

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ КВАЗИТРОЙНЫХ СИСТЕМ GaS-CoS и GaS-Co**М.Р.АЛЛАЗОВ, Т.Р. КУРБАНОВА, В.М.РАГИМОВА, У.А.КУЛИЕВА**

Методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости взаимодействия в системах GaS-CoS и GaS-Co. В первой системе в интервале концентрации от 38 до 80 мол % CoS происходит расслаивания фаз в жидком состоянии по монотектической горизонтали при 1378К. Эвтектика системы GaS-CoS кристаллизуется при 30 мол % CoS 1173К, а системы GaS-CoS при 33 мол % Co и 1163К.

По системе Co-Ga-S ранее был исследован только один разрез Ga₂S₃-CoS /1/. Этот разрез характеризуется наличием обширной области (от 38 до 94 мол % CoS) расслаивания фаз в жидком состоянии, большой областью (до 25 мол % CoS) β -твердых растворов на основе Ga₂S₃ и отсутствием тройных соединений. Наличие совместимости (область твердых растворов) и несовместимости (область расслаивания) фаз в системах полупроводник (Ga₂S₃) и соединения с металлической проводимостью (CoS) вызывает интерес исследователей.

С целью определения границы распространения области расслаивания в тройной системе Co-Ga-S в настоящей работе исследован характер взаимодействия компонентов по разрезам GaS-CoS и GaS-Co.

Образцы системы GaS- CoS приготовили из лигатур GaS и CoS, предварительно синтезированных из особо чистых элементов (кобальт-карбонильный, галлий марки ГЛ-000 и сера-ОСЧ 19-5) в вакуированных (~0,1 Па) кварцевых ампулах медленным нагреванием на 50 К выше температуры их плавления. Процесс синтеза сплавов системы проводили до 20 часов с периодическим перемешиванием. Медленно охлажденные сплавы затем отжигали при 700 К в течение 200 ч. Сплавы системы GaS-Co синтезировали аналогично, с той разницей, что исходные шихты приготовили из элементов.

Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (комбинированная хромель-алюмельная термопара; прибор-двухкоординатный потенциометр Н 307/1), рентгенофазового (SiK_α-излучения, никель фильтр; прибор-дифрактометр ДРОН-2) и микроструктурного (прибор ПМТ-3) анализа и измерения микротвердости.

Результаты и их обсуждение

Исходные соединения GaS и CoS плавятся конгруэнтно при 1288 и 1451 К соответственно [2]. Моносουλфид галлия имеет слоистую структуру и желтый цвет. В области кристаллизации GaS максимум на кривой плавкости соответствует стехиометрическому составу [3]. GaS высокоомный фоточувствительный полупроводник с шириной оптической запрещенной зоны равной 2,53 эВ [4]. CoS кристаллизуется в гексагональной сингонии структурном типе NiAs и при этом расстоянии Co-Co несколько короче от теоретически рассчитанного. Моносουλфид кобальта имеет широкую область гомогенности только при высоких температурах и примерно при 720К эвтектоидно диспропорционируется на Co_9S_8 и Co_3S_4 [5].

Стандартная энтальпия образования GaS из элементов составляет -196,229, а соединения CoS -84,935 Кдж/моль [6].

CoS мотовский проводник с металлическим характером проводимости [7]. Стехиометрические кристаллы CoS имеют бледно-золотистый цвет с металлическим блеском.

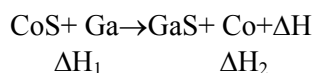
Система GaS-CoS. Фазовая диаграмма системы построена по совокупности данных вышеуказанных методов физико-химического анализа (рис 1). По данным рентгенограммы и МСА сплавов в системе не образуется новая тройная фаза. На термограммах сплавов системы фиксированы три ряда изотермических эффектов при 720, 1173 и 1378 К.

Первые из них указывают на эвтектоидный распад β CoS на Co_9S_8 и Co_3S_4 . Второй изотермический процесс связан эвтектической кристаллизацией сплавов. При этом к неинвариантной эвтектической точке соответствует сплав с содержанием 30 мол % CoS. Третий процесс связан с монотектикой, указывающей расслаивания CoS и α -фазы (твердые растворы на основе GaS) в жидком состоянии. Верхняя граница области расслаивания не определена экспериментально и на фазовой диаграмме даны ориентировочно с пунктирной линией. Расслаивания фаз определены в интервале от 38 до 80 мол % CoS.

С помощью МСА определены границы α -твердых растворов. Она простирается до 4 мол % CoS при 1173 К и сужается до 1 мол % CoS при комнатной температуре. Параметры гексагональной решетки GaS значительно увеличиваются. Ввиду слоистой структуры в области твердых растворов их микротвердость определены только на сколах спайкости, т.е. перпендикулярно плоскости *ав*. При этом использованы нагрузки равной 5 Г, т.к. при относительно большой нагрузке в точках вдавливания алмазной пирамидой образуются несколько дислокационные трещины и происходят разрушения кристаллов. Значения микротвердости α -фазы определены равной 300 ± 20 МПа, а более светлой фазы CoS (под нагрузкой 20 Г) –5400 МПа, которые остаются неизменными во всех областях его опреде-

ления. Постоянство термических эффектов при 720 К, а также значения микротвердости CoS указывают отсутствие растворимости на его основе. Известно, что в NiAs-ной структуре ионы кобальта сильно поляризуют октаэдрически расположенную координационную сферу серы и при этом 3d-волновые функции ионов кобальта частично перекрываясь образуют плотную упаковку атомов. Возможно, отсутствие растворимости ионов галлия в CoS связано с этим фактом, т.к. химическая связь, а также форма гибридизации валентных электронов в CoS и GaS принципиально отличаются и катионы последних не могут занимать сильно искаженные октаэдрические пустоты анионной подрешетки в NiAs-ной структуре моносulfиде кобальта.

Система GaS-Co. Квазибинарность разреза предварительно установлена по МСА сплава состава, соответствующему точке пересечения данного разреза с разрезом CoS-Ga (правила Гютлера) и по термодинамическим параметрам компонентов реакции:



Несмотря на сильную халькофильность обоих элементов: кобальта и галлия рассчитанное значение $\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 \approx -111$ Кдж/моль указывает на термодинамическую возможность протекания реакции в правую сторону. То есть в условиях равновесия может находиться пара GaS и Co, а не наоборот.

Данная система исследована только до 60 мол.%Co, так как сплавления компонентов с большим содержанием кобальта требует более высокой температуры, где резко уменьшается химическая индиферентность кварцевого стекла к элементарному кобальту. А графитизирование внутренней поверхности кварцевых контейнеров в данном случае не желательно, ввиду возможности образования карбидов кобальта.

Фазовая диаграмма системы GaS-Co представлена на рис 2. Она квазибинарна и имеет эвтектический вид. Координаты эвтектики определены 1163 К и ~ 33 мол % Co (или примерно 20 ат.% Co+40 ат.% Ga+40 ат.% S).

Часть диаграммы в интервале 60-100 мол % Co построена экстраполяцией кривой ликвидуса и эвтектической линии и даны пунктиром.

Растворимость кобальта в GaS не установлена.

Таким образом, оба разреза оказались квазибинарными. В этих системах новая фаза не образуется, кроме α -твердых растворов.

С внедрением CoS в структуры GaS цвет сплавов быстро темнеет, а удельное сопротивление уменьшается от $1,2 \cdot 10^{12}$ до $7,6 \cdot 10^8$ ом.см..

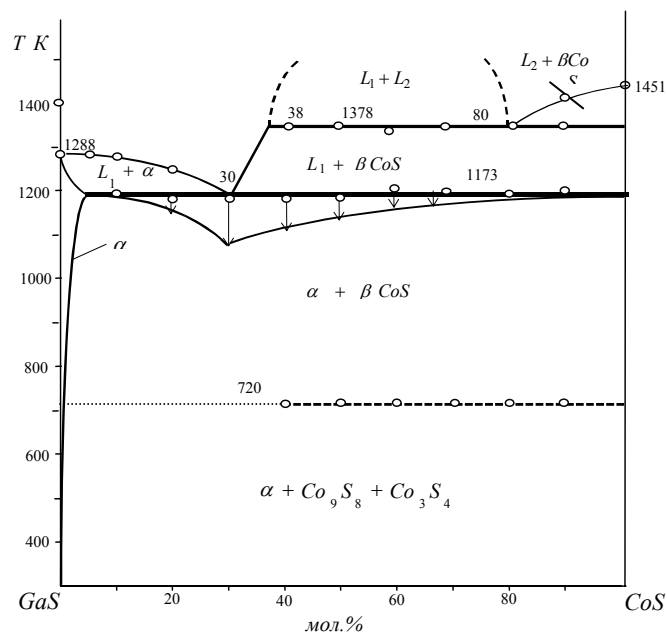


Рис.1. Фазовая диаграмма системы GaS-CoS

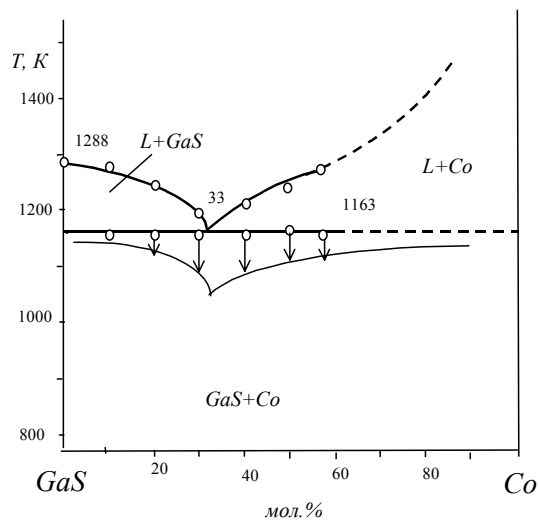


Рис.2. Фазовая диаграмма системы GaS-Co

Область расслаивания фаз в жидком состоянии охватывает достаточно большой интервал концентрации разреза GaS-CoS, а в разрезе GaS-Co она отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под общ. редак. акад. РАН Н.П.Лякишева. Справочник в 3-х т. т.2, 1997, М. Машиностроение, 1977, 1024 с.
2. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.Н., Сафаров М.Г. // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. 1967, т.3, N3, С.479-483
3. Медведева З.С. Халькогениды элементов III Б подгруппа периодической системы. М., Наука, 1968.
4. Кузнецов В.Г., Соколова М.А., Палкина К.К., Попова З.В. // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. 1965, т.1, N 5, С.675-689.
5. Термодинамические константы веществ. Справочник в 10 т. (Под ред. акад. В.П.Глушко и др.) М.: 1973, т. VI.
6. Рао Н.Р., Гопалакришан Дж. Новые направления в химии твердого тела. Структура синтез, свойства, реакционная способность и дизайн материалов: Пер. с англ. Новосибирск : Наука, Сиб.отд. 1990, 520 с.

GaS-CoS VƏ GaS-Co KVAZİBİNAR SİSTEMLƏRİN FAZA DİAQRAMLARI

M.R.ALLAZOV, T.R. QURBANOVA, V.M.RƏHİMOVA, U.A.QULİYEVA

ANNOTASIYA

DTA, RFA, MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodları ilə GaS-CoS və GaS-Co sistemlərində qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmişdir.

Birinci sistemdə 38-80 mol % CoS qatılıq intervalında 1378 K-də baş verən monotektik proses üzrə fazaların maye halda təbəqələnməsi baş verir. Bu sistemin evtektikası 30 mol % CoS və 1173K-də, ikinci sisteminki isə 33 mol.%Co və 1163K-də kristallaşır.

PHAZA DIAGRAM OF KVAZIBINARY GaS-CoS AND GaS-Co SYSTEMS

M.R.ALLAZOV, T.R.QURBANOVA, V.M.RAGIMOVA, U.A.QULİYEVA

ABSTRACT

A character of physico-chemical interaction in GaS-CoS and GaS-Co systems was studied using a differential thermal, X-ray diffraction and microstructural analyses and measurement of microhardness. Phases separation in liquid state in the concentration region 35–80 mol. % CoS in the first system occurs on monotectic horizontal at 1378 K. Eutectic of the first system is crystallized at 1173 K and 30 mol.% CoS, eutectic of GaS –Co system is crystallized at 1163 K and 33 mol.% Co.