

FeS-Ga₂S₃-Ag₂S KVAZİÜÇLÜ SİSTEMİNİN AgGaS₂-FeS və Ag₉GaS₆-FeS KƏSİKLƏRİ ÜZRƏ TƏDQIQI

MƏMMƏDOV ŞƏRAFƏT HACIĞA oğlu

AMEA akademik M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan, dosent
azzim@mail.ru

Açar sözlər: sistem, faza tarazlığı, Ag₉GaS₆-FeS, diaqram, evtektika, AgGaS₂-FeS, rentgenfaza analizi, FeS-Ga₂S₃-Ag₂S

Hal-hazırda optoelektronika sənayesində maqnit ionu saxlayan lüminsent, lazer və fotonəssas xassəli materialların alınması və tədqiq olunması mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bu baxımdan dəmir-monosulfid (FeS) iştirakı ilə alınan materiallar tədqiqatçıların böyük marağına səbəb olmuşdur [1-3]. Bundan başqa $A^mB^nC^v$ formuluna malik birləşmələr alternativ enerji mənbələrinin alınmasında (günəş batareyalarında), fotodiodların, lüminotorların və s. istehsalında geniş tətbiq olunur. [4-8]

Fe-S sistemi [9] işində tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, sistemdə FeS və FeS₂ birləşmələri ilə yanaşı, bir sıra qeyri-stexiometrik tərkibli (Fe_{1-x}S) fəzalar əmələ gəlir. FeS birləşməsi 1460K temperaturda konkurent əriyir. FeS fəza keçidləri müvafiq olaraq 411 və 565K-də aşağı temperaturlu modifikasiyası ilə xarakterizə olunur. Dəmir-monosulfid heksoqonal sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrləri: a=3,460, c=5,681 Å, fəza qrupu P6₃/mmc-D⁴/6h və NiAs quruluş tipindədir. [10,11]

Ag₂S-Ga₂S₃ sistemində AgGaS₂, Ag₉GaS₆ və Ag₂Ga₂₀S₃₁ tərkibli üç birləşmə əmələ gəlir. [12] AgGaS₂ və Ag₉GaS₆ birləşməsi konkurent olub, uyğun olaraq 1270 və 1063K [14] temperaturda parçalanmadan əriyir. AgGaS₂ xalkopirit quruluş tipində kristallaşır [13] və elementar qəfəsin parametrləri a=5,74; b=10,26Å, fəza qrupu I4d. Ag₉GaS₆ birləşməsi isə ortorombik sinqoniyada kristallaşır və elementar qəfəsin parametrləri a=10,777, b=7,706, c=7,706 Å. [14]

Təqdim etdiyimiz elmi-tədqiqat işində FeS-Ga₂S₃-Ag₂S kvaziüçlü sisteminin AgGaS₂-FeS və Ag₉GaS₆-FeS kəsikləri üzrə tədqiq olunması və müərkəb tərkibli nümunələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilmişdir.

Təcrübi hissə. AgGaS₂-FeS və Ag₉GaS₆-FeS sistemləri AgGaS₂, FeS və Ag₉GaS₆ liqaturlarından istifadə edilməklə tədqiq olunmuşdur. Hər iki sistemdən müxtəlif tərkibli 12 nümunə sintez edilmişdir. Sintezin maksimal temperaturu uyğun olaraq 1300-1460K və 1100-1460K olmuşdur. Sintez zamanə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin tam baş verməsi üçün nümunələr bir neçə dəfə mexaniki olaraq qarışdırılmışdır. Dəmir-monosulfidlə zəngin olan nümunələrin sintezi ikiqat kvarts ampulada aparılmışdır. Buna səbəb dəmir-monosulfidin genişlənərək ampulanı qırmasıdır. Sintez başa çatdıqdan sonra ampula həmin rejimdə 2 saat saxladıqdan sonra temperatur tədricən 800K-ə kimi soyudularaq 300 saat müddətində homogenləşdirilmişdir.

Alınmış nümunələr diferensial-termiki (DTA), rentgenfaza(RFA) və miqroquruluş(MQA) analizləri vasitəsilə geniş qatılıq intervalında tədqiq olunmuşdur. [15]

Alınmış nəticələr və onların müzakirəsi. Hər iki sistemdən(AgGaS₂-FeS və Ag₉GaS₆-FeS) müxtəlif tərkibli 12 nümunə sintez edilmişdir (cədvəl.1 və 2). Kompleks fiziki-kimyəvi analizin metodlarından alınmış nəticələrə əsasən AgGaS₂-FeS sisteminin fəza diaqramı qurulmuşdur (şək.1).

Şəkil 1-dən görünür ki, AgGaS₂-FeS kəsiyi FeS-Ga₂S₃-Ag₂S kvaziüçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, evtektik tipdədir. Evtektika nöqtəsinin tərkibi 38 mol% FeS 1050K-dir. Sistemdə likvidus iki kristallaşma əyrisindən ibarət olub, evtektika nöqtəsində birgə kristallaşır. DTA nəticələrinə görə, 0-30 mol% AgGaS₂ qatılıq intervalında ərintilərin termoqramlarında dörd, digər ərintilərin termoqramlarında isə iki termiki effekt (32 mol% FeS ərintisi istisina olmaqla) müşahidə

edilmişdir. (cədvəl.1.) 405 və 565K temperaturalarda olan termiki effektlər FeS-in faza keçidlərini ($\alpha(\text{FeS}) \rightarrow \beta(\text{FeS}) \rightarrow \gamma(\text{FeS})$) xarakterizə edir. AgGaS₂-FeS sisteminə AgGaS₂ əsasında otaq temperaturunda tərkibi 8 mol% FeS olan həllolma sahəsi aşkar olunmuşdur. FeS-əsasında isə praktiki olaraq həllolma sahəsi aşkar olunmamışdır. AgGaS₂ əsasında həllolma sahəsi temperatur artıqca artaraq evtektika temperaturunda 16 mol% FeS təşkil edir. Rentgenfaza analizinin nəticəsinə görə 0-8 mol% FeS tərkibli ərintilərin difraktoqramması AgGaS₂ birləşməsinin difraksiya xətlərinə uyğundur. Buda AgGaS₂ əsasında bərk məhlul sahəsinin alındığını subuta yetirir.

Cədvəl.1.

AgGaS₂-FeS sistemi ərintilərinin tərkibi, DTA, mikroquruluş və sıxlığın təyini

Tərkib, mol% FeS	Termiki effektlər, K	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların tərkibi
100	1420	4.841	Birfazlı
90	405, 565, 1050, 1405	4.852	İkifazlı
80	405, 565, 1050, 1390	4.863	İkifazlı
70	405, 565, 1050, 1355	4.874	İkifazlı
60	1050, 1305	4.885	İkifazlı
50	1050, 1240	4.896	İkifazlı
40	1050, 1100	4.907	İkifazlı
38	1050 (evtektika)	4.909	İkifazlı
30	1050, 1015	4.910	İkifazlı
20	1050, 1180	4.921	İkifazlı
10	1150, 1220	4.932	İkifazlı
0,0	1270	4.943	Birfazlı

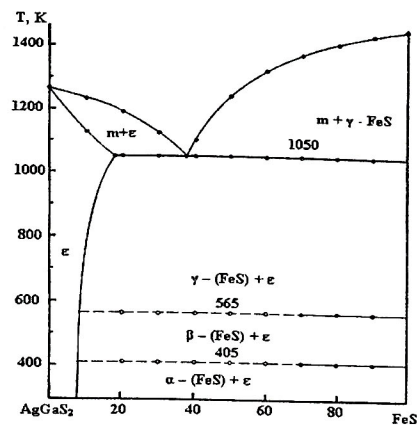
Cədvəl.2.

Ag₉GaS₆-FeS sistemi ərintilərinin tərkibi, DTA, mikroquruluş və sıxlığın təyini

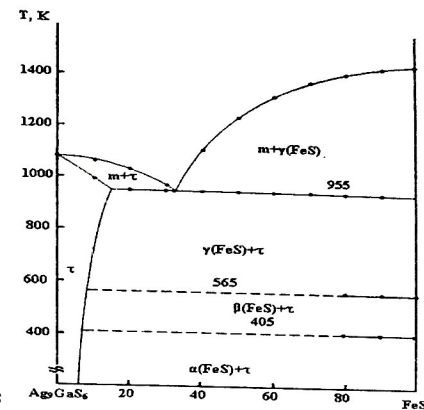
Tərkib, mol% FeS	Termiki effektlər, K	Sıxlıq, q/sm ³	Fazaların tərkibi
100	1420	4.84	Birfazlı
90	405, 565, 955, 1400	4.97	İkifazlı
80	405, 565, 955, 1370	5.10	İkifazlı
70	955, 1330	5.23	İkifazlı
60	955, 1280	5.46	İkifazlı
50	955, 1210	5.61	İkifazlı
40	955, 1100	5.75	İkifazlı
32	955 (evtektika)	5.87	İkifazlı
30	955, 970	6.06	İkifazlı
20	955, 1020	6.24	İkifazlı
10	1000, 1080	6.42	İkifazlı
0,0	1065	6.64	Birfazlı

Ag₉GaS₆-FeS kəsinin faza diaqramı isə şəkil 2-də verilmişdir. Şəkiləndən aydın görünür ki, sistem kvazibinardır. İlkin komponentlər arasında evtektik tarazlıq yaranmışdır. Sistemin likvidusu ilkin komponentlərin likvidusu əyrisindən ibarətdir. İlkin kristallaşma əyriyi evtektika nöqtəsində (955K 32 mol% FeS) kəşifir.

Rentgenfaza analizinin nəticəsinə görə, 0-6 mol% FeS tərkibli ərintilərin difraktoqramması Ag₉GaS₆ birləşməsinin difraksiya xətlərinə uyğundur. Bu da Ag₉GaS₆ əsasında bərk məhlul sahəsinin alındığını subuta yetirir. Sistemin likvidusu ilkin komponentlərin likvidusu əyrisindən ibarətdir. $\alpha(\text{FeS}) \rightarrow \beta(\text{FeS}) \rightarrow \gamma(\text{FeS})$ faza keçidləri uyğun olaraq 405 və 565K temperaturalarda baş verir. DTA analizinə əsasən $\alpha(\text{FeS}) \rightarrow \beta(\text{FeS})$ və $\beta(\text{FeS}) \rightarrow \gamma(\text{FeS})$ faza keçidi 80-100 mol% FeS tərkibli ərintilərdə müşahidə olunur. 100-20 mol% Ag₉GaS₆ tərkibli ərintilərin termiki analizi zamanı isə FeS-in faza keçidləri tutulmamışdır.



Şəkil.1. AgGaS₂-FeS sisteminin faza diaqramı



Şəkil.2. Ag₉GaS₆-FeS sisteminin faza diaqramı

Rentgenfaza analizinin nəticəsinə görə Ag₉GaS₆ əsasında 0-6 mol% FeS nümunələrinin difraksiya mənzərəsi Ag₉GaS₆ birləşməsinin difraksiya mənzərəsi ilə oxşarlıq təşkil edir. Buna əsasən Ag₉GaS₆ əsasında bərk məhlul sahəsi əmələ gəldiyi təsdiqini tapır. RFA-nın nəticələrini MQA-də təsdiqləyir. Bundan başqa bərk məhlul sahəsindən olan nümunələrdə (0-6 mol% FeS) mikrobərkliyin qiymətinin tədricən artması bir daha bərk məhlul sahəsinin əmələ gəldiyini təsdiqləyir. Ag₉GaS₆-FeS sistemi ərintilərinin sıxlığının ölçülməsi zamanı aydın olduğu nümunələrin sıxlığı Ag₉GaS₆ və FeS birləşmələrinin sıxlıqları arasında dəyişir.

Nəticə. 1. FeS-Ga₂S₃-Ag₂S kvaziüçlü sistemi AgGaS₂-FeS və Ag₉GaS₆-FeS kəsikləri üzrə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, hər iki kəşik kvazibinardır, evtektik tiptədir. Evtektika nöqtəsinin tərkibi uyğun olaraq 1050 və 955K temperaturda 38 və 32 mol% FeS tərkibindədir. 2. AgGaS₂-FeS və Ag₉GaS₆-FeS kəsiklərində AgGaS₂ və Ag₉GaS₆ birləşmələri əsasında otaq temperaturunda 8 və 6 mol% FeS tərkibli bərk məhlul sahəsinin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Nakafsuji S., Tonomura H., Onuma K. et al. Spin disorder and order in quasi-2D triangular Heisenberg antiferromagnets: Comparative study of FeGa₂S₄, Fe₂Ga₂S₅ and NiGa₂S₄ // Phys. Rev. Letters. v. 99. №1-4. 2007, pp.157-203
2. Rushchanskii K.Z., Haeuseler H., Bercha D.M. Band structure calculations on the layered compounds FeGa₂S₄ and NiGa₂S₄ // J.Phys. Chem.Solids, v.63. №11. 2002, pp.2019-2028
3. Myoung., Bo Ra Lim., Jung Tae Kim., Chul Sung. Investigation of magnetic properties on spin-ordering effects of FeGa₂S₄ and FeIn₂S₄ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v.438. 2017, pp.121-125
4. Zhoo Beijun., Zhu Shifu., Li Zhegbui., Yu Fongliang., Zhu Xinghua., Gao Deyou. Growth of AgGaS₂ single crystal by descending crucible with rotation method and observation of properties // Chinese Soc.Bull. v.146. №3. 2001, pp.2009-2013
5. Chelma D.S., Koracek P.J., Rubertson D.S., Smith R.C. Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices // Optics Commun. v.3. №1. 1991, pp.29-31
6. Горюнова H.A., Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов.радио. 1968, 302 с.

- Olekseyuk J.D., Parasyuk O.V., Halka V.O et al. Phase equilibria in the quasiternary system Ag₂S-CdS-Ga₂S₃ // J.Alloys and Compounds, v.325. № 1. 2001, pp.167-179
- Singh N.B., Hopkins. Effect of annealing on optical quality of AgGaS₂ single crystals // J.Mater. Science. v.21. 1986, pp.837-840
- Skala R., Cisaroya I., Drobek M. Inversion twinning in troilite // Mineral., v.91. 2006, p.917
- Sharma R., Lin J., Chang Y.A. Thermodynamic analysis of the Fe-S system and calculation of the diagram // Metall.Transactions. v.18. №1. 1987, pp.237-244
- Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972, 304 с.
- Olekseyuk J.D., Parasyuk O.V., Halka V.O et al. Phase equilibria in the quasiternary system Ag₂S-CdS-Ga₂S₃ // J.Alloys and Compounds, v.325. № 1. 2001, pp.167-179
- Горюнова Н.А., Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов.радио, 1968, 302 с.
- Brand G., Kramer V. The Ag₂S-Ga₂S₃ system // Mater.Res.Bull. №11. 1976, pp.1381-1388
- Qəhrəmanova G.H. As₂Se₃-Tm₂Se₃ kəsiyi və TmAsSe₃ birləşməsinin homogenlik sahəsinin tədqiqi // Sumqayıt Dövlət Universiteti. Elmi Xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. c.20. №3. Sumqayıt: SDU, 2020, s.32-37; <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44219992>

РЕЗЮМЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ FeS-Ga₂S₃-Ag₂S ПО РАЗРЕЗАМ AgGaS₂-FeS И Ag₉GaS₆-FeS

Мамедов Ш.Г.

Ключевые слова: система, фазовый баланс, Ag₉GaS₆-FeS, диаграмма, эвтектика, AgGaS₂-FeS, рентгенфазовый анализ, FeS-Ga₂S₃-Ag₂S

Комплексными методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) изучены фазовые равновесия по разрезам AgGaS₂-FeS и Ag₉GaS₆-FeS квазитройной системы FeS-Ga₂S₃-Ag₂S. Построены их диаграммы состояния. Установлено, что указанные разрезы являются квазибинарными и относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектических точек, в системах AgGaS₂-FeS, Ag₉GaS₆-FeS соответствуют 38 мол%, 1050К и 32 мол% FeS, 955К соответственно. Растворимость на основе тройных сульфидов (AgGaS₂ и Ag₉GaS₆) составляет 8 мол% и 6 мол% FeS, а на основе FeS область твердых растворов практически не обнаружена.

SUMMARY

RESEARCH OF THE QUASITROLE SYSTEM FeS-Ga₂S₃-Ag₂S BY SECTIONS OF AgGaS₂-FeS and Ag₉GaS₆-FeS

Mammadov Sh.H.

Key words: system, phase equilibrium Ag₉GaS₆-FeS, diagram, eutectics, AgGaS₂-FeS, X-ray analysis, FeS-Ga₂S₃-Ag₂S

Using complex methods of physicochemical analysis (DTA, XRD, MSA), phase equilibria were studied from the AgGaS₂-FeS and Ag₉GaS₆-FeS sections of the quasi-three FeS-Ga₂S₃-Ag₂S system. Their state diagrams are built. It was established that these sections are quasibinary and belong to the eutectic type. The coordinates of the eutectic points in the AgGaS₂-FeS, Ag₉GaS₆-FeS systems correspond to 38 mol%, 1050K and 32 mol% FeS, 955K, respectively. The solubility based on ternary sulfides (AgGaS₂ and Ag₉GaS₆) is 8 mol% and 6 mol% FeS, and on the basis of FeS, the region of solid solutions was practically not detected.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	12.03.2020
	Son variant	18.04.2020