $[\text{CoCl}_6]$ в расплаве $\text{AlCl}_3+\text{GaCl}_3$, $\text{AlCl}_3/\text{HgCl}_2$, KAl_1Cl_4 , $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2$ и аналогичный хромофор в комплексе $\text{Co}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ в расплаве AlCl_3 ,

CoCl_4^{2-} (в LiCl/KCl , в CoCl_2 , в LiCl , в NaCl , в RbCl , в CsCl , в MgCl_2 , в CdCl_2 , в PbCl_2 , в SnCl_2 , в BiCl_3 , в KAlCl_4 , в Cs_2ZnCl_4 , в $\text{ZnCl}_2/\text{AlCl}_3$), CoBr_4^{2-} (в LiBr/KBr)

d^8 : NiF_6^{4-} (в LiF/NaF/KF и в LiF/BeF_2), $[\text{NiCl}_6]$ в комплексе $\text{Ni}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ (в расплаве AlCl_3), в комплексе $\text{Ni}(\text{PbCl}_3)_2$ или в комплексе $\text{Ni}(\text{PbCl}_3)_6^{4-}$ (в расплаве PbCl_2) в комплексе $\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_2$ или в комплексе $\text{Ni}(\text{SnCl}_3)_6^{4-}$ (в расплаве SnCl_2), NiCl_6^{4-} (в расплаве CsCl/ZnCl_2), NiCl_4^{2-} (в LiCl/KCl , в CsCl , в Cs_2ZnCl_4 , в LiCl , в KCl , в RbCl , в CsCl , в CsCl/NiCl_2 , в CsCl/ZnCl_2), NiBr_4^{2-} (в CsBr , в KBr), NiI_4^{2-} (в $\text{LiI/KI}_{\text{эвт}}$). Для Ni(II) нередки также октаэдрические комплексы или присутствие в расплаве обеих форм, например $\text{NiCl}_4^{2-} + \text{NiCl}_6^{4-}$ в LiCl и в NaCl . Количество октаэдрических комплексов увеличивается по мере увеличения концентрации NiCl_2 , поэтому можно считать, что в настоящем исследовании никель в расплавах хлоридов щелочных металлов присутствует только в виде тетраэдрических комплексов. Платина и палладий в расплавах хлоридов щелочных металлов могут присутствовать и в виде октаэдрических и в виде тетраэдрических комплексов. Наши исследования методами XAFS показывают, что платина в расплаве CsCl/NaCl/KCl находится в квадратной координации.

d^9 : CuCl_4^{2-} (в LiCl/KCl , в CsCl и в Cs_2ZnCl_4), CuBr_4^{2-} (в CsBr), хромофор $[\text{CuCl}_6]$ в комплексе $\text{Cu}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ (в расплаве AlCl_3).

Таким образом можно сделать несколько выводов:

Обычно 4d металлы переносятся в расплавленных хлоридах щелочных металлов в виде тетраэдрических комплексов, а степень окисления переходных металлов обычно совпадает со степенью окисления в растущем кристалле. Переходные металлы в расплавах на основе хлорида алюминия переносятся в виде частиц $\text{Me}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ и металл находится в октаэдрическом окружении из ионов хлора $[\text{MeCl}_6]$. Платиноиды могут переноситься и в виде октаэдрических комплексов.

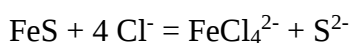
Халькогены хлоридах щелочных металлов могут переноситься и в виде ионов с максимальным количеством электронов X^{2-} , и в различных частиц, в которых формальная с.о. серы варьируется от 0 до -2, например X_2^- . Переноситься халькогены могут и в окисленной форме, например X^{2+} , X^{4+} . В расплавах на основе хлорида алюминия халькогены также переносятся в виде частиц AlXCl (X – халькоген).

Пниктогены в солевых расплавах изучались, но только в окисленной форме. Информации об анионах не найдено. Этим можно объяснить легкость переноса халькогенидов висмута и сурьмы и трудность переноса висмутидов и антимонидов переходных металлов.

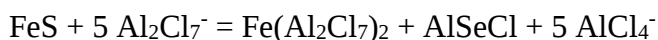
Несмотря на то, что солевые расплавы считаются электролитами, в той или иной степени возможно существование сольватированного электрона.

Рассмотрим реакции растворения (и кристаллизации) шихты в используемых солевых расплавах. Ограниченность данных о частицах в солевых расплавах позволит предположить реакции растворения только в системах без электрон-проводящего контура.

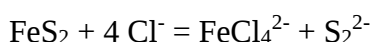
Растворение и перенос вещества в расплавах, состоящих только галогенидов щелочных металлов, и расплавов на основе хлорида алюминия отличаются. В расплавах галогенидов щелочных металлов образуются тетраэдрические комплексы железа, и, вероятно ионы серы:



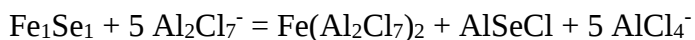
В хлориде алюминия (содержащем не более 33% галогенидов щелочных металлов) присутствует частица $\text{Fe}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$, то есть железо находится в октаэдрическом окружении из ионов хлора, а халькоген образует частицу AlXCl :



Благодаря существованию таких ионов как S_2^- , S_3^- , S_2^{2-} и тд., в которых суммарная степень окисления халькогена меньше двух, могут быть получены кристаллы всех халькогенидов металлов, в которых количество халькогена превышает количество металла: $\text{MeX} - \text{MeX}_{\text{max}}$ (Me – переходной металл, X – халькоген). Например кристаллы пирита FeS_2 , который состоит из двухвалентного железа и гантелеобразных групп S_2^{2-} с формальной степенью окисления серы -1 могут быть получены по реакции

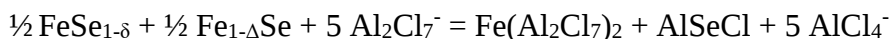


Растворение шихты Fe-Se в расплавах на основе хлорида алюминия и образование тетрагонального сверхпроводящего моноселенида железа может быть грубо описано реакцией



Принимая во внимание, что тетрагональный моноселенид железа имеет недостаток по селену $\text{FeSe}_{1-\delta}$, реакцию растворения написать значительно сложнее. Это происходит из-за отсутствия информации о частицах в расплавах, в которых железо имеет степень окисления меньше +2, или сера имеет степень окисления выше -2.

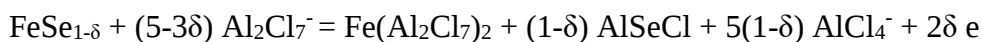
Во-первых, реакция может быть написана с участием кристаллов двух составов:



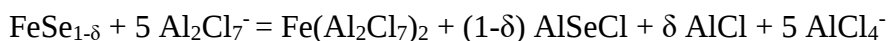
В результате переноса образуются кристаллы нужной фазы $\text{FeSe}_{1-\delta}$, а также кристаллы гексагонального ферримагнитного моноселенида железа $\text{Fe}_{1-\Delta}\text{Se}$. Образование

двухфазных ассоциаций происходило часто, но далеко не всегда. Отсутствие ферромагнитных продуктов перекристаллизации легко доказывалось с помощью магнита.

Во-вторых, можно предположить существование сольватированных электронов в солевых расплавах:

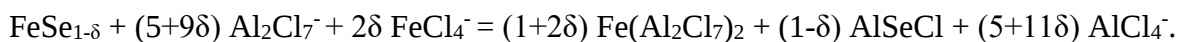


Это более правдоподобно, чем присутствие в расплаве Fe^0 , Fe^{1+} , S^{3-} . Хотя можно предположить взаимодействие электрона с расплавом с образованием K^0 или Al^+ . Реакция с участием одновалентного алюминия в виде AlCl будет выглядеть как:



Принимая во внимание концентрацию шихты в расплаве и величину нестехиометрии δ , концентрация AlCl или других подобных частиц не должна превышать $10^{-4} - 10^{-5}$.

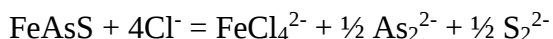
Кроме того, можно предположить реакцию с участием трехвалентного железа. Содержание железа, вероятно трехвалентного, в реактиве AlCl_3 Merck может достигать 200 мг/кг:



Реакции переноса твердых растворов, в которых переносятся три и более элемента записываются аналогично реакциям переноса бинарных веществ. Например перенос $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в расплавах $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ происходит с помощью тетраэдрических комплексов кобальта и, вероятно, частиц S_2^{2-} и Se_2^{2-} :

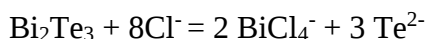


В случае переноса некоторых тройных соединений гораздо труднее предположить реакцию растворения и переноса. Так, реакция растворения арсенопирита FeAsS в $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ может быть записана



в которой мышьяк, предположительно образует ту же частицу, что и при растворении лёллингита FeAs_2 .

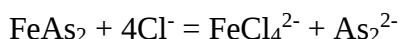
Как уже было сказано, висмут изучался в расплавах в окисленном виде. Поэтому реакция растворения полуторахалькогенида висмута или сурьмы очевидна:



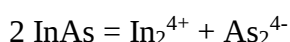
Отсутствие изученных частиц на основе восстановленного висмута и сурьмы объясняет отсутствие переноса различных висмутидов и стибнидов.

Напротив, мышьяк хорошо переносится в виде анионов и образует кристаллы таких фаз как FeAs_2 , FeAsS , CoAs_2 , InAs и тд.

Растворение и перенос лёллингита FeAs_2 в расплаве CsCl/NaCl/KCl может определяться реакцией



Кристаллы FeAs и Fe_2As в аналогичных условиях из шихты соответствующего состава получить не удалось, вероятно из-за отсутствия подходящих частиц мышьяка. Напротив, небольшие кристаллы InAs из аналогичной шихты были получены. Формально эти два факта входят в противоречие, так в обеих реакциях должен присутствовать ион As^{3-} . Противоречия можно избежать, если предположить, что арсенид индия растворяется, например, по реакции



Подробное изучение частиц солевых расплавов, их влияние друг на друга и анализ результатов представляет собой важную и сложную задачу, которая выходит за рамки защищаемого исследования. Информация была бы необходима для оптимизации процессов растворения и переноса различных химических элементов, в том числе и совместного, и для прогнозирования возможности образования кристаллов при различных физико-химических параметрах. Одним из важных выводов, представленных в защищаемом исследовании является некоторая выгода использования электрон-проводящего контура, который позволяет элементам растворяться в солевых расплавах в наиболее предпочтительных степенях окисления.

3.9. Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов, легированных благородными и редкими металлами

3.9.1. Постановка задачи

Целью данной части защищаемого исследования является синтез различных кристаллов - аналогов основных сульфидных минералов, в частности пирита FeS_2 , пирротина Fe_{1-x}S , троилита FeS , ковеллина CuS , сфалерита ZnS , арсенопирита FeAsS , лёллингита FeAs_2 и др., легированных цветными и благородными металлами при различных физико-химических параметрах. Для полученных образцов выявлялись факторы, приводящие к образованию рассеянной формы элементов-примесей, изучались

характер распределения, предельная растворимость, зарядовое состояние, валентное окружение и другие параметры.

Были выращены кристаллы основных сульфидных минералов в равновесии с благородными металлами (Au, Ag, Pt, Pd) при различных температурах и фугитивностях серы. Некоторые эксперименты были проведены для изучения взаимного влияния различных примесей друг на друга.

В первую очередь для полученных кристаллов была оценена концентрация примесных компонентов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Для более точного определения концентрации примесей был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС). Полученные аналитические данные были использованы для определения характера распределения и содержания элементов-микропримесей в синтетических фазах.

3.9.2. Описание синтеза

В случае если проволока располагается не по всей длине ампулы (Рис. 53в), она не будет являться переносчиком заряда и не будет поверхностью для роста кристаллов. Несмотря на это, многие металлы, включая благородные, будут в той или иной степени переноситься в холодный конец ампулы вместе с шихтой, встраиваясь в структуру кристалла. Так как шихта и проволока из благородного металла практически не будут взаимодействовать друг с другом, химический потенциал металла проволоки будет постоянным во время синтеза, поэтому растущие кристаллы должны иметь постоянную концентрацию благородного металла проволоки. Данный способ синтеза кристаллов, легированных небольшими количествами дополнительных элементов, более предпочтителен по сравнению с использованием ампул с гомогенной шихтой. В гомогенной шихте по мере растворения будет происходить неконтролируемое изменение состава на поверхности и образование дополнительных фаз, что должно привести к изменению химического потенциала примесных элементов.

Иногда в два образца, содержащие шихту и солевую смесь одинакового состава добавлялась проволока или пластины из благородного металла разной длины. Например, в образец CD-1562 золотая пластинка имела длину в половину ампулы из располагалась в горячем конце, касаясь пирротиновой шихты. Напротив, в образце CD-1565 золотая пластинка имела длину почти во всю ампулу. Это было сделано для уверенности, что благородные металлы переносятся в нужном объеме. В качестве другого примера показана

электронное изображение кристаллов арсенопирита, выращенных на золотой пластинке, помещенной в холодный конец ампулы в режиме отраженных и обратнорассеянных электронов (Рис. 155).

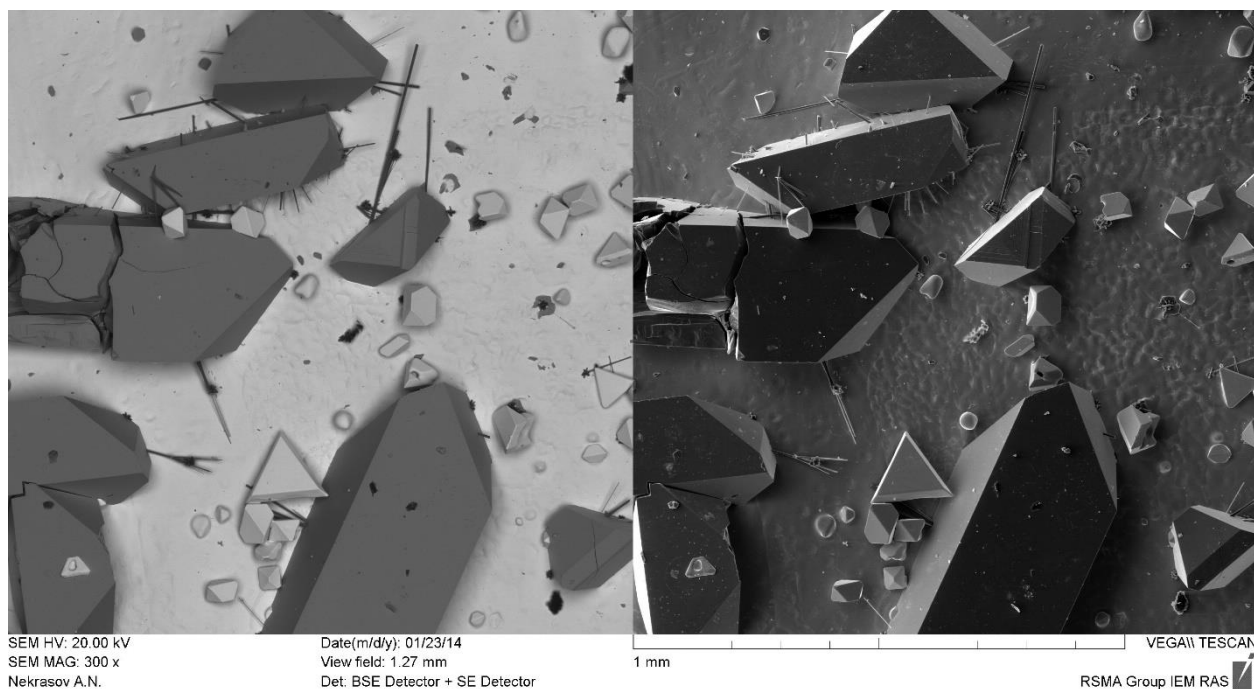


Рис. 155. Электронное изображение кристаллов FeAsS, выращенных на золотой пластинке, помещенной в холодный конец ампулы в режиме обратнорассеянных и отраженных электронов.

Основное внимание было посвящено получению кристаллов ковелина CuS [450, 451], пирита FeS₂, пирротина Fe_{1-x}S, троилита FeS, арсенопирита FeAsS, лёллингита FeAs₂, галенита PbS и сфалерита (Zn,Fe,Mn,In)S. Кристаллы были выращены в условиях градиента совместно с благородными металлами (Ag, Au, Pd, Pt). Иногда в шихту добавлялось небольшое количество других элементов для выяснения их влияния на растворимость благородных металлов. Так, добавлялись Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ru, Cd, In, Sb, Te, Re, Os, Pb и Bi. Выбор данных элементов определялся на основании их присутствия в природных минералах. Чаще всего примесные элементы добавлялись в виде соответствующих сульфидов. Иногда шихта вместе с примесными элементами отжигалась предварительно для того, чтобы даже в самом начале ростового эксперимента шихта была равновесной и неизменной.

Кристаллы пирита и пирротина, легированные одновременно цинком и каким-либо другим элементом, были выращены особым образом. Шихта Fe_{0.9}S помещалась в основную ампулу, а порошок ZnS - в меньшую ампулу (Рис. 53г). Проволока благородного металла помещалась в меньшую ампулу, содержащую ZnS. Разделение сульфидов железа и цинка

было необходимо вследствие возможности образования сфалерита (Zn,Fe)S, который мог легко переноситься и образовывать отдельную фазу вместо сульфидов железа.

3.9.3. Исследование распределения примесных элементов в полученных кристаллах

Состав и фазовая чистота полученных кристаллов всегда проверялась с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Так как растворимость многих примесных элементов в сульфидах не превышает сотых процента, метод рентгеноспектрального микроанализа может быть неприменим.

Для изучения концентраций и распределения примесных элементов был использован метод масс-спектрометрического анализа с лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС, расшифровывается как "лазерная абляция - индуктивно связанная плазма - масс-спектрометрия"). Бóльшая часть анализов была выполнена Ольгой Никитовой Филимоновой, Дмитрием Евгеньевичем Тонкачевым и Валентином Олеговичем Осадчим в ИГЕМ РАН под контролем оператора Веры Дмитриевны Абрамовой.

3.9.4. Масс-спектрометрический метод анализа с лазерным пробоотбором

Типичная установка ЛА-ИСП-МС включает в себя следующие элементы: лазер, ионный источник, состоящий из пламенной горелки и индуктора, которые создают при помощи высокочастотного генератора разряд индуктивно-связанной плазмы (ИСП), позволяющей получать атомные ионы анализируемого вещества; система введения пробы: лазерная абляция, аэрозоль, переносящий пробу в ИСП; масс-спектрометр, последовательно выполняющий отбор ионов из плазмы; вакуумная система, позволяющая создавать условия для экстракции ионов из плазмы и беспрепятственного их движения через ионную оптику и масс-анализатор к детектору; компьютер, контролирующий работу прибора в целом (всех его частей) вывод, получение и обработку полученных данных [471].

Вещество преобразуется в заряженные ионы при помощи лазерной абляции и посредством благородного газа (аргона и гелия) переносится по трубе в генератор аэрозоля для того, чтобы вещество распылялось равномерно непосредственно в индуктивно-связанной плазме. Далее анализируемая проба попадает в центральную трубку лазерной горелки, пройдя через распылитель, и претерпевает ряд преобразований: часть вещества ионизируется, высушивается, испаряется, диссоциирует. Затем ионы засасываются путём вакуумной экстракции через специальные трубки (система последовательно скреплённых

конусов) т.к. имеет место разница давлений между плазмой (атмосферное давление) и полостью спектрометра (высокий вакуум). В пространстве между конусами также последовательно устанавливают давление при помощи форвакуумного насоса. Потом происходит отделение ненужных частиц (электронов, нейтральных частиц, фотонов) и коррекция кинетической энергии ионов. Тип разделения зависит от типа масс-анализатора, в который и попадают ионы на следующем этапе. Различные типы масс-анализаторов делят ионы по их отношению массы к заряду (m/Z) и ионы попадают на детектор (одноколлекторный или мультиколлекторный) после прохождения через вторичный электронный умножитель, причём режимы работы в таком случае могут быть разными: счётный (счёт количества отдельных ионов) и аналоговый (измерение ионного тока). Высокий вакуум, обеспечивающий отсутствие столкновений с ионами аргона, создаётся при помощи турбомолекулярного и механического (ротационного) насосов.

При помощи компьютера может производиться качественный, полуколичественный и количественный изотопный анализ.

Области применения метода различны, в геохимии используется для определения элементов от Li до U, широко применяется для определения изотопов элементов, пределы обнаружения варьируются от ppt до ppm, благодаря прямолинейности отклика (прямая зависимость интенсивности от концентрации), есть возможность выявления химических неоднородностей, зональности, а также можно сравнительно быстро получать данные, такое оборудование долговечно; правда данные для количественного анализа нуждаются во вторичной обработке. Недостатками метода являются сложность аппаратуры и необходимость проведения методических работ оператора, также точность измерений в очень большой мере зависит от чистоты прибора, а значит, загрязнение летучими элементами тоже вносит вклад в погрешность измерений; также необходимо отметить, что некоторые элементы мерить нельзя т.к. они интерферируют с элементами газа, при помощи которого производится транспортировка ионов.

3.9.5. Стандарты для анализа сульфидных минералов в методе ЛА-ИСП-МС

Необходимо упомянуть, что метод является относительным и поэтому важным аспектом работы является выбор стандарта и о нём будет сказано ниже.

Метод ЛА-ИСП-МС весьма эффективен для анализов минералов и других геологических образцов *in situ* и позволяет работать при хорошем разрешении с образцами размером до десятков мкм и с концентрацией нанограмм на грамм определяемого вещества (ppb) [472].

В качестве внешних калибровочных стандартных образцов для анализа сульфидных минералов, содержащих ЭПГ и/или Au и/или Ag, могут использоваться несколько типов материалов. Различают несколько типов внешних стандартных образцов по методике их изготовления: синтетические стёкла NIST SRM 610–616; сульфиды, синтезированные в Li-боратном флюсе (Laflamme Po700); сульфиды, синтезированные при постепенном увеличении температуры (тип 8b); сульфиды, синтезированные при воздействии давления и в присутствии флюса (Ni-sulfide PGE-A); метеоритное вещество, содержащее благородные элементы (например, метеорит Ломбард). Методики также можно классифицировать по типу воздействия на материал следующих параметров: температуры (плавление), давления (уплотнение) и иных. Иногда возможно использование серии стандартных образцов для определения ряда разных благородных элементов в природном материале.

Кроме внешних стандартов используются также внутренние, которые позволяют избежать некоторых приборных погрешностей. В качестве внутреннего стандарта из компонентов макросостава лучше использовать металл, нежели халькоген, т.к. оно более стабильно при лазерной абляции (не обладает такой сильной летучестью как сера) и поэтому потери вещества относительно концентраций, определенных методом PCMA или известных изначально минимальны, а точность соответственно возрастает.

3.9.6. Исследование распределения микропримесей в пирите, пирротине и пирит-пирротиновой ассоциации

Получение кристаллов пирита и пирротина в равновесии с благородными металлами

Как уже было сказано, для синтеза кристаллов, легированных благородными металлами, источник благородного металла обычно представлял собой проволоку длиной в половину ампулы (Рис. 53в). В качестве шихты использовался предварительно синтезированный пирротин состава $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$. В ампулах, где предполагалось получать пирротины, легированные цинком, также находились небольшие открытые ампулы, содержащие ZnS . Перенос вещества происходил обычно в солевой смеси CsCl/KCl/NaCl эвтектического состава (Табл. 1). Иногда использовалась смесь RbCl/NaCl/KCl или RbCl/NaCl/KBr для устранения возможности образования дополнительных фаз с цезием. Образцы CD-1428 - 1439 росли в расплавленной смеси CsCl/NaCl/KBr/KI . Также иногда в систему добавлялось небольшое количество кристаллического йода. Температура горячего

конца ампулы, в котором располагалась шихта составляла 650°C. Температура холодного конца, в котором росли кристаллы была на 50 - 100 градусов ниже.

В результате, вместо однофазных кристаллов пирротина, чаще всего были получены ассоциации пирит+пирротин, иногда содержащие также игольчатые кристаллы CsFe_2S_3 . Также, если синтез был проведен в системах, содержащих серебро, иногда были получены плохо сформированные кристаллы с примерным составом $\text{CsAgFe}_3\text{S}_4$.

Синтезированные кристаллы пирита, пирротина и дополнительных фаз были исследованы в шашках, залитых эпоксидной смолой, при помощи поляризационного микроскопа, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), масс-спектрометрией с лазерной абляцией и индуктивно-связанной плазмой (ЛА-ИСП-МС).

3.9.7. Описание кристаллов пирита, пирротина и сопутствующих фаз при помощи оптического поляризационного микроскопа

Оптические фотографии полированных шлифов пирита, пирротина и других фаз, полученных при их кристаллизации с примерным составом CsFe_2S_3 и $\text{CsAgFe}_3\text{S}_4$ были сделаны при помощи поляризационного микроскопа Olympus BX51 при разных увеличениях. На некоторых зёрнах хорошо видны следы прожига: кратеры и линии, оставшиеся после анализа ЛА-ИСП-МС (Рис. 156 - Рис. 163).

На Рис. 156, Рис. 161 и Рис. 163 показаны зёрна пирротина, имеющие размер порядка 0.2-0.7 мм. Кристаллы изометричные, анизотропные, часто имеют гексагональный облик. Зачастую кристаллы были растрескавшимися, оскольчатыми, что возможно связано с мгновенной закалкой или с деформацией при полировке.

Зёрна пирита имели чуть большие размеры (до 1 мм), были изометричные, часто с элементами кубической огранки, встречались и сдвойникованные зёрна (Рис. 157, Рис. 160 и Рис. 162). Игольчатые кристаллы CsFe_2S_3 , длиной до миллиметра, хорошо выраженной продольной спайностью показаны на Рис. 158. При перекристаллизации сульфидов железа в равновесии с серебром также были получены дендриты фазы примерного состава $\text{CsAgFe}_3\text{S}_4$ размером до 0.5 мм (Рис. 159).

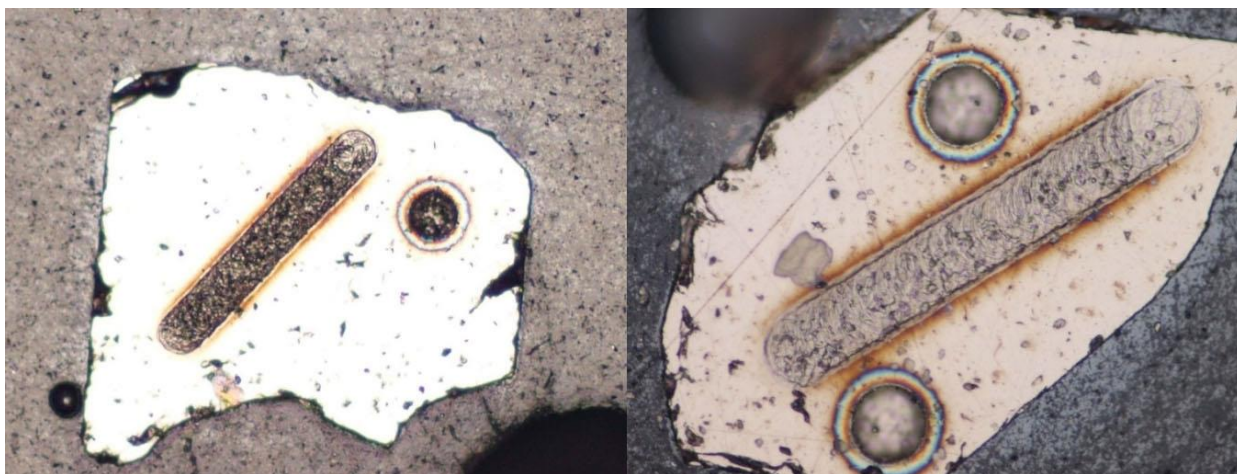


Рис. 156. Крупные изометричные, иногда с элементами огранки (иногда гексагональной формы) зерна пирротина (размер 0.25 мм) с кратерами лазерной абляции. Фотографии в отражённом свете (оптический поляризационный микроскоп Olympus BX51)

Рис. 157. Средние по размеру зёрна, часто кубические, сдвойникованные, но есть и удлинённые. Зерно пирита (размер 0.4 мм) с кратерами лазерной абляции (Olympus BX51).

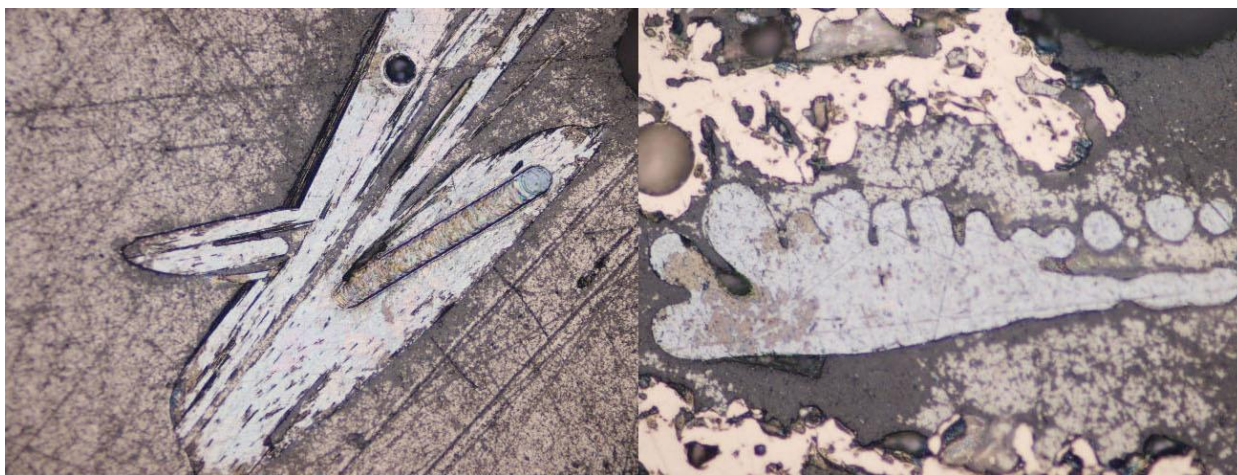


Рис. 158. Игольчатые кристаллы CsFe_2S_3 (размер 0.4 мм) с кратерами лазерной абляции (Olympus BX51).

Рис. 159. Дендриты фазы примерного состава $\text{CsAgFe}_3\text{S}_4$ (размер 0.3 мм) (Olympus BX51).

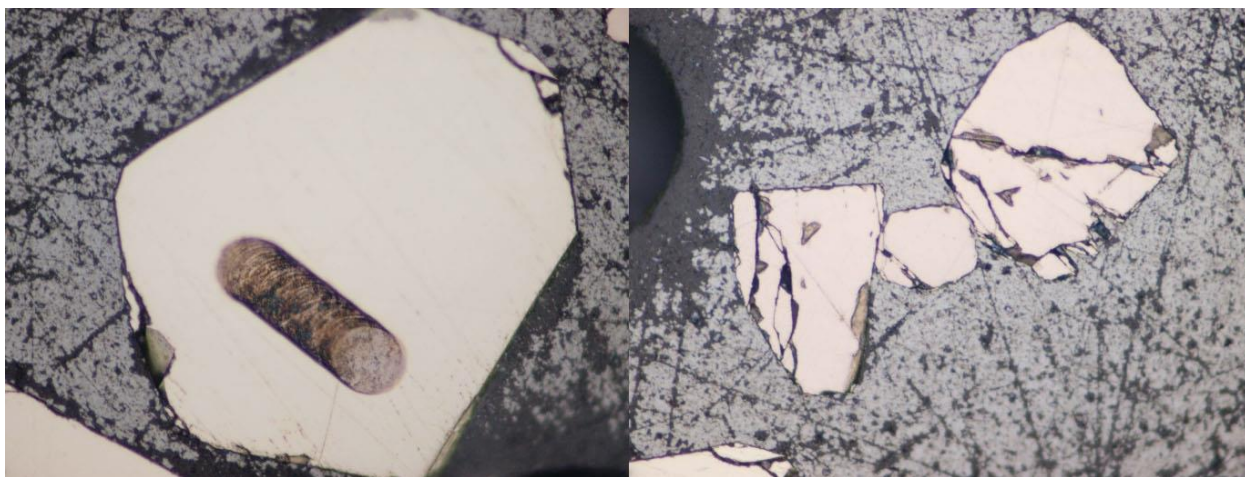


Рис. 160. Зерно пирита (размер 0.35 мм) с кратерами лазерной абляции (Olympus BX51).

Рис. 161. Зёрна пирротина (размер мелкого зерна 0.15 мм) (Olympus BX51).

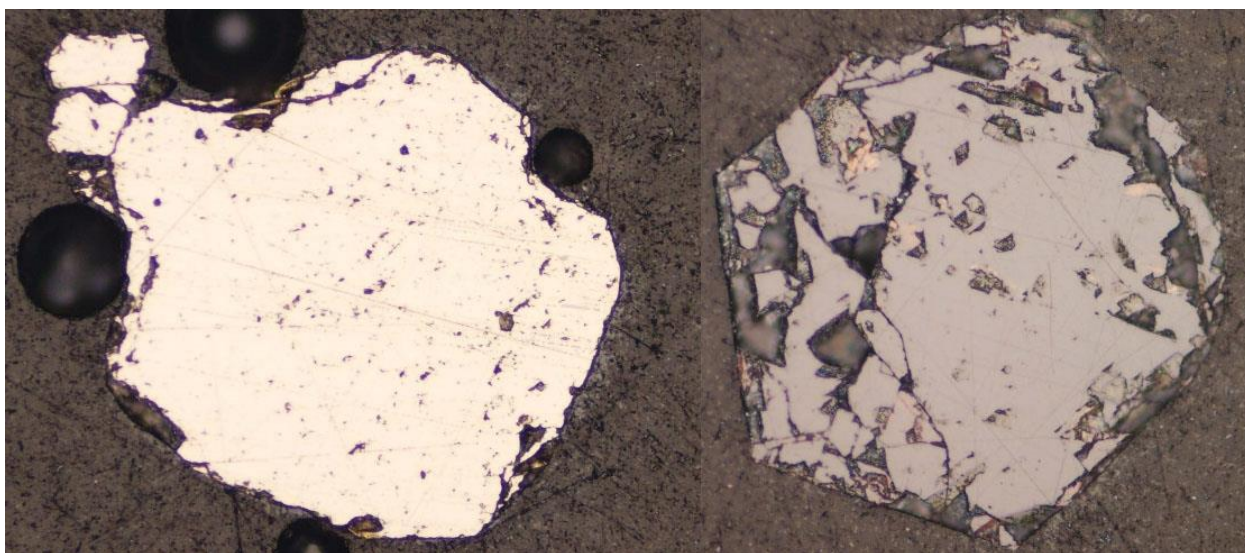


Рис. 162. Зерно пирита (размер 0.4 мм) (Olympus BX51).

Рис. 163. Зерно пирротина (размер 0.35 мм) (Olympus BX51).

3.9.8. Исследование кристаллов пирита, пирротина и сопутствующих фаз с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

Кристаллы, легированные различными элементами, были изучены на сканирующем электронном микроскопе JSM-5600LV в ИГЕМ РАН. На приборе возможна регистрация трёх типов излучения, возникающих при взаимодействии пучка электронов с образцом; СЭМ может работать в режиме вторичных электронов, обратно-рассеянных электронов и регистрирующем характеристическое излучение.

Морфология полученных образцов изучалась на кристаллах, наклеенных на проводящий скотч. Химический состав, включая концентрации примесных компонентов изучался на полированных шлифах с различным напылением.

Электронные фотографии кристаллов пирита, пирротина, CsFe_2S_3 и $\text{CsAgFe}_3\text{S}_4$ в режимах обратнорассеянных и отраженных электронов показаны на Рис. 164 - Рис. 172.

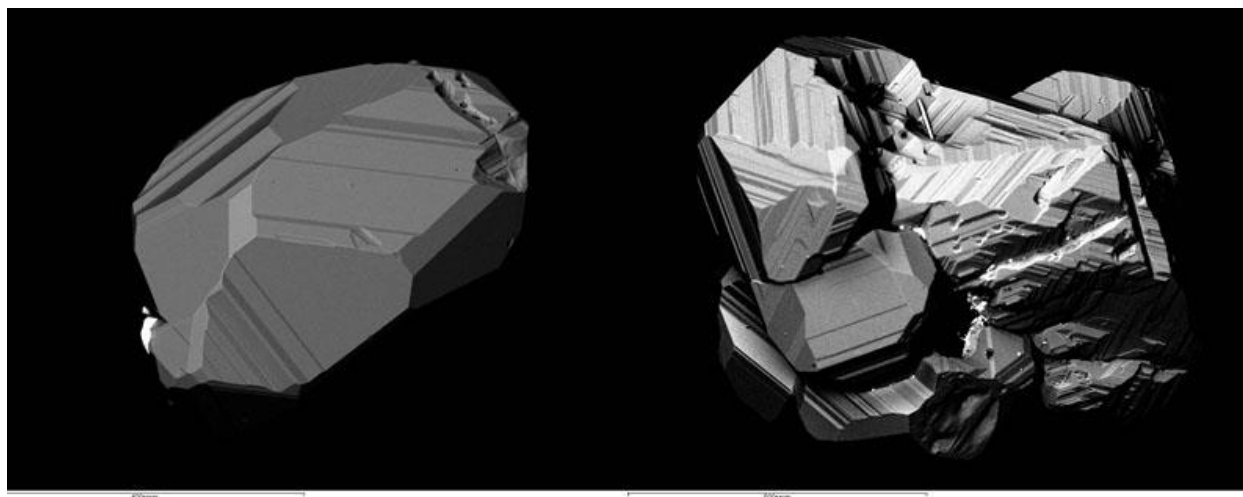


Рис. 164. Кристалл пирита FeS_2 с гексаэдрическими гранями нарастания размером около миллиметра.

Рис. 165. Сrostок кристаллов пирита размерами в доли миллиметра.

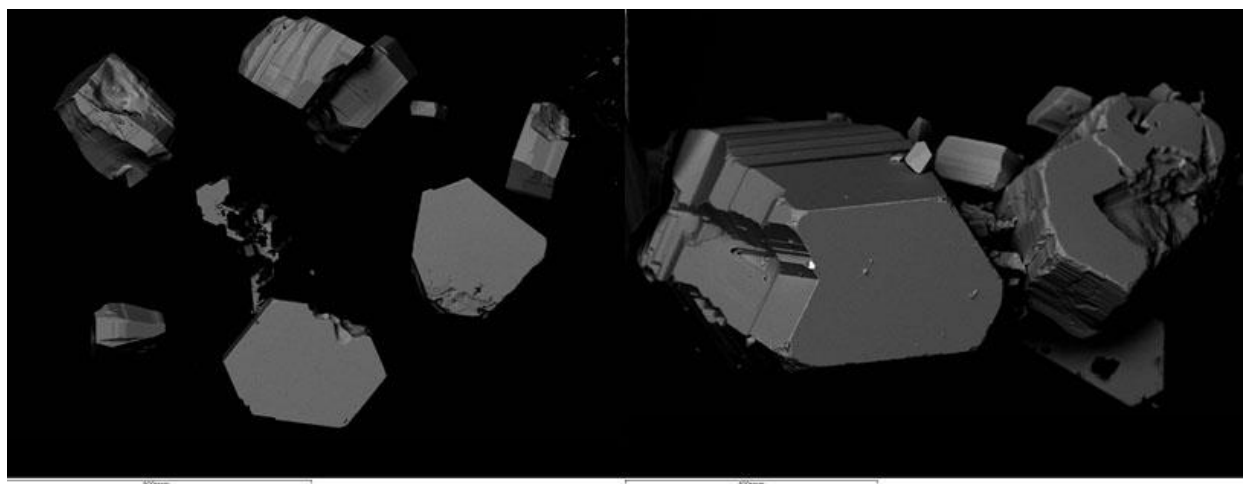


Рис. 166. Две фотографии электронного микроскопа с гексагональными таблитчатыми кристаллами пирротина.

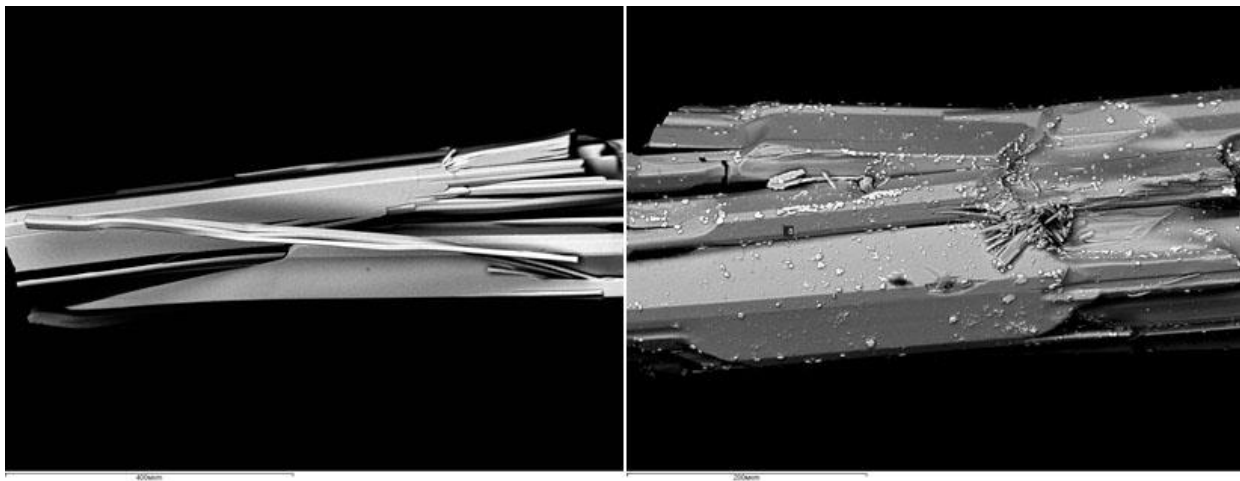


Рис. 167. Расщеплённые, удлинённые, игольчатые кристаллы Cs-Fe фазы.

Рис. 168. Эпитаксические нарастания Ag-Fe фазы на Cs-Fe фазу.

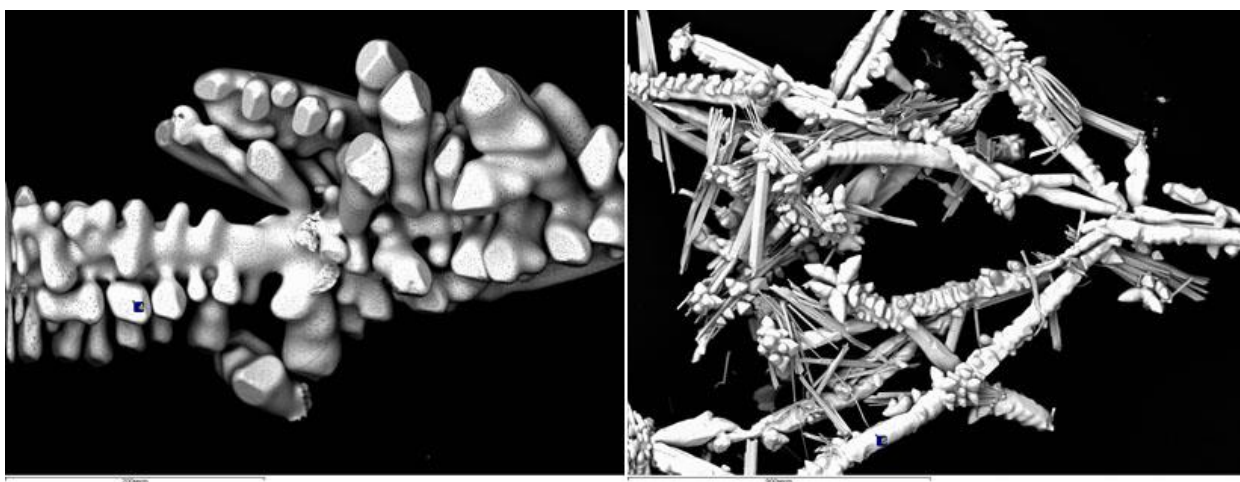


Рис. 169. Дендриты фазы примерного состава $\text{CsAgFe}_3\text{S}_4$. Размер участка - 500 мкм.

Рис. 170. Дендриты фазы примерного состава $\text{CsAgFe}_3\text{S}_4$. Размер участка - 2 мм.

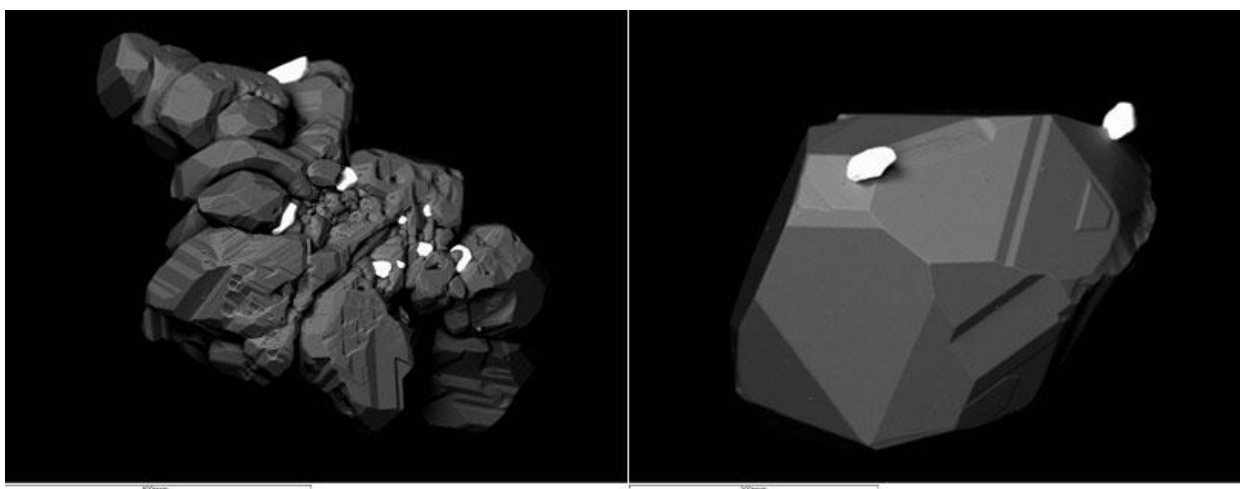


Рис. 171. Сротки кристаллов пирита с кристаллами золота. Размер участка - 1 мм.

Рис. 172. Кристалл пирита с кристаллами золота. Размер участка - 500 мкм.

Более точно химический состав полученных сульфидных фаз определяли в шашках, залитых эпоксидной смолой. РСМА проводился в ИГЕМ РАН Еленой Ковальчук на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL. Анализ основных компонентов Fe, S, Ag, Cs, Zn осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 20 нА, диаметре зонда 1-2 мкм при локальном анализе, для валовых анализов диаметр зонда варьировался от 5 до 20 мкм. Время экспозиции на основные элементы составляло 10 с, на ЭПГ, Au, Ag - 30 с, измерение осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 100 нА, времени экспозиции 200 с, диаметре зонда 1 мкм, что позволило снизить предел обнаружения до 0.01 мас.% (100 ppm). Для обеспечения электропроводимости на шлифы напылялся тонкий слой углерода. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF-коррекции с использованием программы фирмы JEOL. В качестве стандартов использовались соединения: троилит (FeS) и железо (Fe).

Изучение кристаллов данным методом позволило примерно оценить содержание микропримесей, а также измерить содержание таких примесей, как кобальт или селен, растворимость которых велика. Также были выявлены кристаллы дополнительных фаз, включая металлическое золото, что крайне важно для оценки активности примеси.

3.9.9. Исследование кристаллов пирита и пирротина при помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС)

Концентрации примесных компонентов были измерены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с использованием квадрупольных масс-спектрометров XSeries2 в ИГЕМ РАН и ИПТМ РАН. Все исследования и расчеты были проведены под контролем Ольги Никитовны Филимоновой (Геол. ф-т. МГУ) в рамках ее бакалаврской работы под руководством Бориса Робертовича Тагирова (ИГЕМ РАН).

В защищаемом исследовании будут приведены только профили распределения примесных элементов вдоль профиля травления шлифов и их рассчитанные средние концентрации.

В Табл. 3 приведены данные ЛА-ИСП-МС только для тех образцов, в которых содержание примесных компонентов достаточно велико. В Табл. 4, напротив, приведены некоторые результаты, которые показывают незначительную растворимость. Результаты

проведенные в Табл. 3 и Табл. 4 обычно являются средним значением по нескольким зернам, поэтому результаты конкретных экспериментов часто численно не совпадают с данными из таблиц.

Табл. 3. Результаты по содержанию примесных элементов в пирите и пирротине, полученные с помощью ЛА-ИСП-МС. Образцы с высоким содержанием примесных элементов.

Номер образца	Состав шихты	Температурный режим роста: Температура горячего конца / Примерная температура холодного конца, С	Химический состав кристалла по данным микрозонда	Концентрация примесей (ppm) и доверительный интервал, 2σ	Предел обнаружения примесей (ppm), 2σ
CD-1431	Fe _{0.9} S + Pt проволока	600/530	FeS ₂	44±22	0.00
			Fe _{0.92} S	100±51.5	0.00
CD-1432	Fe _{0.9} S + Ag пластина	600/530	Fe _{0.96} S	671±275	0.01
			Fe _{0.96} S	100±30	0.01
			FeS ₂	242±30	0.01
CD-1433	Fe _{0.9} S + Ag пл.	600/530	Fe _{0.93} S	810±372	0.01
CD-1434	Fe _{0.9} S + Pd проволока	600/530	Fe _{0.95} S	507±188	0.01
				487±152	0.01
CD-1436	Fe _{0.9} S+Au пров. + ампула ZnS	600/530	Fe _{0.98} S	Zn: 211±20	7.5
				Au: 0.08±0.02	0.07
CD-1437	Fe _{0.9} S+Pt пров. + ампула ZnS	600/530	Fe _{0.96} S	Zn:102±7	9
				Pt:145±2	0
CD-1438	Fe _{0.9} S+Pd пров. + ампула ZnS	600/530	Fe _{0.96} S	Zn: 52±14	0.9
				Pd: 43±14	0.3
CD-1563	Fe _{0.87} S+Pt пров.	640/580	Fe _{0.82} S	127±301	0.001
CD-1564	Fe _{0.87} S+Pd пров.	640/580	Fe _{0.82} S	171±10	0.30
CD-1568	Fe _{0.87} S+Ag ₂ S	640/580	Fe _{0.81} S	468±125	0.45
CD-1610	FeS ₂ +FeTe+S Au проволока	645/590	FeS ₂	Au: 3903±5043	0.05
				Te: 1450±1821	0.23
CD-1611	FeS ₂ +S Pt проволока	645/590	FeS ₂	23208±5969	0.29
				7095±1731	0.16
				4446±2029	0.19
CD-1612	FeS ₂ +S Pt-Rh провкл.	645/590	FeS ₂	Pt: 4525 ±1843	20.30
				Rh: 0.5±0.4	0.03
CD-1613	FeS ₂ +FeSe+S Pt проволока	645/590	FeS ₂	Se: 4893±622	1.81
				Pt: 3689±1008	0.10
				Se: 5626±1160	2.79
				Pt: 2453±960	0.10
CD-1614	FeS ₂ +FeSe+S Pd проволока	645/590	FeS ₂	Se: 4153±549	2.97
				Pd:688±345	0.04
CD-1615	FeS ₂ +S Pd проволока	645/590	FeS ₂	1259±658	0.02
				6517±982	0.03
CD-1618	FeS ₂ +FeSe	645/590	FeS ₂	Ag: ниже П.О.	0.4

	Ag пластина			Se: 298±320	0.01
CD-1819	Fe ₁ S _{1.5} +Pd првл.	650/590	FeS ₂	242±10	0.03
CD-1820	Fe ₁ S _{1.5} + Pt проволока	650/590	FeS ₂	Pt: 535±35	0.01
				Pt: 274±9	0.01
			Fe _{0.68} S	Pt: 702±68	0.01
CD-1822	FeS ₂ +S Pd проволока	650/590	FeS ₂	Pd: 4584±225	0.05
				Se:225±18	0.79
CD-1825	Fe(Se,S) ₂ +S+Se Pt проволока	650/590	FeS _{1.94} Se _{0.06}	Pt: 2434±57	0.01
CD-1837	Fe+FeS+Ag	600/550	Fe _{0.68} S	577±24	0.01
CD-1839	Fe _{0.87} S+Ag ₂ S	600/550	Fe _{0.68} S	571±23	0.01

Табл. 4. Результаты по содержанию примесных элементов в пирите и пирротине, полученные с помощью ЛА-ИСП-МС. Образцы с низким содержанием примесных элементов.

Номер образца	Состав шихты	Температурный режим роста: Температура горячего конца / Примерная температура холодного конца, С	Химический состав кристалла по данным микрозонда	Концентрация примесей (ppm) и доверительный интервал, 2σ	Предел обнаружения примесей (ppm), 2σ
CD-1429	Fe _{0.9} S + Au пластина	600/530	Fe _{0.92} S	3±4	0.00
			FeS ₂	0.03±0.01	0.00
CD-1430	Fe _{0.9} S + 5 мг I Au пластина	600/530	Fe _{0.91} S	0.07±0.22	0.00
			FeS ₂	0.03±0.02	0.00
CD-1435	Fe _{0.9} S + Ампула ZnS	600/530	Fe _{0.96} S	18±27	0
			FeS ₂	20±5	2
CD-1562	Fe _{0.87} S+ Au пластина	640/580	Fe _{0.82} S	6.3±1.9	0.3
CD-1565	Fe _{0.87} S+Au на всю длину	640/580	Fe _{0.82} S	7±3	0.34
CD-1566	Fe _{0.87} S + FeSe Au пластина	640/580	Fe _{0.82} S _{0.98} Se _{0.02}	9±3	0.4
CD-1569	Fe _{0.87} S + FeTe Au пластина	640/580	Fe _{0.83} S	Au:3±1	0.18
				Te: 1±2	0.47
CD-1607	FeS ₂ +S Au проволока	645/590	FeS ₂	0.3±0.01	0.009
CD-1616	FeS ₂ +S порошок Ru	645/590	FeS ₂	нет в стандартах интенсивность низкая	
CD-1617	FeS ₂ +S+Ag ₂ S	645/590	FeS ₂	1±2	0.02
CD-1619	FeS ₂ +OsS ₂ +S	645/590	FeS ₂	3±1	0.01
CD-1620	FeS ₂ +ReS ₂ +S	645/590	FeS ₂	нет в стандартах интенсивность низкая	

CD-1818	FeS ₂ + FeTe + Pt проволока	650/590	FeS ₂	Pt: 15±1	0.01
				Te: ниже П.О.	0.01
CD-1826	Fe(Se,S) ₂ +S+Se Pd проволока	650/590	FeS _{1.97} Se _{0.03}	Pd: 11±1	0.02
CD-1836	Fe+FeS+Ag ₂ S	600/550	Fe _{0.78} S	12±0.87	0.94
CD-1838	Fe+FeS+Ag + Ag на холод. конце	600/550	Fe _{0.77} S	29±23	0.93
CD-1841	Fe _{0.87} S+Ag	600/550	Fe _{0.68} S	ниже П.О.	0.96

3.9.10. Распределение примесей в ассоциации "пирит-пирротин"

В первой серии образцов при перекристаллизации шихты состава Fe_{0.9}S часто были получены равновесные ассоциации пирита и пирротина, иногда с примесью игольчатых кристаллов CsFe₂S₃.

В случае, когда в одном опыте получались не монофазные продукты, а пирит-пирротиневая ассоциация, по данным ЛА-ИСП-МС могли быть сделаны выводы о распределении примесных элементов (Zn, Ag, Au, Pt) без влияния других примесных элементов.

На Рис. 173 и Рис. 174 показаны некоторые профили содержания цинка в пирите и пирротине из образца CD-1435. Видно, что содержание цинка в обеих фазах крайне незначительно, что давно хорошо известно [252]. Малая величина растворимости и большая ошибка измерения не позволяют корректно рассчитать константу распределения.

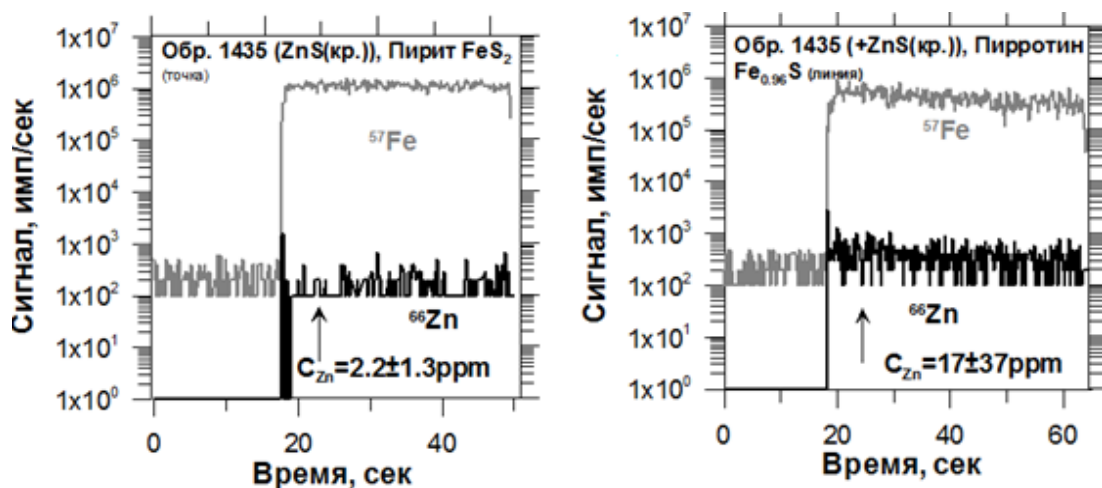


Рис. 173. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (⁵⁷Fe) и элемента- примеси ⁶⁶Zn в пирите, образец CD-1435.

Рис. 174. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (⁵⁷Fe) и элемента- примеси ⁶⁶Zn в пирротине, образец CD-1435.

Распределение Pt в пирите и пирротине было оценено при изучении образца CD-1431, Рис. 175 и Рис. 176. Платина в несколько раз больше растворяется в пирротине, чем в пирите, и более равномерно распределена в этой фазе.

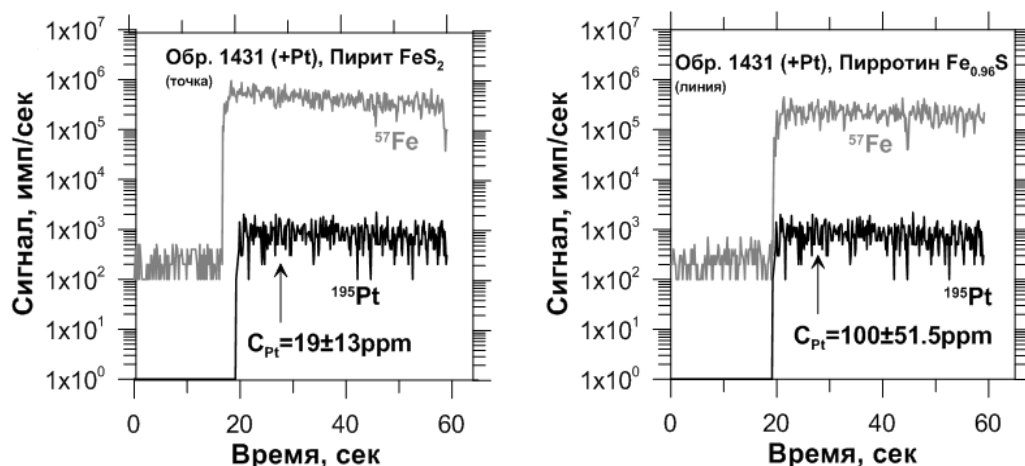


Рис. 175. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента- примеси ^{195}Pt в пирите, образец CD-1431.

Рис. 176. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента- примеси ^{195}Pt в пирротине, образец CD-1431.

Серебро в ро/ру ассоциации больше тяготеет к пириту (Рис. 177 и Рис. 178): пирит: $C_{\text{Ag}} = 242 \pm 30$ ppm; пирротин: $C_{\text{Ag}} = 100 \pm 30$ ppm. Однако спектр сигнала ЛА-ИСП-МС Ag в этих фазах показывает, что в пирите бóльшие содержания Ag, вероятно, связаны с наличием субмикронных включений.

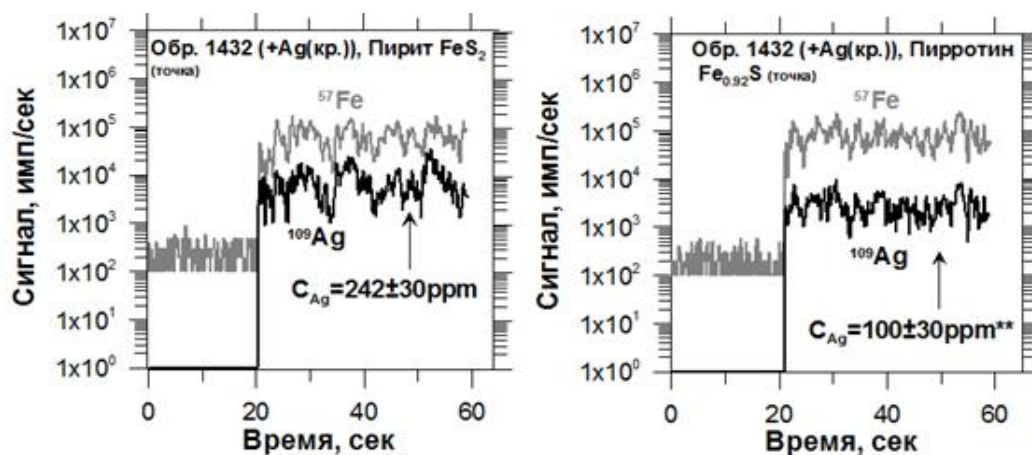


Рис. 177. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента- примеси ^{109}Ag в пирите, образец CD-1432.

Рис. 178. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента- примеси ^{109}Ag в пирротине, образец CD-1432.

Концентрации Au в пирите и пирротине достаточно низкие и не превышают сотых ppm, (Табл. 4, образцы CD-1429 и 1430). Графики сигнала ЛА-ИСП-МС от времени показывают, что эти небольшие концентрации связаны с наличием субмикронных включений.

На рисунках Рис. 179а-е показаны графики зависимости логарифма отношения интенсивности сигнала анализируемого элемента к внутреннему стандарту $\lg(^{66}\text{Zn}/^{57}\text{Fe})$, $\lg(^{195}\text{Pt}/^{57}\text{Fe})$ и $\lg(^{109}\text{Ag}/^{57}\text{Fe})$ от времени для образцов CD-1435, 1431 и 1432. Колебания величины отражают характер распределения примесного компонента в образце. Графики свидетельствуют в пользу гомогенности распределения микропримесей в пирротине в большей степени, чем в пирите. Причём распределение Zn и Pt, как в пирите, так и в пирротине равномерное; наличие пиков, характерных для субмикронных включений, в образцах содержащих Ag, говорит о неравномерности распределения этого примесного компонента (в пирите распределение более гомогенное).

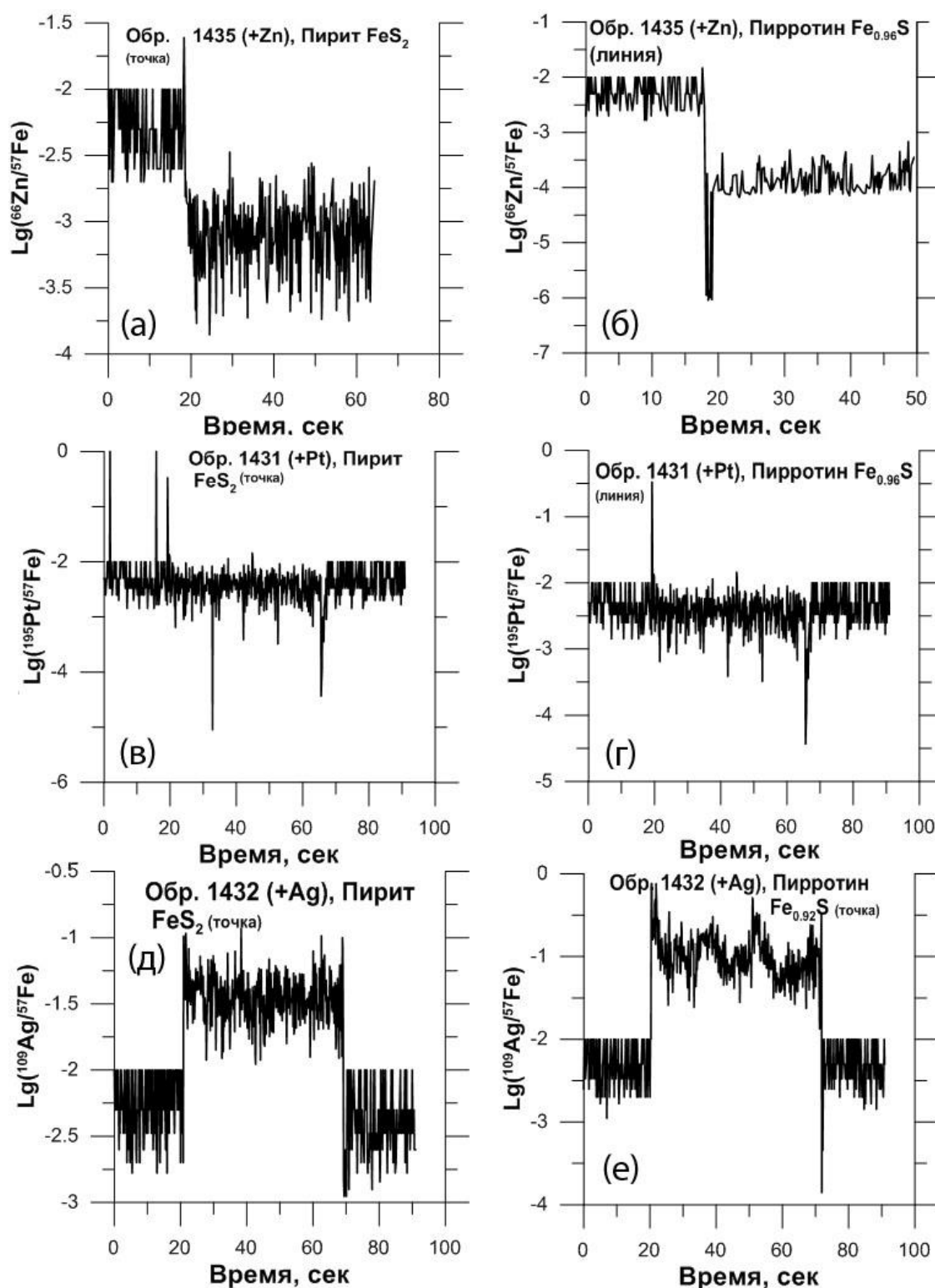


Рис. 179. а-е. Графики зависимости логарифма отношения интенсивности сигнала анализируемого элемента к внутреннему стандарту $lg(^{66}Zn/^{57}Fe)$, $lg(^{195}Pt/^{57}Fe)$ и $lg(^{109}Ag/^{57}Fe)$ от времени. Отражает характер распределения примесного компонента в кристаллах пирита и пирротина.

Пирит и пирротин, одновременно легированные цинком и благородным металлом, изучалась аналогичным образом. На рисунках Рис. 180 и Рис. 181 показаны сигналы ЛА-

ИСП-МС для равновесных пирита и пирротина, легированных палладием и цинком (образец CD-1438). Видно, что распределение Pd в пирите однородное ($C_{Zn} = 28 \pm 7$; $C_{Pd} = 6 \pm 1$), в пирротине $C_{Zn} = 52 \pm 14$, $C_{Pd} = 43 \pm 14$.

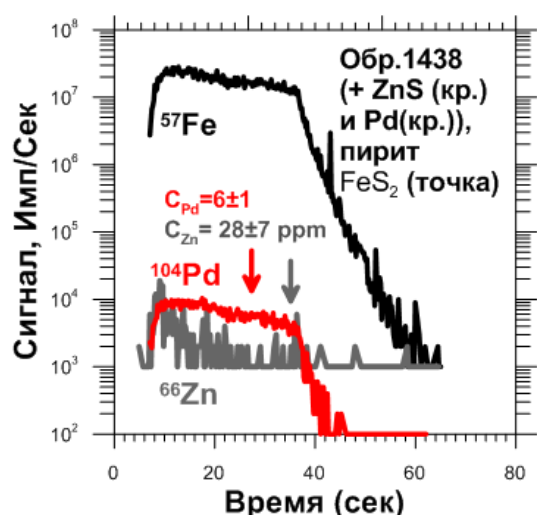


Рис. 180. Сигнал ЛА-ИСП-МС в имп/с от времени (с) внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элементов примеси - палладия и цинка в пирите, образец CD-1438.

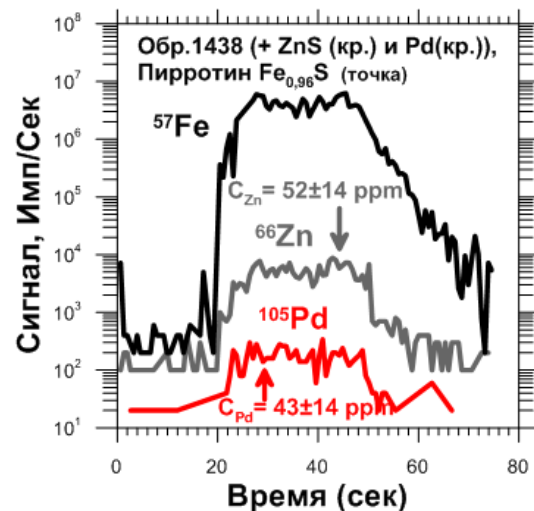


Рис. 181. Сигнал ЛА-ИСП-МС в имп/с от времени (с) внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элементов примеси - палладия и цинка в пирротине, образец CD-1438.

Зависимости $\lg(^{66}\text{Zn}/^{57}\text{Fe})$, $\lg(^{195}\text{Pt}/^{57}\text{Fe})$ и $\lg(^{109}\text{Ag}/^{57}\text{Fe})$ от времени иллюстрируют гомогенность распределения примесей в фазах. Выявлено, что одновременное добавление Zn и ЭПГ не приводит к значительному изменению концентраций ЭПГ в пирротине (немного уменьшаются для Ag и Pd и увеличиваются для Pt).

3.9.11. Распределение примесей в пирите

В следующей серии экспериментов синтезировался только пирит FeS_2 в равновесии с различными металлами (Табл. 3 и Табл. 4). В большинстве экспериментов в шихту добавлялся избыток серы. Температура горячего конца составляла 645°C , температура холодного конца не контролировалась. Можно предположить, что она была порядка 590°C . В качестве расплава использовалась смесь $\text{RbCl}/\text{NaBr}/\text{KI}$, так как смеси на основе хлорида цезия при переносе халькогенидов железа часто образовывали кристаллические тройные фазы.

В пирите, синтезированном в равновесии с золотом и серой (CD-1607) концентрации золота низкие и распределено оно неравномерно (Рис. 182а, б).

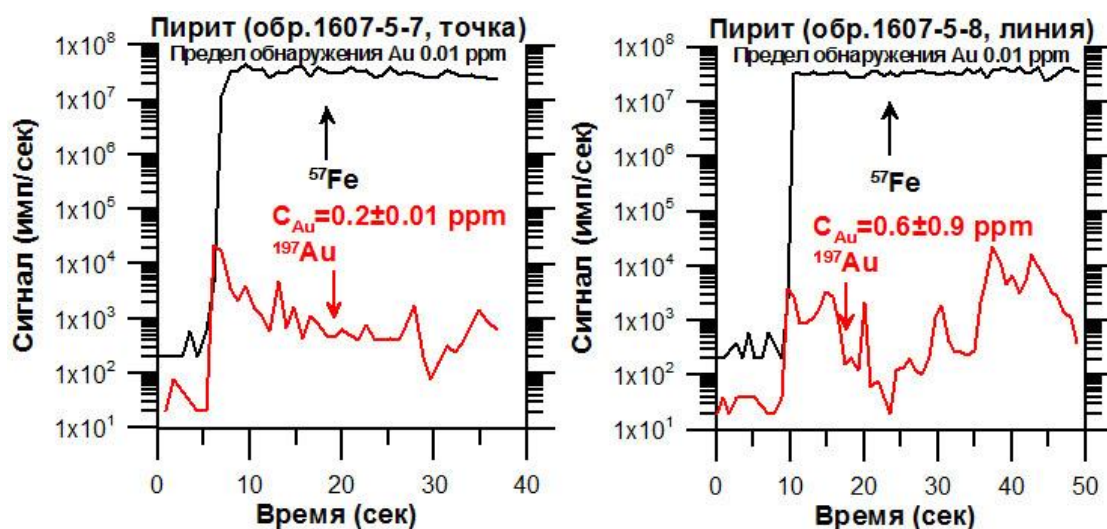


Рис. 182 а, б. Спектры сигналов ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента- ^{197}Au (CD-1607).

В присутствии селена в виде FeSe золото также практически не растворяется, что видно при исследовании образца CD-1608 (Рис. 183а, б), выращенного в условиях, аналогичных CD-1607.

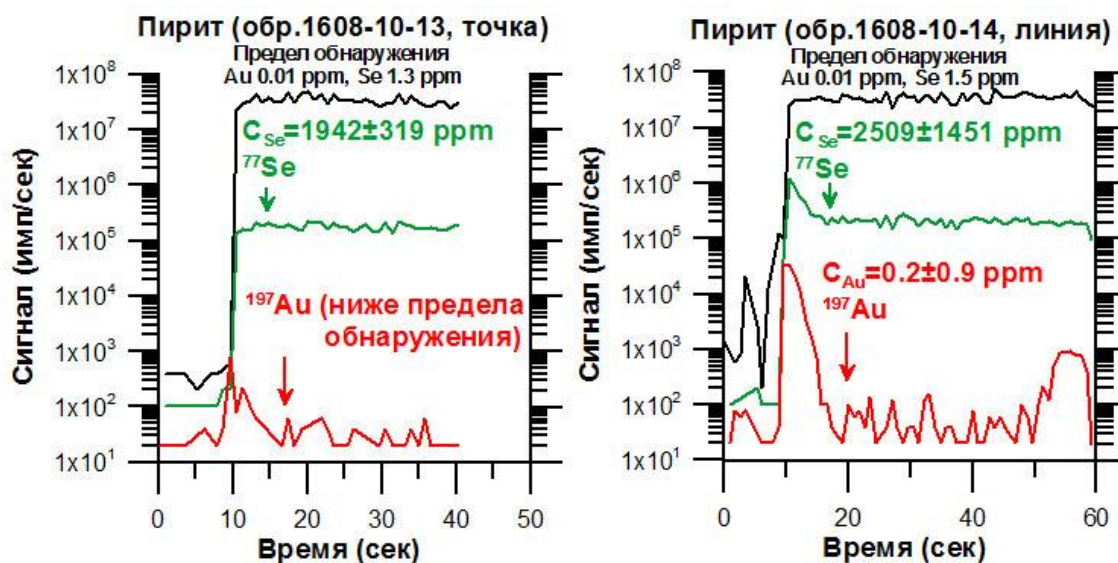


Рис. 183 а, б. Спектры сигналов ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элементов-примесей: ^{197}Au и ^{77}Se (CD-1608).

В присутствии Te концентрация золота возрастает по 6500 ppm, однако, распределение при этом остаётся неравномерным (Рис. 184а, б).

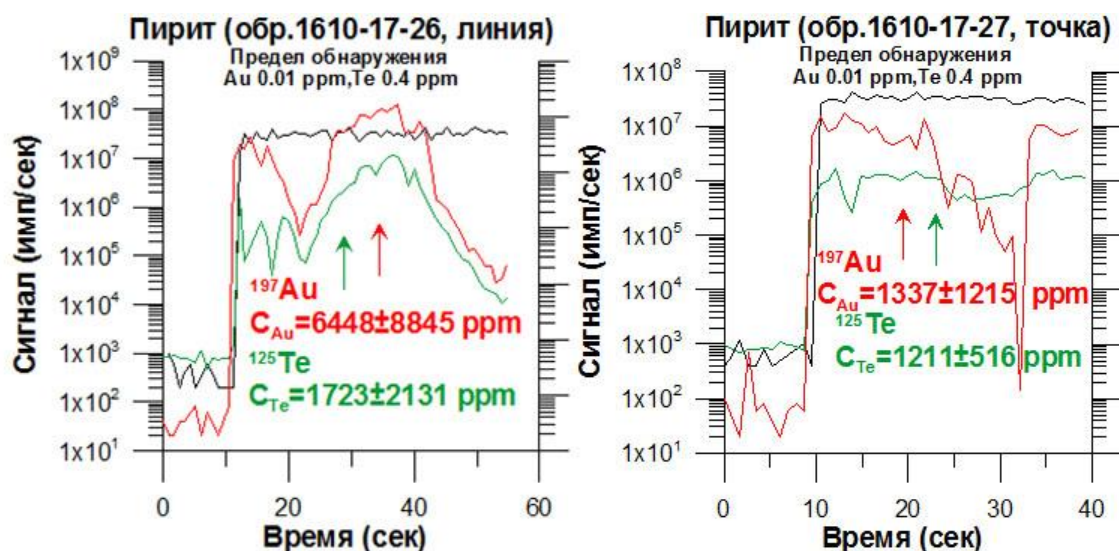


Рис. 184 а, б. Спектры сигналов ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элементов-примесей: ^{197}Au и ^{125}Te (CD-1610).

Концентрации Pt в пирите, выращенном в режиме $645 \rightarrow 590^\circ\text{C}$ достигают 2 мас. % (Рис. 185а, б, Табл. 3) и хотя концентрации сильно варьируются, неоднородностей при анализе в точке или по линии не выявлено.

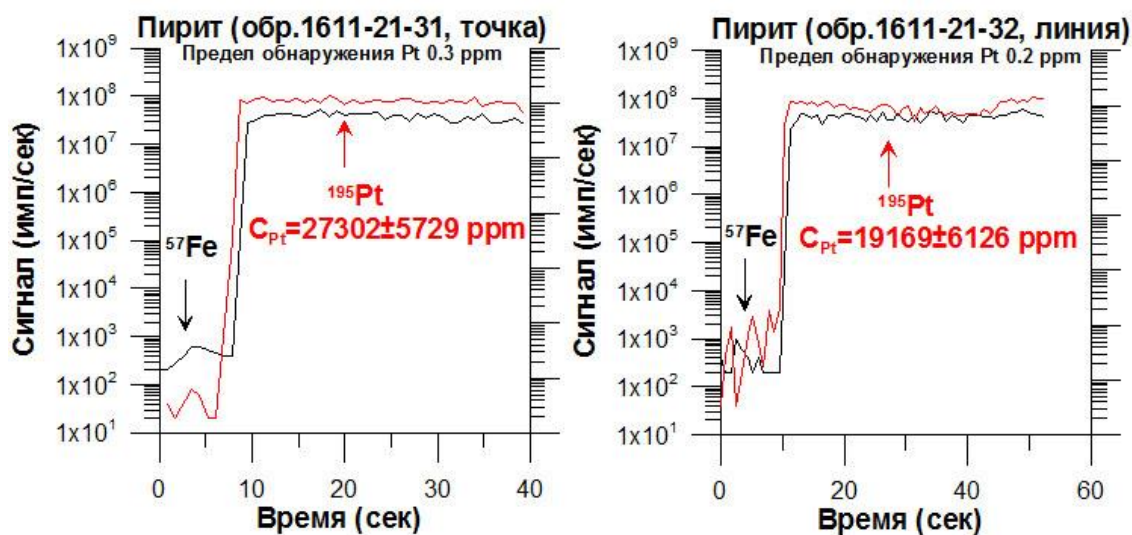


Рис. 185 а, б. Спектры сигналов ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента-примеси ^{195}Pt (CD-1611).

В присутствии Rh концентрации Pt в пирите составляют порядка 0.4 мас.%, концентрации Rh находятся за пределом обнаружения и он распределён неравномерно (Табл. 3). Такие же концентрации имеет платина в присутствии 0.5 мас. % Se (Рис. 186а, б).

Низкое содержание родия в пирите может объясняться не низкой растворимостью, а малым его количеством в солевом расплаве. Низкое содержание родия в расплаве может быть объяснено также, как объясняется преимущественное растворение железа в AlCl_3 и никеля в LiCl при перекристаллизации железо-никелевого сплава. Подробнее об этом можно прочитать в главе, посвященной синтезу кристаллов металлов и сплавов.

Пириты, синтезированные в присутствии ^{77}Se , содержат до 0.65 мас. %, однако, распределение Pt и Se относительно Fe (как основного компонента) неравномерное по линии, проявляется сродство платины и селена друг к другу, в точке такая закономерность не наблюдается. В присутствии Te концентрации Pt в пирите уменьшаются до нескольких десятков ppm.

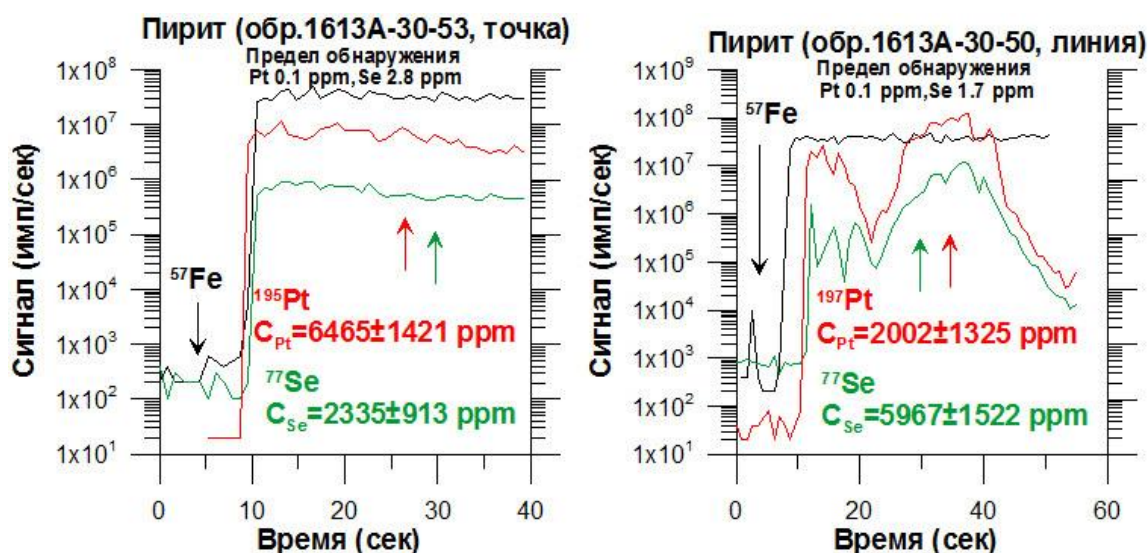


Рис. 186 а, б. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элементов-примесей ^{195}Pt и ^{77}Se в пирите (CD-1613).

Концентрация Pd в пирите составляет примерно 0.5 мас.%, распределение равномерное и в анализе в точке и по линии (Рис. 187а, б), концентрация Os составляет несколько ppm, распределение неравномерное. Рений распределен в пирите равномерно, но его концентрацию оценить не удалось из-за отсутствия стандарта.

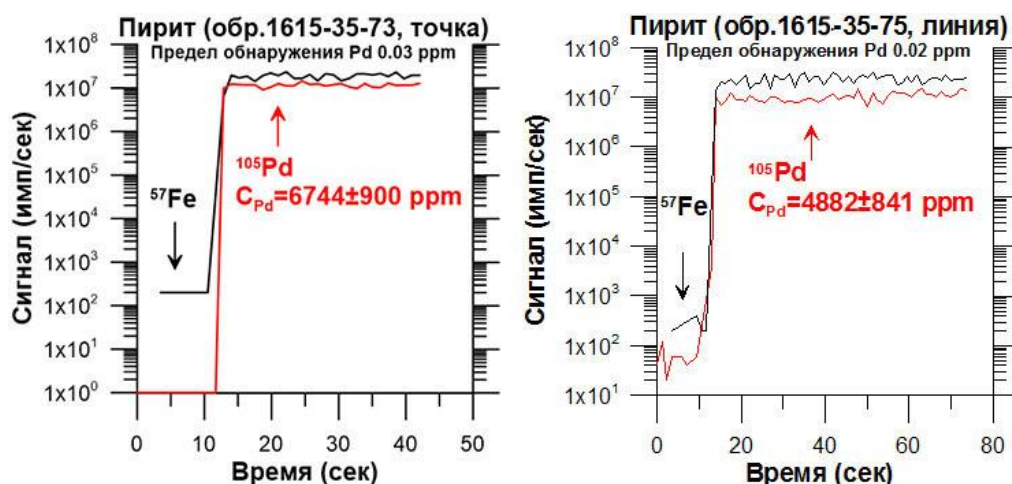


Рис. 187а, б. Спектры сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента-примеси ^{105}Pd в пирите (CD-1615).

В присутствии селена серебро в пирите распределяется неравномерно, и его концентрации часто не превышают предел обнаружения. Иногда на спектрах ЛА-ИСП-МС были видны резкие экстремумы, что однозначно можно объяснить присутствием вкраплений металлического серера или Ag_2S . Концентрации селена в пирите доходили до одного - двух процентов.

При перекристаллизации совместно с сульфидом кобальта были получены кристаллы пирита, содержащие до процента кобальта. ЛА-ИСП-МС показал, что кобальт распределен равномерно, что вполне ожидаемо.

3.9.12. Распределение примесей в пирротине

Несколько образцов кристаллов пирротина Fe_{1-x}S различного состава с различными легирующими добавками было выращено в температурном режиме $640 \rightarrow 580^\circ\text{C}$. Кристаллы росли в расплаве $\text{RbCl}/\text{NaBr}/\text{KI}$, так как присутствие цезия обычно приводило к образованию кристаллов CsFe_2S_3 .

Концентрации золота в пирротине (образцы CD-1562 и CD-1565) незначительные, порядка нескольких ppm, Рис. 188 и Рис. 189. В присутствии добавочных компонентов, таких как селен, теллур, а также в смеси цинка и селена концентрация золота практически не увеличилась (Рис. 190 и Рис. 191). При этом концентрации селена в присутствии золота достигают 2 %, концентрации Те составляют около 1 ppm. Низкие концентрации золота не позволяют оценить равномерность его распределения. Можно предположить, что

распределение компонентов примесей относительно равномерное в пирротине с селеном, и неравномерное в пирротине с теллуром.

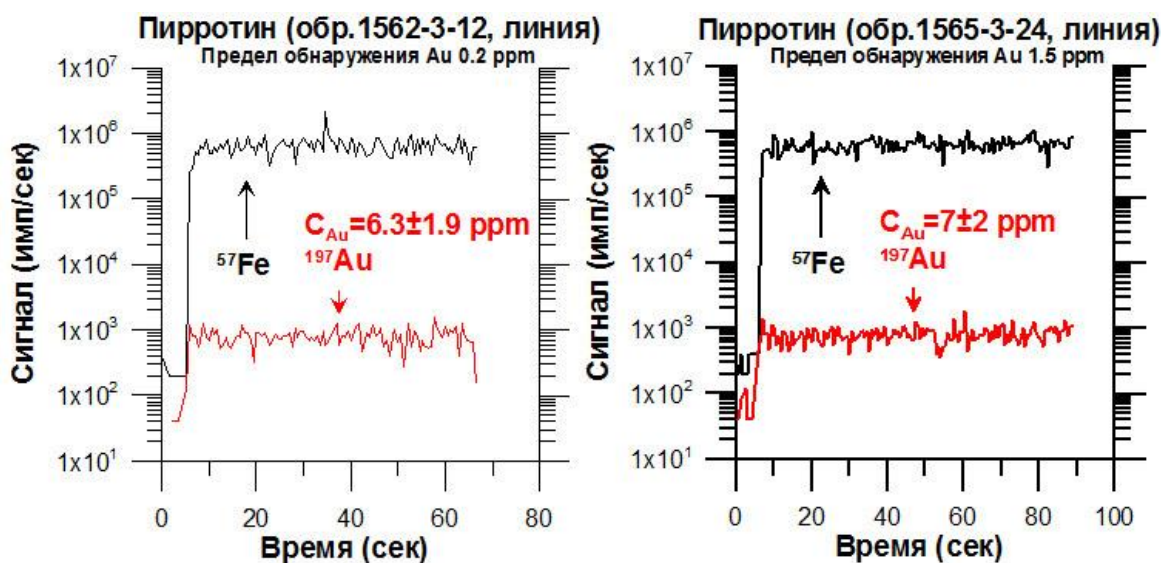


Рис. 188. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента-примеси ^{197}Au в пирротине (CD-1562).

Рис. 189. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента-примеси ^{197}Au в пирротине (CD-1565).

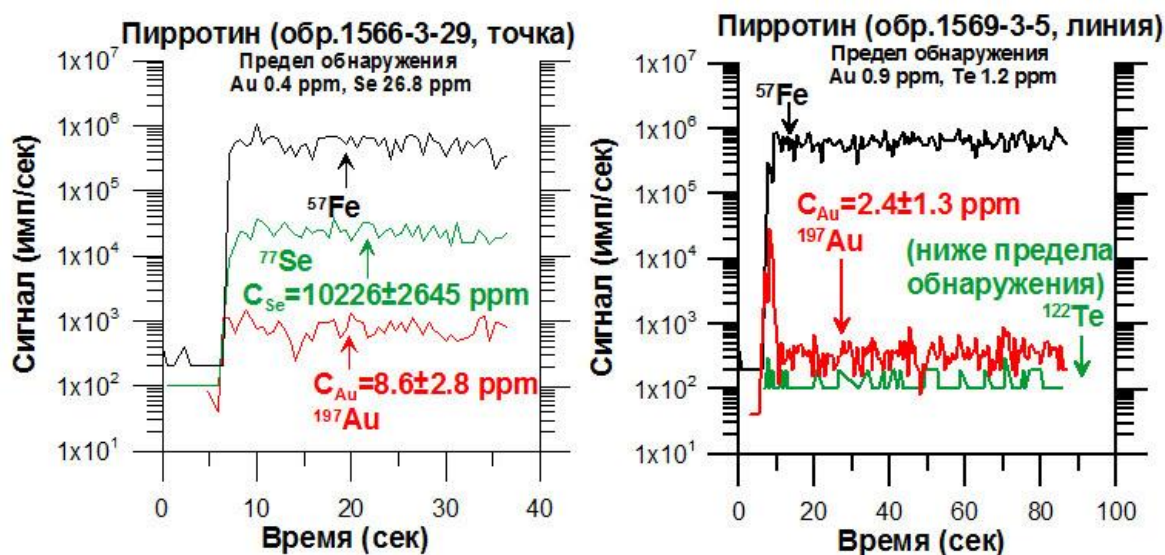


Рис. 190. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элементов-примесей ^{197}Au и ^{77}Se в пирротине (CD-1566).

Рис. 191. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элементов-примесей ^{197}Au и ^{122}Te в пирротине (CD-1569).

Концентрации Pt в пирротине составляют порядка 130 ppm, однако, доверительный интервал составляет порядка 30 ppm, что говорит в пользу наличия не изоморфных примесей, но субмикронных включений (Рис. 192). Концентрации серебра в пирротине составляют порядка 500 ppm, были описаны кристаллы с «затравкой» серебра в центре, по периферии находился пирротин, распределение равномерное (Рис. 193).

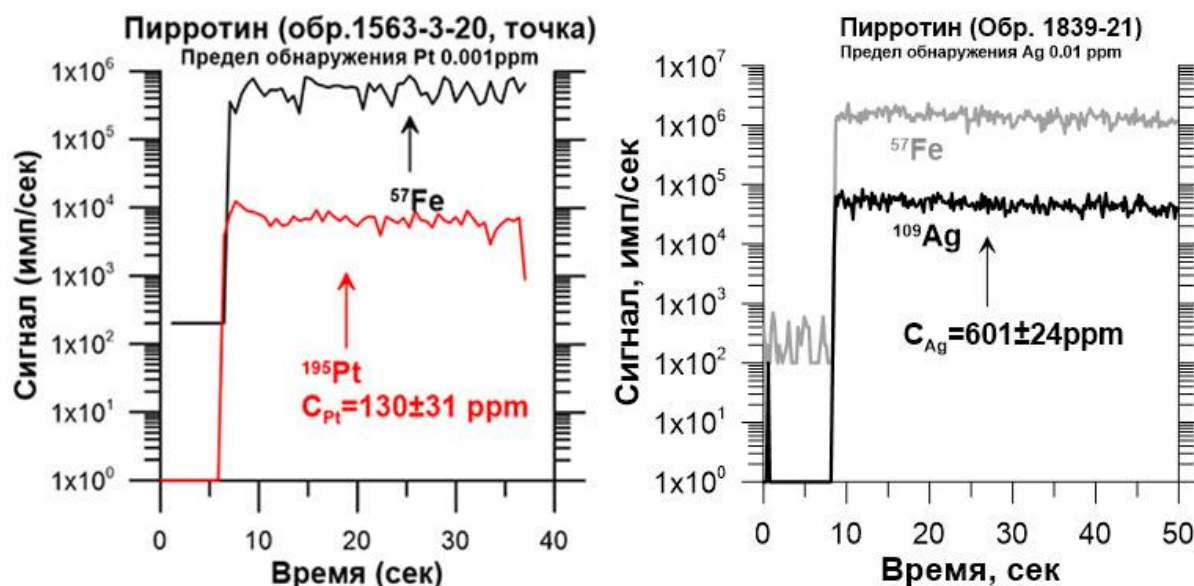


Рис. 192. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента- примеси ^{195}Pt в пирротине (CD-1826).

Рис. 193. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта (^{57}Fe) и элемента- примеси ^{109}Ag в пирротине (CD-1839).

3.9.13. Выводы

Анализ Табл. 3 и Табл. 4 позволяет сделать несколько предварительных выводов о получении кристаллов пирита и пирротина, легированных благородными металлами:

Во-первых, золото не растворяется ни в пирите, ни в пирротине без присутствия других примесных элементов, а также в присутствии селена. Присутствие теллура, по предварительным данным, может увеличить концентрацию золота в пирите до 0.4 ат.% (CD-1610). Большая ошибка измерения позволяет предположить, что золото располагается в пирите неравномерно, может быть в виде включений калаверита AuTe_2 .

Во-вторых, растворимость серебра в пирите и пирротине может составлять сотни ppm. При аналогичных температурах были получены кристаллы с практически нулевым содержанием серебра. Это может объясняться разными условиями переноса серебра.

Добавление селена увеличивает содержание серебра в пирите, что также может объясняться образованием гетерофазных включений, так как наблюдается большая ошибка определения.

В-третьих, палладий и платина могут содержаться в кристаллах пирита и пирротина в количествах нескольких сотен, а может быть и тысяч ppm. Присутствие в системе селена и теллура не показывает значительного изменения содержания Pt и Pd в кристаллах.

В-четвертых, кристаллов, содержащих рутений, осмий, рений и родий получить не удалось.

3.9.14. Исследование распределения золота в твердых растворах системы Cu-Fe-S

Природные сульфиды меди, и сульфиды меди-железа являются эффективными концентраторами золота. В системе Cu-S основными фазами и минералами являются ковеллин CuS , халькозин Cu_2S и дигенит Cu_{2-x}S . Кроме того, существует несколько менее распространенных минералов, например, джарлеит и анилит. Многие фазы имеют низкотемпературные и высокотемпературные модификации [52].

В системе Cu-Fe-S (Рис. 194) при 400°C существует несколько тройных фаз, из которых халькопирит CuFeS_2 , идаит Cu_3FeS_4 и борнит Cu_5FeS_4 являются минералами. При более низких температурах существуют и другие фазы (минералы), например, нукундамит $\text{Cu}_{3.4}\text{Fe}_{0.6}\text{S}_4$.

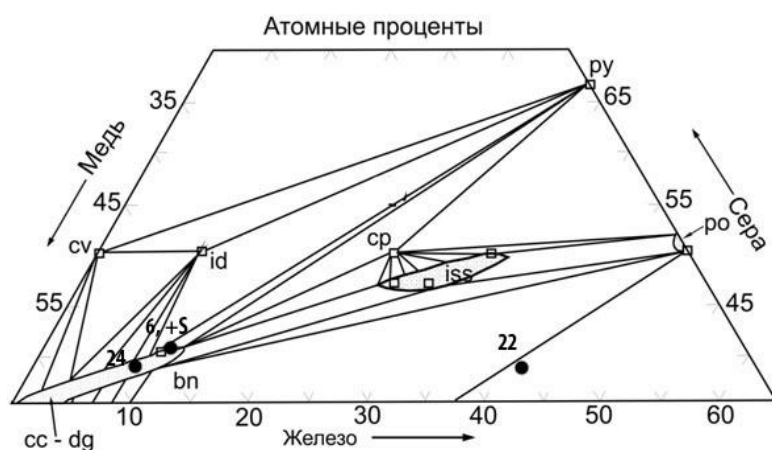


Рис. 194. Схематические фазовые взаимоотношения в центральной части системы Cu-Fe-S при 400°C . cc - халькозин, dg - джарлеит, bn - борнит, cv - ковеллин, id - идаит, cp - халькопирит, po - пирротин, py - пирит, iss - промежуточный твердый раствор. Точками показаны исходные составы шихты для опытов, рассмотренных в настоящей работе. В ходе опытов составы сместились за счёт растворения компонентов смеси в солевом флюсе.

3.9.15. Получение кристаллов фаз в системе Cu-S и Cu-Fe-S в равновесии с золотом

По сравнению с сульфидами железа, сульфиды меди растворяются в солевых расплавах в гораздо большем объеме. В результате, одновременный перенос железа и меди происходит с разной скоростью, что затрудняет получение кристаллов Cu-Fe-S фаз. Поэтому наряду с экспериментами с градиентным переносом было проведено много экспериментов в изотермических условиях.

Большая часть удачных экспериментов была проведена в солевых расплавах на основе CsCl в температурном интервале 600-700°C. Исходными веществами для синтеза служили порошки меди, железа и серы, которые смешивались с небольшим количеством Au₂S (~ 20 мг. на 1 г. смеси металлов и серы) и запаивались в вакуумированной кварцевой ампуле вместе с полоской золотой фольги и солевым флюсом. В ряде опытов в ампуле содержался избыток серы, расплав которой контролировал летучесть серы в ходе опыта. Составы шихты (24 опыта) перекрывали область от халькозина (CuS) до ассоциации промежуточный твёрдый раствор (iss) – пирит (FeS₂) – пирротин (Fe_{1-x}S). Ампулы выдерживались в горизонтальных печах при желаемой температуре в течение месяца, после чего либо охлаждались в печи, либо закаливались в холодной воде.

На диаграмме отмечены точки первоначального состава шихты для трех наиболее показательных опытов № 6, 22, 24. Отметим, что в опыте 24 в ампуле содержался избыток серы, которая при параметрах опыта находилась в жидком виде и контролировала летучесть серы. В опыте 24 в верхней части ампулы находился пирротинный индикатор, который не реагировал с составом шихты и позволил по составу пирротина определить величину $\lg f(S_2) = -1.5$.

Также была предпринята попытка переноса шихты Cu-S и Cu-Fe-S в равновесии с металлическим золотом в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте. Шихта, состоящая из порошка CuS, золотой проволоки и, иногда с добавлением FeS, серы или селена, переносилась в расплаве CsCl/NaCl/KCl при температуре горячего конца 700°C, температуре холодного конца примерно на сто градусов ниже. В результате на холодном конце было найдено вещество черного цвета иногда вместе с золотыми прожилками. Основную массу черного вещества составлял CuS.

3.9.16. Исследование кристаллов систем Cu-S-Au и Cu-Fe-S-Au с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

Кристаллы медных фаз, полученные в равновесии с золотом, были изучены на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL в ИГЕМ РАН Еленой Владимировной Ковальчук. Анализ основных компонентов Cu, Fe, S осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 kV, токе на цилиндре Фарадея 20 nA, диаметре зонда 1-2 мкм при локальном анализе, для валовых анализов диаметр зонда варьировался от 5 до 20 мкм. Время экспозиции на основные элементы составляло 10 сек, на Au 30 сек. Измерение примесного Au осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 kV, токе на цилиндре Фарадея 100 nA, времени экспозиции 200 сек., диаметре зонда 1 мкм, что позволило снизить предел обнаружения до 0.01 мас.% (100 ppm). Для обеспечения электропроводимости образцы напылялись тонким слоем углерода. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF-коррекции с использованием программы фирмы JEOL. В качестве стандартов использовались соединения: CuFeS₂, Au.

Несколько образцов, полученных не в изотермических условиях, а в температурном градиенте были изучены автором защищаемого исследования в ИЭМ РАН в сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Из-за не мгновенной закалки ампул и высокой скорости твердофазного взаимодействия систем Cu-S и Cu-Fe-S в продуктах ряда опытов были обнаружены фазы, неустойчивые при 650 и 700°C. Было высказано предположение, что полученные результаты в большей степени соответствуют диаграмме фазовых взаимоотношений при 400°C (Рис. 194).

По результатам опыта наблюдались структуры распада с участием золота, которые можно разбить на несколько типов:

Структуры I типа. Опыт 6. В опыте наблюдаются классические структуры распада халькопирита и борнита (Рис. 195). В халькопирите содержание золота ниже предела обнаружения РСМА ($C(Au) < 0.01$ мас.%). Все золото содержится в борните в виде ориентированных ламелей. Вероятно, ориентировка связана со структурой борнита. Вероятно, золотосодержащая фаза по составу отличается от металлического золота, поскольку визуально её количество в борните составляет около 10 %, в то время как концентрации Au, определённые методом РСМА, не превышают 2%.

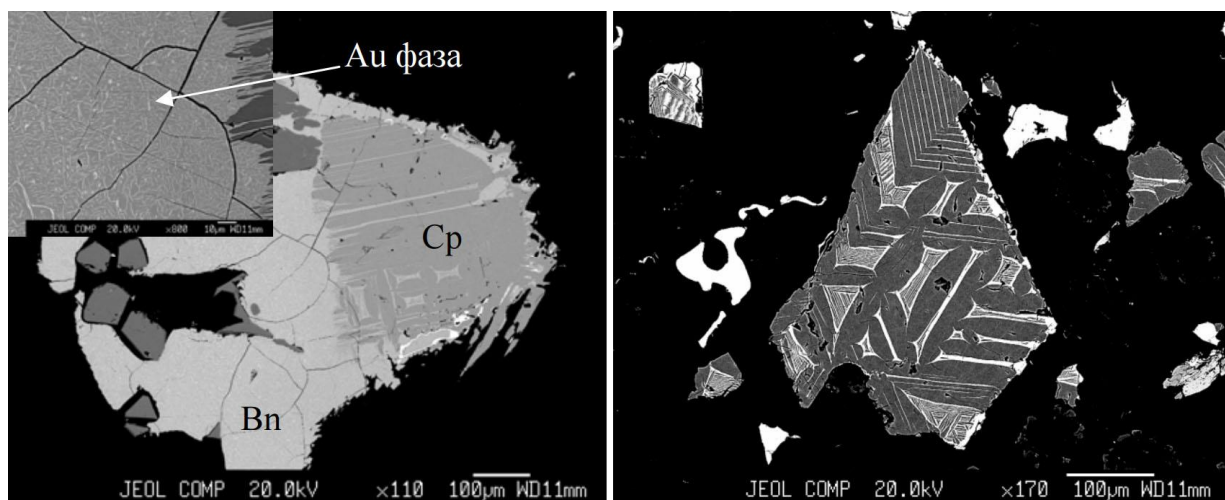


Рис. 195а, б. Структуры I типа – борнит (Bn) и халькопирит (Cr) как продукты распада твёрдого раствора. Во врезке (слева) показано распределение Au фазы.

Аналогичные структуры наблюдались в образцах борнитового состава, выращенных в градиентных условиях (Рис. 196). Видно, что кристаллы примерного состава Cu_5FeS_4 , выращенные в равновесии с металлическим золотом, при охлаждении выделили золото или золотосодержащую фазу в виде ламелей, аналогичных показанным на Рис. 195.

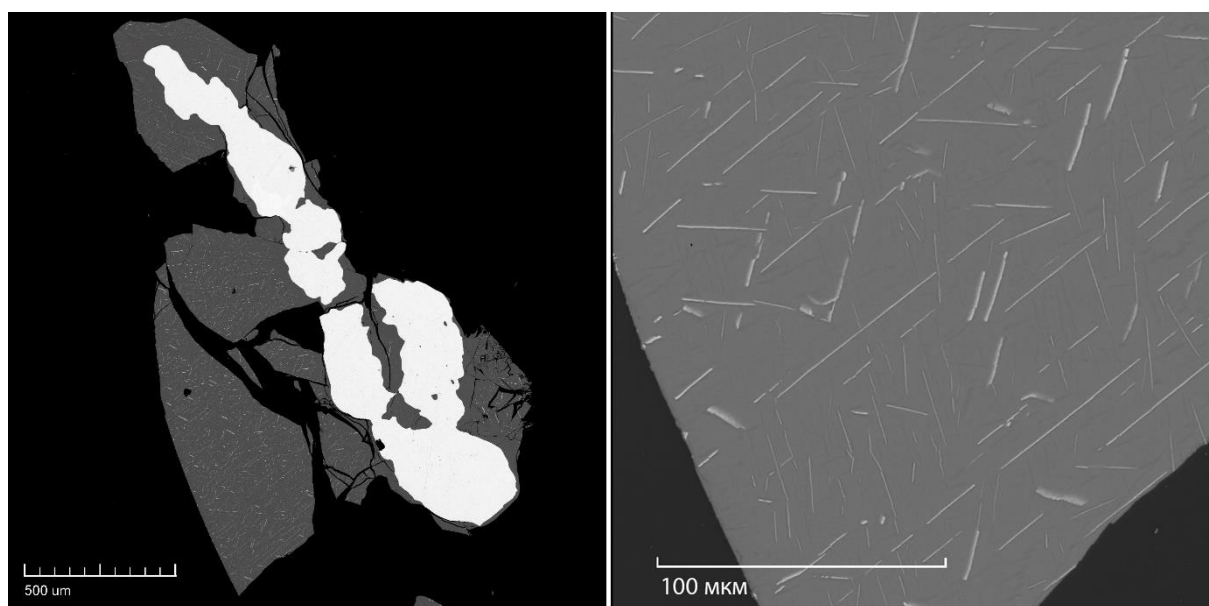


Рис. 196а, б. Электронное изображение борнита (серый) полученного в равновесии с золотом (белый). Видны золотосодержащие ламели.

Структуры II типа. Опыт 22. В кристаллах, состав которых близок к составу борнита, наблюдается равномерное ориентированное распределение мелких ламелей Au фазы. Ориентировка этих фаз, так же как и в опыте 6, может быть связана со структурой борнита.

Валовое (усреднённое по площади участков зерна с равномерно рассеянными выделениями Au фазы) содержание золота около 0.3 мас.% Au. Если предположить, что Au фаза выделилась при закалке, а при параметрах опыта золото было связано в структуре борнита, то такое невысокое (по сравнению со структурами I типа, опыт 6) содержание золота, скорее всего, связано с тем, что идеальная структура борнита не вмещает большое количество примесного Au (Рис. 197).

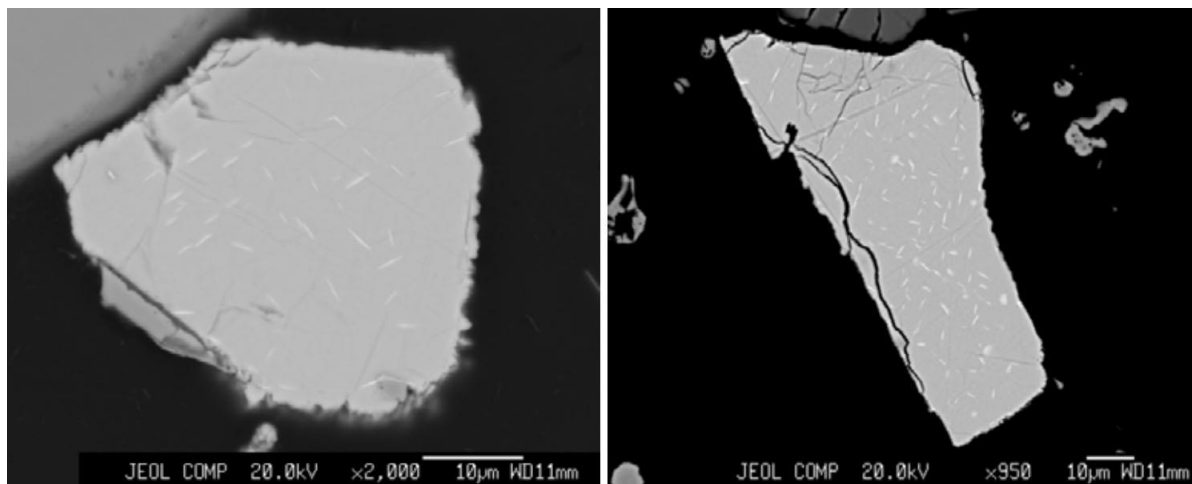


Рис. 197а, б. Структуры II типа. Распределение Au фазы (светлые выделения игольчатой формы) в борните.

Структуры III типа. Опыт 24. Соотношение металлов и серы в твердых фазах примерно 1:1, но в центральных частях, обогащенных Au фазой, Fe присутствует в количестве до 5-6 мас.%, в то время как в краевых частях (каемках) Fe практически отсутствует (до 0.5%). Железистая фаза по составу близка к нуккундамиту ($\text{Cu}_{3.4}\text{FeS}_4$) и идаиту ($\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$), а каймы соответствуют ковеллину (CuS) и, вероятно, образовались в ходе охлаждения, поскольку верхний температурный предел устойчивости ковеллина соответствует 507°C [52]. Присутствие данных фаз подтверждено рентгенофазовым методом анализа вещества. Характер распределения золотосодержащих фаз дает возможность предположить, что изначально образовывалось большое количество центров кристаллизации сульфида, т.е. мелких зерен, на поверхности которых сорбировалось Au. Впоследствии из агрегатов мелких зерен образовывались более крупные, а Au выделялось в виде собственной фазы, которая в ряде случаев близка к CuAuS , либо в виде медистого Au. Возможно, что мелкие срастания зерен иногда просто захватывались более крупными зёрнами (Рис. 198).

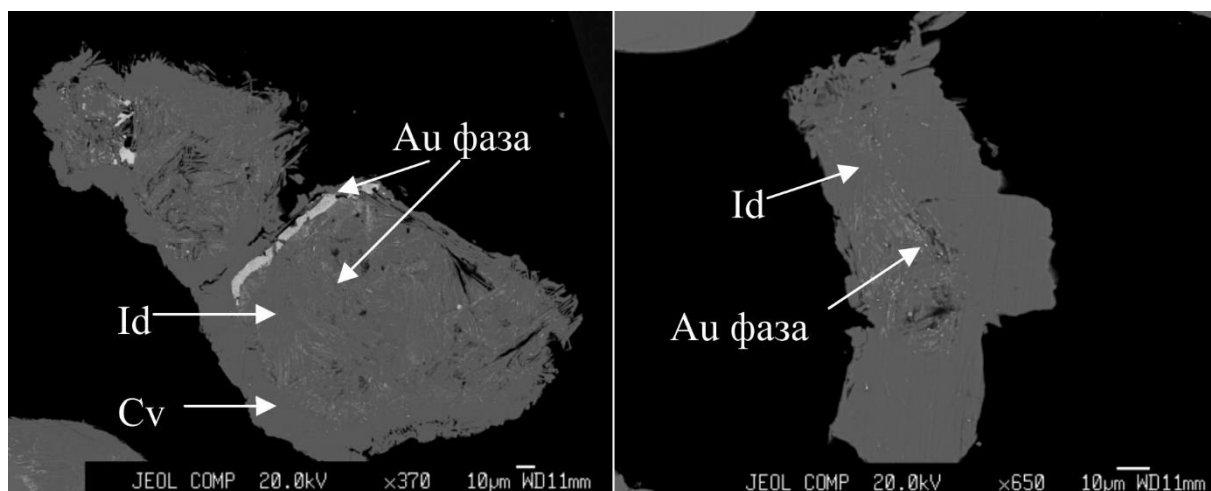


Рис. 198а, б. Структуры III типа. Распределение Au фазы (светло-серые выделения, по составу близки к CuAuS) в идаите (нукундамите). Краевые части зёрен без золотой фазы по составу близки к ковеллину.

В ходе работы в продуктах ряда опытов была обнаружена фаза состава, близкого к CuAuS. Она присутствовала как в виде мелких однородных «свежих» зёрен белого цвета, так и в виде мелких червеобразных срастаний (Рис. 199). Гомогенные выделения под пучком электронов очень сильно выгорают и являются неустойчивыми (крупный план на Рис. 199а). Анализ этих фаз осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 kV, токе на цилиндре Фарадея 100 nA и диаметре зонда 1 мкм. Содержания варьируют по Cu от 24 до 33 мас.%; Au от 42 до 73 мас.%; S от 9 до 16 мас.%. Такие вариации состава могут быть связаны как с неустойчивостью фазы, так и с тем, что в ряде случаев измерялись мелкие срастания, захватывая вмещающий сульфид.

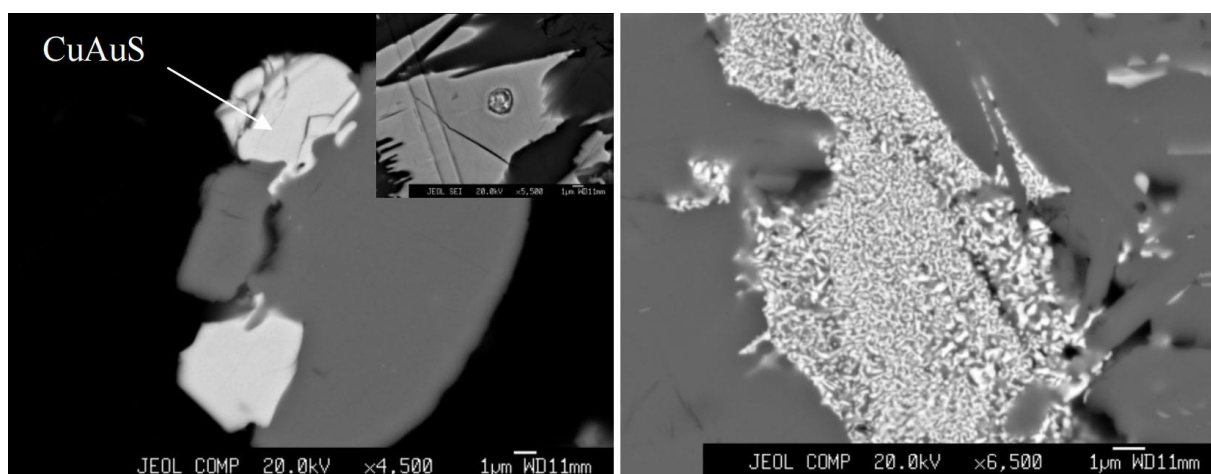


Рис. 199а, б. Слева - «свежая» фаза CuAuS, во врезке показана фаза после проведения анализа; справа - червеобразные срастания, по составу близкие к CuAuS.

Остатки фазы предположительного состава CuAuS были также получены при перекристаллизации шихты Cu-Au-S в градиентных условиях $700 \rightarrow 600^\circ\text{C}$. Оптические фотографии структур распада показаны на рис. Рис. 200, Рис. 201 и Рис. 202. Продукт перекристаллизации CuS и золота (CD-3249) показан на Рис. 200а, б, где видны золотые ламели в Cu_2S , практически неотличимые от золотых ламелей в борните (Рис. 195, Рис. 196). Некоторые ламели имеют не золотой, а красно-малиновый цвет. Данные образования могут быть остатками фазы CuAuS .



Рис. 200а, б. Оптические фотографии золотых ламелей в Cu_2S , выращенных в равновесии с золотом. Некоторые ламели имеют не золотой, а красный цвет. Увеличение 20х (а) и 50х (б).

Оптическая фотография продуктов перекристаллизации CuS , золота и серы (CD-3250) показана на Рис. 201. Видно, что кроме Cu_2S с золотыми ламелями существуют участки CuS , имеющие ламели не золотого, а синего цвета.

При перекристаллизации шихты, содержащей селен (CD-3252), также получают образцы представляющие собой матрицу Cu_2S с прожилками, вероятно двухфазными, а также ламелями золота (Рис. 202).

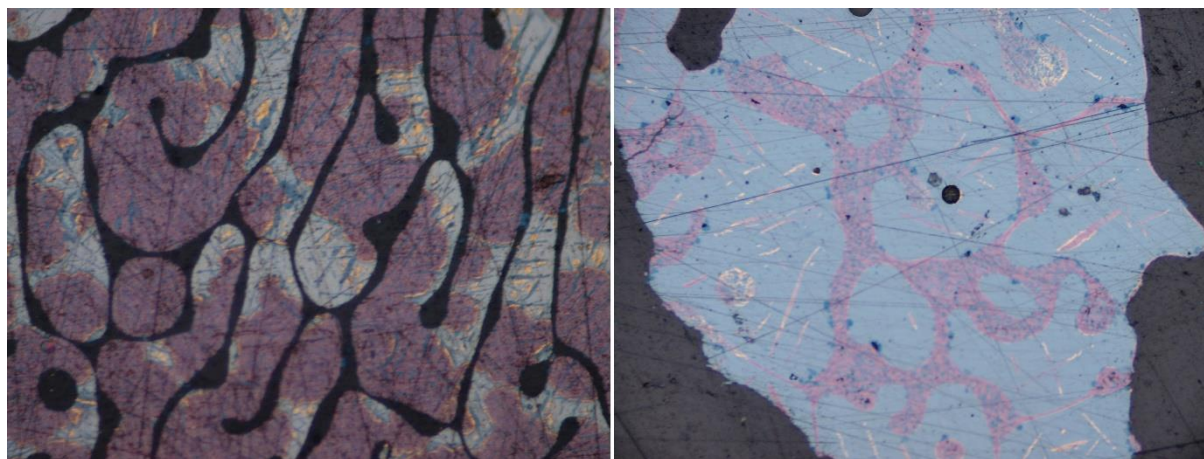


Рис. 201. Оптическая фотография золотых ламелей в Cu_2S . Также видны области CuS . Увеличение $\times 50$. CD-3250.

Рис. 202. Оптическая фотография золотых ламелей в Cu_2S , выращенных с добавкой селена. Увеличение $\times 20$. CD-3252.

Электронное изображение образца CD-3250 в двух различных масштабах показана на Рис. 203а, б. Микрондовый анализ показал, что основное вещество имеет состав $\text{Cu}_1\text{Au}_1\text{S}_1$, тогда как вблизи ламелей, напротив, вещество содержит не больше 10 ат. % серы. Более точно измерить составы всех фаз системы невозможно из-за малых размеров ламелей. Примечательно, что текстура образца CD-3252 позволила изучить состав фаз более точно. На Рис. 204а, б показана электронное изображение данного образца в двух масштабах. Основную часть образца представляет собой Cu_2S с небольшим содержанием селена и практически без золота. Прожилки неправильной формы содержат минимум две фазы общего состава $\text{CuAu}(\text{S},\text{Se})$, где селена всего несколько процентов. Состав ламелей определить невозможно из-за их толщины, но в одном из анализов содержание золото составляет 79 ат. %.

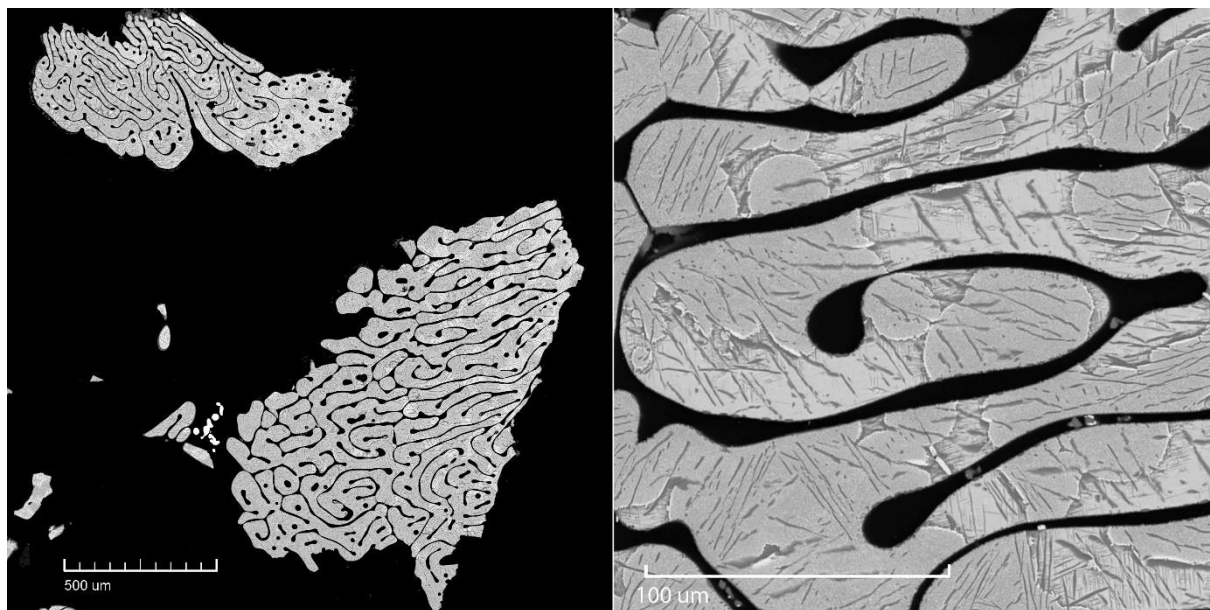


Рис. 203а, б. Электронное изображение золотых ламелей в Cu_2S . Также видны области CuS . CD-3250.

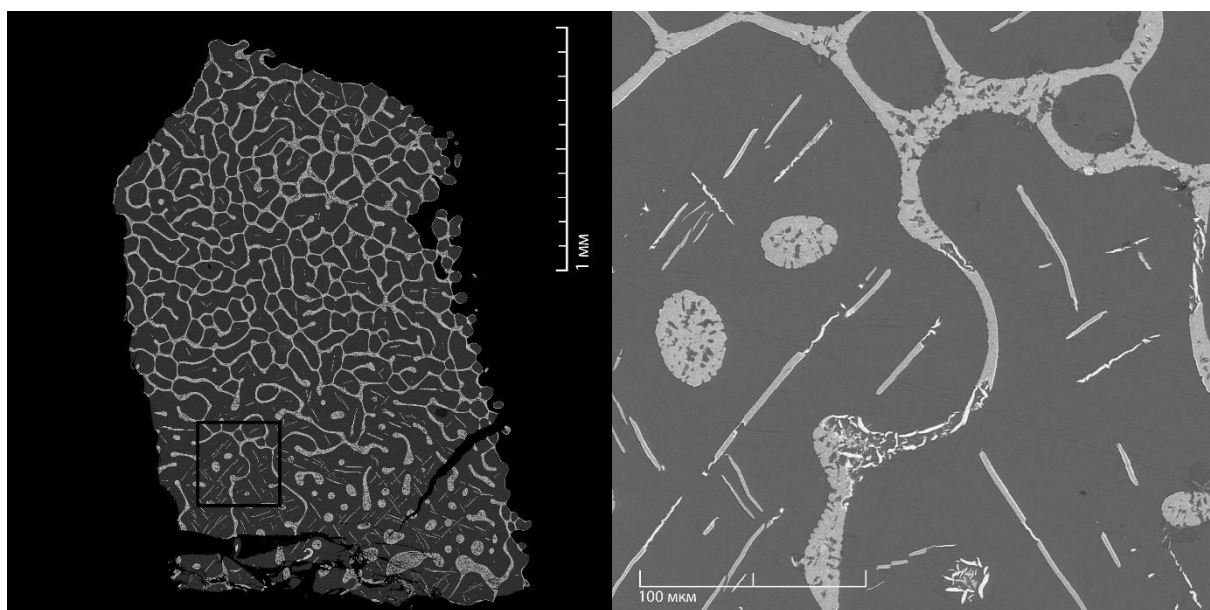


Рис. 204а, б. Электронное изображение золотых ламелей в Cu_2S с добавкой селена. Также видны многофазные прожилки примерного состава CuAuS . CD-3252.

3.9.17. Выводы

Таким образом, на основании исследований продуктов перекристаллизации в системах Cu-S и Cu-Fe-S , насыщенных золотом можно сделать вывод, что золото в борните выделяется в виде фазы, имеющей вид ламелей, характерных для структур распада (замещения), а дигените и в нуккундамите (идаите) образует выделения медистого золота

или фазы, по составу близкой к CuAuS . В продуктах опытов эта фаза существует как в виде мелких однородных «свежих» зёрен, так и в виде гетерогенных «червеобразных» сростаний.

3.9.18. Изучение полученных кристаллов методами XAFS

Валентное состояние и кристаллическое окружение золота в некоторых полученных кристаллах было изучено с помощью синхротронного излучения. Было показано, что формирование химически связанного золота в CuS (ковеллин) сильно связано с фугитивностью серы. Концентрация золота растёт с увеличением температуры с 400 до 450°C, тогда как дальнейшее повышение температуры к 500°C имеет только незначительный эффект. Максимальное содержание «невидимого» золота доходило до 0.3 масс.%. Синтезированные образцы были изучены с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения в варианте высокого разрешения (HERFD XAS) в Европейском центре синхротронного излучения (Гренобль, Франция). Путём теоретического анализа электронной плотности и сравнения полученных данных с зарегистрированными спектрами показали, что степень окисления меди в двух структурных положениях в ковеллине (тетраэдр и треугольник с атомами S) идентичны. Анализ спектров EXAFS/XANES показал, что Au в ковеллине существует в форме изоморфного твердого раствора с замещением атомов меди в треугольной координации. При этом расстояние Me-S в первой координационной сфере увеличивается на 0.18 Å относительно чистой структуры CuS . “Формальная” степень окисления золота в ковеллине +1 [450, 451].

Были исследованы пределы вхождения, валентное состояние и кристаллическое окружение золота в пирите FeS_2 , арсенопирите FeAsS и лёллингите FeAs_2 . Содержание золота в кристаллах пирита, полученных при 450-600°C в солевых расплавах – на пределе обнаружения, в арсенопирите - (23 ± 14 ppm), в лёллингите - (800 ± 300 ppm). Обогащённый золотом пирит (40-90 ppm) был получен гидротермально Борисом Тагировым (ИГЕМ РАН). По данным XAFS Au замещает Fe в структурах лёллингита, арсенопирита и гидротермального пирита. Отличие XAFS спектров золота в данных минералах от золота в металлическом состоянии и в Au_2S показано на Рис 205. Расстояние Au-анион в первой координационной сфере существенно увеличивается 0.14 Å (FeS_2), 0.16 Å (FeAs_2), и 0.23 Å (для As), 0.13 Å (для S) (FeAsS). При этом происходит разупорядочение второй координационной сферы. Изучение синтезированных образцов арсенопирита методом рентгеновской спектроскопии поглощения показало, что содержание химически связанной

в структуре минерала примеси «невидимого» Au не превышает первых десятков ppm. Остальное Au (до 1-2 масс.%) находится в матрице минерала-хозяина в виде Au^0 . В то же время температура слабо сказывается на содержание «невидимого» Au в арсенопирите [473].

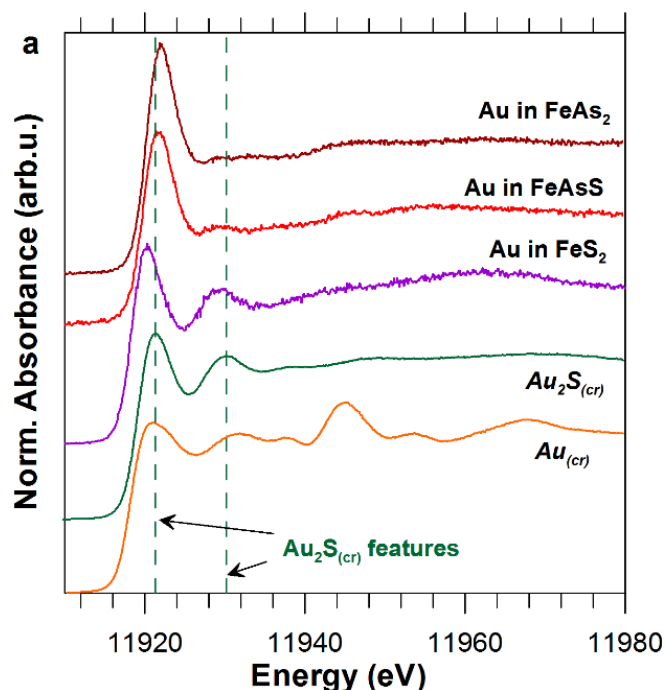


Рис 205. XANES спектры Au L_3 края поглощения золота в леллингите, арсенопирите, пирите, сульфиде золота и золоте.

3.10. Синтез, параметр элементарной ячейки и коэффициент термического расширения железосодержащих сфалеритов

Кроме роста кристаллов в ходе защищаемого исследования были выполнены некоторые работы по изучению свойств полученных веществ. Во-первых, для серии железосодержащих сфалеритов была изучена зависимость "параметр-состав" и показана независимость параметра решетки от температуры синтеза и фугитивности серы. Во-вторых, для синтезированного низкотемпературного равновесия "пирит - моноклинный пирротин" методом электродвижущих сил была измерена зависимость фугитивности газообразной серы. Полученные данные могут быть важны для выяснений условий рудообразования полиметаллического типа.

В экспериментальной главе, посвященной получению кристаллов пниктидов и халькогенидов в солевых расплавах было показано, что кристаллы сфалерита ZnS , включая твердые растворы с железом и другими металлами могут быть получены в различных

солевых смесях в температурном интервале 350 - 850°C. В результате был получен набор сфалеритов, содержащих от 0 до 56 ат. % FeS при различных температурах. Часть образцов была получена методом газового транспорта в температурном режиме 850→~750°C с использованием NH_4Cl в качестве транспортного реагента. Кристаллы синтезировались для последующего всестороннего изучения. В защищаемое исследование вошли работы по изучению параметра решетки $(\text{Fe,Zn})\text{S}$ в зависимости от состава, температуры и температуры синтеза. Кроме того, к настоящему моменту получена зависимость микротвердости от состава на образцах, выращенных методом газового транспорта [9]. В дальнейшем планируется изучение кристаллов методом Мессбауэровской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, перевод кристаллов сфалерита в кристаллы вюрцита и, может быть, другие эксперименты.

3.10.1. Постановка задачи

Сфалерит (sp), кубическая модификация ZnS (β , F4-3m), устойчив ниже 1020°C (1293K), является главным источником металлического цинка и основным минералом полиметаллических сульфидных руд. В природе сфалерит находится в виде твердого раствора, в котором цинк изоморфно замещается Fe^{2+} , реже и в меньшей степени – другими металлами (Mn, Cd, Hg и др.). Железистый сфалерит ($\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, до 56 ат.% FeS) представляет особый интерес для геологов в связи с тем, что может использоваться как геологический барометр [253, 474, 475], а в равновесии с пиритом и/или пирротином – как индикатор фугитивности серы в момент рудоотложения.

Фазовые отношения в системе Fe-Zn-S были изучены Куллерудом [476] и Бартоном и Тулминым [252] в температурном интервале 580 – 850°C (Рис. 206 а, б). Твердый раствор сфалерита ZnS-FeS может содержать до 56 % сульфида железа. При любой температуре сфалерит любого состава находится в равновесии с металлическим железом. В температурном интервале 850 – 743°C низкожелезистый сфалерит (< 15% FeS) также находится в равновесии с газообразной серой, а высокожелезистый – в равновесии с гексагональным пирротином Fe_{1-x}S различного состава. При температуре ниже 743°C, с появлением поля устойчивости пирита FeS_2 , сфалерит состава < 20% FeS находится в равновесии с пиритом FeS_2 , а область сосуществования с газообразной серой постепенно сужается и практически исчезает при 500°C (Barton, Toulmin, 1966) [252].

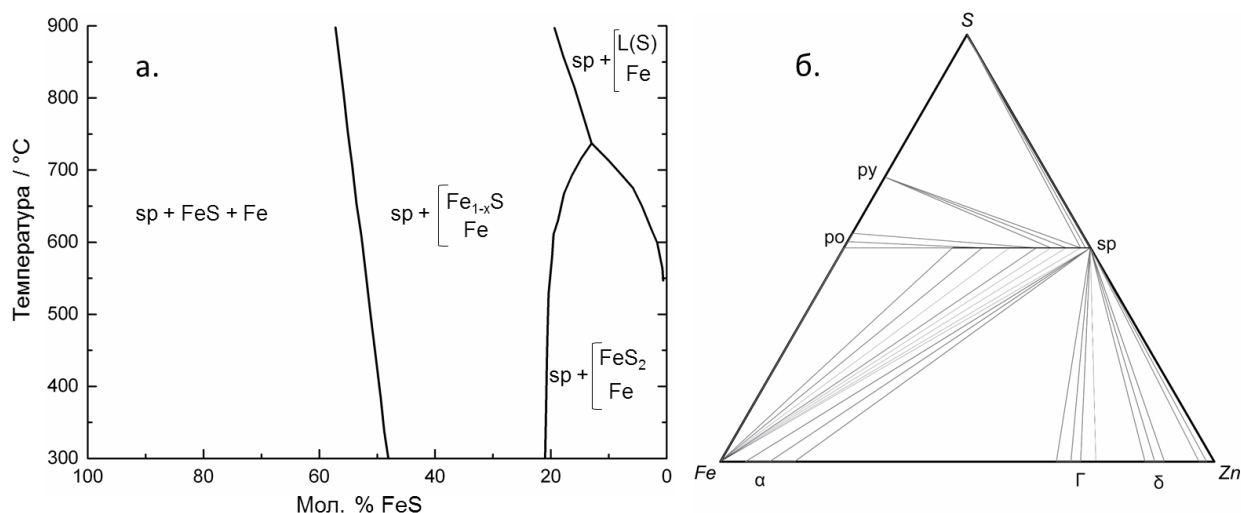


Рис. 206. Фазовые отношения в системе Fe-Zn-S по данным (Barton and Toulmin, 1966; [252]: а - псевдобинарное сечение ZnS-FeS; б - тройная фазовая диаграмма при 580°C.

Несмотря на огромное количество работ, посвященных исследованию физических и термодинамических свойств твёрдого раствора, до сих пор остается неясным характер зависимости параметра элементарной ячейки твердого раствора от количества FeS.

Изучению этой зависимости, как на синтетическом, так и на природном материале, посвящено множество работ (Lepetit et.al., 2003 [477]; Aswegen, Verleger, 1960 [478]; Barton, Toulmin, 1966 [252]; Skinner, 1961 [479]; Осадчий, Сорокин, 1989 [480]; Чернышев и др. 1969 [481]; Шадлун, Дмитриева, 1968 [482]). Все исследования показывают, что с добавлением FeS в сфалерит происходит увеличение параметра решетки. При этом с ростом содержания железа рост параметра a_0 существенно замедляется. Изгиб, или даже излом, на зависимости $a_0(x)$ по данным различных авторов происходит в широком диапазоне составов (15-25% FeS) (Рис. 207). Наличие излома предполагает существование фазового перехода второго рода и резкое изменение других физико-химических свойств твердого раствора в этой области. На возможное существование фазового перехода второго рода в структуре сфалерита, имеющего перколяционный характер, указали Осадчий и Горбатый [483], изучавшие КР-спектры железосодержащих сфалеритов. Наличие же разрыва предполагает существование фазового перехода первого рода и возможность появления двухфазной области на псевдобинарной диаграмме FeS-ZnS.

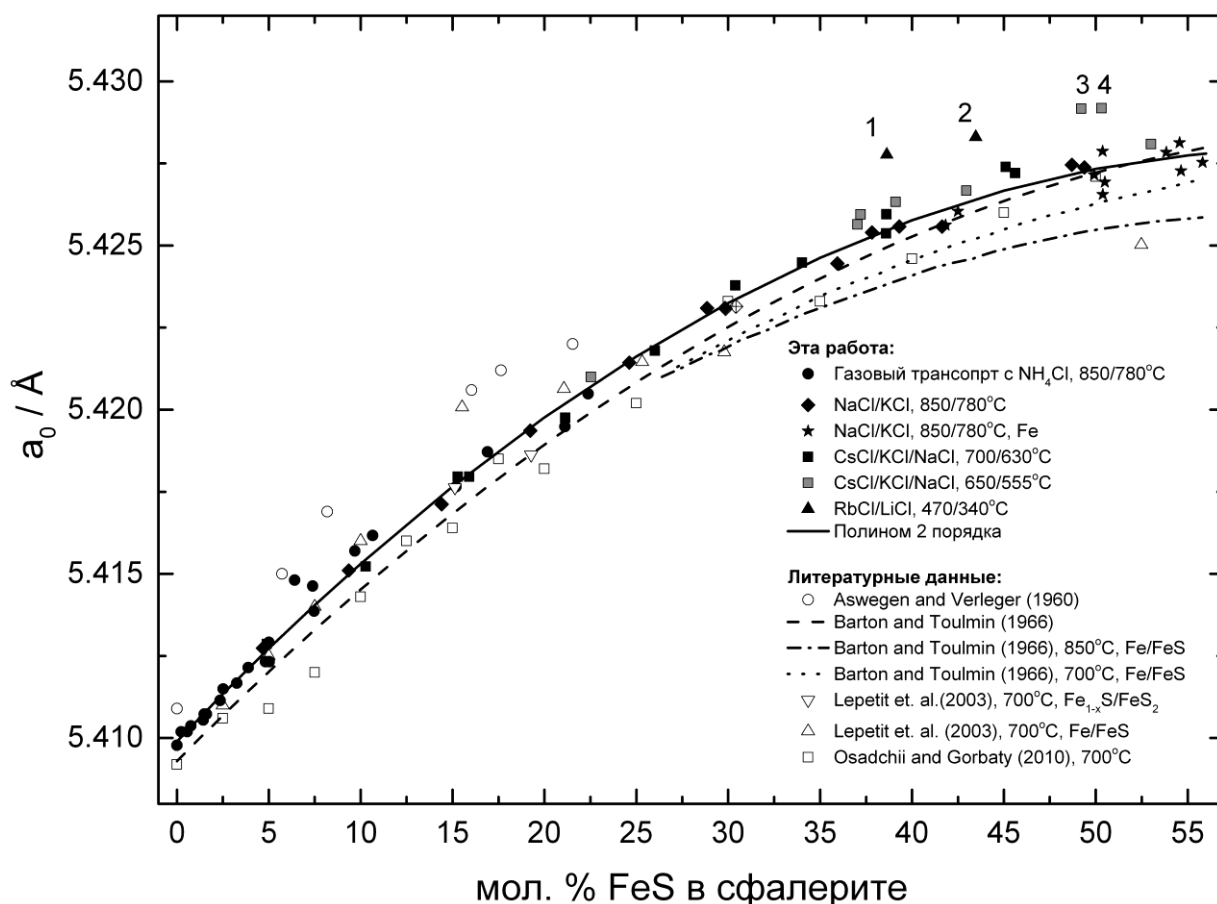


Рис. 207. Зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора сфалерита от состава. Залитые точки – данная работа, при разных температурах; открытые точки – литературные данные. Пунктирными линиями показаны зависимости, приведенные Бартоном и Тулминым при разных температурах [252]. Сплошная линия – аппроксимация наших данных уравнением (1) второго порядка. Точки 1-4 не принимались в расчет, описание в тексте. Размеры значков примерно совпадают с ошибкой измерения состава и параметра решетки.

В работе Бартона и Тулмина [252] также показано, что параметр решетки высокожелезистых сфалеритов зависит от температуры синтеза и фугитивности серы (Рис. 207). Исследования проводились на порошковых образцах, полученных методом сухого синтеза при температуре 580-850°C в присутствии буферной пары Fe/FeS, либо без фиксации фугитивности серы. При этом авторы не смогли объяснить влияние температуры и фугитивности паров серы на параметр решетки, хотя и указали, что изменение параметра не связано ни с отклонением от строго стехиометрического состава $\text{Fe}+\text{Zn}=\text{S}$, ни с образованием равновесных дефектов, ни с упорядочением железа и цинка.

Лептит с соавторами провели комплексные исследования сфалеритов с различным содержанием железа, отожженных при температуре 500 и 700°C при контролируемой фугитивности серы (пирит/пирротинный буфер, железо/троилитовый буфер и пирротин фиксированного состава $\text{Fe}_{0.97}\text{S}$) [477]. Зависимость Лептит, полученная для температуры

700°C, сильно отклоняется от зависимости Бартона и Тулмина [252] сложным образом и имеет четкий излом в районе 15% FeS (Рис. 207), что подразумевает наличие фазового перехода второго рода.

Примечательно, что параметр решетки сфалерита, содержащего до 15% FeS, не зависит от фугитивности серы. После 15% фугитивность начинает влиять на параметр: при уменьшении фугитивности параметр решетки увеличивается. Вне зависимости от фугитивности, параметр низкожелезистых сфалеритов выше, чем в работе Бартона и Тулмина. Напротив, несколько точек высокожелезистых сфалеритов в работе лептита лежат сильно ниже чем у Бартона и Тулмина. В работе показано, что в структуре сфалерита может находиться трехвалентное железо, а его количество контролируется фугитивностью серы. Компенсация образования трехвалентного железа осуществляется за счет возникающих вакансий в структуре ($2Fe_{Fe}^{\bullet} + V_{Fe}^{//} + 3S_S^x$), что по мнению Лептит, приводит к изменению параметра элементарной ячейки твердого раствора сфалерита. Это должно сопровождаться заметным изменением соотношения (Fe+Zn) / S, которое никогда не наблюдалось для сфалерита.

Балабин и Сэк [484] провели компьютерное моделирование с использованием метода вариации кластеров (cluster variation method, CVM). По их данным, зависимость параметра решетки от температуры синтеза связана с наличием в структуре сфалерита упорядочения ближнего или дальнего порядка. Согласно результатам ЯГР-спектроскопии и измерениям магнитной восприимчивости [485], а также моделирования из первых принципов [486], в железистом сфалерите может происходить локальное упорядочение (пары Fe-Fe, образование кластеров). В то же время, новые данные по EXAFS спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что образование твердого раствора ZnS-FeS при температуре 850°C связано только с изоморфным замещением атомов цинка в его структурных позициях на железо, а признаки какого-либо упорядочения отсутствуют (Кочубей и др., 2013) [487].

В работе (Scott, Barnes, 1971) [255] кристаллы сфалеритов были выращены гидротермальным методом при 584-322°C в температурном градиенте 12°C. Было показано, что сфалериты содержат выделения, богатые железом (сфалериты более железистого состава, но не пирротины или железно), состав которых был одинаков во всех экспериментах. Размер выделений составлял от 30 до 150 мкм.

Таким образом, до сих пор остаются нерешенными две проблемы: во-первых, неясен характер зависимости параметр – состав для железистых сфалеритов (с изломом, разрывом,

или без них); во-вторых, неясны причины влияния температуры синтеза и фугитивности серы на параметр решетки.

Мы можем объяснить отклонение зависимостей параметр-состав, полученных при разных температурах и фугитивностях серы, несколькими факторами. Во-первых, сульфидный буфер на основе сульфидов железа является не только источником серы, но и источником железа. Перенос железа через газовую фазу к сфалериту должен усиливаться при увеличении температуры и при уменьшении фугитивности (и как следствие, уменьшению химического потенциала) серы. Это может приводить к увеличению содержания FeS в сфалерите, и, как следствие, к увеличению параметра решетки. Во-вторых, фугитивность серы, выше чем фугитивность буфера Fe/FeS, должна приводить к выделению из сфалерита сульфидов железа (пирита и пирротина). Это должно понижать концентрацию FeS в сфалерите, и, соответственно, понижать параметр решетки. Данный процесс может наблюдаться только для сфалеритов, которые содержат большое количество FeS, так как низкожелезистый сфалерит сосуществует с газообразной серой, и его состав не может меняться при изменении фугитивности серы (Рис. 206а). В-третьих, при повышении температуры могут происходить неконтролируемые реакции сфалерита с материалом ампулы, что может приводить и к понижению, и к повышению содержания FeS в сфалерите.

Таким образом, во всех экспериментальных исследованиях зависимости параметр – состав принципиально важным остается вопрос качества синтетических образцов твердого раствора сфалерита, а именно их однородности по составу. Использование валового (исходного) состава образца твердого раствора и среднего углового положения рентгеновского рефлекса может привести к существенным ошибкам в определении зависимости параметр - состав.

Очевидно, что ключом к решению указанных проблем является синтез гомогенных образцов твёрдого раствора сфалерита при различных температурах. Для повышения точности измерений состава и физических свойств, а также для устранения присутствия дополнительных фаз, мы решили синтезировать монокристаллические сфалериты. При росте кристаллов твердых растворов особое внимание уделялось постоянству физико-химических параметров. В противном случае может быть получен зональный образец. Стационарные параметры роста обеспечивают градиентные методы, в которых шихта постепенно переходит в передающую среду и в градиентных условиях диффундирует в область с другими физико-химическими параметрами, где образует кристаллы. В качестве передающей среды может использоваться газ (метод газотранспортных реакций), солевой

расплав (раствор-расплавный метод) или вода (гидротермальный метод). Нами были выбраны первые два метода.

Паркер и Пиннелл [48] получили кристаллы ZnS в расплавах на основе KCl с добавками KI, ZnCl₂, ZnI₂, CdCl₂ и PbCl₂ в ампулах из кварцевого стекла длиной около 50 мм в стационарном температурном градиенте.

Методом газового транспорта сфалериты Fe_xZn_{1-x}S с содержанием FeS 13 и 20% были выращены Лептит [477]. Порошкообразная шихта находилась при температуре 800°C, а рост кристаллов происходил при температуре 720°C. В качестве транспортного реагента использовались I₂ и NH₄Cl.

Главным отличием метода газового транспорта от метода сухого синтеза Бартона и Тулмина [252] является не добавка транспортирующего реагента, а отсутствие обособленного серного буфера во время получения твердого раствора. Железотроилитовый буфер нельзя добавлять во избежание обмена цинком и железом между буфером и шихтой. О влиянии переноса металлов можно судить из того факта, что даже в отсутствие транспортирующих реагентов при 850°C состав сфалерита гарантировано меняется на 3 % FeS [252].

3.10.2. Получение кристаллов сфалерита (Fe,Zn)S

В качестве реактивов использовалось карбонильное железо Merck (99.95%, 10 мкм), сера кристаллическая Johnson Matthey (99.9995%), сульфид цинка (сфалерит) особой чистоты для полупроводников (99.995%) строго стехиометрического состава (99.99%), кристаллический йод (99.9%) и хлориды щелочных металлов и аммония (чда).

Промежуточные порошкообразные вещества были получены методом сухого синтеза в эвакуированных (~10⁻² Торр) ампулах из кварцевого стекла в горизонтальных печах сопротивления, температура в которых поддерживалась с точностью ±0.15K.

Троилит (tr, FeS) синтезировался из элементов с небольшим избытком серы, примерно 10-15 мг на 3 г смеси при 400°C в течение 7 суток. После этого вещество растиралось и помещалось в ампулу вместе с тонким порошком металлического железа, отделенного от сульфида прослойкой каолиновой ваты (метод сэндвича) [252]. Дальнейший отжиг проводился при 450°C в течение 10 суток. Полученный порошок проверялся на отсутствие магнитных фаз. Данная операция проводилась для получения строго стехиометрического FeS.

Порошкообразные сфалериты различного состава (шихта) синтезировались из стехиометрических сульфидов железа (троилит) и цинка (сфалерит) взятых в заданных соотношениях. Синтез проводился в ампулах из кварцевого стекла при 700-750°C в течение 10 суток. В нескольких опытах состав шихты превышал 56% FeS (максимальное содержание FeS в сфалерите).

Синтез кристаллов сфалерита методом газового транспорта проводился в ампулах из кварцевого стекла длиной порядка 100 мм и внутренним диаметром 8 мм. В ампулу помещался 1 грамм (Fe,Zn)S шихты и около 15 мг NH_4Cl . Далее ампула вакуумировалась и запаивалась в пламени кислородной горелки. Подготовленные ампулы помещались в горизонтальные трубчатые печи длиной 600 мм, внутренний диаметр 50 мм, обладающие градиентным температурным полем, направленным вдоль оси трубы. Температура горячего и холодного концов ампул контролировалась термопарами. Отжиг производился при температуре горячего конца 850°C и температуре холодного конца 780°C в течение 25-35 суток.

Синтез в расплавах солей также проходил в ампулах из кварцевого стекла аналогичного размера. Выбор состава солевого расплава определялся планируемой температурой синтеза и зависел от температуры плавления солевой смеси. Ампулы с KCl/NaCl расплавом отжигались в течение 30 дней при температуре горячего конца 850°C и температуре холодного конца порядка 780°C. Ампулы с CsCl/KCl/NaCl отжигались 45 дней при температуре горячего конца 700 или 650 и температуре холодного конца 630 или 555°C, соответственно. Ампулы с RbCl/LiCl отжигались 45 дней при температуре горячего конца 470°C и температуре холодного конца 340°C. Соотношения солей в используемых смесях представлены в Табл. 1.

Для контроля фугитивности серы иногда в смесь хлоридов добавлялось небольшое количество карбонильного железа. Равновесная ассоциация сфалерита и железа обеспечивает минимальную фугитивность серы в поле устойчивости сфалерита любого состава.

Полученные кристаллы отмывались от солевого расплава в ультразвуковой ванне последовательно в воде, в спирте и в ацетоне.

3.10.3. Изучение состава, кристаллической структуры и КТР полученных сфалеритов

Химический состав полученных кристаллов определялся в полированных шлифах с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионной системой микроанализа INCA Energy 450/XT (20 kV). В качестве стандартов использовались полученные кристаллы чистого ZnS, пирита (FeS_2) и троилита. Получение кристаллов описано в соответствующей главе.

Для каждого образца было проанализировано минимум 2 кристалла, на которых суммарно было сделано не менее 5 измерений состава. Стандартное отклонение в пересчете на мол. % FeS для составов 0-10% растет от 0.1 до 0.4 % FeS, возрастая до 0.6% при максимальном содержании железа в сфалерите.

Полученные кристаллы перетирались и исследовались методом рентгеновской порошковой дифрактометрии на приборе D8 ADVANCE BRUKER, излучение $\text{Cu-K}\alpha_1$. Для определения фазового состава образцы снимались в непрерывном режиме в угловом интервале $10-90^\circ$ (2θ). Для определения параметра решетки в синтезированных образцах сфалеритов определялось угловое положение пика (531). Образцы снимались в шаговом режиме (шаг 0.01° , 2θ , 20 сек. в каждой точке). В качестве внешнего стандарта снимался Si (пик (531), $a = 5.430600 \text{ \AA}$).

Высокотемпературная порошковая дифрактометрия пика (531) проводилась на приборе Empyrean (Panalytical BV), оснащенным печью HTK1200N (Anton Paar) с автоматической корректировкой положения образца при температурах 100, 300 и 450°C и давлении 10^{-4} - 10^{-5} мбар.

3.10.4. Возможность получения кристаллов сфалерита в зависимости от метода, температуры и состава

Внешний вид кристаллов, полученных методом газового транспорта при температуре горячего конца 850°C и температуре холодного конца порядка 780°C , показал, что качество кристаллов заметно снижается по мере увеличения содержания FeS в шихте. Так, прозрачные, хорошо ограненные кристаллы сфалерита размером до одного – двух миллиметров получались из шихты состава до 25% FeS. Кристаллы чистого ZnS, выращенные с помощью транспортного реагента NH_4Cl , имели цвет и форму сахарного песка. По мере увеличения содержания FeS кристаллы становились блестящими, с

характерным алмазным блеском, черными через различные оттенки медового и коричневого. Продукты переноса из шихты с более чем 25% FeS представляли собой сростки плохо сформированных кристаллов, нередко магнитных. Кроме того, внутренняя поверхность ампулы была перекристаллизована в кристобалит на глубину до миллиметра. Перекристаллизации, вероятно, способствовало железо, благодаря возможности менять степень окисления и образовывать летучие оксихлориды.

Аналогично, с помощью йода получались кристаллы низкожелезистых сфалеритов, а после 15-20% FeS качество кристаллов понижалось. Чистый сфалерит, выращенный с помощью йода, имел желтоватый оттенок.

Таким образом, качественные кристаллы сфалерита получались методом газового транспорта из шихты состава не более 25% FeS. Образование магнитной примеси из шихты, в которой более 25% FeS, объясняется сосуществованием с ферромагнитным пирротинном, присутствие которого должно приводить к резкому уменьшению содержания железа в сфалерите. Напротив, низкожелезистые сфалериты, сосуществующие с серой, легко могут быть синтезированы в виде однофазных ассоциаций, если к шихте будет добавлено небольшое количество элементарной серы, от которой полученные кристаллы легко очистить отгонкой. Сфалериты любого состава могут быть синтезированы при добавлении металлического железа в шихту.

При переносе в эвтектических расплавах KCl/NaCl при режиме $850^{\circ}\text{C} \rightarrow 780^{\circ}\text{C}$, в CsCl/KCl/NaCl при $700^{\circ}\text{C} \rightarrow 630^{\circ}\text{C}$ или $650^{\circ}\text{C} \rightarrow 555^{\circ}\text{C}$ и в RbCl/LiCl при $470^{\circ}\text{C} \rightarrow 340^{\circ}\text{C}$ при любом составе шихты были получены ассоциации из хорошо сформированных кристаллов размерами до миллиметра. Цвет кристаллов коррелировал с составом шихты аналогично кристаллам, полученным с помощью газового транспорта. Изображение кристаллов состава $\text{Fe}_{0.43}\text{Zn}_{0.57}\text{S}$ во вторичных электронах показано на Рис. 112.

3.10.5. Зависимость параметра решетки от состава сфалерита

Связь состава шихты и состава кристаллов, определенных с помощью микронзондового анализа, показана на Рис. 208. Ошибка определения состава и параметра решетки совпадает с размерами значков. Видно, что вне зависимости от температуры синтеза, состав кристаллов низкожелезистого сфалерита совпадает с составом шихты, а по мере увеличения содержания железа начинаются отклонения. Это может быть вызвано разной степенью переноса железа и цинка и, что более вероятно, образованием

дополнительных фаз, в данном случае – пирротина. Небольшие количества пирротинов различного состава были найдены и в полированных шлифах, и на рентгенограммах практически для всех образцов, содержащих более 40% FeS. Микронзондовый анализ показал, что, несмотря на присутствие дополнительных фаз, кристаллы сфалеритов не содержат микровключений пирротина, пирротина или железа, поэтому мы считаем, что состав (Fe,Zn)S измерен достаточно точно.

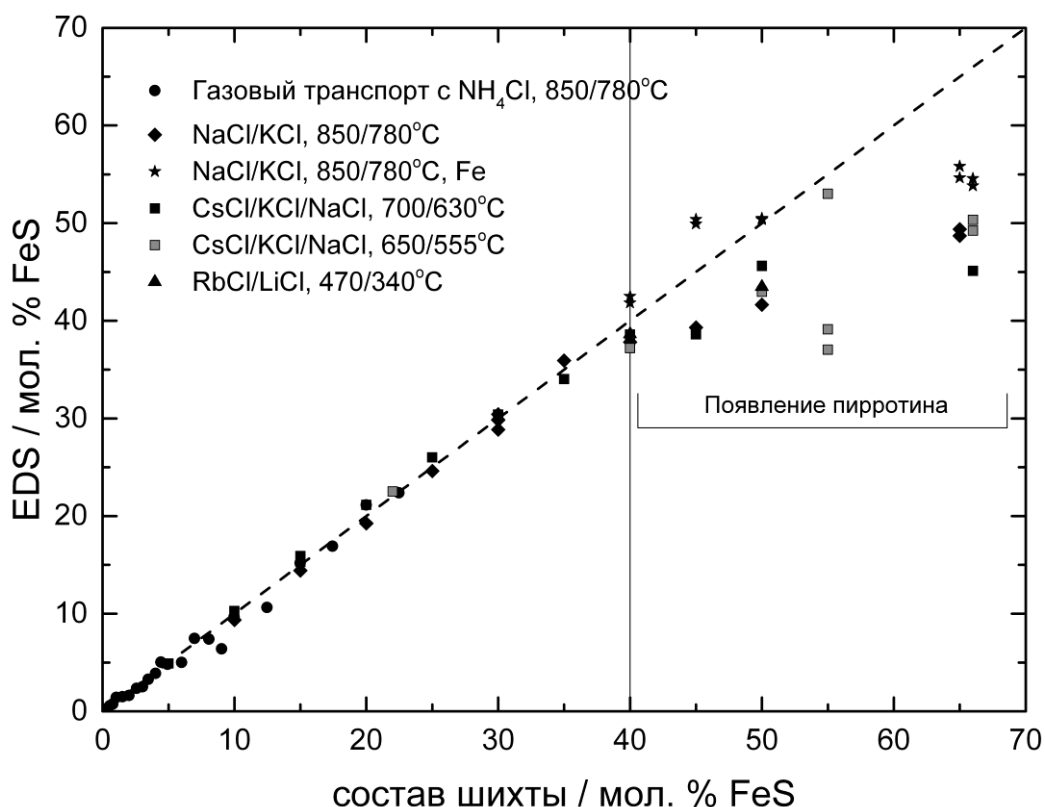


Рис. 208. Корреляция между составом кристаллов, определенных методом РСМА и составом шихты. Пирротин (рр) и/или железо появляется в опытах, имеющих состав шихты более 40% FeS.

Полученная зависимость параметр–состав для сфалеритов, синтезированных методом газового транспорта и методом переноса в солевых расплавах при разных температурах, показана на Рис. 207. Для сравнения показаны зависимости, полученные Бартоном и Тулминым [252] при различных температурах отжига, а также данные других исследователей.

На рисунке видно, что практически все точки, полученные нами при температурах 780, 630 и 555°C, описываются уравнением второго порядка (съемка при 25°C):

$A_0 \pm 0.0004/\text{\AA} = (5.4099 \pm 0.0008) + (5.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \cdot x + (-5 \pm 1) \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + (4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \cdot (T - 298.15)$, $R^2 = 0.9963$, где x – моль % FeS в сфалерите, доверительные интервалы указаны для 2s, $298.15 < T/K < 723.15$.

Исключение составляют четыре точки, отмеченные на графике, они не брались в расчет. Образцы 1-2 и 3-4 были получены при 340 и 555°C, соответственно. Точка 1 представляет собой смесь вюртцита и сфалерита. В отличие от остальных образцов, полученных при этих температурах, состав шихты составлял 66% FeS. Причина отклонений не ясна, однако параметры решеток образцов, полученных при таких же температурах из шихты, содержащей до 55% FeS, не отклоняются от представленной кривой. Сфалериты, полученные из шихты 66% FeS при температуре 650 – 800°C также отлично описываются общим уравнением.

Зависимость "параметр-состав" лежит на 0.0005 Å выше линии, определенной бартоном и тулминым, практически во всем диапазоне составов. Параметр решетки сфалерита без железа по нашим данным составляет 5.4099 Å, тогда как в работе Бартона и Тулмина используется значение 5.4096 Å. Эти отклонения мы можем объяснить приборными погрешностями. Данный сдвиг приводит к изменению состава сфалерита на 3% FeS по сравнению с зависимостью Бартона и Тулмина [252].

Отклонение данных зависимостей от нашей зависимости и основной функциональной зависимости Бартона и Тулмина [252] (Рис. 207) мы можем объяснить только изменением состава сфалеритов во время отжига. Так, кажущееся уменьшение параметра решетки может быть вызвано понижением содержания железа в сфалерите. Изменение состава сфалеритов в высокотемпературных экспериментах бартона и тулмина на буфере Fe/FeS может объясняться неконтролируемыми побочными реакциями, скорость которых увеличивается с ростом температуры.

Можно предположить несколько побочных реакций, приводящих к уменьшению содержания железа в сфалеритах в опытах бартона и тулмина. Железо из сфалерита могло взаимодействовать с кварцевым стеклом, а оставшаяся сера поглощаться железом из Fe/FeS буфера. Непосредственная миграция железа от сфалерита к Fe/FeS через газовую фазу маловероятна из-за большого уменьшения энтропии системы.

Образцы сфалерита, выращенные совместно с металлическим железом в температурном режиме 850°C→780°C, выделены в отдельную зависимость на Рис. 2. Данные точки полностью ложатся на основную зависимость, поэтому можно считать, что параметр решетки с большой точностью не зависит не только от температуры синтеза, но и от фугитивности серы. Следует заметить, что данный вывод допускает изменение концентраций трехвалентного железа и вакансий в сфалерите при изменении T и f_{S_2} .

Таким образом показано, что зависимость параметр - состав для (Fe,Zn)S не зависит от температуры синтеза и фугитивности серы. Зависимость не имеет изломов и лучше всего аппроксимируется уравнением второго порядка.

3.10.6. Коэффициенты термического расширения

Зависимости параметр-температура для составов 0.00, 2.52, 7.47, 10.65, 21.21, 30.39 и 45.61 % FeS при температурах 25, 100, 300 и 450°C были измерены А.А. Ширяевым (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН). Зависимости приведены на РИС. 209.

Зависимости параметр-состав для температур 25, 100, 300 и 450°C приведены на РИС. 210. Из Рис. 209 видно, что при повышении температуры параметр решетки меняется линейно для сфалеритов любого состава, при этом угол наклона одинаков. Поэтому для учета температурного вклада к зависимости параметр - состав было добавлено слагаемое, линейно зависящее от температуры: $(4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \cdot (T - 298.15)$. - температура в Кельвинах.

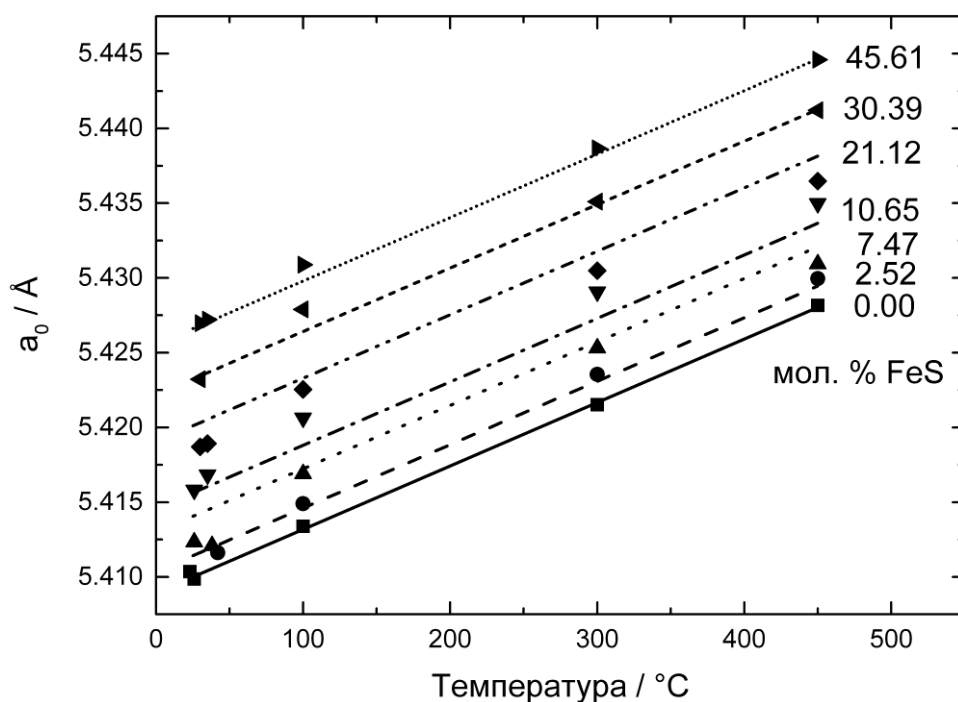


Рис. 209. Изоплеты температурной зависимости параметра решетки.

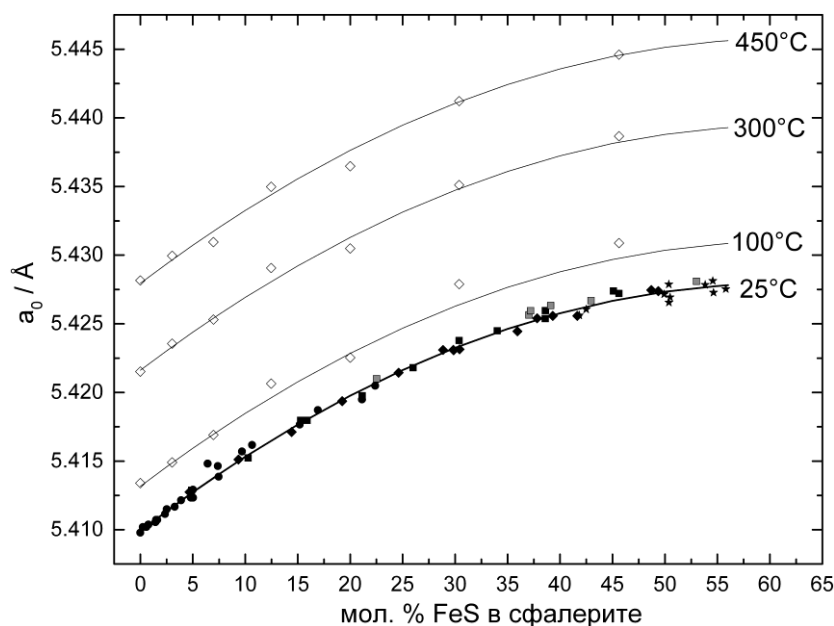


Рис. 210. Зависимость параметр-состав железосодержащего сфалерита при различных температурах.

3.10.7. Выводы

Таким образом, кристаллы сфалерита (Fe,Zn)S, содержащие до 56% FeS, были синтезированы методом газового транспорта при температуре 780°C и в солевых расплавах в стационарном градиенте температур при 780, 630, 555 и 340°C и при различной фугитивности серы. Состав полученных кристаллов определялся методом рентгенофлуоресцентного микроанализа, а параметр решетки методом РФА по положению пика (531). Зависимость «параметр – состав» является практически линейной при низких содержаниях железа и начинает плавно отклоняться от линейной при высоких содержаниях железа. Вопреки известным литературным данным, излом или разрыв в полученной зависимости отсутствуют. Полученная нами зависимость лежит чуть выше зависимости Бартона и Тулмина [252], и не зависит от температуры синтеза и fS_2 . Отклонения при высоких температурах в зависимости "параметр-состав" в статье Бартона и Тулмина мы объясняем несоответствием реальных составов сфалеритов с составом шихты вследствие неконтролируемых реакций сфалерита с материалом ампулы.

Получен линейный коэффициент термического расширения для разных составов. Общая зависимость "параметр решетки - состав - температура" в температурном диапазоне 298.15-723.15K описывается уравнением

$$A \pm 0.0004/\text{\AA} = (5.4099 \pm 0.0008) + (5.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} \cdot X + (-5 \pm 1) \cdot 10^{-6} \cdot X^2 + (4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \cdot (T - 298.15).$$

3.11. Исследование термодинамических и магнитных свойств моноклинного пирротина Fe_7S_8

В экспериментальной главе, посвященной получению кристаллов пниктидов и халькогенидов в солевых расплавах было показано, что кристаллы могут быть получены при температурах выше 350°C . При более низких температурах возможно получение низкотемпературных фаз и фазовых ассоциаций в солевых расплавах в изотермических условиях.

Порошкообразный моноклинный пирротин и равновесная смесь моноклинного пирротина и пирита синтезированы в расплаве AlCl_3/KCl эвтектического состава при температуре $250\text{--}255^\circ\text{C}$. Данная температура слишком низка для получения макроскопических кристаллов сульфидов железа в расплавах на основе хлорида алюминия.

3.11.1. Постановка задачи

В большинстве рудных месторождений встречается одна или несколько форм сульфидов железа и, несомненно, они являются наиболее распространенными сульфидами. В колчеданных и сульфидных магматогенных месторождениях они являются доминирующей составляющей рудной массы. Пирротин (po) – пиритовое (py) равновесие и пирротин как фаза переменного состава часто используются в качестве источника серы (сульфидного буфера) и индикатора фугитивности газообразной серы [252, 253, 488].

В системе Fe-S в интервале температур 500-750K существует 3 стабильных сульфида: стехиометрический пирит FeS_2 , антиферромагнитный гексагональный β -пирротин (β -po), устойчивый ниже 598K и парамагнитный гексагональный γ -пирротин (γ -po), устойчивый при температурах выше 598K [253]. Переход пирротина из β -формы в γ -форму, происходящий при 598 ± 8 K, является фазовым переходом первого рода. Данный переход затрагивает только магнитные свойства вещества, и, вероятно, параметры решетки, но не структуру и состав. Энтальпия перехода, исследованная разными методами, имеет разброс от 502 Дж/моль [253] до 4020 Дж/моль [489].

Низкотемпературные фазовые отношения в системе Fe-S изучены недостаточно. В области устойчивости β -po по данным Наказавы и Моримото [490] выделяется по меньшей мере девять сверхструктур на основе пирротина, но данные о их стабильности неизвестны. Самым известным природным соединением из данных сверхструктур является $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$

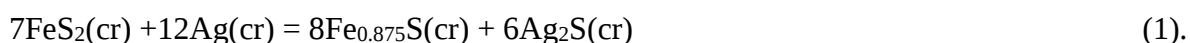
(Fe₇S₈) или моноклинный пирротин (про), встречающийся в равновесии с пиритом. В работе Тейлора [491] было установлено, что перитектоидное превращение $\text{про} \leftrightarrow \text{ро} + \text{ру}$ происходит метастабильно при температуре 565 K, тогда как по данным [492] данный переход является равновесным и происходит при температуре 527 K. На основании данных [492] и [490] можно сделать вывод, что моноклинный пирротин является с приемлемой точностью стехиометрической фазой состава Fe_{0.875}S, во всей области существования находится в равновесии с пиритом и распадается по перитектоидной реакции на пирит и гексагональный пирротин в интервале 523 – 573 K.

В природе моноклинный пирротин, помимо пирита, встречается в равновесии с пирротиновыми сверхструктурами различного состава, включая троилит. Данное наблюдение предполагает неравновесность всех пирротиновых сверхструктур за исключением моноклинного пирротина и троилита [493].

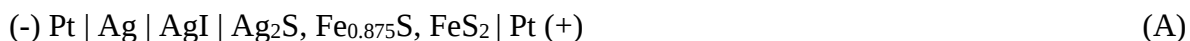
В предыдущем исследовании [489] в температурном диапазоне 518–723 K в ассоциации с пиритом и аргентитом был устойчив только гексагональный пирротин. При охлаждении ниже 518 K в системе Ag-Fe-S происходит фазовая реакция $\beta\text{-ро} + \text{arg} \rightarrow \text{Ag} + \text{ру}$, в системе образца появляется серебро и ЭДС ячейки становится равной нулю ($E=0$). При этом наблюдался рост нитевидных кристаллов серебра на свободной поверхности образца. Далее, при повышении температуры (выше 518 K), возникает новый линейный $E(T)$ тренд, не совпадающий с ранее полученным трендом для равновесия $\beta\text{-ро} + \text{ру}$ [494]. Такие тренды (back pass) имели меньший наклон в координатах E - T и всегда пересекали линию основного тренда ниже точки β - γ перехода в гексагональном пирротине (~574 K). Положение back pass зависело от заданной температуры отжига (ниже 518 K) и экспозиции, и связывалось с образованием метастабильного моноклинного пирротина, отличающегося от равновесного β -ро более высоким содержанием серы. Однако доказательств присутствия моноклинного пирротина в системе образца получено не было.

3.11.2. Сущность метода электродвижущих сил (ЭДС-метода)

Равновесные фазовые отношения в системе Ag-Fe-S, включающие моноклинный пирротин, пирит и аргентит, описываются твердофазной реакцией

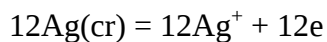


Реакцию (1) можно реализовать в полностью твердотельной гальванической ячейке

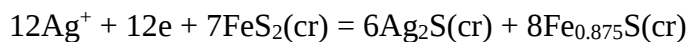


Ячейка (A) может быть представлена в виде двух полуэлементов:

Левый полуэлемент (система сравнения):



Правый полуэлемент (система образца):



в которой суммарный потенциалобразующий процесс совпадает с изучаемой реакцией (1).

Равновесная ЭДС (E) гальванической ячейки (A) с участием сульфида серебра может изменяться от нуля, когда в системе образца (справа) присутствует металлическое серебро и фугитивность серы ($f\text{S}_2$) отвечает равновесию $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, до максимального значения, когда в системе образца присутствует сера.

ЭДС ячейки связана со свободной энергией реакции уравнением

$$\Delta_r G = -nFE \quad (2),$$

где $\Delta_r G$ – изменение свободной энергии в ходе реакции; $n=12$ – количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе; $F = 96485.309 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ – константа Фарадея; E – ЭДС гальванической ячейки в вольтах.

Следовательно, зная $\Delta_r G$ реакции (1), энергию Гиббса сульфида серебра и пирита, можно найти температурную зависимость энергии Гиббса моноклинного пирротина:

$$\Delta_f G_T(\text{Fe}_{0.875}\text{S}, \text{cr}) = -3/2FE + 7/8\Delta_f G_T(\text{FeS}_2, \text{cr}) - 3/4\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{S}, \text{cr}) \quad (3)$$

Используя $\Delta_f G_T(\text{Fe}_{0.875}\text{S}, \text{cr})$, рассчитанную по уравнению (3), и $\Delta_f G_T(\text{FeS}_2, \text{cr})$, взятую из литературы, можно вычислить зависимость фугитивности серы на линии равновесия mpo/py :



и если в качестве стандартного состояния взята газообразная сера ($\text{S}_{2,\text{gas}}$) уравнение температурная зависимость фугитивности в равновесии (4) примет вид:

$$\log f\text{S}_2 = [7/8\Delta_f G_T(\text{FeS}_2, \text{cr}) - \Delta_f G_T(\text{Fe}_{0.875}\text{S}, \text{cr})] / (3/8RT \ln 10) \quad (5)$$

где R – газовая константа, ($8.314510 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$); и T – абсолютная температура.

Подстановкой $\Delta_f G_T(\text{Fe}_{0.875}\text{S}, \text{cr})$ из уравнения (3) в уравнение (5) получаем:

$$\log f\text{S}_2(\text{mpo/py}) = [\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{S}, \text{cr}) + 2FE] / 0.5RT \ln 10 \quad (6).$$

Таким образом, фугитивность серы на линии равновесия mpo/py может быть получена напрямую из ЭДС измерений ячейки (A) с использованием термодинамических данных только для Ag_2S .

Используя вспомогательные данные для температурной зависимости свободной энергии образования аргентита из серебра и $S_2(g)$ из справочника Richardson, Jeffes (1952) [495]

$$\Delta_f G_T(\text{Ag}_2\text{S}, \text{cr}) = -87822 + 34.56 \cdot T, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7),$$

которые в изучаемом температурном интервале практически не отличаются от более новых данных Barin (1995) [496], Robie, Hemingway (1995) [497] получаем уравнение

$$\log fS_2 = (-9174.5 + 20.159 \cdot E/\text{mV}) \cdot T^{-1} + 3.61 \quad (8),$$

применимое для изучения любых твердофазных равновесий с участием Ag_2S , при условии инертности сульфида.

3.11.3. Получение и первичная характеристика моноклинного пирротина и ассоциации тро-ру

Температура синтеза и состав шихты были выбраны в соответствии с Fe-S фазовой диаграммой [490].

Однофазный пирротин и ассоциация моноклинный пирротин – пирит были синтезированы в кварцевых ампулах с эвтектическим расплавом KCl/AlCl_3 (~ 66 ат. % AlCl_3). Эксперименты по получению кристаллов халькогенидов показали, что легкоплавкие эвтектики на основе хлорида алюминия наиболее удобны для переноса халькогенидов железа, в отличие, например от расплава $\text{RbCl}-\text{LiCl}$. Количество солей по объему примерно в четыре раза превышало количество сульфидов. Кварцевые ампулы нагревались до температуры 523 – 528 К, выдерживались до трех месяцев и изредка встряхивались для перемешивания шихты. Полученные сульфиды железа отмывались от солевой эвтектики в дистиллированной воде, спирте и ацетоне в ультразвуковой ванне.

Химический состав сульфидов железа изучался на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре CAMECA SX100 (15 кВ). Анализ показал, что химический состав фаз близок к $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ и FeS_2 . Никаких примесных элементов (K, Al, Cl) не было обнаружено.

Полученные образцы исследовались методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (ДРОН-7, CoK_α излучение, Fe фильтр), Рис. 211, Рис. 212, и сравнивались с данными JCPDS. Состав моноклинного пирротина в синтезированной ассоциации тро+ру оценивался методом, предложенным Юндом и Холлом [498]. Для этого исходная смесь тро+ру в вакуированной ампуле помещалась в печь при температуре 650 К и выдерживалась в течение 30 минут, а затем закаливалась в холодной воде. Во время нагрева

происходит разупорядочение вакансий в подрешетке железа, и моноклинный пирротин переходит в гексагональный. Состав полученного гексагонального пирротина (Рис. 211, врезка) определялся по положению рефлекса (102) используя рентгеновскую аналитическую зависимость из [498]. Для этого также использовался дифрактометр ДРОН-7, излучение $\text{CoK}\alpha$, Fe фильтр, шаг $\theta = 0.01^\circ$, внешний стандарт – кремний.

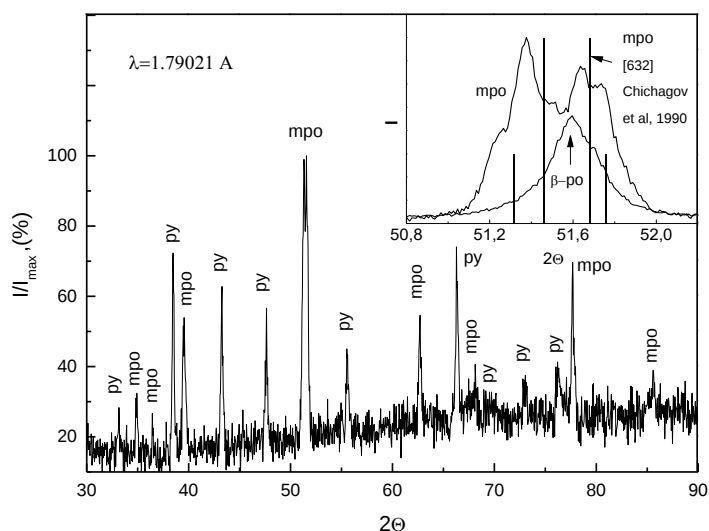


Рис. 211. Рентгенограмма ассоциации моноклинный пирротин (mpo) – пирит (py). На врезке: квадруплет моноклинного пирротина (40-8, 22-8, 228, 408) (настоящее исследование и [499]) и пик (102) гексагонального пирротина, получившегося после отжига моноклинного пирротина.

На Рис. 211 (врезка), в координатах «относительная интенсивность – 2θ » показан профиль квадруплета (40-8, 22-8, 228, 408) синтезированного моноклинного пирротина в равновесии с пиритом и профиль пика (102) гексагонального пирротина, полученного при отжиге данного моноклинного пирротина. Также, на рисунке представлено теоретическое положение пиков моноклинного пирротина по рентгеновской базе данных MINCRYST [499]. Синтезированный моноклинный пирротин имеет меньшее угловое положение, чем моноклинный пирротин по данным [499] и должен быть более богат железом. Напротив, синтетический пирротин, переведенный в гексагональную форму, имеет большее угловое положение, чем гексагональный пирротин состава $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ и соответствует составу $\text{Fe}_{0.865 \pm 0.002}\text{S}$. Учитывая это противоречие и сравнивая с диаграммой [492], на которой в изучаемом температурном интервале моноклинный пирротин имеет состав $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ было принято, что синтезированный пирротин также имеет состав $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ (стехиометрический Fe_7S_8).

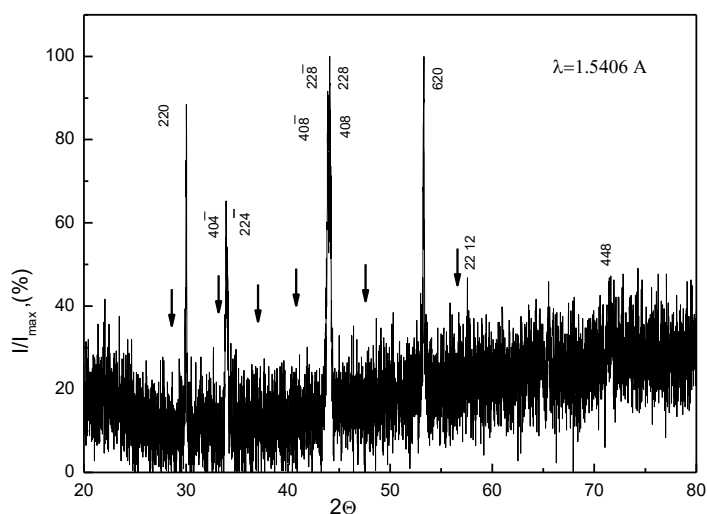


Рис. 212. Рентгенограмма моноклинного пирротина (mpo). Стрелками показаны положения рентгеновских рефлексов пирита.

Рентгенограмма однофазного моноклинного пирротина показана на Рис. 212. Положения основных пиков пирита указаны стрелками. Можно предположить, что образец содержит небольшое количество пирита. Присутствие парамагнитного пирита не должно сильно влиять на магнитные свойства ферромагнитного пирротина, зато должно фиксировать его химический состав.

Для синтезированного условно однофазного моноклинного пирротина была проведена полная магнитная характеристика в температурном диапазоне от 5 до 623K. Независимое подтверждение фазового состава синтезированного материала было получено при использовании термомагнитных анализов, методов низкотемпературной магнитометрии и Мессбауэровской спектроскопии, результаты которых указывают на чистый моноклинный пирротин (точка Кюри $T_c=593\text{K}$; характерный низкотемпературный перехода имеет место при температуре $\sim 33\text{K}$) с небольшой примесью парамагнитного пирита (<10 мол.%). При этом магнитная доменная структура синтезированного материала соответствует однодоменной с небольшой примесью псевдооднодоменных зерен.

3.11.4. ЭДС измерения

Система образца (рабочий электрод) готовилась из смеси синтезированных сульфидов железа и Ag_2S (Aldrich Chem. Co., 99.9%) в массовом отношении 1:1 и общим весом примерно 400 мг, которая прессовалась в таблетку диаметром 6 мм под нагрузкой 1-1.2 тонны. Система сравнения из металлического серебра (электрод сравнения) и AgI твердый электролит так же прессовались в виде таблеток диаметром 6 мм и высотой примерно 3 мм. Инертные платиновые электроды диаметром 6 мм вырезались из листа толщиной 0.5 мм.

Температурная зависимость ЭДС получена методом «температурного титрования», т.е. ожиданием постоянного (равновесного) значения ЭДС при заданной температуре. Равновесие считалось достигнутым, когда значения ЭДС в течение нескольких дней оставалось в пределах ± 0.03 мВ. ЭДС ячейки (А) была измерена в температурном интервале 498 – 731 К (Табл. 5). Равновесные значения ЭДС устанавливались довольно длительное время (до двух-трех недель) в отличие от аналогичных ячеек с гексагональным пирротинном [489], которые изучались в том же температурном интервале.

Попыток исследования ЭДС ячейки (А) при температурах заведомо ниже $E=0$, как было описано в работе [494] не производилось, так как всегда существовала возможность необратимого распада или изменения состава моноклинного пирротина. Устройство ячейки и методика измерений подробно рассмотрены в работах [489] и [500].

Высокотемпературная (выше 565 К) нелинейная часть $E(T)$ тренда, вероятно, описывает неравновесный распад моноклинного пирротина. Низкотемпературная часть (22 точки, Таб. 1), отвечает равновесию моноклинного пирротина и пирита и аппроксимирована линейным уравнением ($\Delta_r C_p = 0$):

$$E(\text{A})_{\text{про/ру}}, \text{ mV} = -(260.1 \pm 4.1) + (0.5205 \pm 0.0080) \cdot T, \quad (498 < T/\text{K} < 560) \quad (9)$$

Погрешности экспериментальных данных определены методом наименьших квадратов для доверительного интервала 2δ .

Табл. 5. Измеренные температуры и величины электродвижущей силы (ЭДС) для ячейки А и отклонения экспериментальных точек от линейной зависимости, аппроксимированной уравнением (9).

T (K)	$E_{\text{измер}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{измер}} - E_{\text{расчетн}}$
498.4*	0.71	1.43
500.3	0.12	-0.15
500.5	0.47	0.1
501.3	0.78	-0.01
501.6	0.96	0.05

504.2	2.55	0.26
504.3	2.21	-0.11
505.4	2.95	0.04
506.1	2.92	-0.37
509.7	5.02	-0.12
510.2	5.48	0.06
511.4	5.6	-0.42
513.3	6.91	-0.09
515.9	8.45	0.05
516.1	8.28	-0.2
517.7	9.19	-0.14
517.9	10.16	0.72
519.8	10.55	0.14
522.6	12.05	0.21
523.7	12.7	0.26
531.3	16.4	-0.01
541.6	21.71	-0.05
551.7	26.75	-0.23
561.6*	31.66	-0.52
572.0*	36.37	-1.22
587.2*	43.8	-1.66
597.4*	49.43	-1.36
607.9*	55.14	-1.1
617.9*	60.92	-0.53
628.2*	66.44	-0.4
638.6*	72.23	-0.01
648.7*	77.65	0.17
658.9*	83.80	0.98
669.4*	89.98	1.72
679.6*	95.81	2.26
690.3*	101.59	2.43
696.1*	104.90	2.76
700.7*	107.85	3.29
706.1*	110.74	3.36
710.8*	113.76	3.92
716.2*	116.67	4.04
721.0*	119.84	4.74
731.1*	125.8	5.44

(*) точки не используются для расчета, но показаны на рис. 3.

Подстановкой уравнения (9) в уравнение (8) получено уравнение температурной зависимости активности серы на линии равновесия «моноклинный пирротин – пирит»:

$$\log f_{S_2}(\text{mpo}+\text{py}) = 14.079 - 14406 \cdot T^{-1} \quad (10)$$

Затем, из уравнения (5), используя данные для температурной зависимости энергии Гиббса для пирита из работы Toulmin, Barton (1964):

$$\Delta_f G_T(\text{FeS}_2, \text{cr}) = -298236 + 196.98 \cdot T, (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (11)$$

и уравнение (10) для фугитивности серы, получаем температурную зависимость энергии Гиббса образования моноклинного пирротина из α -Fe и газообразной серы S_2 :

$$\Delta_f G_T(\text{Fe}_{0.875}\text{S, mpo}) = -157400 + 71.11 \cdot T \quad (12)$$

Расчет фугитивности серы над равновесием $\text{mpo} + \text{py}$ имеет заведомо большую точность, чем $\Delta_f G_{T(\text{mpo})}$, так как абсолютная величина и точность определения f_{S_2} в основном зависит от выбора и точности термодинамических данных для Ag_2S , а переход к термодинамическим свойствам mpo требует знания термодинамических свойств пирита и, особенно, состава моноклинного пирротина.

Полученные термодинамические данные для моноклинного пирротина, а также используемые вспомогательные данные, приведены в Табл. 6. На Рис. 213 в координатах $\log f_{S_2}$ – обратная температура показаны основные равновесия, обсуждаемые в данной работе.

Табл. 6. Термодинамические свойства моноклинного пирротина при 298.15 К и давлении 1 бар и вспомогательные данные. Стандартное состояние серы идеальный S_2 газ при $p = 1$ бар

Фаза	$\Delta_f G^\circ$ J·mol ⁻¹	$\Delta_f H^\circ$ J·mol ⁻¹	S° J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	Источник
Fe(cr)	0	0	27.09 ± 0.13	[497]
S ₂ (g)	0	0	228.17 ± 0.02	[497]
S(cr)	-39726 ± 335	-64245 ± 250	15.511 ± 0.05	[497]
FeS ₂ (pyrite)	-239800 ± 1700	-300100 ± 1700	52.9 ± 0.1	[497]
FeS ₂ (pyrite)	-239500 ± 2100	-298240 ± 2100	58.3 ± 0.2	[253]
Fe _{0.875} S(mpo)	-138800 ± 2000	-161800 ± 2000	60.79 ± 0.21	[497]
Fe _{0.875} S(β -po))		-158650 ± 3000		[501]
Fe _{0.875} S (mpo)*	-140100 ± 3000	-166500 ± 3000	49.2 ± 0.3	[494]
Fe _{0.875} S(mpo)	-136200 ± 3000	-157400 ± 3000	66.7 ± 1.3	Настоящее исследование

* состав и структура mpo не доказаны

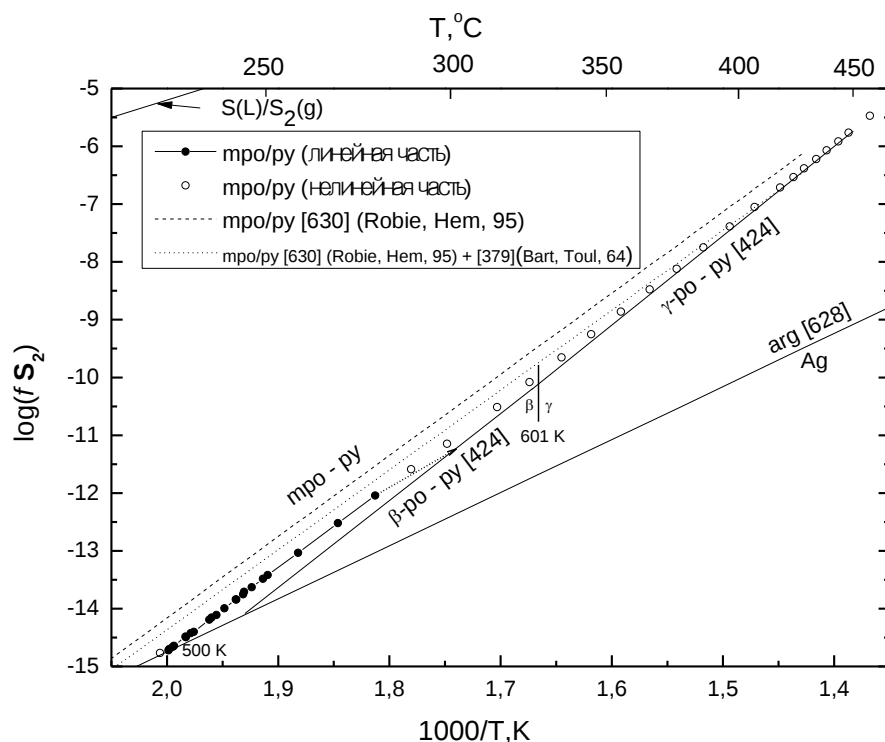


Рис. 213. Зависимость фугитивности серы от обратной температуры для равновесий в системе Ag-Fe-S. Залитые круги – измеренная фугитивность серы на линии равновесия моноклинный пирротин – пирит. Пустые круги – экспериментальные точки, не вошедшие в расчет. Также на графике показаны зависимости фугитивности равновесий β -po+py и γ -po+py (Osadchii, Chareev, 2006) [489]; Ag+Ag₂S (Richardson, Jeffes, 1952) [495] и равновесие моноклинный пирротин – пирит, рассчитанное по данным (Robie, Hemingway, 1995) [497] для mpo и данным (Toulmin, Barton, 1964) [253] для py и рассчитанное по данным (Robie, Hemingway, 1995) [497] и для пирита, и для моноклинного пирротина; кривая конденсации серы S(L)/S₂(gas) по данным Barin (1995) [496] (левый верхний угол).

Анализ Табл. 6 показывает, что энтальпия образования mpo практически не отличается от литературных данных ([497] и [501]), а энтропия, напротив, заметно выше. Активность серы, рассчитанная из литературных данных (Рис. 213), идет под небольшим углом к зависимости β -po+py, и экстраполяция до пересечения с трендом γ -po+py приводит к утверждению о стабильности моноклинного пирротина вплоть до самых высоких температур. Измеренное нами равновесие лежит заметно ниже и тоже под небольшим углом к равновесию β -po+py, и, главное, при температурах выше 565K видно незначительное понижение относительно низкотемпературного линейного тренда. Подобное поведение можно объяснить медленной неравновесной потерей серы моноклинным пирротином вследствие перитектоидной реакции распада моноклинного пирротина $\text{Fe}_7\text{S}_8 \rightarrow \beta\text{-Fe}_{1-x}\text{S} + \text{FeS}_2$, происходящей в интервале температур 550 – 600K.

Предполагаемая нелинейная зависимость фугитивности серы в области распада моноклинного пирротина, которая плавно переходит на равновесие β -ро+ру, показана стрелкой на Рис. 213.

Примечательно, что в случае изменения состава моноклинного пирротина в качестве параметра для расчета термодинамических свойств пирротина с помощью видоизмененного уравнения (3), его численная величина изменится очень незначительно. Таким образом, несмотря на низкую точность определения состава моноклинного пирротина, можно принять, что его термодинамические свойства рассчитаны достаточно точно.

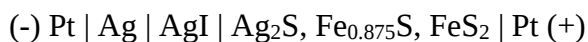
Расчет фугитивности серы на линии равновесий моноклинного пирротина с другими различными пирротинowymi сверхструктурами не производился, так как неизвестны границы устойчивости отдельных пирротинových фаз и их термодинамические свойства.

Крайне малое отличие фугитивности на линии равновесия mpo-ру от фугитивности на линии равновесия β -ро – ру подтверждает возможность сосуществования метастабильных сверхструктур различного состава при одинаковых физико-химических условиях, что часто наблюдается в природных объектах.

3.11.5. Выводы

Равновесная ассоциация "моноклинный пирротин-пирит" ($\text{Fe}_{0.875}\text{S} + \text{FeS}_2$) была получена в расплаве $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$ при температуре около 250°C .

Реакция $7\text{FeS}_2(\text{cr}) + 12\text{Ag}(\text{cr}) = 8\text{Fe}_{0.875}\text{S}(\text{cr}) + 6\text{Ag}_2\text{S}(\text{cr})$ изучена ЭДС методом в полностью твердофазной гальванической ячейке с Ag^+ проводящим твердым электролитом с общим газовым пространством (Ag газ при атмосферном давлении):



В температурном диапазоне 490 – 565 К получен линейный тренд ЭДС от температуры, из которого определена температурная зависимость фугитивности газообразной серы на линии равновесия моноклинный пирротин – пирит:

$$\log f_{\text{S}_2(\text{mpo+py})} = 14.079 - 14406 \cdot T^{-1}, \quad (500 < T/\text{K} < 565).$$

Для моноклинного пирротина $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ рассчитаны стандартные термодинамические функции при температуре 298K и атмосферном давлении: $\Delta_f G(\text{mpo}, 298.15 \text{ K}) = -(136200 \pm 3000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{mpo}, 298.15 \text{ K}) = (66.7 \pm 1.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta_f H(\text{mpo}, 298.15 \text{ K}) = -(157400 \pm 3000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. В качестве стандартного состояния для серы принята газообразная сера S_2 —идеальный газ при давлении 1 bar (10^5 Pa).

Выводы

- Разработан метод получения кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия в горизонтально расположенных ампулах из кварцевого стекла в стационарном температурном градиенте. Возможен перенос и образование кристаллов с участием P, S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, La, Pt, Au, Pb и Bi, а в некоторых случаях с O, Al, Si, Cl, Cr, Mn и Br. Метод позволяет получать кристаллы при температуре выше 300°C. Выбор солевой смеси определяется в первую очередь температурой ее плавления, а также другими факторами, сведенными в Таблицу 1.
- Показано, что перенос вещества в солевых расплавах осуществляется в виде соответствующих комплексных ионов в наиболее предпочтительных степенях окисления. Металлы переносятся обычно в виде галогенидных комплексов MeX_n^{l-} , а халькогены в виде различных ионов X_m^{k-} . Растворение, перенос вещества и образование кристаллов в солевом расплаве невозможно, если не существует соответствующей комбинации катионов и анионов, в виде которых растворяется вещество с сохранением баланса заряда. В данном случае растворению и образованию кристаллов может способствовать инертный проводник электронов, соединяющий шихту и место кристаллизации. В ряде случаев переносу может способствовать пространственное разделение потоков разных химических элементов, предотвращающее их взаимодействие.
- Получены высококачественные кристаллы сверхпроводящего селенида железа $FeSe-FeSe_{0.78}S_{0.22}$ размером до $4 \times 3 \times 1$ мм³, с узким сверхпроводящим переходом 9 – 12К, шириной не более 1К и полным эффектом Мейснера. При замещении селена серой уменьшается параметр решетки c и практически не меняется параметр решетки a . Получены кристаллы сверхпроводящего $FeTe$, содержащего до 88% Se и до 11% S.
- Синтезирован моноклинный пирротин Fe_7S_8 , изучены его стандартные термодинамические функции $\Delta_f G$, $\Delta_f H$ и S^0 и изучена температурная зависимость фугитивности серы на линии равновесия «моноклинный пирротин – пирит».
- Выращены кристаллы железистого сфалерита $(Zn, Fe)S$, и показано, что параметр решетки зависит только от содержания железа и не зависит от фугитивности серы и температуры синтеза.
- Разработана методика получения кристаллов и равновесных фазовых ассоциаций основных сульфидных минералов ($Fe_{1-x}S$, FeS_2 , $FeAsS$, $FeAs_2$, CuS , Cu_2S , ZnS и PbS), легированных благородными металлами (Ag, Au, Pd, Pt). Изучены пределы вхождения,

валентное состояние и кристаллическое окружение золота в CuS , FeAsS и FeAs_2 . Показано, что палладий и платина могут содержаться в структуре пирита FeS_2 при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ в количестве нескольких тысяч ppm.

Заключение

В работе описан метод получения кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте. Основным преимуществом метода по сравнению с охлаждением многокомпонентного расплава являются неизменные в времени физико-химические условия роста кристаллов. Переносу вещества может способствовать: во-первых, инертный электропроводящий контур, соединяющий шихту и место кристаллизации, во-вторых, добавление элементарного галогена, увеличивающее растворимость шихты, в-третьих, применение методики "ампула в ампуле", позволяющее некоторым элементам мигрировать к месту кристаллизации независимо, в-четвертых, использование более легкоплавкого солевого расплава. Данным методом были получены и всесторонне изучены кристаллы монокхалькогенидов железа - сверхпроводников семейства 11, многие сульфидные минералы, включая легированные благородными и редкими металлами, и другие кристаллы.

Список опубликованных работ

Список работ автора по теме диссертации из списка ВАК

Патенты

1. Патент РФ № 2013116439/05, 11.04.2013 **Чареев Д.А.**, Волкова О.С., Митрофанова Е.С. Способ синтеза монокристаллических тетрагональных теллуридов железа и теллуридов железа, легированных серой и/или селеном // Патент России № 2538740 С2, 2015, Бюллетень № 1.
2. Патент РФ № 2012129650/05, 13.07.2012 **Чареев Д.А.**, Волкова О.С. Способ синтеза монокристаллических селенидов железа // Патент России № 2522591 С2, 2014, Бюллетень № 20.

Главы в монографиях

3. Vymazalová, A., **Chareev, D.A.** (2017). Experimental aspects of Platinum-group minerals. - Chapter 10 in book: *"Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time"*, S.K. Mondal and W.L. Griffin (eds.), Elsevier, Pages 303-354, ISBN: 978-0-12-811159-8.

Статьи

4. **Chareev, D. A.**, Osadchii, V.O., Shiryaev, A.A., Nekrasov, A.N., Koshelev, A.V., Osadchii, E.G. (2017) Single crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness. *Physics and chemistry of minerals* 44(4), 287-296.
5. Sinchenko, A. A., Grigoriev, P. D., Orlov, A. P., Frolov, A. V., Shakin, A., **Chareev, D. A.**, Volkova, O.S. & Vasiliev, A. N. (2017). Gossamer high-temperature bulk superconductivity in FeSe. *Physical Review B*, 95(16), 165120.
6. Naidyuk, Y. G., Kvitnitskaya, O. E., Gamayunova, N. V., Bashlakov, D. L., Tyutrina, L. V., Fuchs, G., Hühne, R., **Chareev, D.A.**, Vasiliev, A. N. (2017). Superconducting gaps in FeSe studied by soft point-contact Andreev reflection spectroscopy. *Physical Review B*, 96(9), 094517.
7. Kalenyuk, A. A., Pagliero, A., Borodianskyi, E. A., Aswartham, S., Wurmehl, S., Büchner, B., **Chareev, D. A.**, Kordyuk, A. A., Krasnov, V. M. (2017). Unusual two-dimensional behavior of iron-based superconductors with low anisotropy. *Physical Review B*, 96(13), 134512.

8. Григорьев, П. Д., Синченко, А. А., Кешарпу, К. К., Шакин, А., Могилюк, Т. И., Орлов, А. П., Фролов, А.В., Любшин, Д.С., **Чареев, Д.А.**, Волкова, О.С, & Васильев, А. Н. (2017). Анизотропное влияние зарождающейся сверхпроводимости на электронный транспорт в FeSe. *Письма в ЖЭТФ*, 105(11-12), 748-753.
9. Trigub, A. L., Tagirov, B. R., Kvashnina, K. O., **Chareev, D. A.**, Nickolsky, M. S., Shiryaev, A. A., ... & Mokhov, A. V. (2017). X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system. *American Mineralogist*, 102(5), 1057-1065.
10. Ovchenkov, Y. A., **Chareev, D.**, Kulbachinskii, V., Kytin, V., Presnov, D., Volkova, O., & Vasiliev, A. (2017). Highly mobile carriers in iron-based superconductors. *Superconductor Science and Technology*, 30(3), 035017.
11. Luo, C. W., Cheng, P. C., Wang, S. H., Chiang, J. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Juang, J.-Y., **Chareev, D.A.**, Volkova, O.S. & Vasiliev, A. N. (2017). Unveiling the hidden nematicity and spin subsystem in FeSe. *npj Quantum Materials*, 2, 32.
- 12.(a) **Chareev, D.A.** (2016). General principles of the synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Crystallography Reports*, 61(3), 506-511.
(б) **Чареев, Д.** (2016). Общие принципы синтеза кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. *Кристаллография*, 61(3), 475-481.
13. (a) **Chareev, D.A.**, Volkova, O.S., Geringer, N.V., Koshelev, A.V, Nekrasov, A.N., Osadchii, V.O., Osadchii, E.G., Filimonova, O.N. (2016). Synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Crystallography Reports*, 61(4), 682-691.
(б) **Чареев, Д.**, Волкова, О., Герингер, Н., Кошелев, А., Некрасов, А., Осадчий, В., Осадчий, Е., Филимонова, О. (2016). Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. *Кристаллография*, 61(4), 652-662.
14. Bezaeva, N.S., **Chareev, D.A.**, Rochette, P., Kars, M., Gattacceca, J., Feinberg, J. M., Sadykov, R.A., Kuzina, D.M., Axenov, S.N. (2016). Magnetic characterization of non-ideal single-domain monoclinic pyrrhotite and its demagnetization under hydrostatic pressure up to 2GPa with implications for impact demagnetization. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 257, 79-90.
15. Tagirov, B.R., Trigub, A.L., Kvashnina, K.O., Shiryaev, A.A., **Chareev, D.A.**, Nickolsky, M.S., Abramova, V.D., Kovalchuk, E.V. (2016). Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 58–69.

16. Wang Q, Shen Y, Pan B, Hao Y, Ma M, Zhou F, Steffens P, Schmalzl K, Forrest TR, Abdel-Hafiez M, Chen X, **Chareev DA**, Vasiliev AN, Bourges P, Sidis Y, Cao H, & Zhao J. (2016) Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nature Materials*, 15, 159–163.
17. Wen, C. H. P., Xu, H. C., Chen, C., Huang, Z. C., Lou, X., Pu, Y. J., Song, Q., Xie, B.P., Abdel-Hafiez, M., **Chareev, D.A.**, Vasiliev, A.N., Peng, R., Feng, D.L. (2016). Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy. *Nature communications*, 7, 10840.
18. Wang, Q., Shen, Y., Pan, B., Zhang, X., Ikeuchi, K., Iida, K., Christianson, A.D., Walker, H.C., Adroja, D.T., Abdel-Hafiez, M., Chen, X., **Chareev, D.A.**, Vasiliev A.N., Zhao, J. (2016) Magnetic ground state of FeSe. *Nature communications*, 7, 12182.
19. Alekseeva, A. M., Drozhzhin, O. A., Dosaev, K. A., Antipov, E. V., Zakharov, K. V., Volkova, O. S., **Chareev, D.A.**, Vasiliev, A.N., Koz. C., Schwarz, U., Rosner, H., Grin, Yu. (2016). New superconductor $\text{Li}_x\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ ($x \leq 0.07$, T_c up to 44 K) by an electrochemical route. *Scientific reports*, 6, 25624.
20. Xu, H. C., Niu, X. H., Xu, D. F., Jiang, J., Yao, Q., Chen, Q. Y., Song, Q., Abdel-Hafiez, M., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N., Wang, Q. S., Wo, H. L., Zhao, J., Peng, R., and Feng, D. L. (2016) Highly Anisotropic and Twofold Symmetric Superconducting Gap in Nematically Ordered $\text{FeSe}_{0.93}\text{S}_{0.07}$. *Physical Review Letters*, 117, 157003.
21. Abdel-Hafiez, M., Pu, Y. J., Brisbois, J., Peng, R., Feng, D. L., **Chareev, D. A.**, Silhanek, A. V., Krellner, C., Vasiliev, A. N., & Chen, X. J. (2016). Impurity scattering effects on the superconducting properties and the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe. *Physical Review B*, 93(22), 224508.
22. Naidyuk, Y. G., Fuchs, G., **Chareev, D. A.**, & Vasiliev, A. N. (2016). Doubling of the critical temperature of FeSe observed in point contacts. *Physical Review B*, 93(14), 144515.
23. Kang, J. H., Jung, S. G., Lee, S., Park, E., Lin, J. Y., **Chareev, D. A.**, Vasiliev A.N. & Park, T. (2016). Pressure dependence of upper critical fields in FeSe single crystals. *Superconductor Science and Technology*, 29(3), 035007.
24. Di Giorgio, C., Putilov, A. V., Trainer, D. J., Volkova, O. S., Vasiliev, A. N., **Chareev, D.**, Karapetrov, G., Zasadzinski, J. F., Iavarone, M. (2016). Anisotropic superconducting gaps and Boson mode in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ single crystals. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 30(3), 763-768.
25. Ovchenkov, Y. A., **Chareev, D. A.**, Presnov, D. E., Volkova, O. S., & Vasiliev, A. N. (2016). Superconducting Properties of $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ crystals for x up to 0.19. *Journal of Low Temperature Physics*, 185(5-6), 467-473.

26. Naidyuk, Y. G., Gamayunova, N. V., Kvitnitskaya, O. E., Fuchs, G., **Chareev, D. A.**, & Vasiliev, A. N. (2016). Analysis of nonlinear conductivity of point contacts on the base of FeSe in the normal and superconducting state. *Low Temperature Physics*, 42(1), 31-35.
27. Kuzmicheva, T. E., Kuzmichev, S. A., Sadakov, A. V., Muratov, A. V., Usoltsev, A. S., Martovitsky, V. P., Shipilov, A. R., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E. S., Pudalov, V. M. (2016). Direct evidence of two superconducting gaps in FeSe_{0.5}Te_{0.5}: SnS-Andreev spectroscopy and lower critical field. *JETP Letters*, 104(12), 864-870.
- 28.(a) В.Г. Иванов, **Д.А. Чареев**, А.А. Иванов, А.Н. Васильев, А.П. Менушенков. (2016) Локальные особенности кристаллической структуры сверхпроводящих халькогенидов железа Fe(TeSe)_{1-δ}. *Физика твердого тела*, 2016, том 58, вып. 3, 436 - 442.
 (б) Ivanov, V. G., **Chareev, D. A.**, Ivanov, A. A., Vasil'ev, A. N., & Menushenkov, A. P. (2016). Local features of the crystal structure of superconducting iron chalcogenides Fe (TeSe)_{1-δ}. *Physics of the Solid State*, 58(3), 447-453.
29. **Chareev, D. A.** (2015). The low temperature electrochemical growth of iron, nickel and other metallic single crystals from halide eutectic fluxes in a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 429, 63-67.
30. Jung, S. G., Kang, J. H., Park, E., Lee, S., Lin, J. Y., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A.N., Park, T. (2015). Enhanced critical current density in the pressure-induced magnetic state of the high-temperature superconductor FeSe. *Scientific Reports*, 5, 16385.
31. Moore, S. A., Curtis, J. L., Di Giorgio, C., Lechner, E., Abdel-Hafiez, M., Volkova, O. S., Vasiliev, A.N., **Chareev, D.A.**, Karapetov, G., Iavarone, M. (2015). Evolution of the superconducting properties in FeSe_{1-x}S_x. *Physical Review B*, 92(23), 235113.
32. Abdel-Hafiez, M., Zhang, Y. Y., Cao, Z. Y., Duan, C. G., Karapetrov, G., Pudalov, V. M., Vlasenko, V.A., Sadakov, A.V., Knyazev, D.A., Romanova, T.A., **Chareev, D. A.**, Volkova, O.S., Vasiliev, A.N., Chen, X-J. (2015). Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide. *Physical Review B*, 91(16), 165109.
33. Her, J. L., Kohama, Y., Matsuda, Y. H., Kindo, K., Yang, W. H., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E. S., Volkova, O. S., Vasiliev, A. N., & Lin, J. Y. (2015). Anisotropy in the upper critical field of FeSe and FeSe_{0.33}Te_{0.67} single crystals. *Superconductor Science and Technology*, 28(4), 045013.
34. Dzyuba, M. O., Chiang, Y. N., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N. (2015). Spin-dependent conductivity of iron-based superconductors in a magnetic field. *Physica B: Condensed Matter*, 464, 68-73.

35. Shchichko, I. O., Makarova, I. P., Presnyakov, M. Y., Kazakov, S. M., Antipov, E. V., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E.S., Mikhutkin, A.A., Vasil'ev, A. L. (2015). Single-crystal structure study of iron chalcogenides $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$. *Crystallography Reports*, 60(2), 227-235.
36. Гречнев, Г.Е., Лёгенькая, А.А., Панфилов, А.С., Логоша, А.В., Котляр, А.В., Гнездилов, В.П., Макарова, И.П., **Чареев, Д.А.**, Митрофанова, Е.С. (2015) Особенности электронной структуры соединения FeTe. *Low Temperature Physics/Физика низких температур*, 41(12), 1268-1275.
37. **Chareev, D. A.**, Voronin, M. V., & Osadchii, E. G. (2014). Thermodynamic study of monoclinic pyrrhotite in equilibrium with pyrite in the Ag-Fe-S system by solid-state electrochemical cell technique. *American Mineralogist*, 99(10), 2031-2034.
38. Maletz, J., Zabolotnyy, V. B., Evtushinsky, D. V., Thirupathaiah, S., Wolter, A. U. B., Harnagea, L., Yaresko A. N., Vasiliev A. N., **Chareev D. A.**, Böhmer A. E., Hardy F., Wolf T., Meingast C., Rienks E. D. L., Büchner B., & Borisenko, S. V. (2014). Unusual band renormalization in the simplest iron-based superconductor FeSe_{1-x} . *Physical Review B*, 89(22), 220506.
39. Roslova, M., Kuzmichev, S., Kuzmicheva, T., Ovchenkov, Y., Liu, M., Morozov, I., Boltalin, A., Shevelkov, A., **Chareev, D.**, Vasiliev, A. (2014). Crystal growth, transport phenomena and two-gap superconductivity in the mixed alkali metal $(\text{K}_{1-z}\text{Na}_z)_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ iron selenide. *CrystEngComm*, 16(30), 6919-6928.
40. Grechnev, G. E., Panfilov, A. S., Fedorchenko, A. V., Lyogenkaya, A. A., Zhuravleva, I. P., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E.S.; Volkova, O.S.; Vasilev, A.N.; Nekrasov, A.N. & Eriksson, O. (2014). Anisotropy of magnetic properties of Fe_{1+y}Te . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(43), 436003.
41. Панфилов, А. С., Пащенко, В. А., Гречнев, Г. Е., Десненко, В. А., Федорченко, А. В., Блудов, А. Н., Гнатченко, С.Л., **Чареев, Д.А.**, Митрофанова, Е.С., Васильев, А. Н. (2014). Взаимосвязь сверхпроводимости и магнетизма в соединениях $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Эффекты давления. *Low Temperature Physics*, 40(7), 793-800.
42. Abdel-Hafiez, M., Vasiliev, A. N., **Chareev, D. A.**, Moshchalkov, V. V., & Silhanek, A. V. (2014). Determination of the lower critical field $H_{c1}(T)$ in FeSe single crystals by magnetization measurements. *Physica C: Superconductivity*, 503, 143-145.
- 43.(а) Б. Р. Тагиров, Ю. П. Диков, М. И. Булеев, Е. В. Ковальчук, **Д. А. Чареев**, М. А. Кох, С. Е. Борисовский, В. Д. Абрамова, Н. Н. Баранова, М. И. Гарасько, В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников (2014) “Невидимое” золото в ковеллине (CuS): синтез и изучение методами РСМА, ЛА-ИСП-МС, РФЭС. *Доклады академии наук*, 459(1), 90–95.
 (б) Tagirov, B. R., Dikov, Y. P., Buleev, M. I., Koval'chuk, E. V., **Chareev, D. A.**, Kokh, M. A., Borisovskii, S.E., Abramova, V.D., Baranova, N.N., Garasko, M.I., Kovalenker, V.A., Bortnikov,

N. S. (2014). “Invisible” gold in covellite (CuS): Synthesis and studies by EPMA, LA-ICP-MS, and XPS techniques. *Doklady Earth Sciences* 459(1), 1381-1386.

44. **Chareev, D.**, Osadchii, E., Kuzmicheva, T., Lin, J. Y., Kuzmichev, S., Volkova, O., & Vasiliev, A. (2013). Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe_{1-x} superconductors. *CrystEngComm*, 15(10), 1989-1993.

45. Gnezdilov, V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Wulferding, D., Shevtsova, T., Gusev, A., **Chareev, D.**, Vasiliev, A. (2013). Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor: Dynamic spin state instabilities. *Physical Review B*, 87(14), 144508.

46. Abdel-Hafiez, M., Ge, J., Vasiliev, A. N., **Chareev, D. A.**, Van de Vondel, J., Moshchalkov, V. V., Silhanek, A. V. (2013). Temperature dependence of lower critical field H_{c1} (T) shows nodeless superconductivity in FeSe. *Physical Review B*, 88(17), 174512.

47. Grechnev, G. E., Panfilov, A. S., Desnenko, V. A., Fedorchenko, A. V., Gnatchenko, S. L., **Chareev, D. A.**, Volkova, O.S., Vasiliev, A. N. (2013). Magnetic properties of superconducting FeSe in the normal state. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(4), 046004.

48. Zvyagina, G. A., Gaydamak, T. N., Zhekov, K. R., Bilich, I. V., Fil, V. D., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N. (2013). Acoustic characteristics of FeSe single crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 101(5), 56005.

49. Fil, V. D., Fil, D. V., Zhekov, K. R., Gaydamak, T. N., Zvyagina, G. A., Bilich, I. V., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N. (2013). Piezomagnetism of FeSe single crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 103(4), 47009.

50. Chiang, Y., **Chareev, D. A.**, Dzuba, M. O., Shevchenko, O. G., & Vasiliev, A. N. (2013). Study of the itinerant electron magnetism of Fe-based superconductors by the proximity effect. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 495, 153-159.

51. Ovchenkov, Y. A., **Chareev, D. A.**, Kozlyakova, E. S., Volkova, O. S., & Vasiliev, A. N. (2013). Coexistence of superconductivity and magnetism in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.28, 0.4$ and 0.45). *Physica C: Superconductivity*, 489, 32-35.

52. Luo, C. W., Wu, I. H., Cheng, P. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Uen, T. M., Juang, J. Y., Kobayashi, T., **Chareev, D. A.**, Volkova, O. S., Vasiliev, A. N. (2013). Quasiparticle Dynamics in FeSe Superconductors Studied by Femtosecond Spectroscopy. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26(4), 1213-1215.

53. Кочубей Д.И., Лаптев Ю.В., **Чареев Д.А.**, Валеев Р.Г. (2013) EXAFS-спектроскопия сфалеритового твердого раствора ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$), *Известия РАН. Серия Физическая*, 77(9) 1296-1298.

54. Luo, C. W., Wu, I. H., Cheng, P. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Uen, T. M., Juang, J. Y., Kobayashi, T., **Chareev, D. A.**, Volkova, O. S., Vasiliev, A. N. (2012). Quasiparticle dynamics and phonon softening in FeSe superconductors. *Physical review letters*, 108(25), 257006.
55. Luo, C. W., Wu, I. H., Cheng, P. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Uen, T. M., Juang, J. Y., Kobayashi, T., Y C Wen, Y.C., Huang, T.W., Yeh, K.W., Wu, M.K., **Chareev, D. A.**, Volkova, O. S., Vasiliev, A. N. (2012). Ultrafast dynamics and phonon softening in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ single crystals. *New Journal of Physics*, 14(10), 103053.
56. Grechnev, G. E., Panfilov, A. S., Fedorchenko, A. V., Desnenko, V. A., Gnatchenko, S. L., Tsurkan, V., Deisenhofer, J., Loidl, A., **Chareev, D.A.**, Volkova, O.S., Vasiliev, A. N. (2012). Magnetic properties of novel FeSe (Te) superconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(21), 3460-3463.
57. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, V.A. Desnenko, I.P. Zhuravleva, S.L. Gnatchenko, **D.A. Chareev**, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, (2012) Electronic structure and magnetism of Fe-based superconductors *Ukr. J. Phys.*, 57(2), 171-176.
58. Fedorchenko, A. V., Grechnev, G. E., Desnenko, V. A., Panfilov, A. S., Gnatchenko, S. L., Tsurkan, V. V., Deisenhofer, J., Krug von Nidda, H.-A., Loidl, A., **Chareev, D.A.**, Volkova, O. S., Vasiliev A.N. (2011). Magnetic and superconducting properties of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (x 0, 0.5, and 1.0). *Low Temperature Physics*, 37(1), 100-107.
59. Lin, J. Y., Hsieh, Y. S., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N., Parsons, Y., & Yang, H. D. (2011). Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat. *Physical Review B*, 84(22), 220507.

Публикации в сборниках трудов и тезисов конференций

60. Ovchenkov Y.A., **Chareev D.A.**, Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Presnov D.E., Skourski Y., Volkova O.S., Vasiliev A.N. Magnetotransport properties of FeSe in fields up to 50 T. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 1-5 July 2017, Moscow, Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Россия, 1-5 июля 2017
61. **Dmitriy Chareev**, Single crystal growth and characterization of iron chalcogenides // International Workshop “Advances in preparation and investigation of emergent iron-based superconductors” (IBS-2016), Dresden, 23 - 25 May 2016.
62. A. Fedorchenko, G. Grechnev, A. Panfilov, V. Desnenko, V. Pashchenko, A. Lyogenkaya, S. Gnatchenko, **D. Chareev**, V. Tsurkan, O. Volkova, A. Vasiliev Magnetic and superconducting properties of the system FeSe(Te) and influence of hydrostatic pressure on them // International

Workshop "Advances in preparation and investigation of emergent iron-based superconductors" (IBS-2016), Dresden, 23 - 25, May 2016.

63. A.M. Alekseeva, O.A. Drozhzhin, K.A. Dosaev, E.V. Antipov, K.V. Zakharov, O.S. Volkova, **D.A. Chareev**, A.N. Vasiliev, C. Koz, U. Schwarz, H. Rosner, and Y. Grin., New superconductor $\text{Li}_x\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ ($x \leq 0.07$, T_C UP TO 44 K) by an electrochemical route // International Workshop "Advances in preparation and investigation of emergent iron-based superconductors" (IBS-2016), Dresden, 23 - 25 May 2016.

64. Тагиров Б.Р., Тригуб А.Л., Квашнина К.О., **Чареев Д.А.**, Никольский М.С., Ширяев А.А. Исследование химического состояния золота в гидротермальных системах методом XANES/EXAFS спектроскопии. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2016, 19–20 апреля 2016 г. с.120.

65. Филимонова О.Н., Тригуб А.Л., Квашнина К.О., **Чареев Д.А.**, Никольский М.С., Ковальчук Е.В., Ширяев А.А., Тагиров Б.Р. Химическое состояние примеси золота в фазах системы Cu-Fe-S при параметрах рудообразования по данным XANES/EXAFS спектроскопии. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2016, 19–20 апреля 2016 г. с.123.

66. Осадчий В.О., **Чареев Д.А.**, Сипавина Л.В., Чистякова Н.И., Осадчий Е.Г. Трехвалентное железо в структуре сфалерита. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2016, 19–20 апреля 2016 г. с.94.

67. Осадчий В.О., **Чареев Д.А.**, Абрамова В.Д., Бычков А.Ю. Экспериментальное исследование распределения макро- и микропримесей между галенитом и сфалеритом с использованием LA ICP-MS. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2016, 19–20 апреля 2016 г. с.93.

68. Tonkacheev Dmitry, **Chareev Dmitry**, Abramova Vera, Trofimov Nikolay, Tagirov Boris "Invisible" gold and PGE elements in synthetic crystals of sphalerite, greenokite and covellite: A EPMA, LA-ICP-MS and XAFS study. Fifteenth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Цюрих, Швейцария, 5-8 июня 2016.

69. Филимонова О.Н., **Чареев Д.А.**, Хвостиков В.А., Минервина Е.А., Ковальчук Е.В., Абрамова В.Д., Журавлёв А.Д., Тагиров Б.Р. Изучение влияния температуры на распределение благородных металлов (Pt, Pd, Au, Ag) в синтетических пирите и пирротине. Шестая российская молодежная научно-практическая школа с международным участием "Новое в познании процессов рудообразования", ИГЕМ РАН, Россия, 28 ноября - 2 декабря 2016.

70. **Чареев Д.А.** Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в солевых расплавах, Электронные тезисы: XVII Всероссийское Собрание По Экспериментальной Минералогии, Сосновка – Новосибирск, 7–9 сентября 2015 г., с 80.

71. Kvashnina, Kristina; **Chareev, Dmitriy**; Shiryaev, Andrey; Maximilian, Nickolsky; Filimonova, Olga; Tagirov, Boris; Zubavichus, Yan; Trigub, Alexander. XAS investigation of 'invisible' gold impurities in synthetic sulfide minerals // First AfLS Conference & Workshop 2015 / Book of abstracts, Sunday 15 November 2015 - Friday 20 November 2015 ESRF, 17.

72. Olga N Filimonova, Elena A Minervina, Elena V Kovalchuk, Vera D Abramova, Ilya Vikent'iev, Boris R Tagirov, **Dmitry A Chareev**, Vladimir A Chvosticov. An Experimental Study of Noble and Base Metals (Au, Ag, Pt, Pd, Zn) Distribution in Pyrite and Pyrrhotite. Mineral resources in a sustainable world, 13 th Biennial SGA Meeting 24-27 August 2015, Nancy, France, Volume 3.-925-927 pp.

73. D.E.Tonkacheev, **D.A.Chareev**, M.A.Yudovskaya, E.A.Minervina, B.R.Tagirov. Sphalerite as a matrix for noble, non-ferrous metals and semimetals: A EPMA and LA-ICP-MS study of synthetic minerals. Paper presented at the Goldschmidt Conference, Prague, 2015, August, p 3152.

74. E. V. Kovalchuk, **D. A. Chareev**, V. D. Abramova, A. V. Mokhov And B. R. Tagirov. The chemical state of gold in the Fe-As-S system studied via analysis of synthetic minerals. Paper presented at the Goldschmidt Conference, Prague, 2015, August, p 1676.

75. S. A. Moore, J. L. Curtis, C. Di Giorgio, E. Lechner, Mahmoud Abdel-Hafiez, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, **D. A. Chareev**, G. Karapetrov, and M. Iavarone. Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy study of the superconducting properties of FeSe_{1-xSx} single crystals. // The third international symposium on magnetism, superconductivity and the electronic structure in low- dimensional systems. National Chiao Tung University (NCTU) in Hsinchu, Taiwan, October 22-23, 2015.

76. **D.A. Chareev**, L.V. Shvanskaya, Y.A. Ovchenkov, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev. Single crystal growth and characterization of superconducting Fe(Se_{1-xSx})_{1-δ}, (x = 0 - 0.22). // The third international symposium on magnetism, superconductivity and the electronic structure in low-dimensional systems. National Chiao Tung University (NCTU) in Hsinchu, Taiwan, October 22-23, 2015.

77. C. W. Luo, P. C. Cheng, S.-H. Wang, J.-Y. Lin, K. H. Wu, J. Y. Juang, **D. A. Chareev**, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev. Nematicity in FeSe single crystals probed by pump-probe spectroscopy. // The third international symposium on magnetism, superconductivity and the electronic structure in low- dimensional systems. National Chiao Tung University (NCTU) in Hsinchu, Taiwan, October 22-23, 2015.

78. J.-Y. Lin, J. L. Her, W. H. Yang, W. Y. Tseng, C. W. Luo, **D A Chareev**, O S Volkova A N Vasiliev. On the transport properties and Fermi surface reconstruction of FeSe. // The third

international symposium on magnetism, superconductivity and the electronic structure in low-dimensional systems. National Chiao Tung University (NCTU) in Hsinchu, Taiwan, October 22-23, 2015.

79. Филимонова О.Н., **Чареев Д.А.**, Хвостиков В.А., Минервина Е.А., Ковальчук Е.В., Абрамова В.Д., Тагиров Б.Р. Экспериментальное изучение характера и коэффициентов распределения Zn, Pt, Pd, Au и Ag между сосуществующими пиритом и пирротинном. Сборник тезисов X международной научной Школы по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (I.S.E.S.-2015)(Миасс, август 2015). С. 45-46.

80. Д.М. Васюков, К.В. Фролов, И.С. Любутин, Н.Ю. Коротков, **Д.А. Чареев**, А.Н. Васильев, В.В. Беликов, С.М. Казаков, Е.В. Антипов, Г.А. Калюжная, М.В. Голубков, Т.А. Романова Сравнительные мёссбауэровские исследования сверхпроводящих соединений халькогенидов железа. XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС – 2014 10 – 15 марта 2014 г., С.-Петербург.

81. Osadchii E., Bondarenko G., **Chareev D.** & Osadchii V. (2013) Raman Spectra and Microhardness of Sphalerite Solid Solutions ZnS-FeS, Goldschmidt 2013 Conference Abstracts, *Mineralogical Magazine*, 77(5) 1898.

82. **Chareev D.** & Osadchii E. (2013) Thermodynamic Study of Monoclinic Pyrrhotite in Equilibrium with Pyrite by Solid-State Galvanic Cell Technique, Goldschmidt 2013 Conference Abstracts, *Mineralogical Magazine*, 77(5) 858.

83. Polyakov V., Osadchii E., **Chareev D.**, Chumakov A. & Sergeev I. (2013) Fe β -Factors for Sulfides from NRIXS Synchrotron Experiments, Goldschmidt 2013 Conference Abstracts, *Mineralogical Magazine*, 77(5) 1985.

84. Kuzyura, A., Setkova, T., Chareev, D., Spivak, A., Kozlyakova, E., Osadchii, V., ... & Osadchii, E. (2013). Experimental Methods of Synthesis of Nano-/Macro Mineral Materials. In *Advanced Materials Research* (Vol. 650, pp. 308-313). Trans Tech Publications.

85. Осадчий Е.Г., Бондаренко Г.В., **Чареев Д.А.**, Осадчий В.О. (2013) Рамановские спектры и микротвердость сфалеритового твердого раствора ZnS·FeS. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2013, 16–17 апреля 2013 г. с.99.

86. Поляков В.Б., Осадчий Е.Г., **Чареев Д.А.**, Чумаков А.И., Сергеев И.А. (2013) Экспериментальное определение изотопных факторов железа для сульфидов методом ядерного неупругого гамма-резонансного рассеяния. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2013, 16–17 апреля 2013 г. с.100.

87. Абрамова В.Д., Ковальчук Е.В., Кох М.А., **Чареев Д.А.**, Тагиров Б.Р. (2013) Распределение золота в минералах системы Cu–Fe–S (ковеллин, дигенит, нукундамит) по

данным ЛА-ИСП-МС И РСМА. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2013, 16–17 апреля 2013 г. с 1.

88. Козлякова Е.С., Тарасенко В.Д., Волкова О.С., **Чареев Д.А.** Синтез минералов и функциональных материалов в системе Fe-S-Se-Te и исследование их магнитных свойств // IV Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» Черноголовка 22-23 октября 2013 г. Сборник трудов, с. 22-23 (2013).

89. Осадчий В.О., Кошелев А.В., **Чареев Д.А.** Сфалеритовый твердый раствор: синтез, параметры кристаллической структуры и КР-спектры // IV Всероссийская школа молодых ученых «экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» Черноголовка 22-23 октября 2013 г. Сборник трудов, с. 36-38 (2013).

90. **Dmitry Chareev** (2013) Synthesis of FeSe, Trilateral workshop on Hot Topics in HTSC: Fe-Based Superconductors, Zvenigorod, September 29 – October 2, 2013.

91. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, V.A. Desnenko, S.L. Gnatchenko, **D.A. Chareev**, O.S. Volkova and A.N. Vasiliev (2013) Magnetic properties of FeSe(Te) superconductors. CSMAG'13, 15th Czech and Slovak Conference on Magnetism, 17.-21. June 2013, Košice, Slovakia.

92. Ковальчук Е.В., **Чареев Д.А.**, Тагиров Б.Р., Кох М.А. Мохов А.В. (2012) Структуры распада синтетических твердых растворов в системе Cu-Fe-Au-S Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ГЕОХИ. Тезисы докладов. Москва, 17 - 18 апреля 2012, 39-40.

93. Осадчий В.О., **Чареев Д.А.**, Осадчий Е.Г. (2012) Микротвердость твердого раствора сфалерита (Zn,Fe)S Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. ГЕОХИ. Тезисы докладов. Москва, 17 - 18 апреля 2012, 70-71.

94. Fedorchenko A.V., Zhuravleva I.P., **Chareev D.A.**, Volkova O.S., Kozlyakova E.S., *Magnetism and electronic structure of iron-based superconductors* // III International Conference for Young Scientists “Low temperature physics - 2012”, 14-18 may 2012, Kharkiv, Ukraine, с.65.

95. Gaydamak T.N., Zhekov K.R., Bilych I.V., Zvyagina G.A., Fil’V.D., Kozlyakova E.S., **Chareev D.A.**, *Elastic properties of FeSe* // III International Conference for Young Scientists “Low temperature physics - 2012”, 14-18 may 2012, Kharkiv, Ukraine, с.66.

96. Козлякова Е.С., (научные руководители **Д.А. Чареев**, О.С. Волкова) *Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа Fe(Se,Te)* // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», 2012.

97. Grechnev G.E., Desnenko V.A., Fedorchenko A.V., Panfilov A.S., Zhuravleva I.P., Gnatchenko S.L., **Chareev D.A.**, Volkova O.S., Vasiliev A.N., Tsurkan V. Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of FeSe(Te) superconductors. Тезисы конференции "Высокие давления – 2012, Фундаментальные и прикладные аспекты" 23–27 сентября 2012 г. Судак, Крым.

98. Поляков В.Б., Осадчий Е.Г., **Чареев Д.А.** (ИЭМ РАН) Чумаков А.И. (ESRF, France), Сергеев И.А. (Forschungszentrum Juelich GmbH, Germany) Измерение равновесных изотопных констант сульфидов методом ядерного неупругого гамма-резонансного рассеяния. 8 Международная Школа по наукам о Земле (I.S.E.S.-2012) 3 – 8 сентября 2012 г. Одесса, Украина.

99. Козлякова Е.С., **Чареев Д.А.** (2012) Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа Fe(S,Se,Te) и исследование их свойств // III Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» Черноголовка 25 сентября 2012 г. Сборник трудов, с. 25-27.

100. Осадчий В.О., **Чареев Д.А.** (2012) Синтез твердого раствора сфалерита (Zn,Fe)S и (Zn,Mn)S // III Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия» Черноголовка 25 сентября 2012 г. Сборник трудов, с. 38-40.

101. Д.И. Кочубей, Ю.В. Лаптев, **Д.А. Чареев** (2012) EXAFS-спектроскопия сфалеритового твердого раствора (Zn_{1-x}Fe_xS). XIX Национальная конференция по использованию синхротронного излучения. Всероссийская молодежная конференция «Использование синхротронного излучения» 25 – Новосибирск 28 июня 2012 стр. 35

102. Москаленко С.В., Борисовский С.Е., Зотов А.В., Тагиров Б.Р., **Чареев Д.А.** Синтез арсенопирита в равновесии с золотом. Материалы X конференции «Новые идеи в науках о Земле», 12—15 апреля 2011 года. стр.226.

Список цитируемой литературы

- [1] Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Пер. с нем. Под ред. Кандидатов геол.-минер. Наук Т.Г. Петрова, О.Ю. Пунина. Л., «Недра», 1977. 600 с.
- [2] Чирвинский, П. Н. (1995). *Искусственное получение минералов в XIX столетии*. Серия «Классики науки» под редакцией В.А. Жарикова. М.: Наука.
- [3] Meunier, S. (1891). *Les méthodes de synthèse en minéralogie: cours professé au Muséum*. Librairie polytechnique, Baudry et cie.
- [4] Moissan, H. (1894). "Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant". *Comptes Rendus* 118: 320–326.
- [5] Swartzendruber, L. J., Itkin, V. P., & Alcock, C. B. (1991). The Fe-Ni (iron-nickel) system. *Journal of phase equilibria*, 12(3), 288-312.
- [6] Дрейвинг В.П., Калашников Я.А. Правило фаз. М., МГУ, 1964.
- [7] Курнаков Н. С. Непрерывность химических превращений вещества // УФН. 1924. Т.4, Вып. 6. С.339-356.
- [8] Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. Издание четвертое дополненное. М.-Л.: Издательство АН СССР. 1940. 562 с.
- [9] Harald Schafer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, MnbH, Weinheim/bergstr, 1962.
- [10] Symonds, R. B., & Reed, M. H. (1993). Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems; calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *American Journal of Science*, 293(8), 758-864.
- [11] Churakov, S. V., Tkachenko, S. I., Korzhinskii, M. A., Bocharnikov, R. E., & Shmulovich, K. I. (2000). Evolution of composition of high-temperature fumarolic gases from Kudryavy Volcano, Iturup, Kuril Islands: the thermodynamic modeling. *Geochemistry International*, 38(5), 436-451.
- [12] Yudovskaya, M. A., Distler, V. V., Chaplygin, I. V., Mokhov, A. V., Trubkin, N. V., & Gorbacheva, S. A. (2006). Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands. *Mineralium Deposita*, 40(8), 828-848.
- [13] Чаплыгин И. В., Мозгова Н. Н., Брызгалов И. А., Мохов А. В. Кадмоиндит CdIn_2S_4 — новый минерал из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова) // Зап. РМО, 2004, №4, 21-27.
- [14] Chaplygin, I. V., Mozgova, N. N., Magazina, L. O., Kuznetsova, O. Y., Safonov, Y. G., Bryzgalov, I. A., Makovicky, E., Balič-Žunić, T. (2005). Kudriavite, $(\text{Cd}, \text{Pb}) \text{Bi}_2\text{S}_4$, a new mineral species from Kudriavy volcano, Iturup island, Kurile arc, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 43(2), 695-701.
- [15] Yudovskaya, M. A., Trubkin, N. V., Koporulina, E. V., Belakovsky, D. I., Mokhov, A. V., Kuznetsova, M. V., & Golovanova, T. I. (2008). Abramovite, $\text{Pb}_2\text{SnInBiS}_7$, a new mineral species from fumaroles of the Kudryavy volcano, Kurile Islands, Russia. *Geology of Ore Deposits*, 50(7), 551-555.
Юдовская М. А., Трубкин Н. В., Копорулина Е. В., Белаковский Д. И., Мохов А. В., Кузнецова М. В., Голованова Т. И. Абрамовит $\text{Pb}_2\text{SnInBiS}_7$ — новый минерал из фумарол вулкана Кудрявый (Курильские острова). - Зап. РМО, 2007, ч.136, вып. 5, с. 45-51.
- [16] Chaplygin, I. V., Mozgova, N. N., Mokhov, A. V., Koporulina, E. V., Bernhardt, H. J., & Bryzgalov, I. A. (2007). Minerals of the system $\text{ZnS}-\text{CdS}$ from fumaroles of the Kudriavy volcano, Iturup Island, Kuriles, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 45(4), 709-722.
- [17] Знаменский В.С., Коржинский М.А., Штейнберг Г.С, Ткаченко С.И., Якушев А.И., Лапутина И.П, Брызгалов И.А., Самотоин Н.Д., Магазина Л.О., Кузьмина О.В., Органова Н.И., Рассулов В.А., Чаплыгин И.В. Рениит, ReS_2 -природный дисульфид рения из фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова). - Записки РМО, 2005, Т. 134, № 5, с. 32-39.
- [18] Korzhinsky, M. A., Tkachenko, S. I., Shmulovich, K. I., Taran, Y. A., & Steinberg, G. S. (1994). Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano. *Nature*, 369, (1994), 51-52.
- [19] Rolsten, R. F. (1966). The Role of Halides as Preparative Intermediates. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 137(1), 162-186.

-
- [20] Lieth, R. M. A., C. W. M. Van Der Heijden, and J. W. M. Van Kessel. "Preparation, purity and electrical conductivity of gallium sulphide single crystals." *Journal of Crystal Growth* 5.4 (1969): 251-258.
 - [21] Blum, S. E. (1967). A Source of Elemental Iodine for Vapor Transport Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(6), 639-640.
 - [22] Wiedemeier, H., & Sigai, A. G. (1969). Vapor transport and crystal growth in the mixed system MnS-MnSe. *Journal of Crystal Growth*, 6(1), 67-71.
 - [23] Grove, C. S., Jelinek, R. V., & Schoen, H. M. (1962). Crystallization from solution. *Advances in Chemical Engineering*, 3, 1-60.
 - [24] Nicolau, I. F. (1980). Solution growth of sparingly soluble single crystals from soluble complexes: I. General introduction. *Journal of Crystal Growth*, 48(1), 45-50.
 - [25] Фазовые диаграммы : ч. 1 : учеб. пособие / Д.А. Чареев, Е.Г. Осадчий. - Дубна : Междунар. ун-т природы, о-ва и человека "Дубна", 2013. - 59, [1] с. : ил., ISBN 978-5-89847-377-8, 3.5 печатных листа
 - [26] Rabenau, A. (1985). The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), 1026-1040.
 - [27] Пополитов, В. И., & Литвин, Б. Н. (1986). Выращивание монокристаллов в гидротермальных условиях. под редакцией И. В. Тананаева. М. Наука.
 - [28] Rau, H., & Rabenau, A. (1968). Hydrothermal growth of some elements. *Journal of Crystal Growth*, 3, 417-421.
 - [29] Rabenau, A. (1981). Methods for the study of hydrothermal crystallization. *Physics and Chemistry of the Earth*, 13, 361-374.
 - [30] Чирвинский, П. Н. (1995). *Искусственное получение минералов в XIX столетии*. Серия «Классики науки» под редакцией В.А. Жарикова. М.: Наука.
 - [31] Химия сульфидных минералов. Д. Воган, Дж. Крейг, Москва, издательство «Мир», 1981.
 - [32] Тимофеева, В. А. (1978). *Рост кристаллов из растворов-расплавов*. Наука.
 - [33] Uitert, L., Grodkiewicz, W. H., & Dearborn, E. F. (1965). Growth of Large Optical-Quality Yttrium and Rare-Earth Aluminum Garnets. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(2), 105-108.
 - [34] Van Uitert, L. G., Zydzik, G., Grodkiewicz, W. H., & Bonner, W. A. (1975). Flux growth of large YAG crystals. *Materials Research Bulletin*, 10(6), 473-480.
 - [35] Gates, M. Po, and B. Cockayne. Purification of sodium tungstate. (1965): *Nature*, 4999, 855-855.
 - [36] Жариков В.А. Основы физической геохимии. М., МГУ, 2005.
 - [37] Hurler, D. T. J., Mullin, J. B., & Pike, E. R. (1967). Thin alloy zone crystallisation. *Journal of Materials Science*, 2(1), 46-62.
 - [38] Пфанн В. Зонная плавка, М, Мир, 1970, 367 с.
 - [39] Perner, Bohumil. "The growth of CuCl single crystals by the travelling heater method." *Journal of Crystal Growth* 6.1 (1969): 86-90.
 - [40] Griffiths, L. B., & Mlavsky, A. I. (1964). Growth of α -SiC Single Crystals from Chromium Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 111(7), 805-810.
 - [41] Dohnke, I., Mühlberg, M., & Neumann, W. (1999). ZnSe single-crystal growth with SnSe as solvent. *Journal of crystal growth*, 198, 287-291.
 - [42] Metz, E. P. A., Miller, R. C., & Mazelsky, R. (1962). A technique for pulling single crystals of volatile materials. *Journal of Applied Physics*, 33(6), 2016-2017.
 - [43] Mullin, J. B., Straughan, B. W., & Brickell, W. S. (1965). Liquid encapsulation techniques: The use of an inert liquid in suppressing dissociation during the melt-growth of InAs and GaAs crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26(4), 782-784.
 - [44] Поткин Л. И. Выращивание монокристаллов вольфраматов и молибдатов группы шеелита из раствора в расплаве. – Рост кристаллов, 1972, 9, с. 90.
 - [45] E. A. D. White and J. W. Brightwell, "The Growth of Ruby Crystals from Solution in Molten Lead Fluoride", *Chem. and Ind.* (September 1965) 1662-1668.
 - [46] Webster, F. W., & White, E. A. D. (1969). Solution growth of magnesium oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 5(3), 167-170.
 - [47] Inoue, T., Kuriyama, M., & Komatsu, H. (1991). Growth of CuCl single crystals by the top seeded solution growth method. *Journal of crystal growth*, 112(2), 531-538.

-
- [48] Parker, S. G., & Pinnell, J. E. (1968). Molten flux growth of cubic zinc sulfide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 3, 490-495.
 - [49] Parker, S. G., Pinnell, J. E., & Johnson, R. E. (1974). Growth of large crystals of (Pb, Ge) Te and (Pb, Sn) Te. *Journal of Electronic Materials*, 3(4), 731-746.
 - [50] Fisk, Z., & Remeika, J. P. (1989). Growth of single crystals from molten metal fluxes. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 12, 53-70.
 - [51] Canfield, P. C., & Fisk, Z. (1992). Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philosophical magazine B*, 65(6), 1117-1123.
 - [52] Лякишев, Н. П. (1997). Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение, Т1, Т2, Т3 К1, Т3 К2.
 - [53] Luzhnaya, N. P. (1968). Growth from metal solutions. *Journal of Crystal Growth*, 3, 97-107.
 - [54] Kletowski, Z., Iliev, N., Henkie, Z., & Staliński, B. (1985). Single crystal growth of (rare earth) Me 3 compounds where Me≡ Sn, In and Pb. *Journal of the Less Common Metals*, 110(1), 235-238.
 - [55] Canfield, P. C., Thompson, J. D., & Fisk, Z. (1991). Novel Ce magnetism in CeDipnictide and Di-Ce pnictide structures. *Journal of applied physics*, 70(10), 5992-5994.
 - [56] Wagner, R. S., & Ellis, W. C. (1964). Vapor-Liquid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters*, 4, 89-90.
 - [57] Faust, J. W., & John, H. F. (1964). The growth of semiconductor crystals from solution using the twin-plane reentrant-edge mechanism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(12), 1407-1415.
 - [58] Odile, J. P., Soled, S., Castro, C. A., & Wold, A. (1978). Crystal growth and characterization of the transition-metal phosphides copper diphosphide, nickel diphosphide, and rhodium triphosphide. *Inorganic Chemistry*, 17(2), 283-286.
 - [59] Ruehl, R., & Jeitschko, W. (1982). Preparation and crystal structure of dirhenium pentaphosphide, Re₂P₅, a diamagnetic semiconducting polyphosphide with rhomboidal Re₄ clusters. *Inorganic Chemistry*, 21(5), 1886-1891.
 - [60] Singh, Y., Lee, Y., Nandi, S., Kreyssig, A., Ellern, A., Das, S., ... & Johnston, D. C. (2008). Single-crystal growth and physical properties of the layered arsenide BaRh₂As₂. *Physical Review B*, 78(10), 104512.
 - [61] Ni, N., Bud'ko, S. L., Kreyssig, A., Nandi, S., Rustan, G. E., Goldman, A. I., ... & Canfield, P. C. (2008). Anisotropic thermodynamic and transport properties of single-crystalline Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ (x= 0 and 0.45). *Physical Review B*, 78(1), 014507.
 - [62] Bourgeois L. (1882) Reproduction artificielle de la witherite, de la strontianite et de la calcite // Bull. Soc. miner. 1882b. P. 111-112; C.r. Acad. sci. 1882. Vol. 94. P. 991.
 - [63] Forchhammer, J. G. (1855). Über den Einfluß des Kochsalzes auf die Bildung der Mineralien. *Annalen der Physik*, 171(5), 60-96.
 - [64] Marigny F. de. Echantillon de galene et de pyrite de cuivre obtenus artificiellement // C.r. Acad. sci. 1863. Vol. 57. P. 967.
 - [65] Rossler Fr. Synthese einiger Erzminerale und analoger Metallverbindungen durch Auflosen und krystallisieren lassen derselben in geschmolzenen Metallen // Ztschr. anorg. Chem. 1895. Bd. 9. S. 31-77.
 - [66] Wanklyn, Barbara M. "The flux growth of crystals of some fluorides (AlF₃, CrF₃, NiF₂, KNiF₃, CoF₂ and KCoF₃)." *Journal of Crystal Growth* 5 (1969): 279-283.
 - [67] Patel, A. R., & Bhat, H. L. (1971). Growth of strontium sulphate single crystals by chemically reacted flux method and their dislocation configuration. *Journal of Crystal Growth*, 8(2), 153-156.
 - [68] Patel, A. R., & Arora, S. K. (1973). Growth of single crystals of barium tungstate by double decomposition in melt. *Journal of Crystal Growth*, 18(2), 175-178.
 - [69] Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М., Соболев Н.В. Образование алмаза в системе (Fe, Ni) S - C - H при высоких P-T - параметрах. -Докл. РАН. 1994. Т. 336, № 2. С. 238-240.
 - [70] Austerman, S. B., S. M. Myron, and J. W. Wagner. "Growth and characterization of graphite single crystals." *Carbon* 5.6 (1967): 549-557.
 - [71] Noda, T., Sumiyoshi, Y., & Ito, N. (1968). Growth of single crystals of graphite from a carbon-iron melt. *Carbon*, 6(6), 813-816.
 - [72] Ewald, A. W., and O. N. Tufte. "Electronic properties of gray tin single crystals." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 8 (1959): 523-525.
 - [73] Van Lent, P. H. "The position of gray tin in the tin-mercury system." *Acta Metallurgica* 9.2 (1961): 125-128.

-
- [74] Cotter P. O. - Amer. Mineralogist 43 (1958) 781 -784.
 - [75] Brosset, Cyrill, and Bengt Magnusson. "The silicon-boron system." *Nature* 187 (1960): 54-55.
 - [76] Cline, Carl F., and Donald E. Sands. "A New Silicon Boride, SiB₄." (1960): 456-456.
 - [77] Trumbore, F. A., Porbansky, E. M., & Tartaglia, A. A. (1959). Solid solubilities of aluminum and gallium in germanium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 11(3), 239-245.
 - [78] Trumbore, F. A., Isenberg, C. R., & Porbansky, E. M. (1959). On the temperature-dependence of the distribution coefficient: the solid solubilities of tin in silicon and germanium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 9(1), 60-69.
 - [79] Finch, C. B., & Clark, G. W. (1970). High-temperature solution growth of single-crystal neptunium dioxide. *Journal of Crystal Growth*, 6(3), 245-248.
 - [80] Finch, C. B., & Clark, G. W. (1972). High-temperature solution growth of single-crystal plutonium dioxide. *Journal of Crystal Growth*, 12(2), 181-182.
 - [81] Finch, C. B., & Clark, G. W. (1965). Single-Crystal Growth of Thorium Dioxide from Lithium Ditungstate Solvent. *Journal of Applied Physics*, 36(7), 2143-2145.
 - [82] Finch, C. B., & Clark, G. W. (1966). Single-Crystal Growth of Cerium Dioxide from Lithium Ditungstate Solvent. *Journal of Applied Physics*, 37(10), 3910-3910.
 - [83] Finch, C. B., Clark, G. W., & Abraham, M. M. (1977). Crystal growth of calcium oxide from the molten solvent LiF-20 Mole% CaF₂. *Journal of Crystal Growth*, 39(2), 223-226.
 - [84] Bennett, S. L., Finch, C. B., Yakel, H. L., Brynestad, J., & Clark, G. W. (1977). Crystal growth of monoclinic Eu₂O₃ from molten NaF. *Journal of Crystal Growth*, 41(2), 309-310.
 - [85] Linares, R. C. (1967). Growth and properties of CeO₂ and ThO₂ single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 28(7), 1285-1291.
 - [86] Wanklyn, B. M., & Garrard, B. J. (1984). The flux growth of large thoria and ceria crystals. *Journal of crystal growth*, 66(2), 346-350.
 - [87] Smith, S. H., Garton, G., & Tanner, B. K. (1974). Top-seeded flux growth of rare-earth vanadates. *Journal of Crystal Growth*, 23(4), 335-340.
 - [88] Watanabe, K., Iida, A., & Sumiyoshi, Y. (1981). Growth of corundum single crystals by seed rotation method. *Journal of Crystal Growth*, 54(3), 381-393.
 - [89] Spring-Thorpe, A. J., & Pamplin, B. R. (1968). Growth of some single crystal II-IV-V₂ semiconducting compounds. *Journal of Crystal Growth*, 3, 313-316.
 - [90] Pamplin, B. R. (1974). Critical review of the growth of II-IV-V₂ compounds. *Journal of Crystal Growth*, 26(2), 239-242.
 - [91] Bie, H., Zelinska, O. Y., Tkachuk, A. V., & Mar, A. (2007). Structures and Physical Properties of Rare-Earth Chromium Germanides RECrGe₃ (RE= La-Nd, Sm). *Chemistry of Materials*, 19(18), 4613-4620.
 - [92] Egghart, H. C. (1967). Properties of lead azide prepared in molten salt media. *Inorganic Chemistry*, 6(11), 2121-2122.
 - [93] Egghart, H. (1963). Decomposition of Potassium Azide Melts in the Presence of Metal Catalysts. *Inorganic Chemistry*, 2(2), 364-369.
 - [94] FACT, www.crct.polymtl.ca
 - [95] Calvo, C. "The crystal structure and luminescence of γ -zinc orthophosphate." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24.1 (1963): 141-149.
 - [96] Smith, G. W. "Crystal structure of orthorhombic cobalt molybdate." (1960): 306-308.
 - [97] Haberlandt, H., and E. Schroll. "Färbung und Fluoreszenz des Wulfenits im Zusammenhang mit dem Gehalt an Chrom und andern Spurenelementen." *Experientia* 6.3 (1950): 89-91.
 - [98] Morozov, I., Boltalin, A., Volkova, O., Vasiliev, A., Kataeva, O., Stockert, U., ... & Büchner, B. (2010). Single crystal growth and characterization of superconducting LiFeAs. *Crystal Growth & Design*, 10(10), 4428-4432.
 - [99] Steininger, Jacques. "Growth of CdSe single crystals by temperature gradient solution zoning in excess Se." *Materials Research Bulletin* 3.7 (1968): 595-598.
 - [100] Hemmat, N., & Weinstein, M. (1967). Growth of CdS from Liquid Cd Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(4), 403-404.
 - [101] Cruceanu, E., & Nistor, N. (1969). Crystal growth of HgS from Hg-rich solutions. *Journal of Crystal Growth*, 5(3), 206.

-
- [102] Nistor, N., & Cruceanu, E. (1969). Growth and Structure of Crystals Obtained from Solutions in Systems Based on HgSe and HgTe. *Kristall und Technik*, 4(3), 337-344.
 - [103] Dziuba, E. Z. (1971). The liquidus curve and crystal growth in the Hg: Te system. *Journal of Crystal Growth*, 8(2), 221-222.
 - [104] Fournès, L., Vlasse, M., & Saux, M. (1977). Preparation, properties and crystal structure of TlV 5 S 8. *Materials Research Bulletin*, 12(1), 1-5.
 - [105] Fiechter, S., & Kühne, H. M. (1987). Crystal Growth of RuX₂ (X= S, Se, Te) by chemical vapour transport and high temperature solution growth. *Journal of crystal growth*, 83(4), 517-522.
 - [106] Hu, B. F., Zheng, P., Yuan, R. H., Dong, T., Cheng, B., Chen, Z. G., & Wang, N. L. (2011). Optical spectroscopy study on CeTe₃: Evidence for multiple charge-density-wave orders. *Physical Review B*, 83(15), 155113.
 - [107] Ru, N., & Fisher, I. R. (2006). Thermodynamic and transport properties of YTe₃, LaTe₃, and CeTe₃. *Physical Review B*, 73(3), 033101.
 - [108] Ru, N., Chu, J. H., & Fisher, I. R. (2008). Magnetic properties of the charge density wave compounds R Te 3 (R= Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Tm). *Physical Review B*, 78(1), 012410.
 - [109] Brouet, V., Yang, W. L., Zhou, X. J., Hussain, Z., Moore, R. G., He, R., ... & Ru, N. (2008). Angle-resolved photoemission study of the evolution of band structure and charge density wave properties in R Te 3 (R= Y, La, Ce, Sm, Gd, Tb, and Dy). *Physical Review B*, 77(23), 235104.
 - [110] Fang, A., Ru, N., Fisher, I. R., & Kapitulnik, A. (2007). STM studies of TbTe 3: evidence for a fully incommensurate charge density wave. *Physical review letters*, 99(4), 046401.
 - [111] Brouet, V., Yang, W. L., Zhou, X. J., Hussain, Z., Ru, N., Shin, K. Y., ... & Shen, Z. X. (2004). Fermi Surface Reconstruction in the CDW State of C e T e 3 Observed by Photoemission. *Physical review letters*, 93(12), 126405.
 - [112] Lavagnini, M., Baldini, M., Sacchetti, A., Di Castro, D., Delley, B., Monnier, R., ... & Degiorgi, L. (2008). Evidence for coupling between charge density waves and phonons in two-dimensional rare-earth tritellurides. *Physical Review B*, 78(20), 201101.
 - [113] Sacchetti, A., Degiorgi, L., Giamarchi, T., Ru, N., & Fisher, I. R. (2006). Chemical pressure and hidden one-dimensional behavior in rare-earth tri-telluride charge-density wave compounds. *Physical Review B*, 74(12), 125115.
 - [114] Shin, K. Y., Brouet, V., Ru, N., Shen, Z. X., & Fisher, I. R. (2005). Electronic structure and charge-density wave formation in La Te 1.95 and Ce Te 2.00. *Physical Review B*, 72(8), 085132.
 - [115] Jung, M. H., Min, B. H., Kwon, Y. S., Oguro, I., Iga, F., Fujita, T., ... & Takabatake, T. (2000). Anisotropic Transport and Magnetic Properties and Magnetic-Polaron-like Behavior in CeTe 2-x. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69(3), 937-944.
 - [116] Huang, Y., Hu, B. F., Dong, T., Fang, A. F., Zheng, P., & Wang, N. L. (2012). Effect of disorder in the charge-density-wave compounds LaTe 1.95 and CeTe 1.95- x Se x (x= 0 and 0.16) as revealed by optical spectroscopy. *Physical Review B*, 86(20), 205123.
 - [117] Nishizawa, J. I., Itoh, K., Okuno, Y., & Sakurai, F. (1985). Blue light emission from ZnSe p-n junctions. *Journal of applied physics*, 57(6), 2210-2216.
 - [118] Schneeberg E. P., Sulfur fugacity measurements with electrochemical cell Ag | AgI | Ag₂+xS, fS₂. *Economic Geology*, Vol. 68, 1973, pp 507-517.
 - [119] Kikuma, I., Kikuchi, A., Yageta, M., Sekine, M., & Furukoshi, M. (1989). Growth of ZnSe crystals from the melt under Zn partial pressure. *Journal of crystal growth*, 98(3), 302-308.
 - [120] Yao, T., Kato, M., Davies, J. J., & Tanino, H. (1988). Photoluminescence of excitons bound at Te isoelectronic traps in ZnSe. *Journal of Crystal Growth*, 86(1), 552-557.
 - [121] Nishizawa, J. I. (1990). Stoichiometry control for growth of III-V crystals. *Journal of crystal growth*, 99(1), 1-8.
 - [122] Saito, T., Oyama, Y., Suto, K., Nishizawa, J. I., & Kimura, T. (2000). Excess ion density at the GaP/GaP liquid-phase epitaxial regrowth interface. *Journal of crystal growth*, 209(4), 666-674.
 - [123] Ido, T., & Miyasato, K. (1982). Liquid-phase epitaxy of ZnSe by temperature difference method. *Journal of Crystal Growth*, 59(1), 178-182.

-
- [124] Nigraha, Itoh, O., Suto, K., & Nishizawa, J. I. (1996). Growth and electrical properties of PbTe epitaxial layers grown by temperature difference method under controlled vapor pressure liquid phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 163(4), 353-358.
 - [125] Lorenz, M. R. (1962). Preparation of CdTe Crystals from Near Stoichiometric and Cd Rich Melt Compositions under Constant Cd Pressure. *Journal of Applied Physics*, 33(11), 3304-3306.
 - [126] Cutter, J. R., & Woods, J. (1979). Growth of single crystals of zinc selenide from the vapour phase. *Journal of Crystal Growth*, 47(3), 405-413.
 - [127] Hartmann, H., & Siche, D. (1994). ZnSe single crystal growth by the method of dissociative sublimation. *Journal of crystal growth*, 138(1), 260-265.
 - [128] Pajaczowska, A. (1978). Physicochemical properties and crystal growth of A II B VI-MnB VI systems. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1(3), 289-326.
 - [129] Garner, R. W., & White, W. B. (1970). Growth of cinnabar (HgS) from sodium sulfide-sulfur fluxes. *Journal of Crystal Growth*, 7(3), 343-347.
 - [130] Hársy, M. "Growth of ZnS and CdS Crystals from Ga, In, Tl and Sn Melts." *Kristall und Technik* 2.3 (1967): 447-449.
 - [131] Harsy, M. "Synthesis and growth of ZnS, ZnSe, ZnTe, GaS, Ga₂Se₃ and InS crystals in Ga and in melts." *Materials Research Bulletin* 3.6 (1968): 483-487.
 - [132] Bertóti, I., Lendvay, E., Farkas-Jahnke, M., Hársy, M., & Kovács, P. (1966). Dendritic growth of ZnS crystals. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 21(2), 121-127.
 - [133] Wagner, P., & Lorenz, M. R. (1966). Solubility of ZnSe and ZnTe in Ga and In. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(11), 1749-1752.
 - [134] Nitsche, R., Bölsterli, H. U., & Lichtensteiger, M. (1961). Crystal growth by chemical transport reactions—I: Binary, ternary, and mixed-crystal chalcogenides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 21(3), 199-205.
 - [135] Rubenstein, M. (1977). Zn-rich liquidus of the Zn-S system between 1000 and 1300° C. *Journal of Crystal Growth*, 41(2), 311-316.
 - [136] Rubenstein, M. (1968). Solution growth of some II–VI compounds using tin as a solvent. *Journal of Crystal Growth*, 3, 309-312.
 - [137] Патент СССР № 1843722/23-26, 09.1.1972. Бабанский М.Д., Строителев А.Д., Чернышев А.И., Способ получения кристаллов сфалерита // Патент СССР № 446305. 1974. Бюл. №38.
 - [138] Rakovits, V., & Hársy, M. (1985). Growth of PbSe crystals from lead melt. *Acta Physica Hungarica*, 57(3-4), 233-235.
 - [139] Harsy, M., & Lendvay, E. (1970). Heteroepitaxial overgrowth of ZnS on GaS single crystals. *Journal of Materials Science*, 5(11), 988-991.
 - [140] Fleming, J. G. (1988). Growth of FeS₂ (pyrite) from Te melts. *Journal of crystal growth*, 92(1), 287-293.
 - [141] Yao, X., & Honig, J. M. (1994). Growth of nickel dichalcogenides crystals with pyrite structure from tellurium melts [NiS₂, NiS₂– xSex (x≤ 0.7)]. *Materials research bulletin*, 29(7), 709-716.
 - [142] Scheel, H. J. (1974). Crystallization of sulfides from alkali polysulfide fluxes. *Journal of Crystal Growth*, 24, 669-673.
 - [143] Kanatzidis, M. G. (1990). Molten alkali-metal polychalcogenides as reagents and solvents for the synthesis of new chalcogenide materials. *Chemistry of Materials*, 2(4), 353-363.
 - [144] Vasilyeva, I. G., Podberezskaya, N. V., Naumov, D. Y., Pervukhina, N. V., Ikorskii, V. N., & Borisov, S. V. (2003). Growth and Structure of Lanthanum Polysulfide Crystals. *Journal of Structural Chemistry*, 44(1), 154-162.
 - [145] Kloc, C., Willeke, G., & Bucher, E. (1993). Flux growth and electrical transport measurements of pyrite (FeS₂). *Journal of crystal growth*, 131(3), 448-452.
 - [146] Aitken, J. A., Cowen, J. A., & Kanatzidis, M. G. (1998). Metamagnetic transition in EuSe₂: a new, metastable binary rare-earth polychalcogenide. *Chemistry of materials*, 10(12), 3928-3935.
 - [147] Park, Y., & Kanatzidis, M. G. (2001). AuCuSe₄: A Mixed Polychalcogenide with Se₃²⁻ and Se₂²⁻ Anions. *Inorganic chemistry*, 40(23), 5913-5916.
 - [148] Schreiner, S., Aleandri, L. E., Kang, D., & Ibers, J. A. (1989). Solid-state chalcogenide anions of tantalum and niobium: synthesis and structures of the Ta₂S₁₁⁴⁻ and Nb₄Se₂₂⁶⁻ anions. *Inorganic Chemistry*, 28(3), 392-393.
 - [149] Kanatzidis, M. G., & Park, Y. (1990). Molten salt synthesis of low-dimensional ternary chalcogenides. Novel structure types in the K/Hg/Q system (Q= S, Se). *Chemistry of Materials*, 2(2), 99-101.

-
- [150] Sutorik, A. C., & Kanatzidis, M. G. (1997). Reactions of Lanthanides and Actinides in Molten Alkali Metal/Polychalcogenide Fluxes at Intermediate Temperatures (250-600 C). *Chemistry of materials*, 9(1), 387-398.
- [151] Sutorik, A. C., Albritton-Thomas, J., Kannewurf, C. R., & Kanatzidis, M. G. (1994). The First Examples of Alkali Metal/Cu/Ce/Chalcogenides: The Layered Heterometallic Compounds KCuCe₂S₆ and K₂Cu₂CeS₄. *Journal of the American Chemical Society*, 116(17), 7706-7713.
- [152] Sutorik, A. C., Albritton-Thomas, J., Hogan, T., Kannewurf, C. R., & Kanatzidis, M. G. (1996). New quaternary compounds resulting from the reaction of copper and f-block metals in molten polychalcogenide salts at intermediate temperatures. Valence fluctuations in the layered CsCuCeS₃. *Chemistry of materials*, 8(3), 751-761.
- [153] Sutorik, A. C., Patschke, R., Schindler, J., Kannewurf, C. R., & Kanatzidis, M. G. (2000). Valence Fluctuations and Metallic Behavior in K₆Cu₁₂U₂S₁₅, a New Quaternary Sulfide with a Unique Three-Dimensional Cubic Framework. *CHEMISTRY-WEINHEIM-EUROPEAN JOURNAL*-, 6(9), 1601-1607.
- [154] Cody, J. A., & Ibers, J. A. (1995). Uranium Tellurides: New One-and Two-Dimensional Compounds CsUTe₆, CsTiUTe₅, Cs₈Hf₅UTe₃₀, 6, and CsCuUTe₃. *Inorganic Chemistry*, 34(12), 3165-3172.
- [155] Patschke, R., Heising, J., Kanatzidis, M., Brazis, P., & Kannewurf, C. R. (1998). KCuCeTe₄: A new intergrowth rare earth telluride with an incommensurate superstructure associated with a distorted square net of tellurium. *Chemistry of materials*, 10(3), 695-697.
- [156] Patschke, R., Brazis, P., Kannewurf, C. R., & Kanatzidis, M. (1998). K₂Ag₃CeTe₄: A Semiconducting Tunnel Framework Made from the Covalent "Link-Up" of [Ag₂CeTe₄] 3-Layers with Ag. *Inorganic chemistry*, 37(26), 6562-6563.
- [157] Cody, J. A., Mansuetto, M. F., Pell, M. A., Chien, S., & Ibers, J. A. (1995). New one-dimensional ternary and quaternary cesium-metal-tellurium compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 219(1), 59-62.
- [158] Wu, P., & Ibers, J. A. (1994). Synthesis of the New Quaternary Sulfides K₂Y₄Sn₂S₁₁ and BaLnAgS₃ (Ln= Er, Y, Gd) and the Structures of K₂Y₄Sn₂S₁₁ and BaErAgS₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 110(1), 156-161.
- [159] Aitken, J. A., Chondroudis, K., Young, V. G., & Kanatzidis, M. G. (2000). LiEuPSe₄ and KEuPSe₄: Novel Selenophosphates with the Tetrahedral [PSe₄] 3-Building Block. *Inorganic chemistry*, 39(7), 1525-1533.
- [160] Aitken, J. A., Marking, G. A., Evain, M., Iordanidis, L., & Kanatzidis, M. G. (2000). Flux Synthesis and Isostructural Relationship of Cubic Na_{1.5}Pb_{0.75}PSe₄, Na_{0.5}Pb_{1.75}GeS₄, and Li_{0.5}Pb_{1.75}GeS₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 153(1), 158-169.
- [161] Derstroff, V., Tremel, W., Regelsky, G., auf der G nne, J. S., & Eckert, H. (2002). Syntheses, crystal structures, and solid state NMR investigations of K₄M₂P₆S₂₅ and K₃M₂P₅S₁₈ (M= Ti, Sn). *Solid state sciences*, 4(5), 731-745.
- [162] Aitken, J. A., Evain, M., Iordanidis, L., & Kanatzidis, M. G. (2002). NaCeP₂Se₆, Cu_{0.4}Ce_{1.2}P₂Se₆, Ce₄(P₂Se₆)₃, and the Incommensurately Modulated AgCeP₂Se₆: New Selenophosphates Featuring the Ethane-Like [P₂Se₆] 4-Anion. *Inorganic chemistry*, 41(2), 180-191.
- [163] Aitken, J. A., Larson, P., Mahanti, S. D., & Kanatzidis, M. G. (2001). Li₂PbGeS₄ and Li₂EuGeS₄: Polar chalcopyrites with a severe tetragonal compression. *Chemistry of materials*, 13(12), 4714-4721.
- [164] Martin, B. R., & Dorhout, P. K. (2004). Molten flux synthesis of an analogous series of layered alkali samarium selenogermanate compounds. *Inorganic chemistry*, 43(1), 385-391.
- [165] Christuk, A. E., Wu, P., & Ibers, J. A. (1994). New Quaternary Chalcogenides BaLnMQ₃ (Ln-Rare Earth; M= Cu, Ag; Q= S, Se): I. Structures and Grinding-Induced Phase Transition in BaLaCuQ₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 110(2), 330-336.
- [166] Carpenter, J. D., & Hwu, S. J. (1992). Synthesis and characterization of two new quaternary chalcogenides, CaYbInQ₄ (Q= S and Se), with an olivine-type structure. *Chemistry of materials*, 4(6), 1368-1372.
- [167] Mitchell, K., Haynes, C. L., McFarland, A. D., Van Duyne, R. P., & Ibers, J. A. (2002). Tuning of optical band gaps: syntheses, structures, magnetic properties, and optical properties of CsLnZnSe₃ (Ln= Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Y). *Inorganic chemistry*, 41(5), 1199-1204.
- [168] Chung, D. Y., Hogan, T. P., Rocci-Lane, M., Brazis, P., Ireland, J. R., Kannewurf, C. R., Bastea, M., Uher, C., & Kanatzidis, M. G. (2004). A new thermoelectric material: CsBi₄Te₆. *Journal of the American Chemical Society*, 126(20), 6414-6428.

-
- [169] Chan, B. C., Hess, R. F., Feng, P. L., Abney, K. D., & Dorhout, P. K. (2005). Synthesis and Characterization of Two Quaternary Thorium Chalcophosphates: Cs₄Th₂P₆S₁₈ and Rb₇Th₂P₆Se₂₁. *Inorganic chemistry*, 44(6), 2106-2113.
- [170] Choi, K. S., & Kanatzidis, M. G. (2001). Unique Periodic Modulations in the Infinite [Te x] n- Chains of RbUSb_{0.33}Te₆. *Journal of Solid State Chemistry*, 161(1), 17-22.
- [171] Malliakas, C. D., & Kanatzidis, M. G. (2007). Charge Density Waves in the Square Nets of Tellurium of AMRE Te₄ (A= K, Na; M= Cu, Ag; RE= La, Ce). *Journal of the American Chemical Society*, 129(35), 10675-10677.
- [172] Diehl, R., & Nitsche, R. (1973). Vapour and flux growth of γ-In₂S₃, a new modification of insium sesquisulphide. *Journal of Crystal Growth*, 20(1), 38-46.
- [173] Bohac, P., & Gäumann, A. (1974). New fluxes for crystal growth of chalcogenides. *Journal of Crystal Growth*, 26(1), 171-173.
- [174] Jin, G. B., Hu, Y. J., Bellott, B., Skanthakumar, S., Haire, R. G., Soderholm, L., & Ibers, J. A. (2013). Reinvestigation of Np₂Se₅: A Clear Divergence from Th₂S₅ and Th₂Se₅ in Chalcogen-Chalcogen and Metal-Chalcogen Interactions. *Inorganic chemistry*, 52(15), 9111-9118.
- [175] Wu, Y., Naether, C., & Bensch, W. (2006). K₃Ln (AsS₄)₂ (Ln= Nd, Sm, Gd): the First Rare Earth Thioarsenate Compounds with Infinite Straight Chains. *Inorganic chemistry*, 45(22), 8835-8837.
- [176] Wu, Y., & Bensch, W. (2009). K₂Ln₂As₂Se₉ (Ln= Sm, Gd): The First Quaternary Rare-Earth Selenoarsenate Compounds with a 3D Framework Containing Chairlike As₂Se₄ Units. *Inorganic chemistry*, 48(7), 2729-2731.
- [177] Bera, T. K., & Kanatzidis, M. G. (2008). AEuAsS₃ (A= Li, K, Rb, and Cs): New As³⁺ Species from an Arsenic-Rich Polysulfide Flux. *Inorganic chemistry*, 47(16), 7068-7070.
- [178] Milot, S., Wu, Y., Naether, C., Bensch, W., & Klepp, K. O. (2008). Two New Quaternary Thiophosphates with Pseudo One-dimensional Structures: Syntheses and Crystal Structures of Cs₃Sm [PS₄]₂ and Rb₃Sm [PS₄]₂. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 634(9), 1575-1580.
- [179] Boorman, R. S. (1967). Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS₂ system. *Economic Geology*, 62(5), 614-631.
- [180] Kwestroo, W., (2012) Preparation of Chalcogenides and Pnictides at Low Temperature // Preparative methods in solid state chemistry. Hagenmuller, P. (Ed.). Elsevier, 563-574.
- [181] Kwestroo, W., Huizing, A., & De Jonge, J. (1969). The preparation of pure cadmium telluride and gallium phosphide using a generally applicable procedure. *Materials Research Bulletin*, 4(11), 817-824.
- [182] Hellstrom, E. E., & Huggins, R. A. (1979). Preparation of aluminum sulfide. *Materials Research Bulletin*, 14(1), 127-132.
- [183] Ooshita, K., Inoue, T., Sekiguchi, T., Yanagiya, S. I., & Mori, A. (2004). Flux growth of ZnS single crystals and their characterization. *Journal of crystal growth*, 267(1), 74-79.
- [184] Nistor, L. C., Nistor, S. V., & Toacsan, M. I. (1980). Characterization of cubic ZnS crystals grown from flux. *Journal of Crystal Growth*, 50(2), 557-561.
- [185] Haworth, D. T., & Lake, D. P. (1965). A fused salt solvent for growing cadmium sulphide crystals. *Chemical Communications (London)*, (21), 553-554.
- [186] Bongers, P. F., & Zanmarchi, G. (1968). Infrared absorption spectrum and Faraday rotation of ferromagnetic CdCr₂Se₄. *Solid State Communications*, 6(5), 291-294.
- [187] Berger, S. B., & Pinch, H. L. (1967). Ferromagnetic resonance of single crystals of CdCr₂S₄ and CdCr₂Se₄. *Journal of Applied Physics*, 38(3), 949-950.
- [188] Harbeke, G., and H. Pinch. Magnetoabsorption in single-crystal semiconducting ferromagnetic spinels. *Physical Review Letters* 17.21 (1966): 1090-1092.
- [189] Von Neida, A. R., & Shick, L. K. (1969). Single-Crystal Growth of Some Chalcogenide Spinel. *Journal of Applied Physics*, 40(3), 1013-1015.
- [190] Larson, G. H., & Sleight, A. W. (1968). FMR studies of Ag-doped CdCr₂Se₄. *Physics Letters A*, 28(3), 203-204.
- [191] Prosser, V., Hlidek, P., Höschl, P., Polivka, P., & Zvara, M. (1974). Preparation and basic physical properties of single crystals of cadmium chromium selenide CdCr₂Se₄. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 24(10), 1168-1176.

-
- [192] Wilke, K. T., Schultze, D., & Töpfer, K. (1967). Kristallisation von disulfiden aus schmelzlösungen. *Journal of Crystal Growth*, 1(1), 41-44.
- [193] Bohac, P., Tanner, V., & Gaeumann, A. (1982). Crystallization of sulphides in KSCN melts. *Crystal Research and Technology*, 17(6), 717-722.
- [194] Ijjaali, I., & Ibers, J. A. (2006). Two new binary lanthanide polytellurides: Syntheses and crystal structures of CeTe 1.90 and SmTe 1.80. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(11), 3456-3460.
- [195] DiMasi, E., Foran, B., Aronson, M. C., & Lee, S. (1994). Quasi-two-dimensional metallic character of Sm₂Te₅ and SmTe₃. *Chemistry of materials*, 6(10), 1867-1874.
- [196] Lazarević, N., Popović, Z. V., Hu, R., & Petrovic, C. (2011). Evidence of coupling between phonons and charge-density waves in ErTe 3. *Physical Review B*, 83(2), 024302.
- [197] Park, S. M., Park, S. J., & Kim, S. J. (1998). The Superstructure of Semiconducting SmTe 2– x. *Journal of Solid State Chemistry*, 140(2), 300-306.
- [198] Gweon, G. H., Denlinger, J. D., Clack, J. A., Allen, J. W., Olson, C. G., DiMasi, E., ... & Lee, S. (1998). Direct observation of complete Fermi surface, imperfect nesting, and gap anisotropy in the high-temperature incommensurate charge-density-wave compound SmTe 3. *Physical review letters*, 81(4), 886.
- [199] Komoda, H., Sato, T., Souma, S., Takahashi, T., Ito, Y., & Suzuki, K. (2004). High-resolution angle-resolved photoemission study of incommensurate charge-density-wave compound Ce Te 3. *Physical Review B*, 70(19), 195101.
- [200] Chudo, H., Michioka, C., Itoh, Y., & Yoshimura, K. (2007). Te 125 NMR Studies of single-crystal Ce Te 3. *Physical Review B*, 75(4), 045113.
- [201] Iyeiri, Y., Okumura, T., Michioka, C., & Suzuki, K. (2003). Magnetic properties of rare-earth metal tritellurides R Te 3 (R= C e, P r, N d, G d, D y). *Physical Review B*, 67(14), 144417.
- [202] DiMasi, E., Aronson, M. C., Mansfield, J. F., Foran, B., & Lee, S. (1995). Chemical pressure and charge-density waves in rare-earth tritellurides. *Physical Review B*, 52(20), 14516.
- [203] Doert, T., Fokwa, B. P. T., Simon, P., Lidin, S., & Söhnle, T. (2003). LaSeTe₂—Temperature Dependent Structure Investigation and Electron Holography on a Charge-Density-Wave-Hosting Compound. *Chemistry-A European Journal*, 9(23), 5865-5872.
- [204] Tsinde, B. P. F., & Doert, T. (2005). The ternary rare-earth polychalcogenides LaSeTe 2, CeSeTe 2, PrSeTe 2, NdSeTe 2, and SmSeTe 2: Syntheses, crystal structures, electronic properties, and charge-density-wave-transitions. *Solid state sciences*, 7(5), 573-587.
- [205] Pei-Pei, W., Yu-Jia, L., Ling-Xiao, Z., Dong, C., Mian-Qi, X., & Gen-Fu, C. (2015). Anisotropic Transport and Magnetic Properties of Charge-Density-Wave Materials RSeTe₂ (R= La, Ce, Pr, Nd) *Chinese Physics Letters*, 32(8), 087101.
- [206] DiMasi, E., Foran, B., Aronson, M. C., & Lee, S. (1996). Stability of charge-density waves under continuous variation of band filling in LaTe 2– x Sb x (0 ≤ x ≤ 1). *Physical Review B*, 54(19), 13587.
- [207] Strauss, L. H., & Delp, C. M. (2003). Crystal structure of SmAsS. *Journal of alloys and compounds*, 353(1), 143-145.
- [208] DiMasi, E., Aronson, M. C., Foran, B., & Lee, S. (1995). Metal-insulator transition in the samarium polytellurides SmTe n (n= 2, 2.5, 3). *Physica B: Condensed Matter*, 206, 386-388.
- [209] Ijjaali, I., McFarland, A. D., Haynes, C. L., Van Duyne, R. P., & Ibers, J. A. (2003). Synthesis and characterization of La 4 MnCu 6 S 10. *Journal of Solid State Chemistry*, 172(1), 127-131.
- [210] Gitzendanner, R. L., Spencer, C. M., DiSalvo, F. J., Pell, M. A., & Ibers, J. A. (1997). Synthesis and structure of a new quaternary rare-earth sulfide, La 6 MgGe 2 S 14, and the related compound La 6 MgSi 2 S 14. *Journal of Solid State Chemistry*, 131(2), 399-404.
- [211] Rabenau, A., & Rau, H. (1967). Kristallzüchtung mit Hilfe von chemischen Gleichgewichten zwischen zwei und mehr Phasen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 53(1-6), 155-162.
- [212] Gardner, R. A., M. Vlasse, and A. N. D. A. Wold. "Preparation, properties and crystal structure of barium vanadium sulfide, BaVS₃." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 25.4 (1969): 781-787.
- [213] Massenet, O., Since, J. J., Mercier, J., Avignon, M., Buder, R., Nguyen, V. D., & Kelber, J. (1979). Magnetic and electrical properties of BaVS 3 and BaV x Ti 1– x S 3. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 40(8), 573-577.

-
- [214] Fuentes, O., Wang, H. H., Ward, B. H., Zhang, J., Proserpio, D. M., Calvagna, F., ... & Zheng, C. (2001). Synthesis, Structural Analysis, and Superconductivity of $\text{Ba}_x\text{V}_6\text{S}_8$. *Chemistry of materials*, 13(9), 3051-3056.
- [215] Fuentes, O., Zheng, C., Check, C. E., Zhang, J., & Chacon, G. (1999). Synthesis and structural analysis of BaCrS_2 . *Inorganic chemistry*, 38(8), 1889-1893.
- [216] Kuriyaki, H., Berger, H., Nishioka, S., Kawakami, H., Hirakawa, K., & Lévy, F. A. (1995). Synthesis and characterization of BaVS_3 single crystals grown in melted Te. *Synthetic Metals*, 71(1), 2049-2050.
- [217] Mihály, G., Kézsmárki, I., Zámboarszky, F., Miljak, M., Penc, K., Fazekas, P., ... & Forró, L. (2000). Orbital driven spin pairing in the three-dimensional nonmagnetic Mott insulator BaVS_3 : Evidence from single-crystal studies. *Physical Review B*, 61(12), R7831.
- [218] Г. Брауэр "Руководство по неорганическому синтезу, Том 5", М., Мир, 1985.
- [219] Holt, S. L., & Wold, A. (1967). The 20. degree. K. spectrum of sodium thiochromite. *Inorganic Chemistry*, 6(8), 1594-1596.
- [220] Kim, S. J., Park, S. J., Yun, H., & Do, J. (1996). Syntheses and Crystal Structures of New Ternary Selenides: $\text{Rb}_3\text{Yb}_7\text{Se}_{12}$ and CsEr_3Se_5 . *Inorganic Chemistry*, 35(18), 5283-5289.
- [221] Zeng, H. Y., Mattausch, H., Simon, A., Zheng, F. K., Dong, Z. C., Guo, G. C., & Huang, J. S. (2006). $\text{KCaEr}_2\text{CuS}_5$: A new pentanary rare-earth layered chalcogenide without substitutional disorder. *Inorganic chemistry*, 45(19), 7943-7946.
- [222] Babo, J. M., & Schleid, T. (2010). $\text{CsCu}_2\text{Sc}_3\text{Te}_6$ and $\text{CsCuY}_2\text{Te}_4$: Two new quaternary cesium copper rare-earth metal tellurides. *Solid State Sciences*, 12(2), 238-245.
- [223] Dong, Y., Kim, S., & Yun, H. (2005). Reinvestigation of Hg_2GeSe_4 based on single-crystal data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 61(2), i9-i11.
- [224] Tougaard, O., Noël, H., & Ibers, J. A. (2001). Serendipitous syntheses of the series $\text{Cs}_3\text{Ln}_7\text{Te}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$): Compounds with large tunnels. *Solid state sciences*, 3(4), 513-518.
- [225] Babo, J. M., & Schleid, T. (2008). Synthesis and crystal structure of the rubidium scandium telluride RbSc_5Te_8 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 634(9), 1463-1465.
- [226] Yao, J., Deng, B., Ellis, D. E., & Ibers, J. A. (2005). Syntheses and structures of CsHo_3Te_5 and $\text{Cs}_3\text{Tm}_{11}\text{Te}_{18}$ and the electronic structure of CsHo_3Te_5 . *Journal of Solid State Chemistry*, 178(1), 41-46.
- [227] Yao, J., Deng, B., Sherry, L. J., McFarland, A. D., Ellis, D. E., Van Duyne, R. P., & Ibers, J. A. (2004). Syntheses, Structure, Some Band Gaps, and Electronic Structures of CsLnZnTe_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}$). *Inorganic chemistry*, 43(24), 7735-7740.
- [228] Babo, J. M., & Schleid, T. (2009). Two Alkali-Metal Yttrium Tellurides: Single Crystals of Trigonal KYTe_2 and Hexagonal RbYTe_2 . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635(8), 1160-1162.
- [229] Zeng, H. Y., Zhang, M. J., Liu, B. W., Ye, N., Zhao, Z. Y., Zheng, F. K., ... & Huang, J. S. (2015). NaIn_3S_5 , a new compound from the $\text{CaS-In}_2\text{S}_3/\text{NaBr}$ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 624, 279-283.
- [230] Lin, H., Shen, J. N., Shi, Y. F., Li, L. H., & Chen, L. (2015). Quaternary rare-earth selenides with closed cavities: $\text{Cs}[\text{RE}_9\text{Mn}_4\text{Se}_{18}]$ ($\text{RE} = \text{Ho-Lu}$). *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2(3), 298-305.
- [231] Gray, D. L., Wells, D. M., Mitchell, K., Huang, F. Q., & Ibers, J. A. (2007). Syntheses and characterization of $\text{Ln}_4\text{Yb}_{11}\text{Se}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd}$). *Journal of alloys and compounds*, 441(1), 57-61.
- [232] Dong, Y., Do, J., & Yun, H. (2009). Synthesis and Crystal Structures of the First Quaternary Tantalum Thiogermanates, ATaGeS_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635(15), 2676-2681.
- [233] Dong, Y. K., Lee, K. S., Yun, H. S., & Hur, N. H. (2001). Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of One-Dimensional Thiophosphates, $\text{Al}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). *Journal of the Korean Chemical Society*, 45(3), 242-246.
- [234] Gitzendanner, R. L., & DiSalvo, F. J. (1996). Synthesis and Structure of a New Quinary Sulfide Halide: $\text{LaCa}_2\text{GeS}_4\text{Cl}_3$. *Inorganic chemistry*, 35(9), 2623-2626.
- [235] Kim, C., Yun, H., Lee, Y., Shin, H., & Liou, K. (1997). Structure and electrical conductivity of AgTaS_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 132(2), 389-393.
- [236] Vaterlaus, H. P., Bichsel, R., Levy, F., & Berger, H. (1985). RuS_2 and RuSe_2 single crystals: a study of phonons, optical absorption and electronic properties. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(32), 6063.
- [237] Foise, J. W., Ezzaouia, H., & Gorochov, O. (1985). Crystal growth of p-type RuS_2 using bismuth flux and its photoelectrochemical properties. *Materials research bulletin*, 20(12), 1421-1425.

-
- [238] Ezzaouia, H., Foise, J. W., & Gorochov, O. (1985). Crystal growth in tellurium fluxes and characterization of RuS₂ single crystals. *Materials research bulletin*, 20(11), 1353-1358.
- [239] Ezzaouia, H., Heindl, R., Parsons, R., & Tributsch, H. (1983). Visible light photo-oxidation of water with single-crystal RuS₂ electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 145(2), 279-292.
- [240] Colell, H., Alonso-Vante, N., Fiechter, S., Schieck, R., Diesner, K., Henrion, W., & Tributsch, H. (1994). Crystal growth and properties of novel ternary transition metal chalcogenide compounds [Ir_xRu_{1-x}S₂ (0.005. *Materials research bulletin*, 29(10), 1065-1072.
- [241] Tsay, M. Y., Chen, S. H., Chen, C. S., & Huang, Y. S. (1994). Preparation and characterization of iron-doped RuS₂ single crystals. *Journal of crystal growth*, 144(1), 91-96.
- [242] Tsay, M. Y., Huang, J. K., Chen, C. S., & Huang, Y. S. (1995). Crystal growth in tellurium flux and characterization of ruthenium dichalcogenides. *Materials research bulletin*, 30(1), 85-92.
- [243] Ezzaouia, H., Heindl, R., & Loriers, J. (1984). Synthesis of ruthenium and osmium dichalcogenide single crystals. *Journal of materials science letters*, 3(7), 625-626.
- [244] Finley, A., Schleich, D., Ackerman, J., Soled, S., & Wold, A. (1974). Crystal growth and characterization of Pt_{0.97}S₂. *Materials Research Bulletin*, 9(12), 1655-1659.
- [245] Soled, S., Wold, A., & Gorochov, O. (1976). Crystal growth and characterization of several platinum sulfoselenides. *Materials Research Bulletin*, 11(8), 927-932.
- [246] White, J. G., Yocom, P. N., & Lerner, S. (1967). Structure determination and crystal preparation of monoclinic rare earth sesquisulfides. *Inorganic Chemistry*, 6(10), 1872-1875.
- [247] Lissner, F., Weber, F. A., & Schleid, T. (2001). Drei Formen des Samarium (III)-Sulfidselenids Sm₂S₂-xSe_{1+x} (0, 1 ≤ x < 0, 2)/Tree Types of the Samarium (III) Sulfide Selenide Sm₂S₂-xSe_{1+x} (0, 1 ≤ x < 0, 2). *Zeitschrift für Naturforschung B*, 56(10), 990-996.
- [248] Guittard, M., & Flahaut, J. (1991). Preparation of rare earth sulfides and selenides. In *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds* (pp. 321-352). Springer Netherlands.
- [249] Benazeth, S., Guittard, M., & Flahaut, J. (1981). Dimorphisme et structure du disulfure de lanthane LaS₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 37(1), 44-48.
- [250] Podberezskaya, N. V., Naumov, D. Y., Vasilieva, I. G., Pervukhina, N. V., Magarill, S. A., & Borisov, S. V. (1998). Structure of dysprosium polysulfide DyS_{1.83} (Dy₆S₁₁) according to x-ray diffraction analysis. *Journal of structural chemistry*, 39(5), 710-719.
- [251] Bartsch, C., & Doert, T. (2012). Ternary lanthanum sulfide selenides α-LaS₂-xSe_x (0 < x < 2) with mixed dichalcogenide anions X₂²⁻ (X = S, Se). *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 101-106.
- [252] Barton, P. B., & Toulmin, P. (1966). Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Economic Geology*, 61(5), 815-849.
- [253] Toulmin, P., & Barton, P. B. (1964). A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(5), 641-671.
- [254] Bryndzia, L. T., Scott, S. D., & Spry, P. G. (1988). Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer; experimental calibration and application to the metamorphosed sulfide ores of Broken Hill, Australia. *Economic Geology*, 83(6), 1193-1204.
- [255] Scott, S. D., & Barnes, H. L. (1971). Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Economic Geology*, 66(4), 653-669.
- [256] Bryndzia, L. T., Scott, S. D., & Spry, P. G. (1990). Sphalerite and hexagonal pyrrhotite geobarometer; correction in calibration and application. *Economic Geology*, 85(2), 408-411.
- [257] Lusk, J., & Ford, C. E. (1978). Experimental extension of the sphalerite geobarometer to 10 kbar. *American mineralogist*, 63(5-6), 516-519.
- [258] Hutchison, M. N., & Scott, S. D. (1983). Experimental calibration of the sphalerite cosmobarometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(1), 101-108.
- [259] Balabin, A. I., & Urusov, V. S. (1995). Recalibration of the sphalerite cosmobarometer: experimental and theoretical treatment. *Geochimica et cosmochimica acta*, 59(7), 1401-1410.
- [260] Kretschmar, U., & Scott, S. D. (1976). Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Canadian Mineralogist*, 14(3), 364-386.

-
- [261] Hsu, F. C., Luo, J. Y., Yeh, K. W., Chen, T. K., Huang, T. W., Wu, P. M., ... & Wu, M. K. (2008). Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(38), 14262-14264.
 - [262] W. Yeh, K., C. Hsu, H., W. Huang, T., M. Wu, P., L. Huang, Y., K. Chen, T., ... & K. Wu, M. (2008). Se and Te doping study of the FeSe superconductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(Suppl. C), 19-22.
 - [263] Lee, K. W., Pardo, V., & Pickett, W. E. (2008). Magnetism driven by anion vacancies in superconducting α -FeSe 1-x. *Physical Review B*, 78(17), 174502.
 - [264] Wen, J., Xu, G., Gu, G., Tranquada, J. M., & Birgeneau, R. J. (2011). Interplay between magnetism and superconductivity in iron-chalcogenide superconductors: crystal growth and characterizations. *Reports on Progress in Physics*, 74(12), 124503.
 - [265] Kumar, R. S., Zhang, Y., Sinogeikin, S., Xiao, Y., Kumar, S., Chow, P., ... & Chen, C. (2010). Crystal and electronic structure of FeSe at high pressure and low temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(39), 12597-12606.
 - [266] Margadonna, S., Takabayashi, Y., McDonald, M. T., Kasperkiewicz, K., Mizuguchi, Y., Takano, Y., ... & Prassides, K. (2008). Crystal structure of the new FeSe 1-x superconductor. *Chemical Communications*, (43), 5607-5609.
 - [267] Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., & Takano, Y. (2009). Substitution effects on FeSe superconductor. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(7), 074712.
 - [268] Pomjakushina, E., Conder, K., Pomjakushin, V., Bendele, M., & Khasanov, R. (2009). Synthesis, crystal structure, and chemical stability of the superconductor FeSe 1-x. *Physical Review B*, 80(2), 024517.
 - [269] McQueen, T. M., Williams, A. J., Stephens, P. W., Tao, J., Zhu, Y., Ksenofontov, V., ... & Cava, R. J. (2009). Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor Fe 1.01 Se. *Physical review letters*, 103(5), 057002.
 - [270] Medvedev, S., McQueen, T. M., Troyan, I. A., Palasyuk, T., Eremets, M. I., Cava, R. J., ... & Felser, C. (2009). Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nature materials*, 8(8), 630-633.
 - [271] Yildirim, T. (2008). Origin of the 150-K anomaly in LaFeAsO: competing antiferromagnetic interactions, frustration, and a structural phase transition. *Physical Review Letters*, 101(5), 057010.
 - [272] Margadonna, S., Takabayashi, Y., Ohishi, Y., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Kagayama, T., ... & Prassides, K. (2009). Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe (T_c = 37 K). *Physical Review B*, 80(6), 064506.
 - [273] Stemshorn, A. K., Tsoi, G., Vohra, Y. K., Sinogeikin, S., Wu, P. M., Huang, Y., ... & Weir, S. T. (2010). Low temperature amorphization and superconductivity in FeSe single crystals at high pressures. *Journal of Materials Research*, 25(02), 396-400.
 - [274] Qing-Yan, Wang., Zhi, Li, Wen-Hao, Zhang, Zuo-Cheng, Zhang, Jin-Song, Zhang, Wei, Li, ... & Qi-Kun, Xue (2012). Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Chinese Physics Letters*, 29(3), 037402.
 - [275] Ge, J. F., Liu, Z. L., Liu, C., Gao, C. L., Qian, D., Xue, Q. K., ... & Jia, J. F. (2015). Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nature materials*, 14(3), 285-289.
 - [276] Subedi, A., Zhang, L., Singh, D. J., & Du, M. H. (2008). Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Physical Review B*, 78(13), 134514.
 - [277] Gronvold, F., Haraldsen, H., & Vihovde, J. (1954). Phase and structural relations in the system iron tellurium. *Acta Chem. Scand*, 8(10). 1927-1942.
 - [278] Zaliznyak, I. A., Xu, Z., Tranquada, J. M., Gu, G., Tsvetlik, A. M., & Stone, M. B. (2011). Unconventional Temperature Enhanced Magnetism in Fe 1.1 Te. *Physical review letters*, 107(21), 216403.
 - [279] Liu, T. J., Ke, X., Qian, B., Hu, J., Fobes, D., Vehstedt, E. K., ... & Schiffer, P. (2009). Charge-carrier localization induced by excess Fe in the superconductor Fe 1+y Te 1-x Se x. *Physical Review B*, 80(17), 174509.
 - [280] Bao, W., Qiu, Y., Huang, Q., Green, M. A., Zajdel, P., Fitzsimmons, M. R., ... & Vehstedt, E. K. (2009). Tunable ($\delta\pi$, $\delta\pi$)-type antiferromagnetic order in α -Fe (Te, Se) superconductors. *Physical review letters*, 102(24), 247001.
 - [281] Fang, M. H., Pham, H. M., Qian, B., Liu, T. J., Vehstedt, E. K., Liu, Y., ... & Mao, Z. Q. (2008). Superconductivity close to magnetic instability in Fe (Se 1-x Te x) 0.82. *Physical Review B*, 78(22), 224503.

-
- [282] Mizuguchi, Y., Hamada, K., Goto, K., Takatsu, H., Kadowaki, H., & Miura, O. (2012). Evolution of two-step structural phase transition in Fe_{1+d}Te detected by low-temperature x-ray diffraction. *Solid State Communications*, 152(12), 1047-1051.
- [283] Grivel, J. C., Wulff, A. C., Zhao, Y., Bednarčík, J., & Zimmermann, M. V. (2011). In situ study on the formation of FeTe. *Journal of materials science*, 46(13), 4540-4544.
- [284] Viennois, R., Giannini, E., Van Der Marel, D., & Černý, R. (2010). Phase diagram of single-crystalline tetragonal iron chalcogenides. *Physica C: Superconductivity*, 470, S370-S371
- [285] Li, S., de La Cruz, C., Huang, Q., Chen, Y., Lynn, J. W., Hu, J., ... & Dai, P. (2009). First-order magnetic and structural phase transitions in Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}. *Physical Review B*, 79(5), 054503.
- [286] Mizuguchi, Y., Hamada, K., & Miura, O. (2012). Structural and magnetic properties of Fe_{1+d}Te single crystals. *Physics Procedia*, 27, 9-12.
- [287] Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., & Takano, Y. (2009). FeTe as a candidate material for new iron-based superconductor. *Physica C: Superconductivity*, 469(15), 1027-1029.
- [288] Finlayson, D. M., Greig, D., Llewellyn, J. P., & Smith, T. (1956). Some Electrical Characteristics of Single Crystal Iron Monotelluride. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 69(8), 860.
- [289] H. Takahashi, H. Okada, H. Takahashi, Y. Mizuguchi and Y. Takano, (2010) Electrical resistivity measurements under high pressure for FeTe_{0.92}, *Journal of Physics: Conference Series*, 200, 012196 (4 pages).
- [290] Han, Y., Li, W. Y., Cao, L. X., Wang, X. Y., Xu, B., Zhao, B. R., ... & Yang, J. L. (2010). Superconductivity in iron telluride thin films under tensile stress. *Physical review letters*, 104(1), 017003.
- [291] Kuroki, K., Usui, H., Onari, S., Arita, R., & Aoki, H. (2009). Pnictogen height as a possible switch between high-T_c nodeless and low-T_c nodal pairings in the iron-based superconductors. *Physical Review B*, 79(22), 224511.
- [292] Ma, F., Ji, W., Hu, J., Lu, Z. Y., & Xiang, T. (2009). First-principles calculations of the electronic structure of tetragonal α -FeTe and α -FeSe crystals: evidence for a bicollinear antiferromagnetic order. *Physical review letters*, 102(17), 177003.
- [293] Lin, P. H., Texier, Y., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Bertran, F., Giannini, E., ... & Brouet, V. (2013). Nature of the Bad Metallic Behavior of Fe_{1.06}Te Inferred from Its Evolution in the Magnetic State. *Physical review letters*, 111(21), 217002.
- [294] Lipscombe, O. J., Chen, G. F., Fang, C., Perring, T. G., Abernathy, D. L., Christianson, A. D., ... & Dai, P. (2011). Spin waves in the (π , 0) magnetically ordered iron chalcogenide Fe_{1.05}Te. *Physical review letters*, 106(5), 057004.
- [295] Kwon, K. D., Refson, K., Bone, S., Qiao, R., Yang, W. L., Liu, Z., & Sposito, G. (2011). Magnetic ordering in tetragonal FeS: Evidence for strong itinerant spin fluctuations. *Physical Review B*, 83(6), 064402.
- [296] R. A. Berner (1962) Tetragonal Iron Sulfide, *Science*, 137, 3531, 66931.
- [297] O.Kouvo and Y.Vuorelainen, (1963) A tetragonal iron sulfide, *The American Mineralogist*, 48, 511-524.
- [298] Welz, D., & Rosenberg, M. (1987). Electronic band structure of tetrahedral iron sulphides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 20(25), 3911-3924.
- [299] Rickard, D., & Luther, G. W. (2007). Chemistry of iron sulfides. *Chemical reviews*, 107(2), 514-562.
- [300] F.H.Meyer, O.L. Riggs, R.L. McGlasson, J. D. Sudbury (1958) Corrosion products of mild steel in hydrogen sulfide environments, *Corrosion*, 14(2), 109-115.
- [301] A. R.Lennie, D. J. Vaughan, R. G. Burns, M. D. Dyar, C. McCammon, M.W. Schaefer (1965) Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures, *The Geochemical Society: Houston*, TX, 5, 117-131.
- [302] Bertaut, E. F., Burlet, P., & Chappert, J. (1965). Sur l'absence d'ordre magnetique dans la forme quadratique de FeS. *Solid State Communications*, 3(10), 335-338.
- [303] Vaughan, D. J., & Ridout, M. S. (1971). Mössbauer studies of some sulphide minerals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(3), 741-746.
- [304] Pearce, C. I., Patrick, R. A., & Vaughan, D. J. (2006). Electrical and magnetic properties of sulfides. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 61(1), 127-180.
- [305] Lai, X., Zhang, H., Wang, Y., Wang, X., Zhang, X., Lin, J., & Huang, F. (2015). Observation of Superconductivity in Tetragonal FeS. *Journal of the American Chemical Society*, 137(32), 10148-10151.

-
- [306] Ying, T. P., Lai, X. F., Hong, X. C., Xu, Y., He, L. P., Zhang, J., ... & Li, S. Y. (2015). Nodal superconductivity in FeS: Evidence from quasiparticle heat transport. *arXiv preprint arXiv:1511.07717*.
 - [307] Lin, H., Li, Y., Xing, J., Liu, J., Zhu, X., Yang, H., & Wen, H. H. (2015). Multi-band superconductivity and large anisotropy in FeS crystals. *arXiv preprint arXiv:1511.08716*.
 - [308] Johnston, D. C. (2010). The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics*, 59(6), 803-1061.
 - [309] Lin, W., Li, Q., Sales, B. C., Jesse, S., Sefat, A. S., Kalinin, S. V., & Pan, M. (2013). Direct Probe of Interplay between Local Structure and Superconductivity in FeTe_{0.55}Se_{0.45}. *ACS nano*, 7(3), 2634-2641.
 - [310] Khasanov, R., Bendele, M., Amato, A., Babkevich, P., Boothroyd, A. T., Cervellino, A., ... & Luetkens, H. (2009). Coexistence of incommensurate magnetism and superconductivity in Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}. *Physical Review B*, 80(14), 140511.
 - [311] Cao, S., Shen, S., Chen, L., Yuan, S., Kang, B., & Zhang, J. (2011). Superconductivity at 14.6 K in Fe (SeTe) single crystal and the role of excess Fe. *Journal of Applied Physics*, 110(3), 033914.
 - [312] Yeh, K. W., Ke, C. T., Huang, T. W., Chen, T. K., Huang, Y. L., Wu, P. M., & Wu, M. K. (2009). Superconducting FeSe_{1-x}Te_x Single Crystals Grown by Optical Zone-Melting Technique. *Crystal Growth & Design*, 9(11), 4847-4851.
 - [313] Mizuguchi, Y., & Takano, Y. (2010). Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based superconductor. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(10), 102001.
 - [314] Y. Mizuguchi, F.Tomioka, S.Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano (2009) Superconductivity in S-substituted FeTe, *Applied Physics Letters*, 94, 012503.
 - [315] Mizuguchi, Y., Deguchi, K., Tsuda, S., Yamaguchi, T., & Takano, Y. (2010). Evolution of superconductivity by oxygen annealing in FeTe_{0.8}S_{0.2}. *EPL (Europhysics Letters)*, 90(5), 57002.
 - [316] Mizuguchi, Y., Deguchi, K., Tsuda, S., Yamaguchi, T., & Takano, Y. (2010). Moisture-induced superconductivity in FeTe_{0.8}S_{0.2}. *Physical Review B*, 81(21), 214510.
 - [317] Deguchi, K., Mizuguchi, Y., Kawasaki, Y., Ozaki, T., Tsuda, S., Yamaguchi, T., & Takano, Y. (2011). Alcoholic beverages induce superconductivity in FeTe_{1-x}S_x. *Superconductor Science and Technology*, 24(5), 055008.
 - [318] Zhang, Z. T., Yang, Z. R., Li, L., Pi, L., Tan, S., & Zhang, Y. H. (2010). Pressure effects on superconductivity of FeTeS_x single crystals. *Journal of Applied Physics*, 107, 083903.
 - [319] Ge, M., Yang, Z., Li, L., Chen, L., Pi, L., Qu, Z., ... & Zhang, Y. (2009). Sulfur substitution and pressure effect on superconductivity of α -FeSe. *Physica C: Superconductivity*, 469(7), 297-299.
 - [320] Tomita, T., Takahashi, H., Takahashi, H., Okada, H., Mizuguchi, Y., Takano, Y., ... & Uwatoko, Y. (2012). Superconducting Transitions and Crystal Structure for FeSe_{1-x}S_x (x= 0.2) under Pressure. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 400, No. 2, p. 022125). IOP Publishing.
 - [321] Okamoto, H. (1991). The fese (iron-selenium) system. *Journal of phase equilibria*, 12(3), 383-389.
 - [322] Gronvold F., (1968) Heat Capacities and Thermodynamic properties of the iron selenides Fe_{1.04}Se, Fe₇Se₈ and Fe₃Se₄, *Acta Chem. Scand.*, 22(4), 1219-1240.
 - [323] McQueen, T. M., Huang, Q., Ksenofontov, V., Felser, C., Xu, Q., Zandbergen, H., ... & Checkelsky, J. (2009). Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in Fe_{1+δ}Se. *Physical Review B*, 79(1), 014522.
 - [324] Okamoto, H., & Tanner, L. E. (1990). The Fe-Te (iron-tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 11(4), 371-376.
 - [325] Kullerud, G. and Yoder, H.S., Jr. (1959) Pyrite stability relations in the Fe-S system, *Econ. Geol.* 54, 533-572.
 - [326] Taylor L.A., Finger L.W. (1970) Structural refinement and composition of mackinawite. *Carnegie Institute of Washington Geophys. Lab. Ann. Rept.*, 69, 318-322.
 - [327] Zoka H., Taylor L.A., Takeno S. (1973) Compositional variations in natural mackinawite and the results of heating experiments. *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. C*, 7, 37-53.
 - [328] Chen, D. P., & Lin, C. T. (2014). The growth of 122 and 11 iron-based superconductor single crystals and the influence of doping. *Superconductor Science and Technology*, 27(10), 103002.
 - [329] Wu, M. K., Wang, M. J., & Yeh, K. W. (2016). Recent advances in β -FeSe_{1-x} and related superconductors. *Science and Technology of Advanced Materials*.
 - [330] Chen, D., Lin, C., Maljuk, A., & Zhou, F. (2016). Crystal Growth and Characterization of Iron-Based Superconductor. In *Growth and Characterization of Bulk Superconductor Material* (pp. 143-191). Springer International Publishing.

-
- [331] Lennie, A. R., Redfern, S. A. T., Schofield, P. F., & Vaughan, D. J. (1995). Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS. *Mineralogical Magazine*, 59(397), 677-684.
 - [332] Mok, B. H., Rao, S. M., Ling, M. C., Wang, K. J., Ke, C. T., Wu, P. M., ... & Wu, M. K. (2009). Growth and investigation of crystals of the new superconductor α -FeSe from KCl solutions. *Crystal Growth and Design*, 9(7), 3260-3264.
 - [333] Ma, M. W., Yuan, D. N., Wu, Y., Dong, X. L., & Zhou, F. (2014). Crystal growth of iron-based superconductor FeSe 0.94 by KCl flux method. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 506, 154-157.
 - [334] Gorina, J. I., Kaluzhnaya, G. A., Golubkov, M. V., Rodin, V. V., Sentjurina, N. N., & Chernook, S. G. (2012). Growth and structure of superconducting FeSe crystals. *Crystallography Reports*, 57(4), 585-589.
 - [335] Zhang, S. B., Zhu, X. D., Lei, H. C., Li, G., Wang, B. S., Li, L. J., ... & Sun, Y. P. (2009). Superconductivity of FeSe0.89 crystal with hexagonal and tetragonal structures. *Superconductor Science and Technology*, 22(7), 075016.
 - [336] U. Patel, J. Hua, S. H. Yu, S. Avci, Z. L. Xiao, H. Claus, J. Schlueter, V. V. Vlasko-Vlasov, U. Welp, and W. K. Kwok (2009) Growth and superconductivity of FeSex crystals. *Applied Physics Letters*, 94, 082508.
 - [337] Ma, M., Yuan, D., Wu, Y., Zhou, H., Dong, X., & Zhou, F. (2014). Flux-free growth of large superconducting crystal of FeSe by traveling-solvent floating-zone technique. *Superconductor Science and Technology*, 27(12), 122001.
 - [338] Yang, C. M., Chen, P. W., Kou, J. C., Diko, P., Chen, I. G., & Wu, M. K. (2011). Low porosity FeSe preferred orientation crystal growth by Bridgman method. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 21(3), 2845-2848.
 - [339] Zhang, S. B., Sun, Y. P., Zhu, X. D., Zhu, X. B., Wang, B. S., Li, G., ... & Dai, J. M. (2008). Crystal growth and superconductivity of FeSex. *Superconductor Science and Technology*, 22(1), 015020.
 - [340] Miyoshi, K., Morishita, K., Mutou, E., Kondo, M., Seida, O., Fujiwara, K., ... & Nishigori, S. (2013). Enhanced superconductivity on the tetragonal lattice in FeSe under hydrostatic pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 83(1), 013702.
 - [341] Buchkov, K., Polichetti, M., Nenkov, K., Nazarova, E., Mancusi, D., Balchev, N., ... & Pace, S. (2015). Investigation of the vortex dynamics of Fe1.02Se crystals by fundamental and 3rd harmonic ac magnetic susceptibility analysis. *Superconductor Science and Technology*, 28(3), 035009.
 - [342] Rao, S. M., Mok, B. H., Ling, M. C., Ke, C. T., Chen, T. K., Tsai, I. M., ... & Huang, T. W. (2011). Convective solution transport—An improved technique for the growth of big crystals of the superconducting α -FeSe using KCl as solvent. *Journal of Applied Physics*, 110(11), 113919.
 - [343] Braithwaite, D., Salce, B., Lapertot, G., Bourdarot, F., Marin, C., Aoki, D., & Hanfland, M. (2009). Superconducting and normal phases of FeSe single crystals at high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(23), 232202.
 - [344] Gawryluk, D. J., Fink-Finowicki, J., Wisniewski, A., Puzniak, R., Domukhovski, V., Diduszko, R., & Berkowski, M. (2010). Structure and Superconductivity of FeSe1-x and FeTe1-ySey Crystals: Dependence on the Synthesis Methods, Starting Composition, and Growth Conditions. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 118(2), 331.
 - [345] Pomjakushina, E. (2014). As easy as pie? Large FeSe superconducting crystal, which is of the simplest structural type from the large family of iron based superconductors, is finally grown. *Supercond. Sci. Technol.*, 27, 120501.
 - [346] Karkin, A. E., Titov, A. N., Galieva, E. G., Titov, A. A., & Goshchitskii, B. N. (2009). Synthesis, crystal growth and superconducting properties of Fe-Se system. arXiv preprint arXiv:0911.1194.
 - [347] Lin, J. Y., Hsieh, Y. S., Chareev, D. A., Vasiliev, A. N., Parsons, Y., & Yang, H. D. (2011). Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat. *Physical Review B*, 84(22), 220507.
 - [348] Dmitriy Chareev, Evgeniy Osadchii, Tatiana Kuzmicheva, Jiunn-Yuan Lin, Svetoslav Kuzmichev, Olga S. Volkova and Alexander N. Vasiliev (2013) Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe1-x superconductors. *CrystEngComm*, 2013,15, 1989-1993.
 - [349] R. Hu, H. Lei, M. Abeykoon, E. S. Bozin, S. J. L. Billinge, J. B. Warren, T. Siegrist, and C. Petrovic, *Phys. Rev. B* 83, 224502, 2011

-
- [350] Böhmer, A. E., Hardy, F., Eilers, F., Ernst, D., Adelman, P., Schweiss, P., ... & Meingast, C. (2013). Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe. *Physical Review B*, 87(18), 180505.
- [351] Böhmer, A. E., Taufour, V., Straszheim, W. E., Wolf, T., & Canfield, P. C. (2016). Variation of transition temperatures and residual resistivity ratio in vapor-grown FeSe. *Physical Review B*, 94(2), 024526.
- [352] Huynh, K. K., Tanabe, Y., Urata, T., Oguro, H., Heguri, S., Watanabe, K., & Tanigaki, K. (2014). Electric transport of a single-crystal iron chalcogenide FeSe superconductor: Evidence of symmetry-breakdown nematicity and additional ultrafast Dirac cone-like carriers. *Physical Review B*, 90(14), 144516.
- [353] Nakayama, K., Miyata, Y., Phan, G. N., Sato, T., Tanabe, Y., Urata, T., ... & Takahashi, T. (2014). Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor. *Physical review letters*, 113(23), 237001.
- [354] Zhang, P., Qian, T., Richard, P., Wang, X. P., Miao, H., Lv, B. Q., ... & Wang, Z. Q. (2015). Observation of two distinct $d x^2 - y^2 / d y^2$ band splittings in FeSe. *Physical Review B*, 91(21), 214503.
- [355] Sun, Y., Pyon, S., Tamegai, T., Kobayashi, R., Watashige, T., Kasahara, S., ... & Kitamura, H. (2015). Enhancement of critical current density and mechanism of vortex pinning in H⁺-irradiated FeSe single crystal. *Applied Physics Express*, 8(11), 113102.
- [356] Watson, M. D., Kim, T. K., Haghighirad, A. A., Davies, N. R., McCollam, A., Narayanan, A., ... & Hoesch, M. (2015). Emergence of the nematic electronic state in FeSe. *Physical Review B*, 91(15), 155106.
- [357] Böhmer, A. E., Arai, T., Hardy, F., Hattori, T., Iye, T., Wolf, T., ... & Meingast, C. (2015). Origin of the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe: A combined thermodynamic and NMR study of nematicity. *Physical review letters*, 114(2), 027001.
- [358] Terashima, T., Kikugawa, N., Kiswandhi, A., Choi, E. S., Brooks, J. S., Kasahara, S., ... & Wolf, T. (2014). Anomalous Fermi surface in FeSe seen by Shubnikov–de Haas oscillation measurements. *Physical Review B*, 90(14), 144517.
- [359] Terashima, T., Kikugawa, N., Kasahara, S., Watashige, T., Shibauchi, T., Matsuda, Y., ... & Löhneysen, H. V. (2015). Pressure-induced antiferromagnetic transition and phase diagram in FeSe. *Journal of the Physical Society of Japan*, 84(6), 063701.
- [360] Sun, J. P., Matsuura, K., Ye, G. Z., Mizukami, Y., Shimozawa, M., Matsubayashi, K., ... & Yan, J. Q. (2015). Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe. *arXiv preprint arXiv:1512.06951*.
- [361] Mahmoud Abdel-Hafiez, Yuan-Yuan Zhang, Zi-Yu Cao, Chun-Gang Duan, G. Karapetrov, V. M. Pudalov, V. A. Vlasenko, A. V. Sadakov, D. A. Knyazev, T. A. Romanova, D. A. Chareev, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, and Xiao-Jia Chen (2015). Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide. *Physical Review B*, 91(16), 165109.
- [362] S. A. Moore, J. L. Curtis, C. Di Giorgio, E. Lechner, Mahmoud Abdel-Hafiez, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, D. A. Chareev, G. Karapetrov, and M. Iavarone. Evolution of the superconducting properties in FeSe_{1-x}S_x. *Physical Review B*, 92(23), 235113.
- [363] Watson, M. D., Kim, T. K., Haghighirad, A. A., Blake, S. F., Davies, N. R., Hoesch, M., ... & Coldea, A. I. (2015). Suppression of orbital ordering by chemical pressure in FeSe 1 – x S x. *Physical Review B*, 92(12), 121108.
- [364] Sun, Y., Pyon, S., & Tamegai, T. (2016). Electron carriers with possible Dirac-cone-like dispersion in FeSe 1 – x S x (x= 0 and 0.14) single crystals triggered by structural transition. *Physical Review B*, 93(10), 104502.
- [365] Hosoi, S., Matsuura, K., Ishida, K., Wang, H., Mizukami, Y., Watashige, T., ... & Shibauchi, T. (2016). Nematic quantum critical point without magnetism in FeSe_{1-x}S_x superconductors. *PNAS* 113 (29) 8139-8143.
- [366] Mizuguchi, Y., Hamada, K., & Miura, O. (2012). Structural and magnetic properties of Fe 1+ d Te single crystals. *Physics Procedia*, 27, 9-12.
- [367] Maheshwari, P. K., Jha, R., Gahtori, B., & Awana, V. P. S. (2015). Structural and Magnetic Properties of Flux-Free Large FeTe Single Crystal. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 28(10), 2893-2897.
- [368] Sales, B. C., Sefat, A. S., McGuire, M. A., Jin, R. Y., Mandrus, D., & Mozharivskyj, Y. (2009). Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of Fe 1+ y Te x Se 1 – x. *Physical Review B*, 79(9), 094521.
- [369] Dong, C., Wang, H., Li, Z., Chen, J., Yuan, H. Q., & Fang, M. (2011). Revised phase diagram for the FeTe 1 – x Se x system with fewer excess Fe atoms. *Physical Review B*, 84(22), 224506.

-
- [370] Viennois, R., Giannini, E., Van Der Marel, D., & Černý, R. (2010). Phase diagram of single-crystalline tetragonal iron chalcogenides. *Physica C: Superconductivity*, 470, S370-S371.
 - [371] Viennois, R., Giannini, E., Van Der Marel, D., & Černý, R. (2010). Effect of Fe excess on structural, magnetic and superconducting properties of single-crystalline $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$. *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4), 769-775.
 - [372] Tsurkan, V., Deisenhofer, J., Günther, A., Kant, C., Klemm, M., von Nidda, H. A. K., ... & Loidl, A. (2011). Physical properties of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ single crystals grown under different conditions. *The European Physical Journal B*, 79(3), 289-299.
 - [373] Fang, M., Yang, J., Balakirev, F. F., Kohama, Y., Singleton, J., Qian, B., ... & Yuan, H. Q. (2010). Weak anisotropy of the superconducting upper critical field in $\text{Fe}_{1.11}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ single crystals. *Physical Review B*, 81(2), 020509.
 - [374] Pallecchi, I., Lamura, G., Tropeano, M., Putti, M., Viennois, R., Giannini, E., & Van Der Marel, D. (2009). Seebeck effect in $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ single crystals. *Physical Review B*, 80(21), 214511.
 - [375] Liu, T. J., Ke, X., Qian, B., Hu, J., Fobes, D., Vehstedt, E. K., ... & Schiffer, P. (2009). Charge-carrier localization induced by excess Fe in the superconductor $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. *Physical Review B*, 80(17), 174509.
 - [376] Chen, G. F., Chen, Z. G., Dong, J., Hu, W. Z., Li, G., Zhang, X. D., ... & Wang, N. L. (2009). Electronic properties of single-crystalline $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$ and $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$. *Physical Review B*, 79(14), 140509.
 - [377] Mizuguchi, Y., Deguchi, K., Ozaki, T., Nagao, M., Tsuda, S., Yamaguchi, T., & Takano, Y. (2011). Single Crystal Growth and Structural Characterization of $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 21(3), 2866-2869.
 - [378] Hu, R., Bozin, E. S., Warren, J. B., & Petrovic, C. (2009). Superconductivity, magnetism, and stoichiometry of single crystals of $\text{Fe}_{1+y}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_z$. *Physical Review B*, 80(21), 214514.
 - [379] Taen, T., Tsuchiya, Y., Nakajima, Y., & Tamegai, T. (2009). Superconductivity at $T_c \sim 14$ K in single-crystalline $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$. *Physical Review B*, 80(9), 092502.
 - [380] Noji, T., Suzuki, T., Abe, H., Adachi, T., Kato, M., & Koike, Y. (2010). Growth, Annealing Effects on Superconducting and Magnetic Properties, and Anisotropy of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.5 \leq x \leq 1$) Single Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(8), 084711.
 - [381] Speller, S. C., Britton, T. B., Hughes, G., Lozano-Perez, S., Boothroyd, A. T., Pomjakushina, E., ... & Grover, C. R. M. (2011). Analysis of local chemical and structural inhomogeneities in $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}_x$ single crystals. *Applied Physics Letters*, 99(19), 192504.
 - [382] Serafin, A., Coldea, A. I., Ganin, A. Y., Rosseinsky, M. J., Prassides, K., Vignolles, D., & Carrington, A. (2010). Anisotropic fluctuations and quasiparticle excitations in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. *Physical Review B*, 82(10), 104514.
 - [383] Arčon, D., Jeglič, P., Zorko, A., Potočnik, A., Ganin, A. Y., Takabayashi, Y., ... & Prassides, K. (2010). Coexistence of localized and itinerant electronic states in the multiband iron-based superconductor $\text{FeSe}_{0.42}\text{Te}_{0.58}$. *Physical Review B*, 82(14), 140508.
 - [384] Tamai, A., Ganin, A. Y., Rozbicki, E., Bacsá, J., Meevasana, W., King, P. D. C., ... & Rosseinsky, M. J. (2010). Strong electron correlations in the normal state of the iron-based $\text{FeSe}_{0.42}\text{Te}_{0.58}$ superconductor observed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical review letters*, 104(9), 097002.
 - [385] Bukowski, Z., Weyeneth, S., Puzniak, R., Moll, P., Katrych, S., Zhigadlo, N. D., ... & Batlogg, B. (2009). Superconductivity at 23 K and low anisotropy in Rb-substituted BaFe_2As_2 single crystals. *Physical Review B*, 79(10), 104521.
 - [386] Ronning, F., Klimczuk, T., Bauer, E. D., Volz, H., & Thompson, J. D. (2008). Synthesis and properties of CaFe_2As_2 single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(32), 322201.
 - [387] Ronning, F., Kurita, N., Bauer, E. D., Scott, B. L., Park, T., Klimczuk, T., ... & Thompson, J. D. (2008). The first order phase transition and superconductivity in BaNi_2As_2 single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(34), 342203.
 - [388] Kim, J. S., Blasius, T. D., Kim, E. G., & Stewart, G. R. (2009). Superconductivity in undoped single crystals of BaFe_2As_2 : field and current dependence. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(34), 342201.
 - [389] Liu, Y., Li, Z. C., Liu, W. P., Friemel, G., Inosov, D. S., Dinnebier, R. E., ... & Lin, C. T. (2012). $\text{KxFe}_{2-y}\text{Se}_2$ single crystals: floating-zone growth, transport and structural properties. *Superconductor Science and Technology*, 25(7), 075001.

-
- [390] Wang, G., Ying, T., Huang, Y., Jin, S., Yan, L., Ding, H., & Chen, X. (2014). Growth of $(\text{Na}_x\text{K}_y)\text{Fe}_z\text{Se}_2$ crystals by chlorides flux at low temperatures. *Journal of Crystal Growth*, 405, 1-5.
 - [391] Tapp, J. H., Tang, Z., Lv, B., Sasmal, K., Lorenz, B., Chu, P. C., & Guloy, A. M. (2008). LiFeAs : An intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c = 18$ K. *Physical Review B*, 78(6), 060505.
 - [392] Chu, C. W., Chen, F., Gooch, M., Guloy, A. M., Lorenz, B., Lv, B., ... & Xue, Y. Y. (2009). The synthesis and characterization of LiFeAs and NaFeAs . *Physica C: Superconductivity*, 469(9), 326-331.
 - [393] Song Y J, Ghim J S, Min B H, Kwon Y S, Jung M H and Rhyee J S (2010) Synthesis, anisotropy, and superconducting properties of LiFeAs single crystal. *Appl. Phys. Lett.* 96 212508.
 - [394] Jang, D. J., Vorontsov, A. B., Vekhter, I., Gofryk, K., Yang, Z., Ju, S., ... & Thompson, J. D. (2011). Calorimetric evidence for nodes in the overdoped $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$. *New Journal of Physics*, 13(2), 023036.
 - [395] Wang, X. F., Wu, T., Wu, G., Chen, H., Xie, Y. L., Ying, J. J., ... & Chen, X. H. (2009). Anisotropy in the electrical resistivity and susceptibility of superconducting BaFe_2As_2 single crystals. *Physical review letters*, 102(11), 117005.
 - [396] Luo, H., Wang, Z., Yang, H., Cheng, P., Zhu, X., & Wen, H. H. (2008). Growth and characterization of $\text{A}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ (A= Ba, Sr) single crystals with $x = 0-0.4$. *Superconductor Science and Technology*, 21(12), 125014.
 - [397] Chen, G. F., Li, Z., Dong, J., Li, G., Hu, W. Z., Zhang, X. D., ... & Luo, J. L. (2008). Transport and anisotropy in single-crystalline SrFe_2As_2 and $\text{A}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (A= Sr, Ba) superconductors. *Physical Review B*, 78(22), 224512.
 - [398] Böhmer, A. E., Hardy, F., Wang, L., Wolf, T., Schweiss, P., & Meingast, C. (2015). Superconductivity-induced re-entrance of the orthorhombic distortion in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Nature communications*, 6, 7911.
 - [399] Kasahara, S., Shibauchi, T., Hashimoto, K., Ikada, K., Tonegawa, S., Okazaki, R., ... & Terashima, T. (2010). Evolution from non-Fermi-to Fermi-liquid transport via isovalent doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ superconductors. *Physical Review B*, 81(18), 184519.
 - [400] Sun, D. L., Xiao, J. Z., & Lin, C. T. (2011). Growth and annealing effect of Co-doped BaFe_2As_2 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 321(1), 55-59.
 - [401] Liu, Y., Sun, D. L., Park, J. T., & Lin, C. T. (2010). Aliovalent ion-doped BaFe_2As_2 : Single crystal growth and superconductivity. *Physica C: Superconductivity*, 470, S513-S515.
 - [402] Li, L. J., Luo, Y. K., Wang, Q. B., Chen, H., Ren, Z., Tao, Q., ... & Cao, G. H. (2009). Superconductivity induced by Ni doping in BaFe_2As_2 single crystals. *New Journal of Physics*, 11(2), 025008.
 - [403] Guo, J., Jin, S., Wang, G., Wang, S., Zhu, K., Zhou, T., ... & Chen, X. (2010). Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Physical Review B*, 82(18), 180520.
 - [404] Mizuguchi, Y., Takeya, H., Kawasaki, Y., Ozaki, T., Tsuda, S., Yamaguchi, T., & Takano, Y. (2011). Transport properties of the new Fe-based superconductor $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($T_c = 33$ K). *Appl. Phys. Lett.* 98(4), 042511.
 - [405] Wang, D. M., He, J. B., Xia, T. L., & Chen, G. F. (2011). Effect of varying iron content on the transport properties of the potassium-intercalated iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Physical Review B*, 83(13), 132502.
 - [406] Ge, J., Gutierrez, J., Li, M., Zhang, J., & Moshchalkov, V. V. (2013). Vortex phase transition and isotropic flux dynamics in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ single crystal lightly doped with Mn. *Applied Physics Letters*, 103(5), 052602.
 - [407] Liu, Y., Xing, Q., Dennis, K. W., McCallum, R. W., & Lograsso, T. A. (2012). Evolution of precipitate morphology during heat treatment and its implications for the superconductivity in $\text{K}_x\text{Fe}_{1.6+y}\text{Se}_2$ single crystals. *Physical Review B*, 86(14), 144507.
 - [408] Wen, J., Xu, G., Gu, G., Tranquada, J. M., & Birgeneau, R. J. (2011). Single crystal growth and properties of iron-chalcogenide superconductors. *arXiv preprint arXiv:1104.0695*.
 - [409] Lei, H., Abeykoon, M., Bozin, E. S., & Petrovic, C. (2011). Spin-glass behavior of semiconducting $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$. *Physical Review B*, 83(18), 180503.
 - [410] Krzton-Maziopa, A., Shermadini, Z., Pomjakushina, E., Pomjakushin, V., Bendele, M., Amato, A., ... & Conder, K. (2011). Synthesis and crystal growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: a new iron-based superconductor with $T_c = 27$ K. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(5), 052203.
 - [411] Krzton-Maziopa, A., Pomjakushina, E., & Conder, K. (2012). Single crystals of novel alkali metal intercalated iron chalcogenide superconductors. *Journal of Crystal Growth*, 360, 155-157.

-
- [412] Ying, J. J., Wang, X. F., Luo, X. G., Wang, A. F., Zhang, M., Yan, Y. J., ... & Chen, X. H. (2011). Superconductivity and magnetic properties of single crystals of $K_{0.75}Fe_{1.66}Se_2$ and $Cs_{0.81}Fe_{1.61}Se_2$. *Physical Review B*, 83(21), 212502.
- [413] Wang, A. F., Ying, J. J., Yan, Y. J., Liu, R. H., Luo, X. G., Li, Z. Y., ... & Xiang, Z. J. (2011). Superconductivity at 32 K in single-crystalline $Rb_xFe_{2-y}Se_2$. *Physical Review B*, 83(6), 060512.
- [414] Tsurkan, V., Deisenhofer, J., Günther, A., von Nidda, H. A. K., Widmann, S., & Loidl, A. (2011). Anisotropic magnetism, superconductivity, and the phase diagram of $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$. *Physical Review B*, 84(14), 144520.
- [415] Maria Roslova, Svetoslav Kuzmichev, Tatiana Kuzmicheva, Yevgeny Ovchenkov, Min Liu, Igor Morozov, Aleksandr Boltalin, Andrey Shevelkov, Dmitry Chareev and Alexander Vasiliev Crystal growth, transport phenomena and two-gap superconductivity in the mixed alkali metal $(K_{1-z}Na_z)_xFe_{2-y}Se_2$ iron selenide CrystEngComm, 2014, 16 (30), 6919 – 6928.
- [416] Fang, M. H., Wang, H. D., Dong, C. H., Li, Z. J., Feng, C. M., Chen, J., & Yuan, H. Q. (2011). Fe-based superconductivity with $T_c = 31$ K bordering an antiferromagnetic insulator in $(Tl, K)Fe_xSe_2$. *EPL (Europhysics Letters)*, 94(2), 27009.
- [417] Wang, H. D., Dong, C. H., Li, Z. J., Mao, Q. H., Zhu, S. S., Feng, C. M., ... & Fang, M. H. (2011). Superconductivity at 32 K and anisotropy in $Tl_{0.58}Rb_{0.42}Fe_{1.72}Se_2$ crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 93(4), 47004.
- [418] Quebe, P., Terbüchte, L. J., & Jeitschko, W. (2000). Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides $RTAsO$ ($T = Fe, Ru, Co$) with $ZrCuSiAs$ type structure. *Journal of alloys and compounds*, 302(1), 70-74.
- [419] Zhigadlo, N. D., Katrych, S., Bukowski, Z., Weyeneth, S., Puzniak, R., & Karpinski, J. (2008). Single crystals of superconducting $SmFeAsO_{1-x}Fy$ grown at high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(34), 342202.
- [420] Karpinski, J., Zhigadlo, N. D., Katrych, S., Bukowski, Z., Moll, P., Weyeneth, S., ... & Gonnelli, R. (2009). Single crystals of $LnFeAsO_{1-x}Fx$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$) and $Ba_{1-x}Rb_xFe_2As_2$: Growth, structure and superconducting properties. *Physica C: Superconductivity*, 469(9), 370-380.
- [421] Moh G.H., Taylor L.A. // Neues Jahrb. Mineral. Monatsch. 1971. № 10. S. 450.
- [422] H. T. Fullam, *Physical property measurements on cesium chloride and cesium chloride – alkali metal chloride systems*, Atlantic Richfield Hanford Company, (52 pages), 1971.
- [423] Kullerud, G. Experimental techniques in dry sulfide research. In: Ulmer, G.C. (ed.) *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*, Springer-Verlag, New York, pp. 288-315 (1971).
- [424] Robelin, C., Chartrand, P., & Pelton, A. D. (2004). A Thermodynamic Database for $AlCl_3$ -Based Molten Salt Systems. In *PROCEEDINGS-ELECTROCHEMICAL SOCIETY PV* (Vol. 24, p. 108).
- [425] A.V. Fedorchenko, G.E. Grechnev, V.A. Desnenko, A.S. Panfilov, S.L. Gnatchenko, V.V. Tsurkan, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, D.A. Chareev, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev (2011) Magnetic and superconducting properties of $FeSe_{1-x}Tex$ ($x \simeq 0, 0.5$ and 1.0) // *Low Temperature Physics*, 37, No 1, 100-107.
- [426] Wang Q, Shen Y, Pan B, Hao Y, Ma M, Zhou F, Steffens P, Schmalzl K, Forrest TR, Abdel-Hafiez M, Chen X, Chareev DA, Vasiliev AN, Bourges P, Sidis Y, Cao H, & Zhao J. (2016) Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nature Materials*, 15, 159–163.
- [427] Jung, S. G., Kang, J. H., Park, E., Lee, S., Lin, J. Y., Chareev, D. A., Vasiliev, A.N., Park, T. (2015). Enhanced critical current density in the pressure-induced magnetic state of the high-temperature superconductor FeSe. *Scientific Reports*, 5, 16385.
- [428] Naidyuk, Y. G., Gamayunova, N. V., Kvitnitskaya, O. E., Fuchs, G., Chareev, D. A., & Vasiliev, A. N. (2016). Analysis of nonlinear conductivity of point contacts on the base of FeSe in the normal and superconducting state. *Low Temperature Physics*, 42(1), 31-35.
- [429] Naidyuk, Y. G., Fuchs, G., Chareev, D. A., & Vasiliev, A. N. (2016). Doubling of the critical temperature of FeSe observed in point contacts. *Physical Review B*, 93(14), 144515.
- [430] Alekseeva, A. M., Drozhzhin, O. A., Dosaev, K. A., Antipov, E. V., Zakharov, K. V., Volkova, O. S., Chareev, D.A., Vasiliev, A.N., Koz. C., Schwarz, U., Rosner, H., Grin, Yu. (2016). New superconductor $Li_xFe_{1+\delta}Se$ ($x \leq 0.07$, T_c up to 44 K) by an electrochemical route. *Scientific reports*, 6, 25624.

-
- [431] Y.A. Ovchenkov, D.A. Chareev, E.S. Kozlyakova, O.S. Volkova, and A.N. Vasiliev Coexistence of superconductivity and magnetism in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.28, 0.4$ and 0.45) . *Physica C*.
 - [432] *Oxford Diffraction.CrysAlis PRO*. 2011. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
 - [433] Petriček, V., Dusek, M., Palatinus, L. JANA 2006. 2006. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
 - [434] J. L. Her, Y. Kohama, Y. H. Matsuda, K. Kindo, W-H Yang, D. A. Chareev, E. S. Mitrofanova, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev and J-Y Lin, «Anisotropy in the upper critical field of FeSe and $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ single crystals,» *Supercond. Sci. Technol.*, т. 28, p. 045013 (6pp), 2015.
 - [435] A. S. Panfilov, V. A. Pashchenko, G. E. Grechnev, V. A. Desnenko, A. V. Fedorchenko, A. N. Bludov, S. L. Gnatchenko, D. A. Chareev, E. S. Mitrofanova, and A. N. Vasiliev, «Interrelation of superconductivity and magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ compounds. Pressure effects.,» *Low temperature physics*, т. 40, № 7, pp. pp. 615-620, 2014.
 - [436] Shchichko, I. O., Makarova, I. P., Presnyakov, M. Y., Kazakov, S. M., Antipov, E. V., Chareev, D. A., ... & Vasil'ev, A. L. (2015). Single-crystal structure study of iron chalcogenides $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$. *Crystallography Reports*, 60(2), 227-235.
 - [437] G. E. Grechnev, A. S. Panfilov, A. V. Fedorchenko, A. A. Lyogenkaya, I. P. Zhuravleva, D. A. Chareev, A. N. Nekrasov, E. S. Mitrofanova, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev and O. Eriksson, «Anisotropy of magnetic properties of Fe_{1+y}Te ,» *J. Phys.: Condens. Matter*, т. 26, p. 436003 (7pp), 2014.
 - [438] G. E. Grechnev, A. A. Lyogenkaya, A. S. Panfilov, A. V. Logosha, O. V. Kotlyar, V. P. Gnezdilov, I. P. Makarova, D. A. Chareev, and E. S. Mitrofanova, «Features of the electronic structure of FeTe compounds,» *Low Temperature Physics*, т. 41, № 12, pp. pp. 990-995, 2015.
 - [439] Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano. *J. Phys. Soc. Jpn.* 78, 074712 (2009).
 - [440] Ovchenkov, Y. A., Chareev, D., Kulbachinskii, V., Kytin, V., Presnov, D., Volkova, O., & Vasiliev, A. (2017). Highly mobile carriers in iron-based superconductors. *Superconductor Science and Technology*.
 - [441] Шмулович КИ, Бухтияров ПГ, Персиков ЭС. (2016) Вынос золота при магматической дегазации. *Геохимия*, 11, 1015-1024.
 - [442] Bozzini, B., Fanigliulo, A., & Serra, M. (2001). Electrodeposition of star-shaped gold crystallites. *Journal of crystal growth*, 231(4), 589-598.
 - [443] Myung, N. V., Park, D. Y., Urgiles, D. E., & George, T. (2004). Electroformed iron and FeCo alloy. *Electrochimica acta*, 49(25), 4397-4404.
 - [444] Faust Jr, J. W. (1968). Effect of electrodeposition parameters on growth habit and morphology. *Journal of Crystal Growth*, 3, 433-435.
 - [445] Rost E., Akesson G. (1972). On the System Fe—Ni—Te. *Acta Chemica Scandinavica*, 26(9), 3662-3670.
 - [446] Vymazalová, A., Chareev, D. A., Kristavchuk, A. V., Laufek, F., & Drábek, M. (2014). The Ag—Pd—Se system: phase relations involving minerals and potential new minerals. *The Canadian Mineralogist*, 52(1), 77-89.
 - [447] Chareev, D. A., Voronin, M. V., & Osadchii, E. G. (2014). Thermodynamic study of monoclinic pyrrhotite in equilibrium with pyrite in the Ag-Fe-S system by solid-state electrochemical cell technique. *American Mineralogist*, 99(10), 2031-2034.
 - [448] Bezaeva, N. S., Chareev, D. A., Rochette, P., Kars, M., Gattacceca, J., Feinberg, J. M., ... & Axenov, S. N. (2016). Magnetic characterization of non-ideal single-domain monoclinic pyrrhotite and its demagnetization under hydrostatic pressure up to 2GPa with implications for impact demagnetization. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 257, 79-90.
 - [449] Laufek, F., Vymazalová, A., Chareev, D. A., Kristavchuk, A. V., Lin, Q., Drahokoupil, J., & Vasilchikova, T. M. (2011). Crystal and electronic structure study of AgPd_3Se . *Journal of Solid State Chemistry*, 184(10), 2794-2798.
 - [450] Tagirov, B. R., Dikov, Y. P., Buleev, M. I., Koval'chuk, E. V., Chareev, D. A., Kokh, M. A., ... & Kovalenker, V. A. (2014, November). "Invisible" gold in covellite (CuS): Synthesis and studies by EPMA, LA-ICP-MS, and XPS techniques. In *Doklady Earth Sciences* (Vol. 459, No. 1, pp. 1381-1386). Pleiades Publishing.
 - [451] Tagirov, B.R., Trigub, A.L., Kvashnina, K.O., Shiryaev, A.A., Chareev, D.A., Nickolsky, M.S., Abramova, V.D., Kovalchuk, E.V. (2016). Covellite CuS as a matrix for "invisible" gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 58–69.
 - [452] Кириллов, С. А. (2007). Динамический критерий комплексообразования и строение расплавленных галогенидов. К сорокалетию автокомплексной модели строения расплавов. *Электрохимия*, 43(8), 949-956.

-
- [453] Волков, С.В. (1976) О понятии координационное соединение и модели строения расплавленных солевых систем с комплексообразованием *Chem. zvesti*, 30(6) 819–831. (доклад на Первой конференции социалистических стран по химии и электрохимии расплавленных солей, Смоленце, 24–26 ноября 1975 г).
- [454] Смирнов М.В., Шабанов О.М., Хайменов А.П. (1966). Структура расплавленных солей *Электрохимия*, 1966, 2, с.1240-1247.
- [455] Papatheodorou, G. N., Kalogrianitis, S. G., Mihopoulos, T. G., & Pavlatou, E. A. (1996). Isotropic and anisotropic Raman scattering from molten LiCl–CsCl mixtures: Composition and temperature effects. *The Journal of chemical physics*, 105(7), 2660-2667.
- [456] Dracopoulos, V., & Papatheodorou, G. N. (2000). Isotropic and anisotropic Raman scattering from molten alkali-metal fluorides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(9), 2021-2025.
- [457] Greenberg, J., & Warshawsky, I. (1964). Visible Absorption Spectra of Lithium, Sodium, and Potassium in Molten Lithium Chloride-Potassium Chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 86(17), 3572-3574.
- [458] Pelton, A. D. (1971). A complex ion model for molten halides. *Canadian Journal of Chemistry*, 49(24), 3919-3934.
- [459] Kucharski, A. S., & Flengas, S. N. (1972). Thermodynamic Properties of Manganous Chloride in Alkali Chloride Melts by Electromotive Force Measurements. *Journal of The Electrochemical Society*, 119(9), 1170-1181.
- [460] Welch, B. J., & Osteryoung, R. A. (1981). Electrochemical studies in low temperature molten salt systems containing aluminium chloride. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 118, 455-466.
- [461] Волков, С.В., Яцимирский, К.Б. (1977) Спектроскопия расплавленных солей. Киев: Наукова думка, 1977. – 224 с.
- [462] Robinson, J., Gilbert, B., & Osteryoung, R. A. (1977). The acid-base chemistry of oxide and chalcogenide ions in sodium tetrachloroaluminate melts at 175. degree. C. *Inorganic Chemistry*, 16(12), 3040-3042.
- [463] Marassi, R., Mamantov, G., Matsunaga, M., Springer, S. E., & Wiaux, J. P. (1979). Electrooxidation of Sulfur in Molten AlCl₃-NaCl (63–37 Mole Percent). *Journal of The Electrochemical Society*, 126(2), 231-237.
- [464] Takami, N., & Koura, N. (1988). Anodic sulfidation of FeS electrode in a NaCl saturated AlCl₃-NaCl melt. *Electrochimica acta*, 33(8), 1137-1142.
- [465] Greenberg, J., Sundheim, B. R., & Gruen, D. M. (1958). Solutions of Sulfur in Fused Salts. *The Journal of Chemical Physics*, 29(2), 461-461.
- [466] Giggenbach, W. (1971). Blue solutions of sulfur in salt melts. *Inorganic Chemistry*, 10(6), 1308-1311.
- [467] Gruen, D. M., McBeth, R. L., & Zielen, A. (1971). Nature of sulfur species in fused salt solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 93(24), 6691-6693.
- [468] Huglen, R., Poulsen, F. W., Mamantov, G., Marassi, R., & Begun, G. M. (1978). Raman spectral studies of elemental sulfur in Al₂Cl₆ and chloroaluminate melts. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 14(4-5), 167-172.
- [469] Robinson, J., & Osteryoung, R. A. (1978). The Electrochemical Behavior of Te (IV) in Sodium Tetrachloroaluminate Melts. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(11), 1784-1789.
- [470] Волков, С.В., Грищенко, В.Ф., Делимарский, Ю.К. (1977) Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наукова думка, 1977. – 332 с.
- [471] Пупышев А.А., Суриков В.Т., Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006, 276 с.
- [472] Gilbert, S., Danyushevsky, L., Robinson, P., Wohlgemuth-Ueberwasser, C., Pearson, N., Savard, D., ... & Hanley, J. (2013). A Comparative Study of Five Reference Materials and the Lombard Meteorite for the Determination of the Platinum-Group Elements and Gold by LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(1), 51-64.
- [473] A.L. Trigub, B.R. Tagirov, K.O. Kvashnina, D.A. Chareev, M.S. Nickolsky, A.A. Shiryaev, N.N. Baranova, E.V. Kovalchuk and A.V. Mokhov (2017) X-ray absorption spectroscopic study of chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system, *Americal Mineralogist*, принято
- [474] Scott, S. D., & Barnes, H. L. (1971). Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Economic Geology*, 66(4), 653-669.

-
- [475] Martín, J. D., & Gil, A. S. I. (2005). An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850 C and up to 1 GPa. *Geochimica et cosmochimica acta*, 69(4), 995-1006.
- [476] Kullerud, G. (1953). The FeS-ZnS system, a geological thermometer. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 32(2-4), 61-147.
- [477] Lepetit, P., Bente, K., Doering, T., & Luckhaus, S. (2003). Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4), 185-191.
- [478] Aswegen, V. J., & Verleger, H. (1960). Röntgenographische Untersuchung des Systems ZnS-FeS. *Naturwissenschaften*, 47(6), 131-131.
- [479] Skinner, B. J. (1961). Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. *American Mineralogist*, 46(11-2), 1399-1411.
- [480] Осадчий, Е. Г., & Сорокин, В. И. (1989). *Станнинсодержащие сульфидные системы*. Наука.
- [481] Чернышев Л.В., Афолина, Г.Г Берестенников М.И. Параметр кристаллической решетки железосодержащих сфалеритов, синтезированных в гидротермальных условиях // Геология рудных месторождений. 1969. Т. 6. С. 85–89.
- [482] Шадлун, Т. Н., & Дмитриева, М. Г. (1968). О зависимости размеров параметра кристаллической решетки от содержания изоморфных примесей и возможности использования рентгенометрического анализа при установлении количества изоморфного железа в сфалеритах. *Мин. сб. Львовского Гос. ун-та. Львов*, (2), 116-131.
- [483] Osadchii, E. G., & Gorbaty, Y. E. (2010). Raman spectra and unit cell parameters of sphalerite solid solutions (Fe_xZn_{1-x}S). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(2), 568-573.
- [484] Balabin, A. I., & Sack, R. O. (2000). Thermodynamics of (Zn, Fe) S sphalerite. A CVM approach with large basis clusters. *Mineralogical Magazine*, 64(5), 923-943.
- [485] Di Benedetto, F., Andreozzi, G. B., Bernardini, G. P., Borgheresi, M., Caneschi, A., Cipriani, C., ... & Romanelli, M. (2005). Short-range order of Fe²⁺ in sphalerite by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility. *Physics and chemistry of minerals*, 32(5-6), 339-348.
- [486] Wright, K., & Gale, J. D. (2010). A first principles study of the distribution of iron in sphalerite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12), 3514-3520.
- [487] Д.И. Кочубей, Ю.В. Лаптев, Д.А. Чареев, Р.Г. Валеев (2013) EXAFS-спектроскопия сфалеритового твердого раствора (Zn_{1-x}Fe_xS), Известия РАН. Серия Физическая, 2013, 77, 9, 1296-1298.
- [488] Scott S.D. (1976) Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terrains. *American Mineralogist* **61**, 661-670.
- [489] Osadchii, E. G., & Chareev, D. A. (2006). Thermodynamic studies of pyrrhotite-pyrite equilibria in the Ag-Fe-S system by solid-state galvanic cell technique at 518–723K and total pressure of 1atm. *Geochimica et cosmochimica acta*, 70(22), 5617-5633.
- [490] Narazawa H., Morimoto N., (1971) Phase relations and superstructures of pyrrhotite, Fe_{1-x}S. *Materials Res. Bull.*, **6**, 345-358.
- [491] Taylor L.A. (1970) The system Ag-Fe-S: phase equilibria and mineral assemblages. *Mineral. Deposita* **5**, 41-58.
- [492] Kissin, S. A., & Scott, S. D. (1982). Phase relations involving pyrrhotite below 350 degrees C. *Economic Geology*, 77(7), 1739-1754.
- [493] Putnis A., McConnell J. D. C. Principles of mineral behaviour. – Elsevier, 1980.
- [494] Chareev D.A., Osadchii E.G. (2005) Pyrrhotite-pyrite equilibria in the Ag-Fe-S system at 245 to 310°C and standard pressure. Proceedings of the 2005 field workshop, Kiten, Bulgaria, Geochemistry, *Mineralogy and Petrology*, **43**, 41-46.
- [495] Richardson F.D., Jeffes J.H.E. (1952) The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making. *Journal of the iron and steel institute* 165-175.
- [496] Barin I. (1995) Frontmatter. *Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition*, I-L.
- [497] Robie, R.A., Hemingway, B.S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at high temperatures. *U.S. Geological Survey Bulletin* 2131.
- [498] Yund R.A., Hall H.T. (1969) Hexagonal and monoclinic pyrrhotites. *Econ. Geol.* **64**, 420-423.
- [499] Chichagov A.V., Belonozhko A.B., Lopatin A.L., Dokina T.N., Samokhvalova O.L., Ushakovskaya T.V., Shilova Z.V. (1990) Information-calculating system on Crystal Structure data for Minerals (MINCRYST). // *Kristallografiya*, 35. 3, 610-616 (in Russian). <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>

-
- [500] Osadchii E.G., Echmaeva E.A. (2007) The system Ag-Au-Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique. *Am. Mineral.*, **92**, 640–647.
- [501] Xu, F., Navrotsky, A. (2010). Enthalpies of formation of pyrrhotite $\text{Fe}_{1-0.125x}\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions. *American Mineralogist*, 95(5-6), 717-723.