

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ FeS-GaS-S

М.Р.АЛЛАЗОВ

Бакинский Государственный Университет
allazov_m@mail.ru

Методами ДТА, РФА МСА и измерения микротвердости исследован характер физико-химического взаимодействия в разрезах Ga_2S_3 -FeS, GaS-FeS, $FeGa_2S_4$ -FeS, построены их фазовые диаграммы и диаграммы проекции поверхности ликвидуса системы FeS- GaS- S. Определен характер образования известных $FeGa_2S_4$, $Fe_2Ga_2S_5$ и установлено наличие нового соединения с рациональным составом Fe_2GaS_4 .

Известные соединения $FeGa_2S_4$ и $Fe_2Ga_2S_5$ привлекают внимание исследователей как гейзенберговские антиферромагнетики [1,4]. В работе [1] причина антиферромагнетизма объясняется особенностью кристаллической структуры этих соединений, которые представлены в рис.1

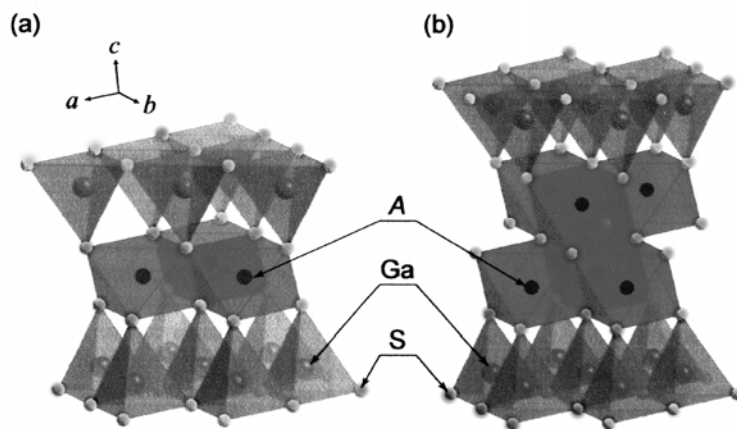


Рис.1. Кристаллические структуры соединений: $FeGa_2S_4$ (a) и $Fe_2Ga_2S_5$ (b).

Данные структуры состоят из чередующих слоев тетраэдров и октаэдров. Ионы галлия находятся в тетраэдрах, а ионы железа в октаэдрах. Магнитные взаимодействия в основном происходят между ионами железа соседних октаэдров.

Соединение $FeGa_2S_4$ обладает ромбической структурой типа $ZnAl_2S_4$ с параметрами решетки $a=1,289$; $b=0,751$; $c=0,609$ нм [5].

В литературе отсутствуют подробные информации по характеру образования и плавления соединений $FeGa_2S_4$ и $Fe_2Ga_2S_5$ [6].

Целью настоящей работы является исследования системы FeS-GaS-S, где образуются указанные соединения и определяются характер их кристаллизации.

В системе FeS-GaS-S имеются бинарные соединения FeS, GaS, Ga₂S₃, FeS₂ и Ga₄S₅ [7,8]. Первое трое из них плавятся с открытым максимумом при 1461К, 1288К, 1403К, соответственно, и участвуют в триангуляции тройной системы Fe-Ga-S.

Соединение FeS кристаллизуется в гексагональной решетке типа NiAs. Для этого сульфида также характерны две низкотемпературные модификации с температурными переходами 558К и 411К [7].

Моносульфид галлия GaS имеет слоистую структуру и желтый цвет. Максимум его плавления (1288К) соответствует стехиометрическому составу [9] и области гомогенности практически отсутствует. Сесквисульфид галлия Ga₂S₃-твердое вещество перламутробелого или слегка желтого цвета. Его область гомогенности охватывает интервал концентрации от 40 до 41%Ga. Оно имеет три полиморфные модификации [9,10] с переходами: $\alpha\text{Ga}_2\text{S}_3 \xrightarrow{770-870\text{K}} \beta\text{Ga}_2\text{S}_3 \xrightarrow{1293} \gamma\text{Ga}_2\text{S}_3$.

Синтезированные из элементов поликристаллы Ga₂S₃ имели белый цвет с перламутровым блеском и температурой плавления равной 1403К, что хорошо согласуется с данными [11,12].

Синтез сплавов проводили из особо чистых элементов (железо карбониль-

ное, галлий марки Гл-000, сера ОСЧ 19-3) в вакуумизированных (~0,1 Па) кварцевых ампулах с учетом особенностей плавления и образования соответствующих сульфидов. Сплавы богатые FeS (более 70 мол % FeS) синтезировали в двойных толстостенных ампулах, так как при охлаждении в результате их теплового расширения кварцевые ампулы часто растрескиваются. Максимальная температура синтеза (1450К) достигала за три часа. Процесс синтеза продолжался не менее 8 часов. В жидком состоянии сплавы периодически перемешивались. Охлаждение сплавов до 750 К провели со скоростью 10 К/ч. и с последующей закалкой в ледяной воде. Затем сплавы отжигались в интервале температур 1100-1300К в течение 100 ч. Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (хромель-алюмельная тер-мопара; прибор-двухкоординатный потенциометр Н - 307/1), рентгенофазового (SiK_α - излучении; прибор-дифрактометр ДРОН-2) и микроструктурного (прибор ПМТ-3) анализа.

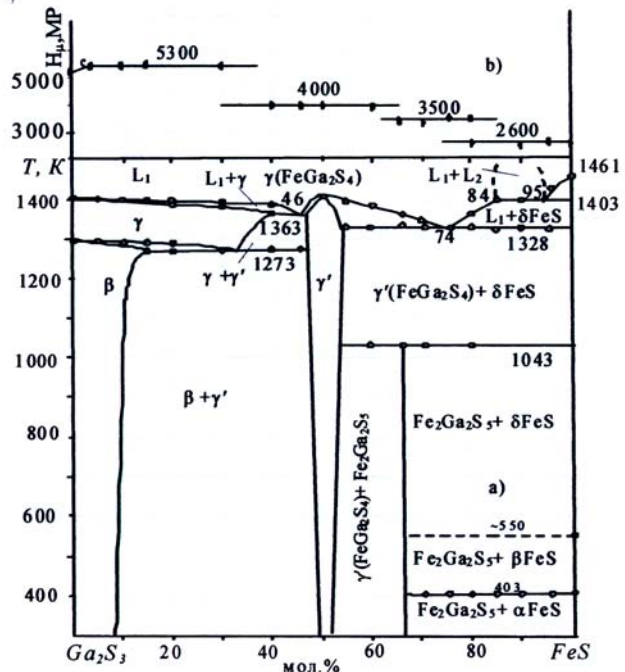


Рис. 2. Фазовая диаграмма (а) и микротвердости фаз (b) системы Fe₂Ga₂S₅+δFeS

Разрез Ga₂S₃-FeS. Фазовая диаграмма разреза представлена на рис. 1а, где подтверждается наличие двух соединений: FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅. Первое соединение образуется по дистектической реакции, плавится с открытым максимумом при 1418К и имеет область гомогенности от 49,5 до 50,2 мол% FeS при комнатной температуре. Второе соединение формируется по перитектической реакции:

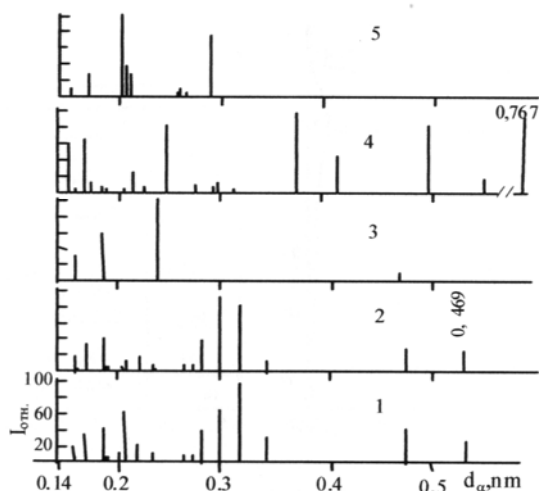


Рис. 3. Штрихрентгенограмма некоторых сплавов системы FeS-Ga₂S₃. Состав, мол % FeS: 1-Ga₂S₃; 2-10; 3-30; 4-70; 5-FeS

Область твердых растворов на основе β Ga₂S₃ при комнатной температуре простирается до 9 мол.% FeS. Растворимость со стороны FeS не обнаружена. В системе имеются две эвтектические точки. Первая из них между Ga₂S₃ и FeGa₂S₄ имеет координаты 46 мол % FeS и 1363К, а вторая - 74 мол % FeS и 1328К.

В области концентраций от 84 до 95 мол.% FeS возможно происходит расслаивания фаз в жидком состоянии. Однако, признаки расслаивания не установлено визуальным наблюдением и методом МСА.

Разрез GaS-FeS. Растворимость со стороны обоих компонентов не обнаружена. Однако, с добавлением всего 1 мол% FeS цвет моносульфида галлия становится черным. Вероятно это связано с интеркаляцией сульфида железа межслойного пространство сульфида галлия или частичной растворимости моносульфида железа при высоких температурах. Фазовая диаграмма разреза GaS-FeS представлена на рис. 4а. Она имеет эвтектический вид с образованием соединения по перитектической реакции:



Возможно соединение имеет полиморфный переход при 913К, так как при этой температуре происходит изотермический процесс с малым термическим эффектом.

Изотермические эффекты наблюдаются и в термограммах сплавов в интервале 70-100% FeS при 403К, что по всей вероятности связаны полиморфным

переходом $\alpha\text{FeS} \leftrightarrow \beta\text{FeS}$. Термические эффекты известного полиморфного перехода $\beta\text{FeS} \leftrightarrow \delta\text{FeS}$ не обнаружены, поэтому данный процесс в диаграмме указан ориентировочно пунктирными линиями. Эвтектика системы невариантно кристаллизуется при 10 мол% FeS (5 ат% Fe) и 1173К.

Разрез $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-GaS}$ - квазибиарный. Область твердых растворов, определенных на основе FeGa_2S_4 простирается до 1 мол % GaS. Фазовая диаграмма разреза (рис.4б) также имеет эвтектический вид. Эвтектика системы кристаллизуется при 90 мол% GaS (44 ат% Ga) и 1198К.

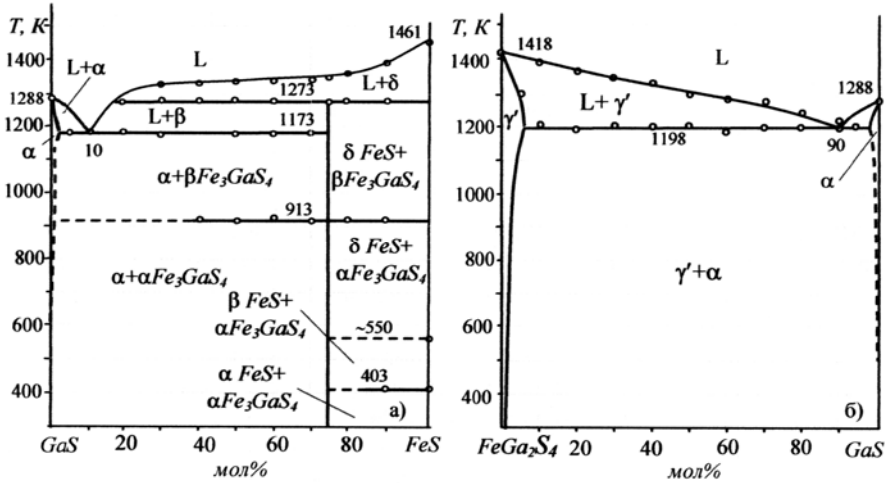


Рис. 4. Фазовые диаграммы разрезов GaS-FeS (а) и $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-GaS}$ (б)

Диаграмма проекции поверхности ликвидуса системы FeS-GaS-S построена по данным систем GaS-S, FeS-S, FeS-GaS, FeS-Ga₂S₃, $\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{-GaS}$ и по данным отдельных сплавов, синтезированных вблизи тройных невариантных точек. Проекция поверхности ликвидуса системы FeS-GaS-S представлена на рис 5.

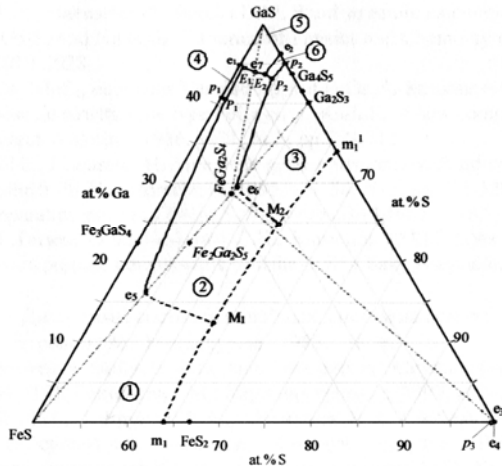


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{FeS-GaS-Ga}_2\text{S}_3$. Поле первичной кристаллизации: 1 – FeS; 2 – FeGa_2S_4 ; 3 – Ga_2S_3 ; 4 – Fe_3GaS_4 ; 5 – GaS; 6 – Ga_4S_5

Она состоит из четырех подсистем FeS - FeGa₂S₄ - GaS , GaS - FeGa₂S₄ - Ga₂S₃, FeGa₂S₄- Ga₂S₃- S и FeGa₂S₄-FeS -S.

В инвариантных точках первой и второй подсистемах происходят следующие перитектические и эвтектические процессы:

В точке P₁ L + δ FeS ⇌ Fe₃GaS₄ + FeGa₂S₄ при 1243К.

В точке E₁ L ⇌ δ FeS + GaS + FeGa₂S₄ при 1143К

В точке P₂ L + Ga₂S₃ ⇌ Ga₄S₅ + FeGa₂S₄ при 1173К

В точке E₂ L ⇌ GaS + Ga₄S₅ + FeGa₂S₄ при 1153К

Проекция поверхности ликвидуса третьей и четвертой подсистем построена ориентировочно, так как высокая упругости паров свободной серы не позволяет получения равновесных сплавов. В этих подсистемах инвариантные точки E₃, E₄ и P₃ должны быть вырождены у серы.

Таким образом, проекции поверхности ликвидуса системы FeS-GaS-S состоят из 8 полей первичной кристаллизации фаз: FeS (1), FeGa₂S₄(2), Ga₂S₃ (3) , Fe₃GaS₄ (4), GaS (5) , Ga₄S₅ (6) , FeS₂(7) и S (8). Поля 7 и 8 вырождены у серы. Здесь относительно большая площадь занимает поле первичной кристаллизации моносульфида железа, FeGa₂S₄ и Ga₂S₃. Поля первичной кристаллизации соединения Fe₂Ga₂S₅ не определено, так как оно образуется по твердофазной реакции при 1043К и первичной кристаллизации Fe₂Ga₂S₅ непосредственно из жидкой фазы возможно ниже этой температуры.

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 FeGa₂S₄, Fe₂Ga₂S₅, and NiGa₂S₄. [http:// Physcial Review Letters](http://Physcial 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 FeGa₂S₄ and NiGa₂S₄ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, v.63, №11, pp. 2019-2028
3. Haeuseler H. CoGaInS₄, eine neue Verbindung mit FeGa₂S₄-Struktur = CoGaInS₄, un nouveau composé de structure de type FeGa₂S₄ ,CoGaInS₄, a new compound with FeGa₂S₄ // *Materials research bulletin* 1986, v.21, № 6, pp.709-712 .
4. Cordes W., Reil S., Haeuseler H. Eine neue gemischtvalente Verbindung mit alpha - FeGa₂S₄-struktur // *Zeitschrift für Naturforschung*. 1995, v. 50, № 5, pp.725-728.
5. Padro M.P. Preparation purity of FeGa₂S₄ // *Mater res.Bull*, 1981, v.16, p.1375.
6. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Нифтиев С.Н., Мамедов Ф.М. Эффект Холла в FeGa₂S₄ и FeGa₂S₄ / Международная конференция «Fizika-2005». Баку, Азербайджан, 7-9 июнь, с.305-306.
7. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа; Пер. с англ. / Под ред. Л.А.Петровой. М.: Металлургия, 1985, 184 с.
8. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3т.: Т2 / Под общ. ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, 1024с.
9. Гольцинецкий Л.П., Катрунов К.А., Овечкина Е.Е. Синтез и некоторые свойства соединения сульфидов галлия. // Сб. науч. трудов ВНИ монокристаллов, сцинтилляционн. материалов и особо чист. хим. веществ, 1984, №12, с.60-65.
10. Lieth R.M., Heijden C.W., Kessel J.W. Preparation purity and electrical single conductivity of Gallium sulphide single crystals // *J. Cryst. Growth*, 1969, v.5. p. 251-258.
11. Рустамов П.Г., Мардахаев Б.И. Сафаров М.Г. Исследование диаграммы состояния системы галлий-сера // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1967, т.3, № 3, с. 479-484.
12. Lieth R.M.A., Heyligers H.I.M. The P-T-X phase diagram of the system Ga-S. // *J. Elektrochem. Soc.*, 1966, №8, p.798-801.

FeS-GaS-S SİSTEMİNİN TƏDQIQI

M.R.ALLAZOV

XÜLASƏ

DTA,RFA,MQA və mikrobərkliyin ölçülməsi metodlarının köməyilə Ga_2S_3 - FeS, GaS-FeS, FeGa_2S_4 –FeS sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri tədqiq edilmiş, bu kəsiklərin faza diaqramları və FeS-GaS-S sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası diaqramı qurulmuşdur. FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ birləşmələrinin əmələgəlmə xarakteri müəyyənləşdirilmiş və rasional tərkibi Fe_3GaS_4 olan yeni birləşmə aşkar edilmişdir.

THE SYSTEM OF FeS-GaS-S

M.R.ALLAZOV

SUMMARY

Phase equilibriums in Ga_2S_3 - FeS, GaS- FeS, FeGa_2S_4 –FeS systems were investigated using DTA, X-ray phase methods and the measurement of microhardness. The T-x diagram of quasi-binary Ga_2S_3 - FeS, GaS- FeS, FeGa_2S_4 –FeS systems, some projections of liquidus FeS-GaS- S system were constructed. It is established, that the known FeGa_2S_4 connection is formed on distectoid ($T=1418\text{K}$), and $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ on peritectoid ($T = 1043\text{K}$) reactions. New connection with the Fe_2GaS_4 rational structure, formed on $L + \text{FeS} \leftrightarrow F \text{ e}_3\text{GaS}_4$ peritectic reaction is found at 1273K .