

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546(72.681.682.22)

СИСТЕМА FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

© 2021 г. Ф. М. Мамедов^{а, *}, Д. М. Бабанлы^{б, с}, И. Р. Амирасланов^д,
Д. Б. Тагиев^а, М. Б. Бабанлы^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

^бАзербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр-т Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан

^сАзербайджано-французский университет, ул. Низами, 183, Баку, AZ-1010 Азербайджан

^дИнститут физики НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*e-mail: faikmatadov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2021 г.

После доработки 21.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа. Построены некоторые политермические сечения и изотермические сечения при 900 и 1070 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Установлено, что данная система квазитройная, ликвидус состоит из полей первичной кристаллизации шести фаз. На основе исходных бинарных и тройных (FeGa₂S₄, FeIn₂S₄) соединений выявлены широкие области твердых растворов, представляющие интерес как магнитные материалы.

Ключевые слова: сульфиды железа-галлия, сульфид железа-индия, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы, магнитные материалы

DOI: 10.31857/S0044457X21100093

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды переходных элементов типа АВ₂X₄ (А = Mn, Fe; В = Ga, In, Sb, Bi; X = S, Se, Te), относящиеся к группе разбавленных магнитных полупроводников, проявляют интересные физические свойства и на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей [1–11]. Это связано прежде всего с перспективностью их использования для создания приборов различного назначения: диодов Шоттки, переключателей, лазеров, модуляторов света и других устройств, управляемых магнитным полем. Установлено, что некоторые соединения указанного типа являются магнитными топологическими изоляторами и очень перспективны для создания супербыстрых элементов памяти, устройств спинтроники, квантовых компьютеров, детекторов темной материи и т.д. [12–18].

Поиск и дизайн новых сложных фаз основаны на данных по фазовым равновесиям и термодинамическим характеристикам соответствующих систем [1, 19–25]. При этом особый интерес представляют системы, содержащие соединения – структурные или формульные аналоги, в которых можно ожидать образования широких областей

твердых растворов. Изменяя состав соединений путем получения твердых растворов различных типов замещения, можно существенно улучшить их функциональные характеристики [26–31].

Настоящая работа является продолжением наших исследований в области физико-химического анализа сложных систем на основе халькогенидов переходных металлов [32–34] и посвящена изучению фазовых равновесий в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

*Характеристики исходных соединений
и граничных квазибинарных систем*

Соединение FeS плавится конгруэнтно при 1461 К и претерпевает полиморфные переходы при 411 и 588 К [35]. Высокотемпературная модификация FeS кристаллизуется в тетрагональной структуре [36, 37], а низкотемпературная модификация имеет гексагональную структуру [38] (табл. 1).

Соединение Ga₂S₃ плавится конгруэнтно при 1395 К и претерпевает фазовые переходы при 823 и 1293 К [38].

Таблица 1. Кристаллографические данные для соединений системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

Соединение	Тип, пр. гр. и параметры решетки, нм	Литература
FeS-ht	Тетрагональная, пр. гр. $P4/nmm$, $a = 0.3768$, $c = 0.5039$, или $a = 0.36735$, $c = 0.50328$	[36] [37]
FeS-rt	Гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$, $a = 0.34436(1)$, $c = 0.57262(2)$	[38]
Ga ₂ S ₃ -ht	Гексагональная, пр. гр. $P6_1$, $a = 0.374$, $c = 0.614$	[45]
Ga ₂ S ₃ -rt	Моноклинная, пр. гр. $C1c1$. $a = 1.1107$, $b = 0.6411$, $c = 0.7021$	[46]
In ₂ S ₃ -ht1	Тригональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.38656(2)$, $c = 0.91569(5)$	[47]
In ₂ S ₃ -ht2	Кубическая, Fdm , $a = 1.08315(2)$	[47]
In ₂ S ₃ -rt	Тетрагональная, пр. гр. I_1/amd , $a = 0.76231(4)$, $c = 3.2353(3)$	[47]
Fe ₂ Ga ₂ S ₅	Ромбоэдрическая, пр. гр. $R3m$, $a = 0.36508(7)$, $c = 4.4843$	[40]
FeGa ₂ S ₄ -ht	Ромбическая, пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 1.289$, $b = 0.751$, $c = 0.609$	[40]
FeGa ₂ S ₄ -rt	Тригональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.3654$, $c = 1.2056(5)$	[40]
FeIn ₂ S ₄	Кубическая, пр. гр. Fdm , $a = 1.0598$ и $a = 1.053$	[48] [41]
FeGaInS ₄	Тригональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.37765(1)$, $c = 1.22257(3)$	[52]
GaInS ₃	Гексагональная, пр. гр. $P6_1$, $a = 0.6653(2)$, $c = 1.7921(8)$, или $a = 0.386$, $c = 1.740$	[49] [42]
Ga ₂ In ₄ S ₉	Гексагональная, пр. гр. $Pm1$, $a = 0.7589(5)$, $c = 3.670(5)$	[50]

Соединение In₂S₃ плавится конгруэнтно при 1375 К и претерпевает полиморфные превращения при 411 и 588 К [35].

Типы и параметры кристаллических решеток различных модификаций FeS, Ga₂S₃ и In₂S₃, а также тройных соединений системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ приведены в табл.1.

Боковые квазибинарные составляющие системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ исследованы в работах [39–41].

Система FeS–Ga₂S₃ изучена в работах [39, 40]. По данным [39], она характеризуется образованием двух тройных соединений – FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅. Первое плавится с открытым максимумом при 1418 К и образует эвтектики с обоими бинарными соединениями. Эвтектики имеют координаты 46 мол. % FeS, 1363 К и 74 мол. % FeS, 1070 К. Соединение Fe₂Ga₂S₅ устойчиво ниже температуры 1043 К, при которой разлагается по твердофазной реакции. В более ранней работе [40] была представлена ориентировочная фазовая диаграмма, согласно которой в системе образуется ряд промежуточных фаз переменного состава, устойчивых в узких интервалах температур, а соединения FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅ плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 1343 и 1385 К соответственно. Первое имеет две модификации –

высокотемпературную ромбическую и низкотемпературную тригональную (табл. 1).

Система FeS–In₂S₃ [41] характеризуется образованием соединения FeIn₂S₄ с конгруэнтным плавлением при 1398 К. Эвтектика имеет состав 73 мол. % FeS и кристаллизуется при 1373 К. FeIn₂S₄ образует непрерывный ряд твердых растворов с In₂S₃-ht1 с кубической структурой, который охватывает область концентраций 0–45% In₂S₃, что находится в соответствии с изоструктурностью указанных соединений (табл. 1). Образование твердых растворов на основе In₂S₃ сопровождается резким повышением температуры фазового перехода ht1 ↔ ht2 (1025 К) и установлением перитектоидного равновесия при 1300 К [41]. На кривых ликвидуса и солидуса, отвечающих β-фазе, существует точка минимума (*M*) при 85 мол. % In₂S₃ и 1285 К.

Система Ga₂S₃–In₂S₃ изучена в работах [42–44]. Согласно [42], она характеризуется наличием одного тройного соединения GaInS₃, которое плавится с разложением по перитектической реакции при 1183 К и образует эвтектику (35 мол. % In₂S₃ и 1113 К) с твердыми растворами на основе Ga₂S₃.

В [43] представлена близкая к описанной в [42] картина фазовых равновесий в данной системе. Подтверждено существование инконгруэнтно

плавящегося соединения GaInS₃ (1183 К) и эвтектики при составе 35 мол. % In₂S₃. Однако, по данным [43], эвтектика кристаллизуется при более высокой температуре (1183 К), а указанное соединение является фазой переменного состава с широкой областью гомогенности. Практически одновременно с [43] была опубликована работа [44], в которой сообщалось о полученной методом газотранспортных реакций смеси кристаллов тройных фаз составов Ga₂In₄S₉, Ga₂In₈S₁₅ и Ga₆In₄S₁₅. Позже была определена кристаллическая структура одной из них – Ga₂In₄S₉ (табл. 1).

В работах [51, 52] нами были изучены квазибинарные разрезы FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ и FeS–FeGaInS₄ системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ и из порошковых дифракционных данных уточнена кристаллическая структура и параметры решетки фазы FeGaInS₄ (табл. 1). Недавно мы представили данные по квазитройным подсистемам FeS–FeGa₂S₄–FeGaInS₄ [53] и FeS–FeGaInS₄–FeIn₂S₄ [54]. Установлено, что первая подсистема относится к системам с моновариантными эвтектическим и перитектоидным равновесиями, а вторая – к типу с тройной эвтектикой и ограниченными твердыми растворами на основе исходных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Для проведения исследований вначале были синтезированы соединения FeS, Ga₂S₃, In₂S₃, FeGa₂S₄ и FeIn₂S₄ с использованием высокоочищенных элементов: железа (99.995%), индия (99.999%), галлия (99.999%) и серы (99.99%), приобретенных у “Alfa Aesar” (Германия). Стехиометрические смеси элементов помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления ~10⁻² Па. Синтез проводили в двухзонном режиме. В случае FeS нижнюю “горячую” зону медленно нагревали от комнатной температуры до 1470 К, а в случае соединений Ga₂S₃, In₂S₃, FeGa₂S₄ и FeIn₂S₄ – на 30–50 К выше их точек плавления. При синтезе часть ампулы находилась вне печи и охлаждалась водой (“холодная” зона). Взаимодействие компонентов происходило в “горячей” зоне, а в “холодной” зоне газообразная сера конденсировалась и возвращалась в зону взаимодействия. В результате реакции в “холодной” зоне количество серы халькогена постепенно уменьшалось, и в течение 1–2 ч она расходовалась практически полностью. После этого ампулу полностью помещали в печь и выдерживали при указанной температуре в течение 3–4 ч. Полученные образцы подвергали термообработке при 900 К в течение 100 ч, это позволяло достичь полноты взаимодействия и увеличить степень кристалличности синтезируемых соединений.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Температуры плавления FeS, Ga₂S₃, In₂S₃, FeGa₂S₄ и FeIn₂S₄, определенные по термограммам нагревания с точностью ±3 К, были равны 1465, 1395, 1375, 1418 и 1398 К соответственно, что совпадает с данными работ [35, 39, 40].

В результате расшифровки порошковых рентгенограмм получены следующие кристаллографические данные:

FeS – гексагональная решетка, пр. гр. *P6₃/mmc*, *a* = 0.34440(4), *c* = 0.57260(7) нм;

Ga₂S₃ – моноклинная решетка, пр. гр. *C1c1*, *a* = 1.1109(4), *b* = 0.6414(5), *c* = 0.7024(7) нм;

In₂S₃ – тетрагональная решетка, пр. гр. *I1/amd*, *a* = 0.76232(4), *c* = 3.2355(2) нм;

FeGa₂S₄ – тригональная решетка, пр. гр. *P3m1*, *a* = 0.36543(3), *c* = 1.20558(8) нм;

FeIn₂S₄ – кубическая решетка, пр. гр. *Fd3m*, *a* = 1.0607(2) нм,

которые хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1).

Сплавы исследуемой системы (рис. 1) каждый массой 0.5 г готовили сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при 900 К в течение ~600 ч. Некоторые сплавы после выдерживания при 1070 или 900 К закачивали вбрасыванием в холодную воду.

Методы исследования. Дифференциальный термический анализ выполняли на установке Netzsch 404 F1 Pegasus system (хромель-алюмелевые термодпары) в интервале температур от комнатной до ~1480 К со скоростью нагревания 10 град/мин. Рентгенофазовые и структурные исследования проводили на основе порошковых дифрактограмм, полученных на дифрактометре D2 Phaser (CuK_{α1}-излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка полученных экспериментальных результатов, а также имеющихся данных по граничным квазибинарным системам и подсистеме FeS–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ [51–53] позволила установить полную взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе. При этом нами в основном подтверждены данные [39, 40, 43] по фазовым равновесиям в граничных квазибинарных системах. Небольшие расхождения, касающиеся координат некоторых невариантных точек (табл. 2), учтены при обработке данных ДТА сплавов системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

В таблицах и на рисунках, а также в тексте статьи использованы следующие обозначения твер-

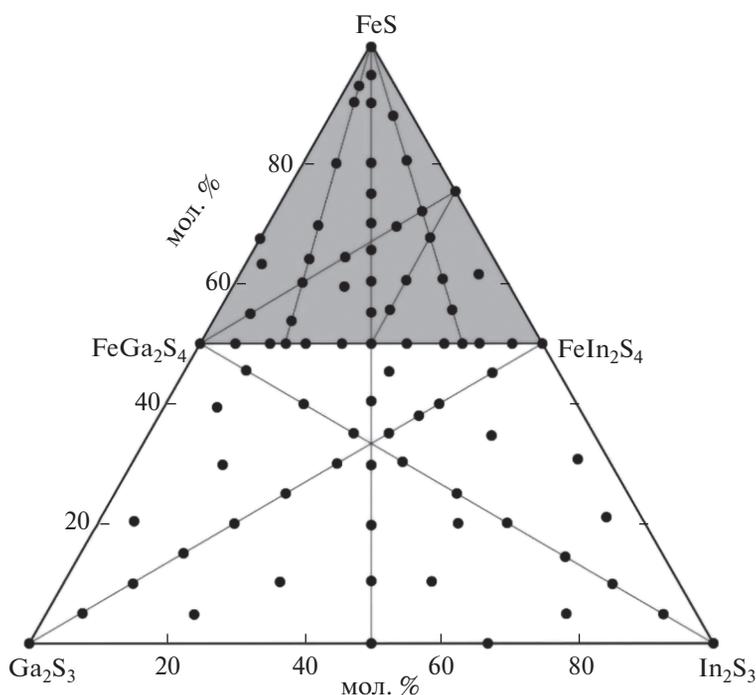


Рис. 1. Составы исследованных образцов системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃. Затемненный участок – область, изученная в работах [51–53].

дых растворов на основе соединений и их различных модификаций: α – FeS-ht, β_1 – Ga₂S₃, β_2' – In₂S₃-ht2, γ – FeGa₂S₄, β_2 – FeIn₂S₄, δ – GaInS₃, ϵ – Ga₂In₄S₉.

*Твердофазные равновесия в системе
FeS–Ga₂S₃–In₂S₃*

На рис. 2 представлена диаграмма твердофазных равновесий в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ при

Таблица 2. Нонвариантные равновесия в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

Точка или кривая на рис. 5	Равновесие	T, К	Состав, мол. %	
			FeS	In ₂ S ₃
D_1	$L \leftrightarrow \gamma$ (FeGa ₂ S ₄)	1420	50	–
D_2	$L \leftrightarrow \beta_2$ (FeIn ₂ S ₄)	1410	50	50
D^*	$L \leftrightarrow \beta_2$ (FeGaInS ₄)	1375	50	25
p_1	$L + \beta_2 \leftrightarrow \delta$	1190	–	43
p_2	$L + \beta_2' \leftrightarrow \beta_2$	1310	7	93
p_3	$L + \beta_2' \leftrightarrow \beta_2$	1300	–	90
M	$L \leftrightarrow \beta_2$	1290	12	88
e_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \delta$	1180	–	32
e_2	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma$	1363	44	–
e_3	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	1328	74	–
e_4	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2$	1373	72	28
e_5	$L \leftrightarrow \gamma + \beta_2$	1340	50	35
e_6	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2$	1310	68	16
U	$L + \beta_2 \leftrightarrow \gamma + \delta$	1168	10	38
E_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma + \delta$	1105	9	31
E_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2 + \gamma$	1290	65	24

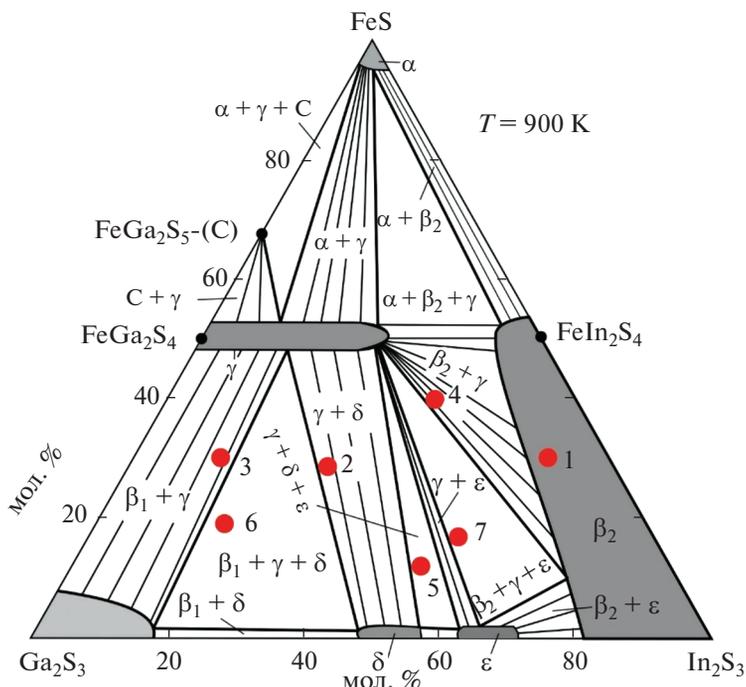


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ при 900 К. Красные кружки (1–7) – сплавы, для которых на рис. 3 приведены порошковые дифрактограммы.

900 К. Из диаграммы видно, что система характеризуется образованием широких областей твердых растворов на основе исходных бинарных и тройных соединений. Характер фазовых равновесий и соответствующие экспериментальные данные по подсистеме FeS–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ приведены и рассмотрены в работах [51–54].

Как видно из рис. 2, подсистема Ga₂S₃'–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄–In₂S₃, которая может быть представлена как взаимная система Ga₂S₃' + FeIn₂S₄ ↔ ↔ In₂S₃ + FeGa₂S₄, является обратимо-взаимной, т.е. не имеет стабильной диагонали. В формировании фазовых областей определяющую роль играют не исходные соединения, а твердые растворы, особенно γ-фаза на основе FeGa₂S₄, которая образует коноды со всеми другими фазами системы.

Наличие широких областей гомогенности на основе исходных соединений по разрезу FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ (рис. 2, γ- и β₂-фазы) установлено нами в работе [51], где представлены кристаллографические данные твердых растворов.

Следует также отметить образование непрерывных твердых растворов между In₂S₃-htl и FeIn₂S₄, имеющими кубическую структуру. Мы установили, что область гомогенности этой фазы растворов проникает вглубь концентрационного треугольника и занимает значительную часть его площади (рис. 2, область β₂). На основании данных порошковых дифрактограмм мы определили

значения периода решетки для различных составов β₂-фазы, которые монотонно меняются в интервале $a = 1.05152\text{--}1.08315$ нм.

Все фазовые области в подсистеме Ga₂S₃–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄–In₂S₃ подтверждены рентгенографически. На рис. 3 приведены порошковые дифрактограммы выборочных сплавов из ряда одно-, двух- и трехфазных областей с указанием фазовых составов. Видно, что дифракционные картины всех этих образцов находятся в соответствии с фазовой диаграммой.

Диаграмма твердофазных равновесий при 1070 К (рис. 4) отличается от таковой при 900 К отсутствием соединения Fe₂Ga₂S₅ и ε-фазы, которые существуют ниже 1043 [51] и 990 К соответственно, а также фазовых полей с их участием.

Поверхность ликвидуса

На рис. 5 представлена проекция поверхности ликвидуса системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ с указанием изотерм с шагом 50 К. Видно, что ликвидус состоит из шести полей, отвечающих первичной кристаллизации α-, γ-, β₁-, β₂-, δ- и β₂'-фаз. Эти поля разграничены рядом кривых моновариантных равновесий и точек невариантных равновесий. Типы и координаты невариантных равновесий приведены в табл. 2, а типы и температурные интервалы моновариантных равновесий – в табл. 3.

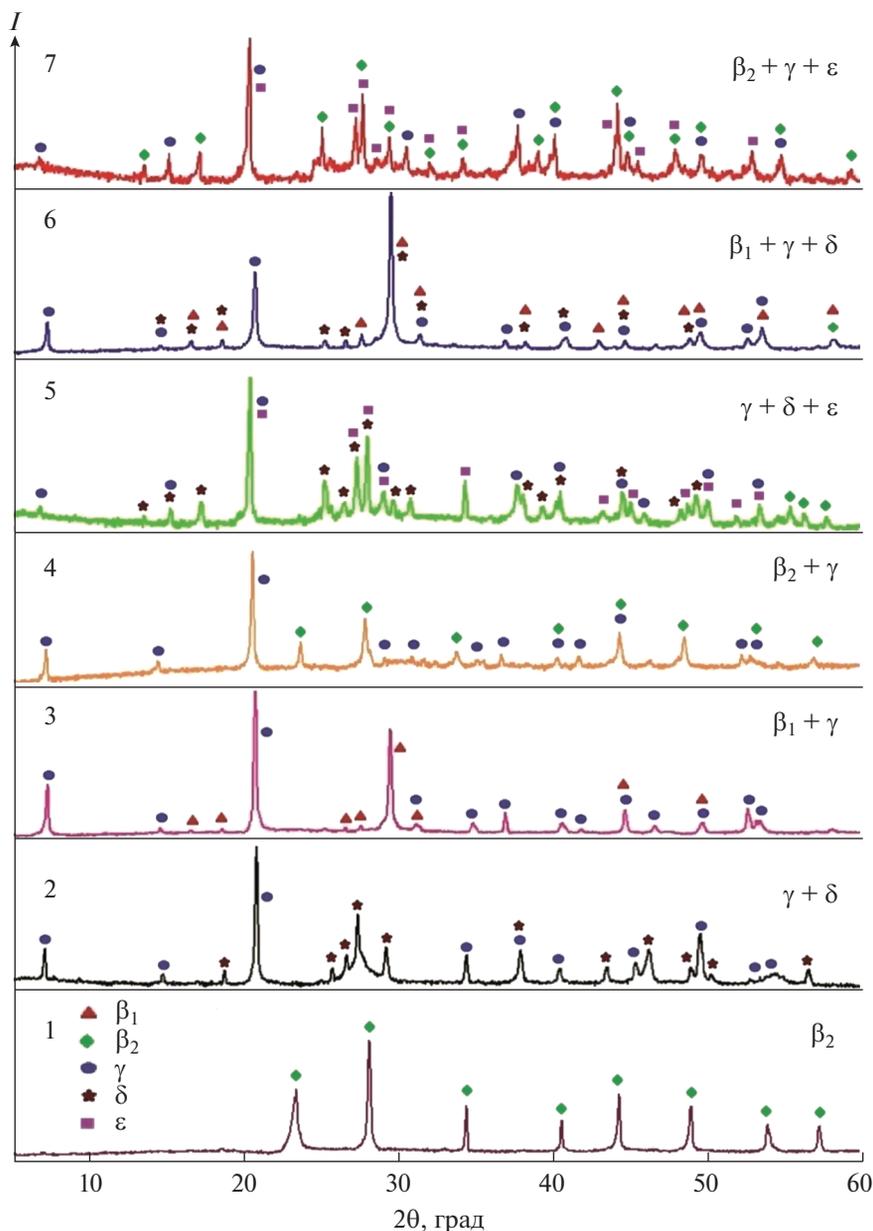


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы и фазовые составы сплавов 1–7 системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃, указанных на рис. 2.

Квазибинарные разрезы FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ и FeS–FeGaInS₄ (рис. 5, пунктирные прямые) делят концентрационный треугольник FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ на три самостоятельные подсистемы. Подсистемы FeS–FeGa₂S₄–FeGaInS₄ и FeS–FeGaInS₄–FeIn₂S₄ относятся к типам с моновариантной и невариантной эвтектиками соответственно. Третья подсистема, Ga₂S₃–FeGa₂S₄–FeIn₂S₄–In₂S₃, конгруэнтно не триангулируется, что, как показано выше, связано с образованием в ней ряда фаз переменного состава с широкими областями гомогенности.

Как видно из рис. 5, наибольшие протяженности по составу и температуре имеют поля первич-

ной кристаллизации β₂-, γ- и β₁-фаз, что открывает возможность варьировать составы растворов и температурных режимов при выращивании монокристаллов указанных твердых растворов.

Политермические разрезы

Для уточнения положения изотерм на поверхностях ликвидуса фаз, хода кривых моновариантных равновесий и координат точек невариантных равновесий нами построен ряд политермических сечений фазовой диаграммы системы А.

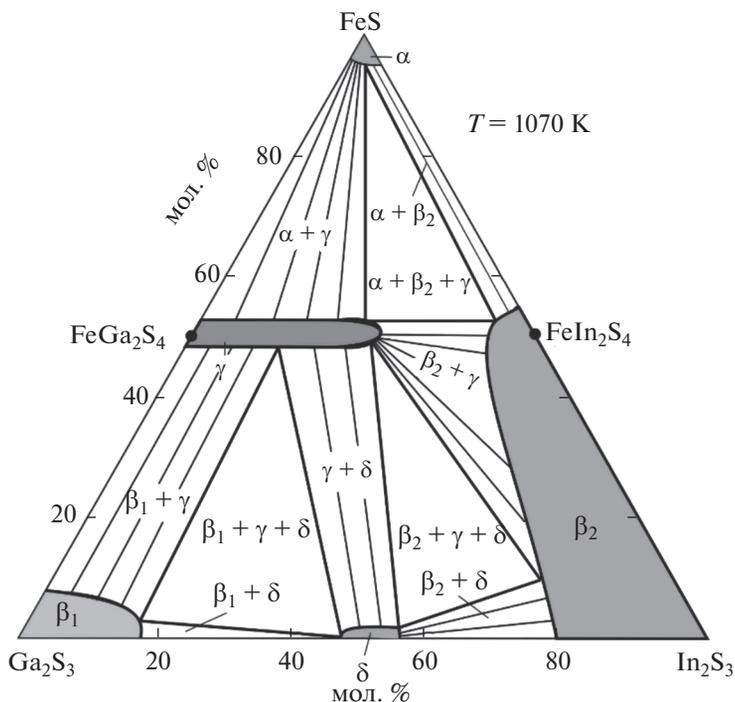


Рис. 4. Диаграмма твердофазных равновесий системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃ при 1070 K.

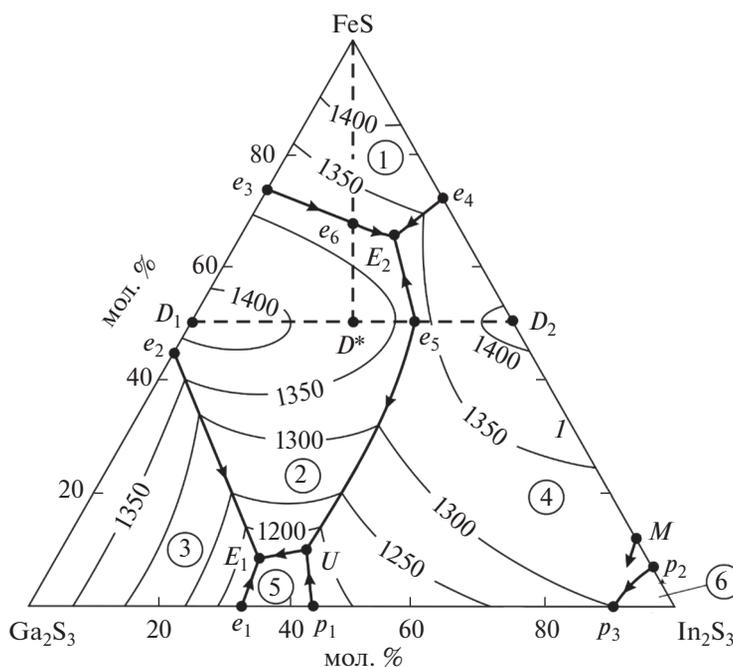


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃. Пунктиры – квазибинарные разрезы. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – α; 2 – γ; 3 – β₁; 4 – β₂; 5 – δ; 6 – β'₂.

Ниже представлены и кратко описаны некоторые из них.

Разрез FeS–GaInS₃ (рис. 6) частично квазибинарный. В области составов FeS–FeGaInS₄ он от-

носится к эвтектическому типу. Отметим, что точка максимума (*D**), отвечающая плавлению γ-фазы состава FeGaInS₄, не является таковой по разрезу FeGa₂S₄–FeIn₂S₄ [53]. Поэтому она, по-

Таблица 3. Моновариантные равновесия в системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃

Кривая на рис. 5	Равновесие	Температурный интервал, К
p_2p_3	$L + \beta'_2 \leftrightarrow \beta_2$	1310–1300
p_1U	$L + \beta_2 \leftrightarrow \delta$	1190–1168
e_5U	$L \leftrightarrow \gamma + \beta_2$	1340–1168
UE_1	$L \leftrightarrow \gamma + \delta$	1168–1105
e_1E_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \delta$	1165–1105
e_2E_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma$	1163–1105
e_3e_6	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	1328–1310
e_6E_2	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	1310–1290
e_4E_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_2$	1373–1290
e_5E_2	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma$	1340–1290

видимому, не является дистектической точкой в классическом понимании. Однако мы установили [52, 53], что γ -фаза состава FeGaInS₄ плавится при постоянной температуре (1375 К) и, образуя невариантные эвтектики (e_5, e_6) с α - и β_2 -фазами на основе FeS и FeIn₂S₄, триангулирует систему А.

В области составов >50 мол. % GaInS₃ ликвидус состоит из ветвей, отвечающих первичной кристаллизации γ - и β_2 -фаз. Ниже ликвидуса в области 55–85 мол. % GaInS₃ кристаллизация протекает моновариантно по эвтектической

(табл. 3, кривая e_5U), а в области >85 мол. % GaInS₃ – по перитектической (P_1U) реакциям. Горизонталь при 1168 К соответствует невариантной переходной реакции (U). Далее кристаллизация продолжается по эвтектической кривой UE_1 и завершается образованием двухфазной области $\gamma + \delta$ (рис. 6).

Разрез Ga₂S₃–0.5FeIn₂S₄ (рис. 7) пересекает поля первичной кристаллизации β_1 -, γ - и β_2 -фаз. В интервалах составов 0–10 и 85–100 мол. % Ga₂S₃ кристаллизация завершается образованием однофазных β_2 - и β_1 -твердых растворов соответственно. В промежуточном интервале составов ниже ликвидуса протекают равновесные эвтектические реакции по кривым e_5U (10–45 мол. % Ga₂S₃), UE_1 (45–55 мол. % Ga₂S₃) и e_2E_1 (55–80 мол. % Ga₂S₃). В определенных концентрационных интервалах кристаллизация завершается этими реакциями и на T - x -диаграмме формируются двухфазные области $\beta_2 + \gamma$, $\gamma + \delta$ и $\beta_1 + \gamma$. Горизонталь при 1168 К отвечает невариантной переходной реакции U , а при 1105 К – кристаллизации тройной эвтектики $\beta_1 + \gamma + \delta$ (E_1). Термический эффект при 990 К относится к твердофазной реакции $\beta_2 + \delta \leftrightarrow \varepsilon$. Существование ε -фазы и соответствующих фазовых областей при 900 К подтверждено нами рентгенографически (рис. 2).

Разрез 0.5FeGa₂S₄–In₂S₃ (рис. 8) проходит через поля первичной кристаллизации γ -, β_2 - и β'_2 -фаз. Сравнение с рис. 5 показывает, что при со-

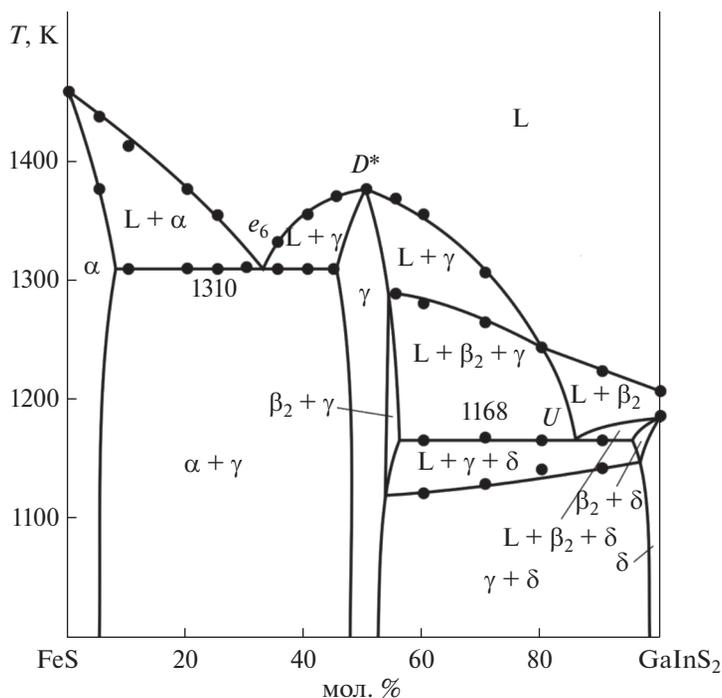


Рис. 6. Политермический разрез FeS–GaInS₃ фазовой диаграммы системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

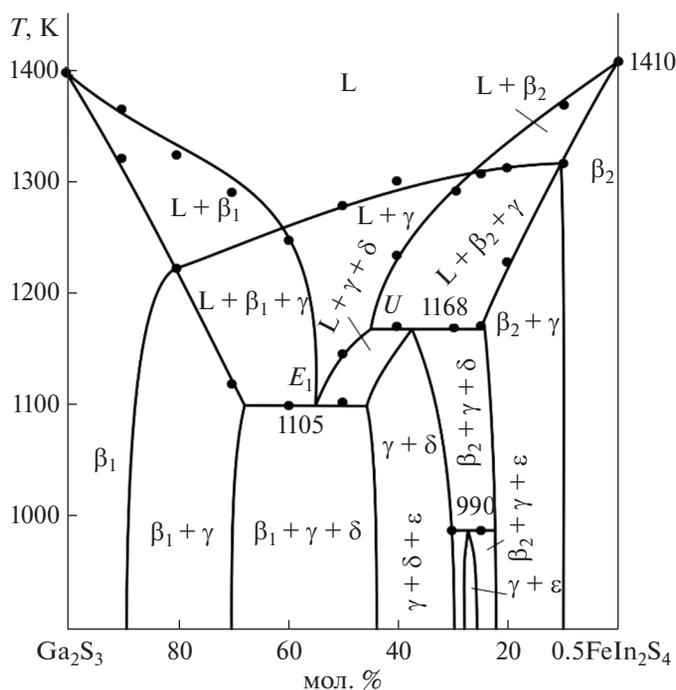


Рис. 7. Политермический разрез Ga₂S₃–0.5FeIn₂S₄ фазовой диаграммы системы FeS–Ga₂S₃–In₂S₃.

ставах >90 мол. % In₂S₃ после первичной кристаллизации β₂'-фазы протекает перитектоидная реакция $L + \beta_2' \leftrightarrow \beta_2$ (рис. 5, табл. 3, кривая P_2P_3) и кристаллизация завершается по схеме $L \rightarrow \beta_2$. Этим же процессом завершается кристаллизация образцов, содержащих >70 мол. % In₂S₃. В области составов 5–70 мол. % In₂S₃ ниже ликвидуса кристаллизация продолжается моновариантно по эвтектическим e_2E_1 (5–18 мол. % In₂S₃), UE_1 (18–25 мол. % In₂S₃), e_5U (25–60 мол. % In₂S₃) и перитектической P_1U (60–70 мол. % In₂S₃) кривым. Горизонталы при 1168, 1105 и 990 К отвечают соответственно невариантным переходному (U), эвтектическому (E_1) равновесиям и твердофазной реакции $\beta_2 + \delta \leftrightarrow \epsilon$. В субсолидусе данный разрез проходит через ряд областей, фазовые составы и границы которых находятся в соответствии с диаграммами твердофазных равновесий (рис. 2, 4).

В заключение рассмотрим кривые ДТА нагревания некоторых образцов по разрезу 0.5FeGa₂S₄–In₂S₃ (рис. 9) в контексте рис. 5 и 8. Образец 1 (10 мол. % In₂S₃) в твердом состоянии двухфазный – $\beta_1 + \gamma$. Согласно рис. 5 и 8, размытый эндотермический эффект в интервале температур 1235–1287 К отвечает его моновариантному плавлению по эвтектической схеме $L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma$ (e_2E_1). После этой реакции избыток β₁-фазы полностью переходит в жидкое состояние при 1390 К. На кривой ДТА образца 2 (40 мол. % In₂S₃) видны четкие эндотермические эффекты при 990 и 1168 К, относящи-

ся к твердофазному разложению ε-фазы и переходному равновесию U . Плавление завершается при 1295 К по эвтектической схеме e_2E_1 (рис. 5, табл. 3). Термограмма нагревания образца 3 (50 мол. % In₂S₃) кроме этих трех процессов отражает также завершение плавления при 1315 К (рис. 8). Кривая нагревания образца 4 (80 мол. % In₂S₃) содержит один размытый эндотермический эффект, отвечающий плавлению β₂-твердого раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов ДТА и РФА свыше 50 синтезированных и отожженных сплавов впервые получена полная взаимосогласованная картина фазовых равновесий в квазитройной системе FeS–Ga₂S₃–In₂S₃. Построены проекция поверхности ликвидуса, некоторые политермические сечения и изотермические сечения при 900 и 1070 К фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации шести фаз, а также типы и координаты не- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов на основе бинарных и тройных соединений, представляющие практический интерес как потенциальные магнитные материалы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории “Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений”.

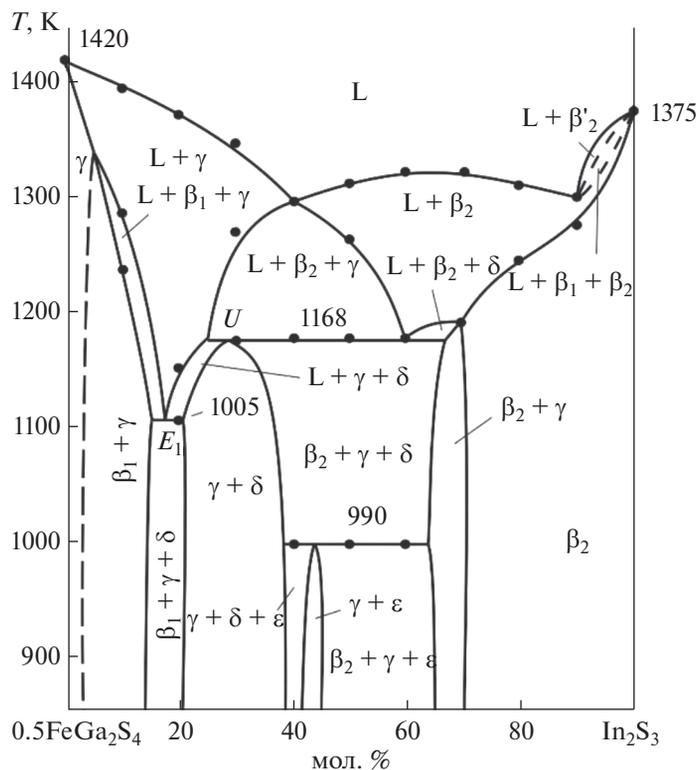


Рис. 8. Политермический разрез $0.5\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{--In}_2\text{S}_3$ фазовой диаграммы системы $\text{FeS--Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$.

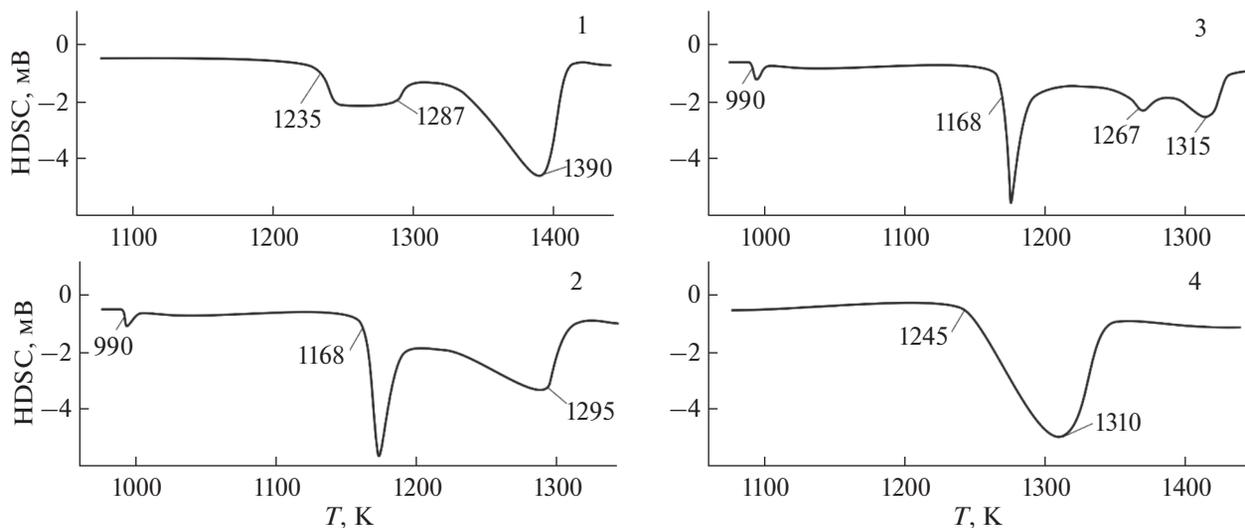


Рис. 9. Кривые ДТА нагревания некоторых образцов по разрезу $0.5\text{FeGa}_2\text{S}_4\text{--In}_2\text{S}_3$ системы $\text{FeS--Ga}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$: 1 – 10; 2 – 40; 3 – 50 мол. % In_2S_3 ; 4 – 80 мол. % In_2S_3 .

созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана и Международного физического центра Доностиа (Испания), при частич-

ной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской республики (грант EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haueseler H., Srivastava S.K.* // *Z. Kristallogr.* 2000. V. 215. № 4. P. 205.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.4.205>
2. *Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Lopez J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 2. P. 691.
<https://doi.org/10.1021/ja5084255>
3. *Djieutedjeu H., Makongo J., Rotaru A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 26. P. 3969.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201100364>
4. *Torres T., Sagreda V., de Chalbauda L.M. et al.* // *Phys. B.* 2006. V. 384. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.05.162>
5. *Боднар И.В., Викторов И.А., Павлюковец С.А.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 6. С. 681. [*Bodnar I.V., Viktorov I.A., Pavlyukovets S.A.* // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 6. P. 604.
<https://doi.org/10.1134/S0020168510060087>]
6. *Боднар И.В., Труханов С.В.* // ФТП. 2011. Т. 45. № 7. С. 890. [*Bodnar I.V., Trukhanov S.V.* // *Semiconductors.* 2011. V. 45. № 7. P. 861.
<https://doi.org/10.1134/S1063782611070050>]
7. *Nowka C., Gellesch M., Enrique Hamann Borrero J. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 2017. V. 459. P. 81.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.090>
8. *Myoung B.R., Lim J.T., Kim C.S.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 438. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.05624>
9. *Yang J., Zhou Z., Fang J. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. № 22. P. 222101.
<https://doi.org/10.1063/1.5126233>
10. *Karthikeyan N., Aravindsamy G., Balamurugan P., Sivakumar K.* // *Mater. Res. Innovations.* 2017. P. 278.
<https://doi.org/10.1080/14328917.2017.1314882>
11. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1340. [*Aminov T.G., Bushcheva E.V., Shabunina G.G.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 12. P. 1592.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619120039>
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19120031>]
12. *Otrokov M.M., Klimovskikh I.I., Bentmann H. et al.* // *Nature.* 2019. V. 576. P. 416.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
13. *Xu L., Mao Y., Wang H. et al.* // *Science Bull.* 2020. V. 65. № 24. P. 2086.
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.07.032>
14. *Klimovskikh I.I., Otrokov M.M., Estyunin D. et al.* // *Quantum Mater.* 2020. V. 5. № 54. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
15. *Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al.* // *APL Materials.* 2020. V. 8. P. 021105.
<https://doi.org/10.1063/1.5142846>
16. *Yonghao Y., Xintong W., Hao L. et al.* // *Nano Lett.* 2020. V. 20. P. 3271.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00031>
17. *Zhou L., Tan Z., Yan D. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2020. V. 102. P. 085114.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.085114>
18. *Yujun D., Yijun Y., Meng Z. et al.* // *Science.* 2020. V. 367. № 6480. P. 895.
<https://doi.org/10.1126/science.aax8156>
19. *Zlomanov V.P., Khoviv A.M., Zavrzhnov A.Yu.* // *Tech. Mater. Sci. Adv. Topics.* 2013. P. 103.
20. *Imataliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B., Babanly M.B.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 13. P. 1704.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
21. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
22. *Кертман А.В., Русейкина А.В.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1544. [*Kertman A.V., Ru-seikina A.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1756. <https://doi.org/10.1134/S003602362011008X>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20110082>]
23. *Имамалиева С.З., Мехдиева И.Ф., Бабанлы Д.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1550. [*Imataliyeva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Babanly D.M. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1762. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110066>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20110069>]
24. *Асадов М.М., Ахмедова Н.А., Мамедова С.Р., Тагиев Д.Б.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 974. [*Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. P. 1061.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20070016>]
25. *Исмаилова Э.Н., Машадиева Л.Ф., Бахтиярлы И.Б., Бабанлы М.Б.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 646. [*Ismailova E.N., Mashadiyeva L.F., Bakhtiyarly I.B. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 6. P. 801.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619060093>
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19060096>]
26. *Ranmohotti K.G.S., Djieutedjeu H., Poudeu P.F.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 34. P. 14033.
<https://doi.org/10.1021/ja303952w>
27. *Moroz N.A., Lopez J.S., Djieutedjeu H., Ranmohotti K.G.S. et al.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 23. P. 8570.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03293>
28. *Боднар И.В., Труханов С.В.* // ФТП. 2011. Т. 45. № 11. С. 1464. [*Bodnar I. V., Trukhanov S.V.* // *Semiconductors.* 2011. V. 45. № 11. P. 1408.
<https://doi.org/10.1134/s106378261111008x>]
29. *Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Осипова М.А., Боднар И.В.* // ФТП. 2010. Т. 44. № 1. С. 48. [*Rud V.Y., Rud Y.V., Osipova M.A., Bodnar I.V.* // *Semiconductors.* 2010. V. 44. № 1. P. 45.]
<https://doi.org/10.1134/S1063782610010070>
30. *Djieutedjeu H., Zhou X., Chi H., Haldolaarachchige N. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 6199.
<https://doi.org/10.1039/C4TC00672K>
31. *Orujlu E.N.* // *Phys. Chem. Solid State.* 2020. V. 21. № 1. P. 113.
<https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.113-116>

32. *Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Imamaliyeva S.Z. et al.* // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. V. 40. № 6. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00768-2>
33. Мамедов Ф.М., Бабанлы Д.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1535. [*Mamedov F.M., Babanly D.M., Amiraslanov I.R. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 11. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121> <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>]
34. *Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Aliyeva Y.R. et al.* // Acta Chim. Slovenica. 2019. V. 66. P. 466. <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.4988>
35. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohio, 1990. 3875 p.
36. *Bertaut E.F., Burlet P., Chappert J.* // Solid State Commun. 1965. V. 3. P. 335.
37. *Lennie A.R., Redfern S.A., Schofield P.F., Vaughan D.J.* // Mineralogical Magazine. 1995. V. 59. P. 677.
38. *Kuhn S.J., Kidder M.K., Parker D.S. et al.* // Phys. C: Superconductivity and Its Applications. 2017. V. 534. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.12.006>
39. *Allazov M.R.* // Bull. Baku State University. 2009. № 2. P. 42.
40. *Pardo M.P., Dogguy-Smiri L., Flahaut J.* // Mater. Res. Bull. 1980. № 7. V. 16. P. 1375.
41. *Рустамов П.Г., Бабаева Б.К., Аллазов М.Р.* // Журн. неорганической химии. 1979. № 24. P. 2208.
42. *Заргарова М.И., Гамидов Р.С.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 2. С. 371. I.
43. *Muschinsky V.P., Ambross V.P.* // Kristall Technic. 1970. V. 5. I. 4. P. 5.
44. *Kramer V., Nitsche R., Ottemann J.* // J. Cryst. Growth. 1970. V. 7. P. 285.
45. *Camille Y.J., Jimmie G.E.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 2718. <https://doi.org/10.1021/jp003312x>
46. *Jones C.Y., Bryan J.C., Kirschbaum K., Edwards J.G.* // Z. Kristallogr. 2001. V. 216. P. 327. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2001.216.14.349>
47. *Paul P., Jose M.M.A., Maximo L. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 410. <https://doi.org/10.1107/S2052520616007058>
48. *Hahn H., Klingler W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1950. V. 263. P. 177.
49. *Гусейнов Г.Г., Амирасланов И.Р., Кулиев А.С., Мамедов К.С.* // Неорганические материалы. 1987. Т. 23. С. 854.
50. *Schulte M., Kramer V.* // Z. Naturforsch. 1982. V. 37b. P. 390.
51. *Mammadov F.M., Amiraslanov I.R., Efendiyeva N.N., Imamaliyeva S.Z.* // Chem. Problems. 2019. V. 17. P. 58. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-1-58-65>
52. *Mammadov F.M., Niftiyev N.N., Mammadov F.I.* // Azerb. Chem. J. 2017. № 2. P. 56.
53. *Mammadov F.M.* // Chem. Problems. 2020. V. 18. № 2. P. 214. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-214-221>
54. *Mammadov F.M.* // Azerb. Chem. J. 2020. № 3. P. 29. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2020-3-29-33>