

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ FeS–PbS–M<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M = Ga, In)

М.М. АСАДОВ<sup>1\*</sup>, С.Н. МУСТАФАЕВА<sup>2</sup>, У.А. ГАСАНОВА<sup>1</sup>,  
О. М. АЛИЕВ<sup>1</sup>, К.И. ЯНУШКЕВИЧ<sup>3</sup>, С.А. НИКИТОВ<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан  
*mirasadov@gmail.com*

<sup>2</sup>Институт Физики НАНА, Баку, Азербайджан.  
*solmust@gmail.com*

<sup>3</sup>Научно-практический научно-исследовательский центр материаловедения НАН Беларуси,

<sup>4</sup>Института 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 MGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> использованы в термодинамическом моделировании магнитных систем FeS–PbS–M<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M = Ga, In). Анализированы зависимости проводимости соединений FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> от давления при 300 К. Показано, что с возрастанием давления проводимость увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается. Анализирована зависимость проводимости Fe<sub>1,5</sub>Pb<sub>5,5</sub>In<sub>10</sub>S<sub>22</sub> от температуры. Показано, что энергия активации примесного уровня, расположенного в запрещенной зоне Fe<sub>1,5</sub>Pb<sub>5,5</sub>In<sub>10</sub>S<sub>22</sub> составляет E<sub>t</sub> = 0.19 эВ.

**Ключевые слова:** многокомпонентные фазы, термодинамические характеристики, FeS–PbS–M<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (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–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [3], FeS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [4], PbS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [5], FeS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [6] известны. Тогда как сведения об исследовании сплавов в системе FeS–PbS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в литературе не обнаружены. Из фазовых диаграмм следует, что в системе FeS–PbS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в граничных разрезах при взаимодействии компонентов образуются соединения состава MGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (M – Fe, Pb). Среди магнитных полупроводников в последние годы интенсивно изучаются, в частности, соединения NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, которые образуются в системах MS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M – Fe, Ni).

С целью установления стабильных коннод системы FeS–PbS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 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–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), PbS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) и результаты термодинамического анализа позволяют представить изотермические сечения в системах FeS–PbS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 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–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), вычисленные нами.

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

Из температурной зависимости проводимости оценена энергия активации примесной проводимости в Fe<sub>1.5</sub>Pb<sub>5.5</sub>In<sub>10</sub>S<sub>22</sub>, значение которой составило  $E_t = 0.19$  эВ.

Установлено, что с увеличением давления ширина запрещенной зоны NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> уменьшается. Зависимость ширины запрещенной зоны для изученных образцов можно записать в виде

$E_g(P) = E_g(0) - |\gamma|P$ . Для NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> значение  $|\gamma|$  составляло -0.014 эВ/ГПа, а для FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  $dE_g / dP = -0.011$  эВ/ГПа.

*Благодарность.* Исследования были поддержаны ФРНАР (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1), ФФИ Республики Беларусь (проект T18Aз-029) и (грант № 5 EIF-BGM-4-RFTF-1/2017).

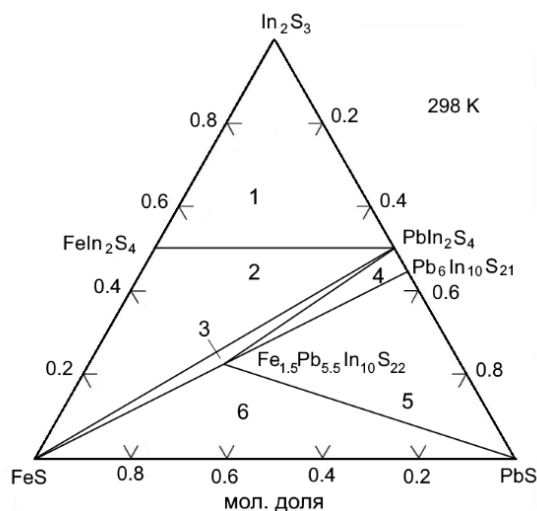


Рис. 1. Концентрационный треугольник сосуществующих фаз в системе FeS–PbS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 298 К.

- 1 – In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–PbIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>;
- 2 – FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–PbIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–FeS;
- 3 – PbIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–Fe<sub>1.5</sub>Pb<sub>5.5</sub>In<sub>10</sub>S<sub>22</sub>–FeS;
- 4 – Fe<sub>1.5</sub>Pb<sub>5.5</sub>In<sub>10</sub>S<sub>22</sub>–PbIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–Pb<sub>6</sub>In<sub>10</sub>S<sub>21</sub>; 5 – Fe<sub>1.5</sub>Pb<sub>5.5</sub>In<sub>10</sub>S<sub>22</sub>–Pb<sub>6</sub>In<sub>10</sub>S<sub>21</sub>–PbS;
- 6 – Fe<sub>1.5</sub>Pb<sub>5.5</sub>In<sub>10</sub>S<sub>22</sub>–PbS–FeS.

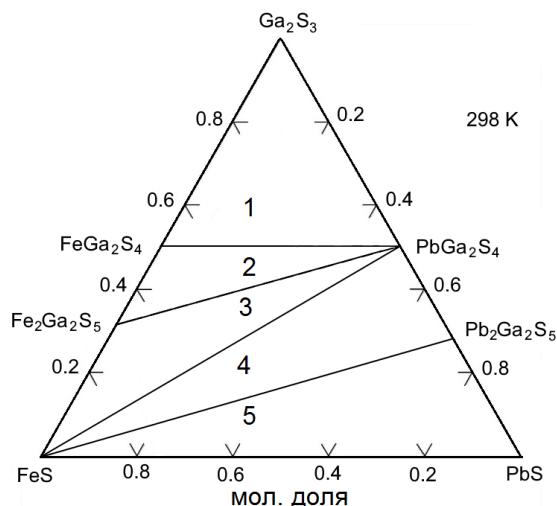


Рис. 2. Концентрационный треугольник сосуществующих фаз в системе FeS–PbS–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 298 К.

- 1 – Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>;
- 2 – FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>;
- 3 – PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>–FeS;
- 4 – FeS–PbGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–Pb<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>;
- 5 – FeS–Pb<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>–PbS.

- [1] *K. Koike, H. Watanabe, S. Tanaka* Thermodynamic Studies of the Molten FeS–PbS and Cu<sub>2</sub>S–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 Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–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 Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–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: PbIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 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 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–FeS–FeS<sub>2</sub> // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 97. № 2. P. 249–256
- [7] *M.M. Asadov, N.A. Akhmedova* Fusion Diagrams in the BiBO<sub>3</sub>–YbBO<sub>3</sub> and Bi<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–YbBO<sub>3</sub> 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=welcome.html>