

УДК 54.057:546.05:546.22:546.24:546.681

СИНТЕЗ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ (II)

© 2024 г. Д. Н. Борисенко*

Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

**e-mail: bdn@issp.ac.ru*

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Синтез сульфида галлия (II) проводили из элементарных веществ в замкнутом объеме двухтемпературным способом. Пассивацию поверхности галлия в парах серы наблюдали вплоть до температуры 1623 К. Контролируемое протекание химической реакции проводили в атмосфере водорода при его парциальном давлении 1300–2600 Па. Аналогичных результатов удалось добиться в вакууме с использованием фотокатализа при облучении реакционного объема ампулы ультрафиолетовым излучением с длиной волны в диапазоне 240–320 нм с мощностью лучистого потока 24.6 Вт. В обоих случаях при температуре 1323–1373 К время синтеза сульфида галлия (II) занимало не более 30 мин при массе загрузки 100 г. Для характеристики кристаллического сульфида галлия (II) методом порошковой рентгеновской дифракции применяли метод Ритвельда. Результаты анализа показали, что продуктом химической реакции являются однофазные образцы GaS. Предложенное решение проблемы пассивации поверхности расплава галлия для олигомеров серы с точки зрения квантовой электродинамики позволило значительно снизить энергетические затраты и повысить эффективность синтеза особо чистого сульфида галлия (II) для его дальнейшего использования в производстве халькогенидных стекол.

Ключевые слова: пассивация поверхности, транспортный агент, катализ, ультрафиолетовое излучение, плазма, дуговой разряд, полупроводник, водород, диффузия.

DOI: 10.31857/S1028096024090046, **EDN:** EIJNVW

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы сульфида галлия (II) обладают высокой устойчивостью к радиации и высокой чувствительностью к потокам электронов и γ -квантов и могут быть использованы для создания фотоэлектрических приемников и радиационных детекторов [1], параметрических преобразователей частоты излучения в средний инфракрасный и терагерцовый диапазоны [2–4], оптоэлектронных, фотокаталитических и фотонных применений [5–8], поскольку GaS имеет широкую запрещенную зону. Кристаллы GaS также представляют собой многообещающий материал для разработки биосенсоров при диагностике диабета [9]. Наиболее массовое использование халькогенидов галлия (в том числе GaS) можно наблюдать в таком перспективном направлении как получение особо чистых халькогенидных стекол [10–15]. Развитие перечисленных направлений в настоящее время ограничено из-за отсут-

ствия способов получения сульфида галлия (II) из элементарных галлия и серы с образованием однофазного продукта в условиях, пригодных для промышленного применения.

Существующие способы прямого синтеза сульфида галлия в замкнутом объеме до настоящего времени считали малопродуктивными и энергетически затратными с точки зрения промышленного производства: температура синтеза выше 1273 К с последующей длительной высокотемпературной гомогенизацией продукта в течение многих часов [4]. В опубликованной в 1971 году работе [16] авторы указывают на то, что “существующие методы синтеза (прямой однотемпературный и двухтемпературный в замкнутом объеме с созданием противодавления) оказались неудовлетворительными при синтезе с участием серы”. Одна из ключевых причин, влияющих на синтез, по мнению авторов [16] — это образование корки сульфида галлия на поверхности расплава галлия, препятствующее

дальнейшему протеканию реакции. В работе [17] для инициирования химической реакции смесь элементарных галлия и серы нагревали до температуры 1473–1523 К. Реакция заканчивалась через 30 мин с образованием желтых пластинчатых кристаллов сульфида галлия (II) в нижней части охлажденного расплава галлия. В работе [13] описан прямой способ синтеза сульфидов галлия: исходные компоненты Ga и S в стехиометрическом соотношении загружали в кварцевую ампулу, вакуумировали до давления 0.133 Па и герметично запаивали. Затем при непрерывном вращении ампулу вводили в печь, установленную под углом 30° к горизонту и нагретую до температуры 1323–1373 К. За короткое время экспозиции (1–2 мин) сера, не успевая переходить в пар, вступала в химическое взаимодействие с галлием. Реакция между компонентами происходила мгновенно. Этим методом быстрого нагрева синтезировали 18–20 г смеси сульфидов галлия GaS и Ga₂S₃. Как указывает сам автор работы [13], недостатком этого способа является термическая диссоциация продуктов синтеза с образованием смеси сульфидов галлия GaS и Ga₂S₃. Стоит отметить, что в таком способе синтеза при увеличении массы загрузки исходных компонентов увеличится и время выдержки при высоких температурах с неконтролируемым повышением давления из-за перехода серы в парообразное состояние и последующим катастрофическим (взрывным) разрушением ампулы. В работе [18] кристаллы GaS были получены в процессе синтеза в двухзонной горизонтальной печи, в которую помещали вакуумированную запаиваемую кварцевую ампулу с серой и галлием; сера находилась при температуре 473 К, галлий при температуре 1173–1223 К. Сульфид галлия (II) был получен в виде желтых кристаллических игл. Химическая реакция не протекала до конца и оставалось много свободного галлия и серы, что требовало проведения дополнительных мероприятий по очистке готового продукта от этих примесей.

Несмотря на то, что синтез сульфида галлия из элементов при высокой температуре имеет ряд недостатков и требует значительных энергозатрат, он остается наиболее экологичным и перспективным для получения чистого однофазного продукта благодаря своей простоте и возможности масштабирования процесса для промышленного применения. По этой причине развитие данного способа является актуальной задачей, требующей для своего успешного решения комплексного подхода с учетом особенностей термодинамики и кинетики гетерогенных каталитических реакций.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Считается, что реакция окисления металлов протекает самопроизвольно, если в результате ее свободная энергия Гиббса системы понижается $\Delta G^0 < 0$. Энергия Гиббса сульфида галлия (II) $\Delta G^0_{298} \approx -1029$ кДж/моль [19] (подстрочный индекс указывает на температуру системы), таким образом, реакция с образованием сульфида галлия (II) должна протекать самопроизвольно с большим выделением тепла, так как стандартная энтальпия образования GaS $H^0_{298} \approx -195$ кДж/моль [17] (по данным Термодинамического центра точных калориметрических исследований НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского стандартная энтальпия образования сульфида галлия $H^0_{298} = -188.16 \pm 7.56$ кДж/моль). Однако, как было описано выше, для инициирования химической реакции смесь Ga и S нагревали до температуры 1523 К, но даже при такой высокой температуре реакция протекала не в полной мере. С термодинамической точки зрения система Ga–S очень реакционноспособна, но энергия активации реакции образования сульфида галлия (II) из элементов очень велика, что объясняется большой энергией диссоциации димера галлия Ga₂ $D \approx 1.18$ эВ ≈ 114 кДж/моль [20]. Принимая во внимание значение энтропии для галлия $S^0_{298} = 40.81$ Дж/(моль·К) [21], можно оценить равновесную температуру диссоциации димера галлия $T = D/S^0_{298} = 2793$ К. С точки зрения равновесной термодинамики димер галлия устойчив до температур выше температуры кипения галлия $T_{\text{кип.}} = 2478$ К [21].

Стоит отметить, что термическое разрушение молекул (димеров) водорода и серы также требует высоких температур. Величина энтропии для молекулы водорода: $S^0_{298} = 130.52$ Дж/(моль·К) [22]. Энергия диссоциации димера водорода H₂ $D \approx 4.478$ эВ ≈ 431 кДж/моль [20]. Равновесная температура диссоциации димера водорода $T = D/S^0_{298} = 3302$ К. Величина энтропии для молекулы серы S₂(газ): $S^0_{298} = 228.522$ Дж/(моль·К) [22]. Энергия диссоциации димера серы S₂ $D \approx 4.37$ эВ ≈ 421 кДж/моль [20]. Вычисленная равновесная температура диссоциации димера серы $T = D/S^0_{298} = 1842$ К хорошо согласуется с данными, где сера только при температуре выше 1973 К представляет собой одноатомный газ [23].

Проанализируем значения энергии Гиббса для сульфида галлия (II), представленные на диаграмме Эллингема [19]: $\Delta G^0_{298} \approx -1029$ кДж/моль и $\Delta G^0_{1273} \approx -840$ кДж/моль. Эти данные не удовлетворяют уравнению Гиббса–Гельмгольца (зна-

чение энтальпии для расчетов приняли равным $H_{298}^0 = -188.16$ кДж/моль), расхождение составляет до 5.8 раз! Кроме того, следует обратить внимание на величину энергии Гиббса на диаграмме Эллингема при $T = 0$ К $\Delta G_0^0 \approx -1086$ кДж/моль [19]. Это значение также плохо согласуется с выражением для термодинамического потенциала $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где энтропийный фактор при абсолютном нуле не играет никакой роли, и величина энергии Гиббса определяется значением энтальпии термодинамической системы — в нашем случае значением энтальпии сульфида галлия (II) $H_{298}^0 = -188.16$ кДж/моль. Таким образом, для дальнейших расчетов следует ввести поправку в значения энергии Гиббса на диаграмме Эллингема на величину $\delta \approx 898$ кДж/моль и, исходя из уточненных данных: $\Delta G_{298}^0 \approx -131$ кДж/моль и условия равновесия системы $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 0$, вычислить значение энтропии для GaS $\Delta S_{298}^0 = -191$ Дж/(моль·К). Стоит отметить, что полученные с учетом поправки δ значения энергии Гиббса $\Delta G_{298}^0 \approx -131$ кДж/моль и $\Delta G_{1273}^0 \approx 58$ кДж/моль хорошо согласуются с уравнением Гиббса–Гельмгольца (расхождение $< 0.3\%$). В настоящее время в литературе отсутствуют данные для значения энтропии сульфида галлия (II), поэтому в дальнейших расчетах будем использовать полученное нами значение $\Delta S_{298}^0 = -191$ Дж/(моль·К).

В равновесной термодинамике за температуру начала химической реакции принято считать температуру, при которой наступает термодинамическое равновесие, выраженное условием $\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = 0$. Физический смысл термина “начало реакции” при $T_{н.р.} = \Delta H_{298}^0 / \Delta S_{298}^0$ вполне понятен, если принять во внимание, что система реагирующих веществ никуда не “движется” и находится в состоянии равновесия, т.е. в нуле своего термодинамического потенциала $\Delta G = 0$. Изменение температуры системы в сторону увеличения ($T_2 > T_{н.р.}$) или уменьшения ($T_1 < T_{н.р.}$) относительно равновесной температуры заставляет систему начинать “движение” в сторону прямой или обратной химической реакции. Принимая во внимание все выше сказанное, мы оценили температуру начала химической реакции синтеза сульфида галлия (II) из различных компонентов. Расчеты проводили для значений термодинамических потенциалов, взятых из данных [22–24], по методике, изложенной в работах [25, 26]. Значение энтальпии для димера галлия было взято с учетом скрытой теплоты плавления $H_{пл}^0$ (Ga₂) = 5.59 кДж/моль. В табл. 1 представлены исходные данные и результаты расчета температуры начала различных химических реакций синтеза GaS.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что с точки зрения равновесной термодинамики

Таблица 1. Расчетные температуры начала реакций синтеза GaS

	H_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$T_{н.р.}$, К
H ₂	0	130.52	—
S _(к)	0	31.92	—
S _(г)	278.81	167.75	—
S ₂	128.37	228.03	—
Ga	0	40.81	—
Ga ₂	5.59	40.81	—
GaS	–188.16	–191	—
H ₂ S _(г)	–20.6	205.7	—
2H ₂ +S ₂ =2H ₂ S _(г)	–170	–78	2183
2Ga+S ₂ =2GaS	–505	–692	729
Ga ₂ +S ₂ =2GaS	–510	–651	783
Ga+S _(г) =GaS	–467	–400	1168
Ga ₂ +2S _(к) =2GaS	–382	–487	784
2H ₂ S _(г) +Ga ₂ =2GaS+2H ₂	–341	–574	594
H ₂ S _(г) +Ga=GaS+H ₂	–168	–307	545

синтез сульфида галлия (II) не представляет никаких проблем, однако на практике химические реакции останавливают свое течение даже при высокой температуре, вплоть до 1623 К. Также стоит обратить внимание, что полученные расчетные данные для химических реакций синтеза сульфида галлия (II) с участием сероводорода хорошо согласуются с экспериментально полученными результатами в работах [27, 28]. Таким образом, реакции синтеза сульфида галлия (II) лимитированы не только термодинамическими причинами, сколько требуют для своего решения комплексного подхода с учетом кинетики, термодинамики и катализа протекающих химических реакций.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерение спектров пропускания проводили при температуре 300 К на спектрометре Vertex 80v в диапазоне длин волн излучения 1.4–5.0 мкм ($7000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) с разрешением 4 см^{-1} . Для данного диапазона измерений использовали источник излучения — глобар (стержень из карбида кремния), делитель луча — KBr, детектор — DLaTGS с окном KBr.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab SE с рентгеновской трубкой с излучением CuK_α и снабженный полупроводниковым точечным детектором D/Tex Ultra 250 SL с линейной скоростью счета 256×10^6 имп./с. Программное обеспечение: Smart Lab, Match3!, Powder Cell [29] с базой данных ICDD PDF2 2020 [30] позволяет характеризовать материалы методом Ритвельда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфида галлия (II) проводили в замкнутом объеме двухтемпературным способом из элементарных галлия и серы в атмосфере водорода: расплав галлия находился при температуре $T_{\text{Ga}} = 1323\text{--}1373\text{ К}$, расплав серы — при температуре $T_{\text{S}} = 573\text{--}623\text{ К}$. Навески Ga чистотой 99.999 мас. % и S чистотой 99.999 мас. % брали в стехиометрическом соотношении. Кварцевую ампулу с загрузкой Ga и S вакуумировали до давления $<1.33\text{ Па}$ и заполняли водородом при парциальном давлении 1300–2600 Па (давление водорода контролировали датчиком давления “408-ДА”). Запаянную ампулу помещали в горизонтальную трубчатую электропечь “СУОЛ-0,4,4/12-M2”, и нагревали до рабочих температур с произвольной скоростью. Время синтеза сульфида галлия (II) с момента выхода печи на заданную температуру

занимало не более 30 мин при массе загрузки 100 г. Процесс синтеза протекал полностью — галлия, серы и сероводорода в ампуле не оставалось. При температуре 1323–1373 К сульфид галлия (II) находится в расплавленном состоянии, что является дополнительным преимуществом выбранного температурного режима в связи с дополнительной гомогенизацией продукта в процессе самого синтеза, а наличие водорода препятствует термической диссоциации GaS и образованию смеси высших сульфидов галлия Ga_4S_5 и Ga_2S_3 в связи со смещением химического равновесия в трехкомпонентной системе Ga–S– H_2 в сторону образования GaS. На рис. 1 и 2 показаны результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза сульфида галлия (II). На рентгенограммах видно, что в случае синтеза в атмосфере водорода (рис. 1) получен чистый однофазный продукт GaS. Синтез в условиях вакуума при остаточном давлении $<1.33\text{ Па}$ (рис. 2) дает смесь сульфидов галлия GaS и Ga_2S_3 . На рис. 3 показан внешний вид поликристаллического слитка GaS, полученного в атмосфере водорода.

В дальнейших поисках наиболее оптимальных условий синтеза сульфида галлия (II), исключая каталитическую роль водорода как вредной и нежелательной примеси для последующих оптических применений GaS, кинетический фактор примем во внимание как наиболее значимый. Поставленную задачу разработки способа синтеза особо чистого сульфида галлия (II), пригодного для промышленного применения в производстве халькогенидных стекол, мы смогли решить, принимая во внимание тот факт, что во время синтеза галлий покрывается слоем конгруэнтно

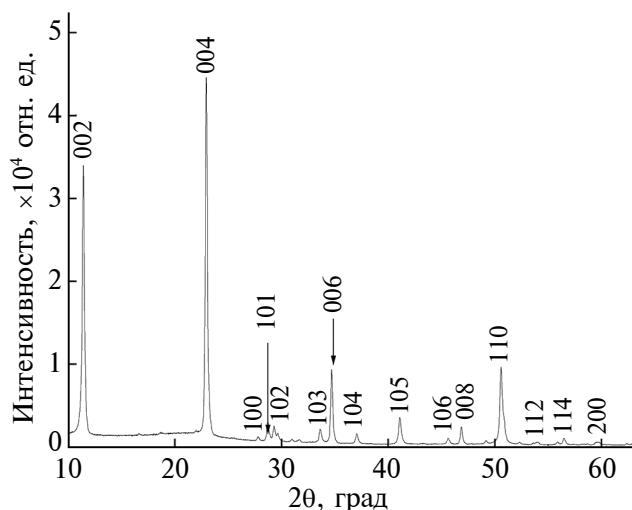


Рис. 1. Рентгенограмма от сульфида галлия (II), синтезированного в атмосфере водорода с указанием индексов Миллера.

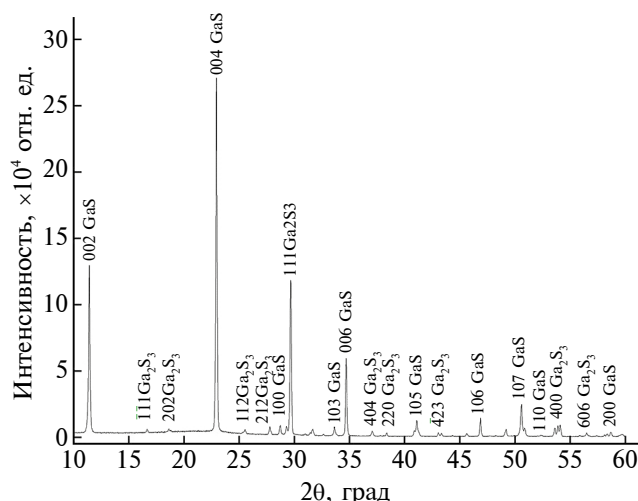


Рис. 2. Рентгенограмма от сульфида галлия (II), синтезированного в вакууме при остаточном давлении <1.33 Па с указанием индексов Миллера и фаз.

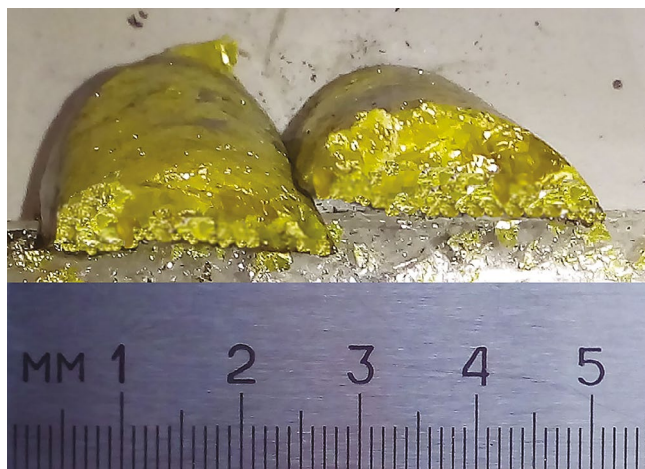


Рис. 3. Поликристаллический слиток GaS, полученный в атмосфере водорода.

плавящегося GaS, который является кинетическим экраном для олигомеров серы и пассивирует поверхность жидкого металла. Как уже упомянуто выше, энергия диссоциации молекулы первого олигомера — димера серы — равна $D = 4.37$ эВ [20]. С точки зрения квантовой электродинамики ($D = hc/\lambda$, где h — постоянная Планка; c — скорость света; λ — длина волны падающего излучения) для разрушения химической связи в молекуле $S=S$ и получения атомарной серы требуется квант света с длиной волны $\lambda \leq 284$ нм. Этому диапазону длин волн удовлетворяет “дальний ультрафиолет” (по стандарту ISO-DIS-21348) [31]. Мощным источником ультрафиолетового излучения, удовлетворяющим этому критерию, является разрядная лампа высокого давления “ДРТ-240”, лучистый поток которой в диапазоне длин волн 240–320 нм равен 24.6 Вт. Время

синтеза сульфида галлия (II) в замкнутом объеме двухтемпературным способом из элементарных галлия и серы в вакууме <1.33 Па при температурных условиях, аналогичных предыдущему способу с участием водорода: расплав галлия находился при температуре $T_{Ga} = 1323\text{--}1373$ К, расплав серы — при температуре $T_S = 573\text{--}623$ К, составляло не более 30 мин после начала экспозиции реакционного объема ультрафиолетовому излучению при массе загрузки 100 г. По данным рентгенофазового анализа побочных примесей: высших сульфидов галлия, а также элементарных галлия и серы в ампуле не обнаружено. Преимуществом предлагаемого способа синтеза сульфида галлия является возможность промышленного применения с образованием однофазного продукта без использования водорода в качестве катализатора. Также стоит отметить, что во избежание насыщения кварцевого стекла водородом во время изготовления и запайки реактора вместо газовой кварцеводной горелки был использован плазмотрон с независимым возбуждением дуги в атмосфере аргона в качестве газа-теплоносителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Существенным недостатком при масштабировании процесса в условиях промышленного применения являются технические сложности, возникающие при работе с водородом по причине его высокого химического сродства к кислороду, а также повышенных требований к классу взрывоопасности помещения и оборудования. Следует обратить особое внимание на промышленное применение сульфида галлия (II) в производстве халькогенидных стекол, оптические свойства которых являются чувствительными к примеси водорода в форме OH- и SH-групп [10]. Основным источником загрязнения лигатуры авторы работы [32] считают материал аппаратуры для высокотемпературного синтеза — кварцевые трубки промышленных марок. Было обнаружено, что отжиг при температуре 1223 К в течение 4 ч в условиях динамического вакуума позволяет снизить содержание OH-групп в кварцевых трубках на два порядка, после чего они могут быть использованы в качестве материала реактора для получения халькогенидных стекол с низким содержанием примеси водорода [32].

В рамках настоящей работы был проведен контрольный эксперимент, в котором учли технологию изготовления реакторов для химического синтеза и обнаружили, что насыщение водородом предварительно отожженного в вакууме кварцевого стекла [32] происходит в пламени горелки на глубину 2 мм при температуре 1623 К в течение 1 мин.

Наличие гидроксильной группы регистрировали в спектре по сильной полосе поглощения на длине волны 2.7 мкм (рис. 4). В спектре наблюдали несколько полос поглощения с максимумами при 2.2, 2.7, 3.8 и 4.4 мкм, которые также наблюдали в спектрах кварцевых стекол марок КУ-1 и КВ [33]. Таким образом, водород представляет собой одну из фундаментальных технологических примесей, образующихся в кварцевом стекле при взаимодействии диоксида кремния с пламенем горелки при сжигании природного газа, пропана или водорода в процессе плавления кварцевого стекла при изготовлении реакторов. Из полученных в настоящей работе экспериментальных данных становится понятно ранее непредсказуемое поведение системы Ga–S в процессе синтеза сульфида галлия (II) двухтемпературным способом в условиях вакуума при остаточном давлении <1.33 Па — синтез протекал с переменным успехом и нежелательным результатом, который зависел от таких параметров процесса, как время и температура, — длительные этапы выдержки до 1 месяца при температурах выше 1373 К приводили к полному химическому взаимодействию, но с образованием смеси GaS и высших сульфидов галлия: Ga_2S_3 , Ga_4S_5 и Ga_2S_3 , что теперь хорошо объясняется каталитическим действием следовых количеств водорода вследствие диффузии последнего из кварцевого стекла во внутренний объем реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря применению комплексного подхода с учетом кинетики, термодинамики и катализа протекающих химических реакций были разработаны два способа получения сульфида галлия (II), пригодных для промышленного применения.

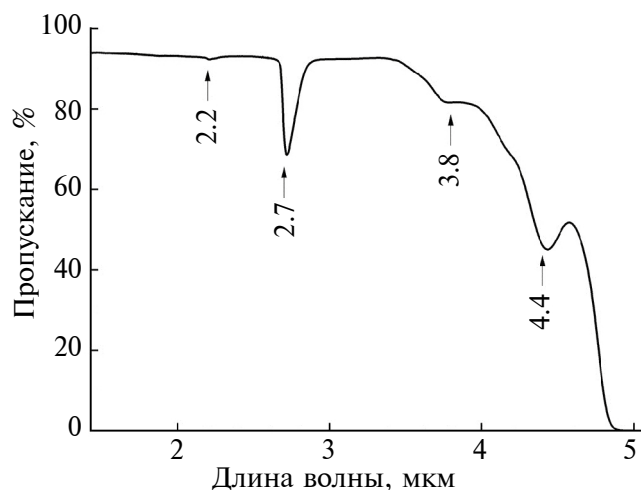


Рис. 4. Спектр пропускания кварцевого стекла после газопламенной обработки.

Предложенное решение проблемы пассивации поверхности расплава галлия для олигомеров серы с точки зрения квантовой электродинамики позволило значительно снизить энергетические затраты и повысить эффективность синтеза особо чистого сульфида галлия для его дальнейшего использования в производстве халькогенидных стекол.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаджиева Н.Н., Мадатов Р.С., Асадов Ф.Г. // *AJP Fizika*. 2018. V. 25. № 3. P. 28.
2. Naftaly M., Molloy J.F., Andreev Y.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Svetlichnyi V.A. // *Opt. Exp.* 2015. V. 23. Iss. 25. P. 32820. <https://www.doi.org/10.1364/OE.23.032820>
3. Kokh K.A., Molloy J.F., Naftaly M., Andreev Yu.M., Svetlichnyi V.A., Lanskii G.V., Lapin I.N., Izaak T.I., Kokh A.E. // *Mat. Chem. and Phys.* 2015. V. 154. P. 152. <https://www.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.058>
4. Molloy J.F., Naftaly M., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Lapin I.N., Potekaev A.I., Kokh K.A., Shabalina A.V., Shaidukob A.V., Svetlichnyi V.A. // *Cryst. Eng. Comm.* 2014. V. 16. P. 1995. <https://www.doi.org/10.1039/c3ce42230e>
5. Aydinli A., Gasanly N.M., Goksen K. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. № 12. P. 7144. <https://www.doi.org/10.1063/1.1323515>
6. Kepinska M., Nowak M., Szalajko M. // *J. Wide Bandgap Mater.* 2001. V. 8. № 3–4. P. 241. <https://www.doi.org/10.1106/152451102024667>
7. Zhong W., Liu Y., Yang X., Wang C., Xin W., Li Y., Liu W., Xu H. // *Mater. Design.* 2021. V. 212. P. 110233. <https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110233>
8. Gutiérrez Y., Juan D., Dicorato S., Santos G. Duwe, M., Thiesen P.H., Giangregorio M.M., Palumbo E., Hingerl K., Cobet C., García-Fernández P., Junquera J., Moreno F., Losurdo M. // *Opt. Exp.* 2022. V. 30. № 15. P. 27609. <https://www.doi.org/10.1364/OE.459815>
9. Abderrahmane A., Senouci K., Hachemi B., Ko P.J. // *Materials*. 2023. V. 16. P. 4621. <https://www.doi.org/10.3390/ma16134621>
10. Суханов М.В., Вельмузов А.П., Чурбанов М.Ф., Галаган Б.И., Денкер Б.И., Колташев В.В., Плотниченко В.Г., Сверчков С.Е. // *Фотон-Экспресс*. 2021. № 6. С. 86. <https://www.doi.org/10.24412/2308-6920-2021-6-86-87>

11. Вельмузов А.П. Особо чистые стекла на основе халькогенидов германия и галлия для оптики среднего ИК диапазона. // Сборник тезисов Научной школы-конференции с международным участием для молодых ученых, Санкт-Петербург. 2022.
12. Патент (РФ) 2770494. Способ получения особо чистых халькогенидных стекол, содержащих галлий. / ФГБУН ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН. Суханов М.В., Вельмузов А.П., Тюрина Е.А., Благин Р.Д. // 2022. Бюл. № 11.
13. Гейдаров Б.А. // Известия Высших Учебных Заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 14.
14. Харнудова Е.П., Перов Э.И. // Успехи современного естествознания. 2011. № 9. С. 107.
15. Патент (РФ) 2513930. Способ получения особо чистых сульфидов р-элементов III группы периодической системы. / ФГБУН ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН. Чурбанов М.Ф., Вельмузов А.П., Суханов М.В. // 2014. Бюл. № 11.
16. Мамедов К.Н., Аббасов А.С., Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н. Теплофизические свойства твердых веществ. // Сборник материалов III Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах. 1971.
17. Шека И.А., Чаус И.С., Митюрева Т.Т. Галлий. Киев: Гос. изд-во технической литературы УССР, 1963. 296 с.
18. Hahn H., Frank G. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1955. Bd. 278. S. 340.
19. Howard S.M. Ellingham Diagram for Selected Sulfides: Part 1. SD School of Mines and Technology, 2006. P. 26.
20. Смирнов Б.М., Яценко А.С. // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 3. С. 225.
21. Химическая энциклопедия. Т. 1. М: Советская энциклопедия, 1988. 479 с.
22. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы для неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
23. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1985. 702 с.
24. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
25. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Rogozkin Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. 1965. 460 с.
26. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М.: Химия, 1985. 464 с.
27. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечен В.П. Свойства неорганических соединений: Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
28. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
29. PowderCell 2.0 for Windows (1998) Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin. http://mill2.chem.ucl.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/details/powcell.htm
30. PDF-2 Database (2024) International Centre for Diffraction Data. <https://www.icdd.com/pdf-2/>
31. Стандарт ISO 21348:2007 Космическое пространство (естественное и искусственное). Определение энергетической освещенности солнечного излучения (2007) ФГБУ "Институт стандартизации", Россия. <https://www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=3613943>
32. Вельмузов А.П., Суханов М.В., Чурбанов М.Ф., Котерева Т.В., Шабарова Л.В., Кириллов Ю.П. // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 977.
33. Постников В.С. Оптическое материаловедение: курс лекций. Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. 280 с.

Synthesis of gallium (II) sulfide

D. N. Borisenko*

Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia.

**e-mail: bdn@issp.ac.ru*

The synthesis of gallium (II) sulfide was carried out from elements in a closed volume using a two-temperature method. Passivation of the gallium surface in vacuum is observed up to temperature of 1623 K. The controlled chemical reaction was carried out in a hydrogen atmosphere at a pressure of 1300–2600 Pa. Similar results were achieved in vacuum using photocatalysis with ultraviolet radiation at a wavelength of 240–320 nm with a radiant power of 24.6 W. In both cases, at the temperature of 1323–1373 K, the gallium (II) sulfide synthesis time took no more than 30 minutes with a loading mass of 100 g. The Rietveld method was used to characterize crystalline gallium (II) sulfide by powder X-ray diffraction. The results of analysis showed that the product of the chemical reaction is single-phase GaS. The proposed solution to the problem of the gallium melt surface passivation for sulfur oligomers from the point of view of quantum electrodynamics made it possible to significantly reduce energy costs and increase the synthesis efficiency of extra pure gallium (II) sulfide for its further use in the chalcogenide glasses production.

Keywords: surface passivation, transport agent, catalysis, ultraviolet radiation, plasma, arc discharge, semiconductor, hydrogen, diffusion.