

## KİMYA

УДК 541.123

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМ  $GaS$   
С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  $Fe_3Ga_4$  И  $FeGa_3$** 

**М.Р.АЛЛАЗОВ, О.А.АЛИЕВ,  
Т.Р.КУРБАНОВА, К.З.МУСТАФАЕВА**  
*Бакинский Государственный Университет*  
*allazov\_m@mail.ru*

*Методами ДТА, РФА МСА и измерения микротвердости исследован характер физико-химического взаимодействия в разрезах  $GaS-Fe_3Ga_4$ ,  $GaS-FeGa_3$  и построены их фазовые диаграммы. Установлены, что оба разреза квазистабильны и в них отсутствуют новообразования и твердые растворы при обычных условиях.*

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, перитектический процесс.

Система Fe-Ga-S богата бинарными соединениями, как  $GaS$ ,  $Ga_2S_3$ ,  $FeS$ ,  $FeS_2$ ,  $Fe_3Ga_4$ ,  $FeGa_3$ ,  $Fe_3Ga_6$  и  $Fe_3Ga$ . В ней существуют тройные соединения  $FeGa_2S_4$  и  $Fe_2Ga_2S_5$ , являющимися гейзенберговскими антиферромагнетиками [1,4]. Часть тройной системы Fe-Ga-S, т.е. подсистема FeS-GaS-S исследована нами [5], где приводится диаграмма проекции поверхности ее ликвидуса и состав еще одного тройного инконгруентно плавящегося соединения  $Fe_2GaS_4$ .

Вторая часть системы Fe-Ga-S, т.е. подсистема FeS-GaS-Fe не исследована до этой работы. В настоящей работе изучены два разреза:  $GaS-Fe_3Ga_4$  и  $GaS-FeGa_3$ .

С каждого разреза были синтезированы более 15 сплавов с промежутками 5-10 ат.%. Синтез проводили из особоистых элементов в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре 1350K в течение 8 часов, последующим медленным охлаждением до 900K и выдержкой при этом около 3 часа. Полученные сплавы были компактными и хорошо поддавались к шлифовке и механической обработке.

Термограммы образцов снимали на двухкоординатном потенциометре Н 307/1.

## Результаты и их обсуждение

Бинарное GaS известно, как слоистое полупроводниковое соединение с шириной запрещенной зоны 2,5 эВ [6]. В работе [7] вновь расшифрована ее рентгенограмма (табл.1) и подтверждена гексоганальность структуры с параметрами элементарной ячейки:  $a=0,3581$  нм,  $c=1,5462(3)$  нм

Таблица 1

### Результаты дифрактограммы кристаллов GaS

$d_{\text{изм.}}$	$d_{\text{расч.}}$	$I_{\text{отн.}}$	$d_{\text{изм.}}$	$d_{\text{расч.}}$	$I_{\text{отн.}}$
7,75	7,73	59	1,9831	1,9820	1
3,670	3,666	100	1,8333	1,8326	2
3,100	3,101	3	1,7989	1,7992	11
3,038	3,047	2	1,7897	1,7905	7
2,876	2,878	1	1,7445	1,7443	1
2,653	2,657	2	1,6399	1,6403	1
2,576	2,577	17	1,6247	1,6247	1
2,418	2,419	1	1,5516	1,5506	1
2,187	2,190	5	1,5465	1,5462	1

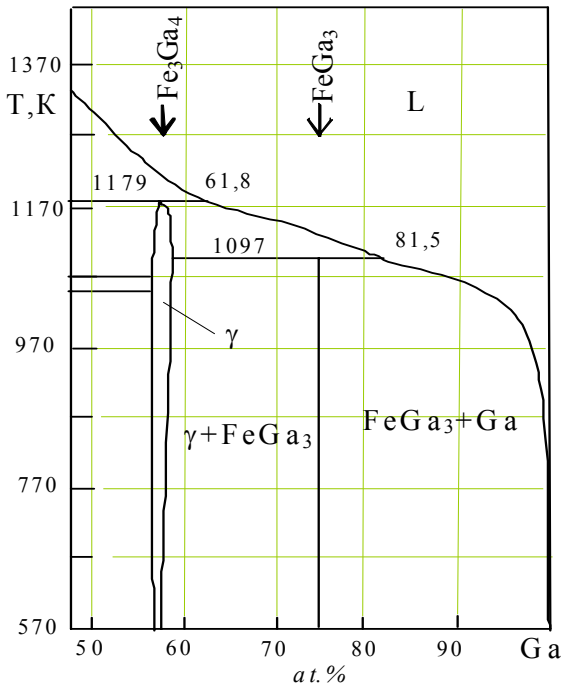


Рис.1. Часть фазовой диаграммы системы Fe-Ga.

На рис.1 приводится часть фазовой диаграммы системы Fe-Ga [8,9]. Как видно, соединение Fe<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub> образуется по перитектической реакции при 1179 К и имеет область гомогенности с протяженностью около 1 мол% при ~600К

Соединение FeGa<sub>3</sub> также образуется по перитектической реакции  $L + \gamma (\text{Fe}_3\text{Ga}_4) \Leftrightarrow \text{FeGa}_3$  при температуре 1097К [10] и не имеет область гомогенности. Перитектическая точка соответствует к 81,5 ат.%Ga в бинарном системе Fe-Ga. FeGa<sub>3</sub> кристаллизуется в примитивной тетрагональной решетке типа CoGa<sub>3</sub> с параметрами решетки  $a = 0,625$  и  $c = 0,658$  нм.

Кристаллическая структура соединения Fe<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub> определена в двух кристаллических решетках,

однако они представляют собой фактически одну и ту же решетку типа  $Fe_3Ga_4$ . Структура, представленная в тетрагональном мотиве, имеет параметры решеток  $a = 1,260$  нм,  $c=0,551$  нм; а при расшифровки в моноклинической решетке получаются:  $a= 1,0091$  нм,  $b=0,7666$  нм,  $c=0,7866$  нм и  $\beta=106,40^\circ$ .

Химическая связь в соединениях  $Fe_3Ga_4$  и  $FeGa_3$  в основном металлического типа. Однако, при низких температурах  $FeGa_3$  обладает p- типа проводимостью.

Таким образом, взаимодействующие компоненты с одной стороны GaS, и с другой  $Fe_3Ga_4$  и  $FeGa_3$  отличаются друг от друга по: природе химической связи, характеру образования и кристаллографическим параметрам.

Ниже приведены фазовые диаграммы систем GaS -  $Fe_3Ga_4$  и GaS -  $FeGa_3$ , построенные по совокупности данных вышеуказанных методов анализа.

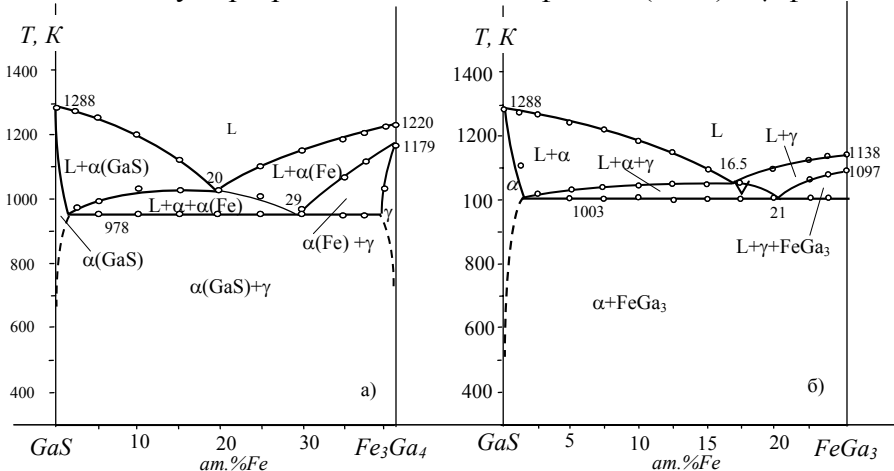
**Разрез GaS– $Fe_3Ga_4$ .** Фазовая диаграмма разреза GaS – $Fe_3Ga_4$  представлена на рис.2а. Разрез неквазибинарный. Ветви первичной кристаллизации состоят из  $\alpha$ (твердого раствора на основе GaS) и из твердого раствора на основе  $\alpha(Fe)$ , которые пересекаются при 20 ат.% Fe с выделением обеих фаз одновременно. Кристаллизации сплавов заканчиваются по четырехфазной перитектической реакции:



Здесь  $\gamma$ -ой обозначен твердый раствор на основе  $Fe_3Ga_4$ , граница которого простирается до 2 мол% GaS при температуре солидуса, а при комнатной температуре практически отсутствует.

Следует отметить, что сметанообразная паста, приготовленная смешиванием жидкого галлия и тонкодисперсного железа быстро затвердевает при 420-450K и становится достаточно твердым. Микротвердость  $\gamma$ -фазы определена под нагрузкой 20Г равной 4570 МПа.

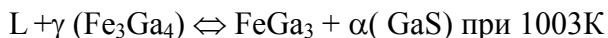
Ниже солидуса разреза находятся две фазы:  $\alpha(GaS)$  и  $\gamma$ -фазы .



**Рис.2.** Фазовые диаграммы разрезов: GaS – $Fe_3Ga_4$  (а) и GaS – $FeGa_3$  (б)

**Разрез GaS –FeGa<sub>3</sub>.** Фазовая диаграмма разреза представлена на рис. 2б. разрез квазистабильный, так как несмотря на присутствие трехфазных областей ниже солидуса находятся только исходные фазы: твердый раствор на основе GaS и FeGa<sub>3</sub>. Ликвидус разреза состоит из двух ветвей первичной кристаллизации α- и γ-фазы, которые пересекаются при 16,5 ат.% Fe.

Полное затвердевание сплавов происходит по перитектической реакции:



При этом инвариантной перитектической точке соответствует состав с содержанием 21 ат.% Fe. Растворимость со стороны FeGa<sub>3</sub> отсутствует, а со стороны GaS возможно только при высоких температурах.

Таким образом, исследованные разрезы квазистабильны, т. к. в обоих случаях в субсолидусе участвуют только две исходные компоненты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nakatsuji S, Tonomura H, Onuma K, Nambu Y, Sakai O, Maeno Y, Macaluso R.T, Chan J.Y. Spin disorder and order in quasi-2D triangular Heisenberg antiferromagnets: comparative study of FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, and NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. [http:// Physical Review Letters](http://Physical Review Letters). 2007, v.99, №1-4, p.157203.
2. Rushchanskii K.Z., Haeuseler H., Bercha D.M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> // J. Physics and Chemistry Solids, 2002, v. 63, №11, p. 2019-2028.
3. Haeuseler H. CoGaInS<sub>4</sub>, eine neue Verbindung mit FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Struktur = CoGaInS<sub>4</sub>, un nouveau composé de structure de type FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CoGaInS<sub>4</sub>, a new compound with FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> //Materials research bulletin. 1986, v.21, № 6, p.709-712 .
4. Cordes W., Reil S., Haeuseler H. Eine neue gemischtvalente Verbindung mit alpha - FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-struktur //Zeitschrift für Naturforschung. 1995, v. 50, № 5, p.725-728.
5. Аллазов М.Р. Исследование системы FeS- GaS- S // Вестник БГУ, серия естественных наук. 2009, №3, с.42-48.
6. Мехтиева М.А., Мадатов Р.С. Расчет электронной структуры вакансий и их компенсированных состояний в полупроводниковых A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup>. //Физика и техника полупроводников. 2011, т.45, в. 8, с.1031-1037.
7. Teiichi U, Stefen S., Solibility of gallium in sphalerite and wurtzite at 800°C and 900°C // Canadian Mineralogist, 1991, v.29, p.143-148.
8. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Пер. с англ. / Под ред. Л.А.Петровой. М.: Металлургия, 1985, 184с.
9. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. акад. РАН Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.
10. Диаграмма состояния двойных металлических систем на основе железа / О.А.Баных, П.Б.Будберг, С.П.Алисова и др. М.: Металлургия, 1986, 206 с.

## **GaS-in $Fe_3Ga_4$ VƏ $FeGa_3$ İNTERMETALLİK BİRLƏŞMƏLƏRİ İLƏ SİSTEMLƏRİNİN FAZA DİAQRAMLARI**

**M.R.ALLAZOV, O.Ə ƏLİYEV, T.R.QURBANOVA, K.Z.MUSTAFAYEVA**

### **XÜLASƏ**

DTA, RFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyiylə GaS-  $Fe_3Ga_4$  və GaS- $FeGa_3$  sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş və bu kəşiklərin faza diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki kəşik kvazistabildir və adi şəraitdə onlarda yeni birləşmə və bərk məhlul yoxdur.

**Açar sözlər:** faza diaqramı, peritektik proses.

## **PHASE DIAGRAM OF *GaS- $Fe_3Ga_4$* AND *GaS- $FeGa_3$* SYSTEMS**

**M.R.ALLAZOV, O.A.ALIYEV, T.R.GURBANOVA, K.Z.MUSTAFAYEVA**

### **SUMMARY**

Phase equilibriums in GaS-  $Fe_3Ga_4$  and GaS- $FeGa_3$  systems were investigated using DTA, X-ray phase methods and measurement of microhardness. The T-x diagram of quasi-stable GaS-  $Fe_3Ga_4$  and GaS- $FeGa_3$  systems was constructed.

**Keywords:** phase diagram, peritectic process.

Поступила в редакцию: 10.05.2011 г.

Подписано к печати: 22.07.2011 г.