

GaS-Fe və FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe SİSTEMLƏRİNİN TƏDQIQI

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

*Bakı Dövlət Universiteti*  
*allazov\_mahmud@mail.ru*

*DTA, RFA, MQA və mikrobərkliliyin ölçülməsi üsulları ilə GaS-Fe və FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe kəsiləri üzrə baş verən fiziki-kimyəvi proseslər tədqiq edilmiş və onların faza diaqramları qurulmuşdur. Məlum olmuşdur ki, GaS-Fe kəsiyi kvazibinar və FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe kəsiyi qeyri-kvazibinardır.*

Dəmir və qalliumun birgə sulfidləri olan FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> və Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşmələri Heyzenberq antiferromaqnetizminə malikdirlər və bu xassə onların kristal quruluşlarının bəzi xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır [1-5]. Belə ki, hər iki birləşmənin kristal quruluşu tetraedrik və oktaedrik poliedrlərindən ibarət layların növbəli düzülüşündən təşkil olunmuşdur. Burada qallium ionları tetraedrlərdə, ferrium ionları (əsasən Fe<sup>2+</sup>) isə oktaedrik koordinasiya olurlar və dəmir +3 oksidləşmə dərəcəsinə malik ionları (Fe<sup>3+</sup>) qismən tetraedrik boşluqlara miqrasiya edə bilər. Lakin hesab edilir ki, bu birləşmələrdə antiferromaqnetiz -Fe-S-Ga-S-Fe- düzülüşündəki müsbət iki oksidləşmə dərəcəsinə malik oktaedrik dəmir ionlarının arada qallium tetraedrləri olmaqla qarşılıqlı təsirdən formalaşır. FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşməsinin xüsusi elektrik keçiriciliyi, Xoll yüyürüklüyü, yük daşıyıcıların qatılığı öyrənilmiş və onda 3d- elementlərinin yarımkəçirici birləşmələrinə xas xassələrin olduğu göstərilmişdir [6].

FeS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kəsiyində FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> və Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşmələrinin əmələgəlmə xarakterləri və digər fiziki-kimyəvi xassələri [7]-də tədqiq edilmiş və məlum olmuşdur ki, FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> birləşməsi 1418 K-da distektik reaksiya ilə əmələ gəlir və otaq temperaturunda 49,5÷50,2 mol % FeS intervalında  $\gamma'$  homogen sahəyə malikdir. Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> birləşməsi isə 1043 K-də subsolidusda bərk fazalı reaksiya  $\gamma' + \delta\text{FeS} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$  ilə əmələ gəlir və onun homogenlik sahəsi praktiki olaraq yoxdur.

[7]-də, həmçinin FeS-GaS kəsiyi üzrə kimyəvi formulu Fe<sub>3</sub>GaS<sub>4</sub>-ə uyğun gələn daha bir birləşmənin mövcud olduğu aşkar edilmişdir. Bu birləşmə FeS-in maye faza ilə peritektik reaksiyası (1273 K-də) üzrə əmələ gəlir.

Məlumdur ki, GaS birləşməsi layvari quruluşa malikdir. Layların daxilində [GaS<sub>4</sub>] tetraedrləri kifayət qədər möhkəm kovalent əlaqə ilə birləşib. Laylar arasında isə zəif Van-der-Vals qüvvələri təsir göstərir.

Laylar arası məsafə 0,357 nm-dir [3]. Bu isə bir çox ionların GaS-in layları arasına interkalyasiya etməsinə imkan verir. Dəmir ionlarının GaS-in strukturuna interkalyasiya etməsi və ya dəmirin GaS-lə əvəzetmə bərk məhlulu əmələ gətirməsi,

eyni zamanda  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$ -Fe istiqamətində komponentlərin qarşılıqlı təsirinin xarakteri maraqlı kəsb edir.

Məhz bu məsələləri, həmçinin Fe-Ga-S üçlü sistemində komponentlərin faza tarazlığının aydınlaşdırılması üçün üçlü sistemin GaS-Fe və  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$ -Fe kəsikləri tədqiq edilmişdir.

### **Təcrübi hissə və nəticələrin analizi**

Nümunələrin sintezi xüsusi təmizliyə malik elementlərdən (karbonillərdən reduksiya edilmiş dəmirdən, kənar qarışıqların cəmi 0,001 həddində olan qallium və kükürddən) istifadə edilməklə vakuumsuzlaşdırılmış ( $\sim 0.1\text{Pa}$ ) kvarts konteynerlərdə aparılmışdır. Dəmirin miqdarı 30 mol% -dən çox olan nümunələr ikiqat qalındıvarlı kvarts ampulalarda hazırlanmışdır. Sintezdən əvvəl narın dəmir tozu ampulaların iç səthindən maqnit vasitəsilə aqreqasiya etdirilmiş və şixtaya qarışdırılmışdır. Sintez rejimi belə olmuşdur; 1 saat ərzində temperatur  $\sim 1450\text{ K}$ -ya çatdırılmış və 4 saat bu temperaturda saxlanılmışdır. Bu müddət ərzində sintez konteynerləri bir neçə dəfə vibrasiyalı qarışdırılmışdır.

Nümunələrin 750 K-ya qədər təqribən 4 K/dəq. sürətlə, sonra isə buzlu suya salınmaqla soyudulmuşdur. Nəhayət, nümunələrin termiki tarazlığa gətirilməsi üçün 900 K-da izotermik olaraq 100 saat müddətində qızdırılmışdır.

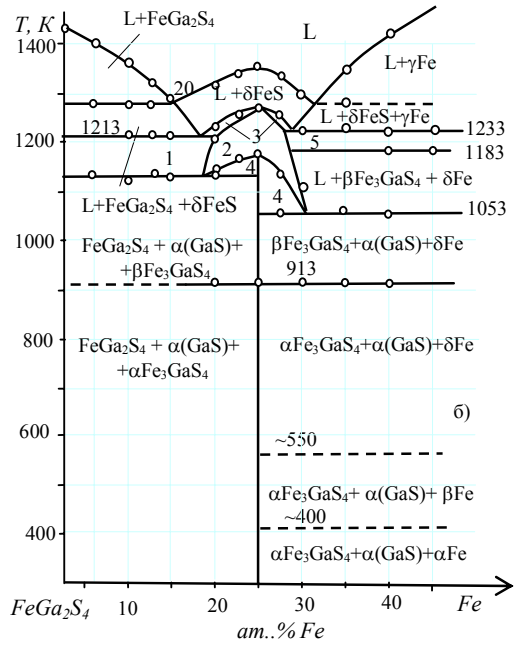
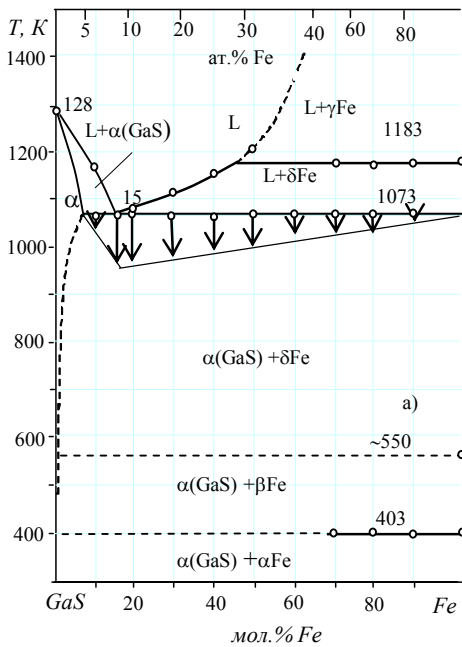
Diferensial-termik analiz platin/platin-rodium termocütü və iki koordinatlı potensiometr H 307/1-in köməyi ilə aparılmışdır.

Rentgenoqramalar DRON-2 difraktometrində  $\text{CuK}_\alpha$  - şüalarının köməyi ilə çəkilmişdir.

Mikroquruluş analizi və mikrobərkliyin ölçülməsi PIMT-3 tipli mikrobərklik ölçən cihazda aparılmışdır.

Aparılmış tədqiqatların nəticələri əsasında qurulmuş faza diaqramları şəkil 1-də verilir. Şəkil 1a-dan görüldüyü kimi GaS-Fe kəsiyi kvazi binardır və evtektik tiplidir. Sistemin evtektikası 1073 K-da və 15 mol% Fe (və ya 8,11 at. %Fe) kristallaşır. Qurulmuş Tamman üçbucağına görə GaS tərəfdən evtektika temperaturunda 8-9 mol% Fe-ə qədər həllolma mümkündür. Belə ki, qatılıq sahəsindən hazırlanmış nümunələrdə evtektikaya məxsus termiki effektlər müşahidə olunmur. Lakin həllolma otaq temperaturunda qeydə alınmamışdır. Bunun səbəbi yuxarı temperaturlarda bərk məhlullardan dəmirin tam likvasiya etməsi ilə və ya layvari quruluşa malik olan GaS kristallarının keyfiyyətli mikroşiflərinin hazırlanmasının çətinliyi ilə izah edilə bilər. Bununla belə, cəmi 0,5 mol % dəmirə legirlənmiş GaS kristalları təmiz GaS-ə məxsus sarı rəngdən boz-qara rəngə keçir. Qeyd edək ki, 5 mol % FeS və 95 mol % GaS-dən ibarət nümunənin kristalloqrafik parametrləri təmiz GaS kristallarının heksaqonal qəfəs parametrləri kimi  $a=0,357$  və  $c=1,54\text{ nm}$  olur [7].

Faza diaqramında GaS-in likvidus əyrisi qabarıq, dəmirin ilkin kristallaşma əyrisi isə çökük formada təyin edilmişdir. Bu GaS-in təmiz dəmirin kristallaşmasına daha kəskin təsiri ilə və ya dəmir tərəfdən maye fazada təbəqələşmənin olması ilə əlaqədar ola bilər. GaS-in dəmirdə həll olması müşahidə edilməmişdir. Bunu həm də dəmirə xas olan polimorf keçidlərin temperaturlarının dəyişməməsi də təsdiq edir. 1183 K-da baş verən  $\gamma\text{ Fe} \leftrightarrow \delta\text{ Fe}$  polimorf keçidinə məxsus izotermik xətt dəmirin likvidus xəttini 46 mol % Fe (və ya 29,87 at % Fe) tərkibində kəsir.



Şəkil.1.  $GaS-Fe$  (a) u  $FeGa_2S_4-Fe$  (b) sistemlərinin faza diaqramları

Sahələr: 1- $L+FeGa_2S_4 + \beta Fe_3GaS_4$ ; 2-  $\beta Fe_3GaS_4 + \delta FeS$ ; 3- $L + \beta Fe_3GaS_4 + \delta FeS$ ;  
4-  $L + \beta Fe_3GaS_4 + \alpha(GaS)$ ; 5-  $L + \beta Fe_3GaS_4 + \gamma Fe$ .

$FeGa_2S_4-Fe$  kəsiyi (şəkil 1b) qeyri-kvazibinar müəyyənəşdirilmişdir. Kəşik 50 at. %  $Fe$ -ə qədər tədqiq edilə bilmişdir. Bu tərkibdən yuxarı qatılıqlı nümunələri sintez etmək və tarazlığa gətirmək mümkün olmamışdır.

$FeGa_2S_4-Fe$  kəsiyi  $FeS-GaS$  kvazibinar kəsiyi ilə 25 at. %  $Fe$  tərkibində kəşisir. Faza diaqramından görüldüyü kimi kəsiyin bölündüyü hər iki hissədə üçlü evtetik kristallaşma müstəviləri ilə yanaşı üçlü peritektik kristallaşma müstəviləri (1213 və 1233 K temperaturlarda) mövcuddur. Otaq temperaturunda  $FeGa_2S_4$  tərəfdən 25 at.%  $Fe$ -dən sonra isə  $GaS$ ,  $Fe_3GaS_4$  və dəmir fazaları təyin edilir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Nakatsuji S, Tonomura H, Nambu Y, Sakai O, Maeno Y, Chan J.Y. Spin disorder and order in quasi-2D triangular Heisenberg antiferromagnets: comparative study of  $FeGa_2S_4$ ,  $Fe_2GaS_5$  and  $NiGa_2S_4$ . [http:// Physical Review Letters](http://Physical Review Letters) 2007, v.99, №1-4, p.157203.
2. Rushcanskii K.Z., Haeuseler H., Bercha D.M. Band structure calculations on the layered compounds  $FeGa_2S_4$  and  $NiGa_2S_4$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, v. 63, №11, p.2019-2028.
3. Haeuseler H.  $CoGaInS_4$ , eine neue Verbindung mit  $FeGa_2S_4$ -Struktur =  $CoGaInS_4$ , un nouveau composé de structure de type  $FeGa_2S_4$ ,  $CoGaInS_4$ , a new compound with  $FeGa_2S_4$  // *Materials research bulletin* 1986, v.21, №6, p.709-712.
4. Cordes W., Reil S., Haeuseler H. Eine neue gemischvalente Verbindung mit  $\alpha-FeGa_2S_4$ -struktur // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1995, v. 50, №5, p. 725-728.
5. Padro M.P. Preparation purity of  $FeGa_2S_4$  // *Mater res. Bull.* 1981, v.16, p.1375.

6. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Нифтиев С.Н., Мамедов Ф.М. Эффект Холла в  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$  / Международная конференция «Fizika-2005». Баку, Азербайджана, 7-9 июнь, с.305-306.
7. Аллазов М.Р. Исследование системы FeS-GaS-S. Вестник Бакинского Университета, сер.естес.наук., 2009, №3, с.42-48.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т., т.2/ Под общ. ред. акад. РАН Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.

### **ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ GaS-Fe и FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe.**

**М.Р.АЛЛАЗОВ, О.А.АЛИЕВ, Т.Р.ГУРБАНОВА, К.З.МУСТАФАЕВА**

#### **РЕЗЮМЕ**

Методами ДТА, РФА, МСА и измерением микротвердости исследован характер физико-химического взаимодействия в системах GaS-Fe, FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe и построены их фазовые диаграммы. Установлено, что разрез GaS-Fe квазибинарный эвтектического типа, а разрез FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe неквазибинарный.

### **THE SYSTEMS OF GaS-Fe and FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe**

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

#### **SUMMARY**

Phase equilibriums in GaS-Fe, FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe systems were investigated using DTA, X-ray phase methods and measurement of microhardness. It was found out that GasFe is quasi-binary and FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Fe is inquasy-binary.