

МОДЕЛИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ FeS–PbS–M₂S₃ (M = Ga, In)

М.М. АСАДОВ^{1*}, С.Н. МУСТАФАЕВА², У.А. ГАСАНОВА¹,
О. М. АЛИЕВ¹, К.И. ЯНУШКЕВИЧ³, С.А. НИКИТОВ⁴

¹Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан
mirasadov@gmail.com

²Институт Физики НАНА, Баку, Азербайджан.
solmust@gmail.com

³Научно-практический научно-исследовательский центр материаловедения НАН Беларуси,

⁴Института радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН,
Москва, Россия
icic.lab6@yandex.ru

Апробирован способ расчета стандартных термодинамических функций многокомпонентных магнитных фаз. Вычисленные термодинамические характеристики соединений MGa₂S₄, M₂Ga₂S₅ использованы в термодинамическом моделировании магнитных систем FeS–PbS–M₂S₃ (M = Ga, In). Анализированы зависимости проводимости соединений FeGa₂S₄ и NiGa₂S₄ от давления при 300 К. Показано, что с возрастанием давления проводимость увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Анализирована зависимость проводимости Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂ от температуры. Показано, что энергия активации примесного уровня, расположенного в запрещенной зоне Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂ составляет E_t = 0.19 эВ.

Ключевые слова: многокомпонентные фазы, термодинамические характеристики, FeS–PbS–M₂S₃ (M = Ga, In), моделирование, зависимость проводимости от температуры и давления.

PACS: 75.30.Kz, 75.40.-s, 75.40.Cx

Экспериментальные данные по фазовым равновесиям граничных систем FeS–PbS [1,2], PbS–Ga₂S₃ [3], FeS–Ga₂S₃ [4], PbS–In₂S₃ [5], FeS–In₂S₃ [6] известны. Тогда как сведения об исследовании сплавов в системе FeS–PbS–Ga₂S₃ в литературе не обнаружены. Из фазовых диаграмм следует, что в системе FeS–PbS–Ga₂S₃ в граничных разрезах при взаимодействии компонентов образуются соединения состава MGa₂S₄, M₂Ga₂S₅ (M – Fe, Pb). Среди магнитных полупроводников в последние годы интенсивно изучаются, в частности, соединения NiGa₂S₄, FeGa₂S₄ и Fe₂Ga₂S₅, которые образуются в системах MS–Ga₂S₃ (M – Fe, Ni).

С целью установления стабильных коннод системы FeS–PbS–In₂S₃(Ga₂S₃) учитывали возможные

взаимодействия бинарных и тройных соединений системы. Использовали следующие справочные данные: $\Delta_f H_{298}^0$ – изменение стандартной энтальпии образования соединения при 298 К; S_{298}^0 – энтропия вещества при 298 К; $\Delta_f G_{298}^0$ – изменение энергии Гиббса образования соединения при 298 К. Оценили величины $\Delta_f G_{298}^0$ и $\Delta_f H_{298}^0$ ($\Delta_f Z_T^0$) тройных соединений.

Энергию Гиббса и энтальпию образования тройных соединений вычисляли уравнением [7]

$$\Delta_f Z_{T,(1-x)A-xB}^0(298K) = (1-x)\Delta_f Z_{T,A}^0 + x\Delta_f Z_{T,B}^0 + \Delta_f^{ex} Z_{T,m}^0 \quad (1)$$

где $\Delta_f Z_{T,A}^0$ – термодинамическая функция первого компонента, $\Delta_f Z_{T,B}^0$ – термодинамическая функция второго компонента, x – мольная доля второго компонента, $\Delta_f^{ex} Z_{T,m}^0$ – избыточный вклад, соответствующий минимальному значению термодинамической функции соединения, содержащего x_m мольных долей одного из компонентов при текущей его концентрации (x).

Уравнение (1) апробировали на оксидных и халькогенидных системах, содержащих серии тройных фаз по типу гомологических рядов.

Расчетные величины $\Delta_f Z_{298}^0$ тройных соединений сравнивали с опытными. С целью оценки качества приближения модели (1) и исключения наличия нереальных локальных значений на величину $\sum (\Delta_f^{ex} Z_{298I-III}^{0,exp} - \Delta_f^{ex} Z_{298I-III}^{0,cal})^2 = |\Delta|$ для рассматриваемых химических соединений анализировали зависимости $|\Delta| = f(x)$ и согласовали значения $|\Delta|$.

Вычисленные из данных бинарных соединений величины $\Delta_f G_{298}^0$ и $\Delta_f H_{298}^0$ [8] тройных соединений

отличались от опытных данных в среднем на 138 и 102 и 125 и 100 кДж/моль, соответственно. На значение избыточного вклада в основном влияют термодинамические характеристики того компонента, который при данной температуре и составе имеет наименьшую энергию.

Экспериментальные данные по граничным разрезам FeS–PbS, FeS–In₂S₃ (Ga₂S₃), PbS–In₂S₃(Ga₂S₃) и результаты термодинамического анализа позволяют представить изотермические сечения в системах FeS–PbS–In₂S₃(Ga₂S₃) при 298 К (рис. 1,2).

Результаты расчетов термодинамических величин тройных соединений представлены в таблице

Таблица

Стандартная энтальпия ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль), энергия образования Гиббса ($\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль) и энтропия (S_{298}^0 , Дж/(моль К)) тройных соединений (в кристаллическом состоянии (к)) системы FeS–PbS–In₂S₃(Ga₂S₃), вычисленные нами.

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0$	$-\Delta_f G_{298}^0$	S_{298}^0
FeGa ₂ S ₄ (к)	696 ± 17	731 ± 3	-643.5 ± 0.3
Fe ₂ Ga ₂ S ₅ (к)	797 ± 17	832 ± 3	-583.2 ± 0.3
PbGa ₂ S ₄ (к)	696 ± 17	729 ± 3	-643.5 ± 1.3
Pb ₂ Ga ₂ S ₅ (к)	796 ± 17	828 ± 3	-703.8 ± 1.3
FeIn ₂ S ₄ (к)	582 ± 34	538 ± 34	224 ± 3
PbIn ₂ S ₄ (к)	582 ± 34	536 ± 34	255 ± 3
Pb ₆ In ₁₀ S ₂₁ (к)	602 ± 34	556 ± 34	273 ± 2
Fe _{1.5} Pb _{5.5} In ₁₀ S ₂₂ (к)	833 ± 34	757 ± 34	334 ± 2

Из температурной зависимости проводимости оценена энергия активации примесной проводимости в Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂, значение которой составило $E_t = 0.19$ эВ.

Установлено, что с увеличением давления ширина запрещенной зоны NiGa₂S₄ и FeGa₂S₄ уменьшается. Зависимость ширины запрещенной зоны для изученных образцов можно записать в виде

$E_g(P) = E_g(0) - |\gamma|P$. Для NiGa₂S₄ значение $|\gamma|$ составляло -0.014 эВ/ГПа, а для FeGa₂S₄ $dE_g / dP = -0.011$ эВ/ГПа.

Благодарность. Исследования были поддержаны ФРНАР (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1), ФФИ Республики Беларусь (проект T18Az-029) и (грант № 5 EIF-BGM-4-RFTF-1/2017).

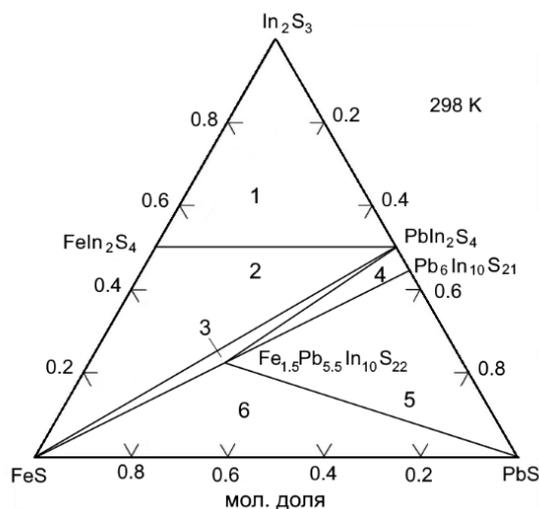


Рис. 1. Концентрационный треугольник сосуществующих фаз в системе FeS–PbS–In₂S₃ при 298 К.

- 1 – In₂S₃–FeIn₂S₄–PbIn₂S₄;
- 2 – FeIn₂S₄–PbIn₂S₄–FeS;
- 3 – PbIn₂S₄–Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂–FeS;
- 4 – Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂–PbIn₂S₄–Pb₆In₁₀S₂₁; 5 – Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂–Pb₆In₁₀S₂₁–PbS;
- 6 – Fe_{1.5}Pb_{5.5}In₁₀S₂₂–PbS–FeS.

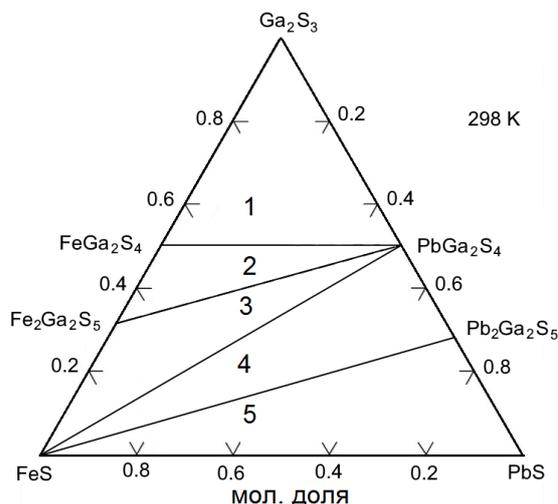


Рис. 2. Концентрационный треугольник сосуществующих фаз в системе FeS–PbS–Ga₂S₃ при 298 К.

- 1 – Ga₂S₃–FeGa₂S₄–PbGa₂S₄;
- 2 – FeGa₂S₄–PbGa₂S₄–Fe₂Ga₂S₅;
- 3 – PbGa₂S₄–Fe₂Ga₂S₅–FeS;
- 4 – FeS – PbGa₂S₄– Pb₂Ga₂S₅;
- 5 – FeS –Pb₂Ga₂S₅–PbS.

- [1] *K. Koike, H. Watanabe, S. Tanaka* Thermodynamic Studies of the Molten FeS–PbS and Cu₂S–PbS Systems // *J. Society of Materials Engineering for Resources of Japan*. 1992. V. 5. № 2. P. 21–28
- [2] *M.A. Williamson, J.G. Edwards* Thermodynamics and vaporization chemistry in the PbS–GaS system // *Thermochimica Acta*. 1986. V. 107. P. 83–100
- [3] *P.A. Chilouet, A. Mazurier, M. Guittard* Systeme Ga₂S₃–PbS. Diagram de phase, etude cristallographique // *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. № 9. P. 1119–1124
- [4] *M-P. Pardo, L. Dogguy-Smiri, J. Flahaut* Systeme Ga₂S₃–FeS diagramme de phase etude cristallographique // *Mat. Res. Bull.* 1981. V. 16. P. 1375–1384
- [5] *M.I. Arriortua, J. Rius, X. Sblans, J.M. Amigo* The crystal structure of lead (II) indium (III) chalcogenide: PbIn₂S₄, a synthetic phase closely related to the lillianite group // *Acta Geologica Hispanica*. 1983. V. 18. № 1. P. 67-70
- [6] *M. Womes, J. Olivier-Fourcade, J-C. Jumas, F. Aubertin, U. Gonser* Characterization of the Single-Phase Region with Spinel Structure in the Ternary System In₂S₃–FeS–FeS₂ // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 97. № 2. P. 249–256
- [7] *M.M. Asadov, N.A. Akhmedova* Fusion Diagrams in the BiBO₃–YbBO₃ and Bi₄B₂O₉–YbBO₃ Systems // *Int. J. Thermophys.* 2014. V. 35. № 9-10. P. 1749–1756. DOI 10.1007/s10765-014-1673-6
- [8] *В.П. Глушко* Термические константы веществ. База данных. URL: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>