

**А. О. Федорчук** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної і органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;  
**П. Я. Лютий** – інженер I-ї категорії Фізико-механічного інституту імені Г. В. Карпенка НАН України;  
**В. О. Світлик** – доктор філософії, хімічний факультет, університету McMaster (Hamilton, Canada), Swiss-Norwegian Beamlines at European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France)

## Ізотермічний переріз діаграми стану системи Fe-Ga-Si при 870 К

*Роботу виконано у відділі водневих технологій та гідридного матеріалознавства ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України*

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Fe-Ga-Si при 870 К досліджено за допомогою рентгенівського фазового, структурного та мікроструктурного аналізу. При температурі дослідження в системі виявлено існування двох тернарних сполук:  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{6-x}\text{Si}_{1+x}$  ( $x = 0,05$ ) та  $\text{Fe}_{33}\text{Ga}_5\text{Si}_{62}(\lambda)$ , структуру останньої не вдалося встановити.

**Ключові слова:** ізотермічний переріз діаграми стану, структурний тип, кристалічна структура.

**Федорчук А. А., Лютий П. Я., Світлик В. О. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Ga-Si при 870 К.** Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Fe-Ga-Si при 870 К исследовано с помощью рентгеновского фазового, структурного и микроструктурного анализа. При температуре исследования в системе обнаружено существование двух тернарных соединений:  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{6-x}\text{Si}_{1+x}$  ( $x = 0,05$ ) и  $\text{Fe}_{33}\text{Ga}_5\text{Si}_{62}(\lambda)$ , структура последнего не установлена.

**Ключевые слова:** изотермическое сечение диаграммы состояния, структурный тип, кристаллическая структура.

**Fedorchuk A. O., Liutvi P. Ya., Svitlyk V.O. Isothermal Section of the Fe-Ga-Si System at 870 K.** Isothermal section of the Fe-Ga-Si system at 870 K was constructed in whole concentrations range using X-ray phase, structural and metallographic. The existence of the  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{6-x}\text{Si}_{1+x}$  ( $x = 0.05$ ) and  $\text{Fe}_{33}\text{Ga}_5\text{Si}_{62}(\lambda)$  ternary compound were found. Crystal structure of the last one was not determined.

**Key words:** isothermal section of phase diagram, structure type, crystal structure.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Системне дослідження подвійних, потрійних та більш складних систем дасть можливість встановити взаємозв'язок між складом, структурою та властивостями сплавів, що дасть змогу інтенсифікувати пошук нових матеріалів з наперед заданими властивостями. Галійвмісні матеріали широко застосовують у різних галузях промисловості, науки й техніки. Дослідження взаємодії двох *p*-елементів (Ga, Si) та перехідного металу дає можливість зрозуміти вплив концентрації валентних електронів на властивості матеріалів на їх основі, а також стабільність подвійних та потрійних фаз у досліджуваних системах.

**Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Переважна більшість систем *T*-Ga-Si (*T*-перехідний метал) вивчалась, в основному, щодо утворення тернарних сполук, ізотермічні перерізи діаграм стану побудовані лише для систем з Ti [1, 2], Cr [3] Mn [4], Ni [5], Cu [6, 7], Y [8], Zr [1] та Mo [9]. Системи з ванадієм та ніобієм досліджувалися лише щодо утворення тернарних сполук  $\text{V}_3\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$  та  $\text{Nb}_3\text{Ga}_{0,5}\text{Si}_{0,5}$  [10]. Систематичне дослідження та аналіз літературних даних показало можливість стабілізації високо-температурних модифікацій бінарних сполук незначною кількістю третього компонента, синтез яких є достатньо складним. Цей тип взаємодії характерний для Zr-Ga-Si [1], Mo-Ga-Si [9] систем.

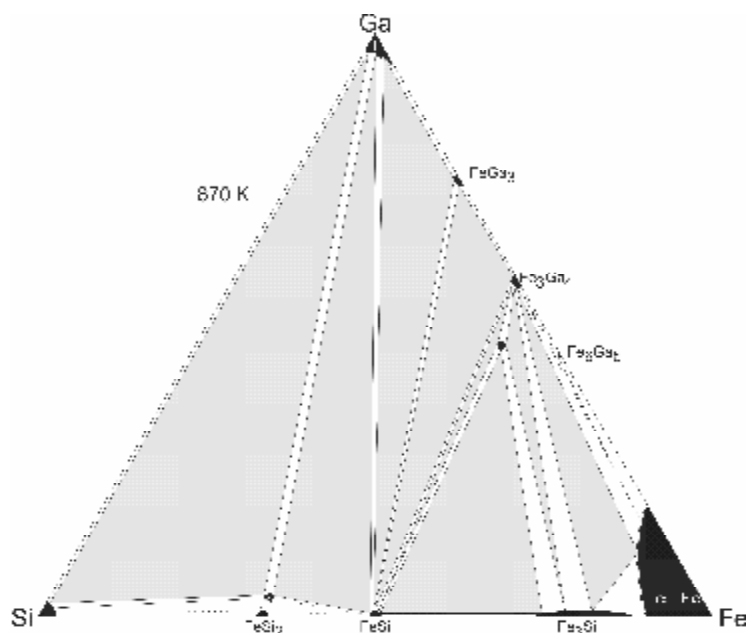
Потрійну систему Fe-Ga-Si досі систематично не вивчали, бракує даних про фазові рівноваги і тернарні сполуки.

**Мета та завдання** дослідження – побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Fe-Ga-Si при 870 К, знайти нові тернарні сполуки та встановити області їх існування. Встановити закономірності фазових рівноваг і кристалічної структури сполук, притаманних для *T*-Ga-Si систем.

**Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Зразки для дослідження готували сплавленням шихти з вихідних компонентів високої чистоти: галію Гл-0, феруму ОСЧ 13-2 та кремнію Кр-00 (вміст основного компонента не менше 99,98 ваг.%) в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону. Як гетер використовували губчастий титан. Гомогенізація загорнених у танталову фольгу зразків проводилась способом відпалу в вакуумованих кварцових ампулах при 870 К протягом 720 годин з наступним гартуванням у холодній воді. Рентгенівський фазовий аналіз сплавів проводили за дифрактограмами, одержаними на ДРОН-2.0М (Fe  $K_{\alpha}$ -випромінювання) та PANalytical XPERT-PRO дифрактометрі (Co  $K_{\alpha}$ -випромінювання). Для масивів рентгенівських порошкових дифракційних даних проводилося уточнення профільних та структурних параметрів усіх наявних фаз методом Рітвельда за допомогою комплексів програм WinCSD [11] та FullProf Suite [12]. Для підтвердження чистоти отриманої тернарної сполуки  $Fe_6Ga_{6-x}Si_{1+x}$  ( $x = 0,05$ ) було проведено металографічний аналіз сплаву з використанням скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350. Зразки для мікроаналізу попередньо шліфувалися з алмазною пастою (розмір зерна 1/4 мікрона) та протравлювалися 5-відсотковим розчином  $HNO_3$  в етиловому спирті.

За результатами рентгенівського фазового аналізу 28 сплавів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Fe–Ga–Si (рис. 1) при 870 К.

За таких умов синтезу в досліджуваній системі утворюється дві тернарні сполуки:  $Fe_6Ga_{6-x}Si_{1+x}$  ( $x = 0,05$ ) [13] та сполука складу  $Fe_{33}Ga_5Si_{62}(\lambda)$ . Кристалічну структуру  $Fe_6Ga_{6-x}Si_{1+x}$  ( $x = 0,05$ ) можна розглядати як результат стабілізації високотемпературної модифікації FeGa ( $\zeta_2$ -FeGa) [14] третім компонентом.



**Рис. 1.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи Fe–Ga–Si при 870 К

Структуру  $\lambda$  фази ми не встановили. Досліджуючи фазові рівноваги в області, багатій на кремній, ми помітили, що при уточненні кристалографічних параметрів сполуки  $rt$ -FeSi<sub>2</sub> R-фактори достатньо високі. Для уточнення кристалографічних параметрів ми синтезували серію зразків, склад яких був близьким до бінарної сполуки  $rt$ -FeSi<sub>2</sub> з незначним вмістом Ga. Фазовий аналіз сплаву з номінальним складом  $Fe_{25}Ga_5Si_{70}$  виявив наявність кремнію та  $rt$ -FeSi<sub>2</sub>. Незначна кількість кремнію могла б слугувати внутрішнім стандартом, тому саме цей зразок був вибраний для прицезійної зйомки на PANalytical XPERT-PRO дифрактометрі (Co  $K_{\alpha}$ - випромінювання, з кроком сканування 0,0167°, в інтервалі  $2\theta$  10-140° та часом сканування 12 год). Однак збіг основних ліній з теоретичними лініями  $rt$ -FeSi<sub>2</sub> засвідчує, що кристалічна структура є надструктурою або близькопоряднена до структури  $rt$ -FeSi<sub>2</sub>. Досліджена система характеризується утворенням одинадцяти однофазних, двадцяти двофазних та десяти трифазних областей. Трифазні області FeSi<sub>2</sub>- $\lambda$ -Si, FeSi<sub>2</sub>- $\lambda$ -FeSi

Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub>-Fe<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>-Fe<sub>100-x</sub>(GaSi)<sub>x</sub> (α-Fe структурний тип) не були підтверджені через їхню вузьку область існування, яка становить менше 5 ат.%, що є нижчою від чутливості рентгенівського методу аналізу та проблематичним синтезом сполук, склад яких є близьким до складу бінарних систем. За допомогою зразка складу Fe<sub>25</sub>Ga<sub>5</sub>Si<sub>70</sub> підтверджено подвійну область λ-Si. Фазовий аналіз зразка Fe<sub>50</sub>Ga<sub>50</sub> відпаленого при 600 °C показав наявність сполук Fe<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub> та Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub>, що підтверджує існування Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> при температурі дослідження та факт, що сполука Fe<sub>6</sub>Ga<sub>6-x</sub>Si<sub>1+x</sub> (x = 0,05) є стабілізованим варіантом ζ<sub>2</sub>-FeGa сполуки. При температурі дослідження підтверджено існування низки раніше відомих бінарних сполук: FeSi<sub>2</sub>, FeSi, Fe<sub>3</sub>Si, FeGa<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>, Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub>. Аналіз періодів бінарних та тернарних сполук вказує на факт відсутності помітних твердих розчинів заміщення на їх основі, оскільки їхні параметри не значно відрізняються від літературних даних. Порівняно широкий діапазон періодів елементарних комірок для сполуки Fe<sub>3</sub>Si можна пояснити широкою областю її існування. У таблиці 1 наведено уточнені в результаті рентгенівського фазового та структурного аналізів кристалографічні параметри фаз та їхній розрахований вміст у деяких трифазних зразках.

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу деяких трифазних сплавів системи Fe-Ga-Si

Склад сплаву, ат. %			Присутні фази	Вміст, мас. %	Параметри комірки, Å		
Fe	Ga	Si			a	b	c
20	20	60	Si		5,430(1)		
			Ga		4,521(2)	7,659(2)	4,524(2)
			λ				

Закінчення табл. 1.

33	20	47	FeSi		4,4843(4)		
			λ				
			Ga		4,521(2)	7,660(2)	4,5251(7)
33	55	17	FeSi	17	4,496(6)		
			FeGa <sub>3</sub>	83	6,262(3)		
35	60	5	Fe <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	56	10,091(10)	7,656(10)	7,873(9) β=106,38(8)
			FeGa <sub>3</sub>	36	6,266(10)		6,559(2)
			FeSi	8	4,4968(6)		
65	10	25	FeSi	35	4,497(8)		
			Fe <sub>3</sub> Si	11	5,673(1)		
			Fe <sub>6</sub> Ga <sub>5,95</sub> Si <sub>1,05</sub>	54	12,381(2)		7,741(9)
46	46	8	Fe <sub>6</sub> Ga <sub>5,95</sub> Si <sub>1,05</sub>	53	12,393(2)		7,719(4)
			FeSi	10	4,489(4)		
			Fe <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	37	10,074(9)	7,638(2)	7,856(8) β = 106,45(1)
53	42	5	Fe <sub>3</sub> Si	5	5,694(6)		
			Fe <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	8	10,101(4)	7,659(6)	7,879(6) β = 106,46(1)
			Fe <sub>100-x</sub> (GaSi) <sub>x</sub>	87	2,856(4)		
50	43	7	Fe <sub>3</sub> Si	5	5,736(2)		
			Fe <sub>6</sub> Ga <sub>5,95</sub> Si <sub>1,05</sub>	73	12,405(7)		7,745(10)
			Fe <sub>3</sub> Ga <sub>4</sub>	22	10,115(4)	7,666(3)	7,865(2) β = 106,72(1)

**Висновки.** Аналіз літературних даних споріднених систем показав, що заміна атомів Галію на ізоелектронні атоми В [15, 16, 17, 18] чи Al [19, 20, 21] призводить до утворення більшої кількості потрійних сполук та збільшення протяжності твердих розчинів порівняно з цією системою. У

літературі немає будь-яких даних про утворення тернарних сполук та фазові рівноваги в системах Fe–{In, Tl}–Si. При заміні атомів Кремнію на атоми  $np^1$ ,  $np^2$  та  $np^3$  елементів характер взаємодії не міняється, для цих систем характерне утворення невеликої кількості сполук, структура яких є близькоспоріднена до структур, характерних для бінарних T–Ga та T–p-елемент систем. У системах Fe–Ga–C [22], Fe–Ga–As [23] та Fe–Ga–Sb [24] утворюється по одній сполуці. Для системи Fe–Ga–Ge побудовано ізотермічний переріз діаграми стану при 750 °C [25], згідно з якою в системі утворюється одна сполука FeGaGe та широкий твердий розчин на основі стабілізованої  $\eta$  ( $\text{Fe}_{13}\text{Ge}_8$ ) фази. У роботі [26] представлено дані про існування  $\text{Fe}_2\text{GaGe}$ , однак автори іншого дослідження [27] це не підтвердили та показали, що твердий розчин на основі  $\eta$  фази насправді є новою сполукою з власним структурним типом. Відомостей про споріднені системи за участю Sn, Pb, P, Bi в літературі не знайдено.

Порівняння отриманих нами результатів та літературних даних дає можливість зробити висновок, що при взаємодії Феруму з двома p-елементами концентрація p-електронів не є домінуючим фактором при утворенні тернарних сполук. Оскільки при заміні атомів Кремнію на атоми  $np^1$ ,  $np^2$  та  $np^3$  елементів кількість сполук в системі не перевищує двох. Можна припустити, що більш вагомим чинником є розмірний фактор, оскільки при переході від Галію до Бору й Алюмінію кількість сполук збільшується суттєво. Беручи до уваги близькість атомних радіусів Al та In [28], можна припустити, що в системі Fe–In–Si буде утворюватися більша кількість тернарних сполук порівняно з галієвою.

#### Література

1. Заводяний В. В. Кристалічна структура сплавів і характер взаємодії металів в системах (Ti, La, Ho)–Al–Ga, (Ti, Zr)–Si–Ga : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Л., 2004. – 23 с.
2. Isothermal section of the Ti–Si–Ga system in the Ti-rich corner at 1350 °C / [N. V. Antonova, L. Tretyachenko, O. Ph. Galadzy, T. Ya. Velikanova] // J. Alloys Compd., 1998. – V. 267. – P. 167–170.
3. Лютий П. Потрійна система Cr–Ga–Si при 870 К / П. Лютий, А. Токайчук, А. Федорчук // Фізико-хімічна механіка матеріалів(ФХММ). – 2010. – № 4. – С. 53-59.
4. Нога А. С. Изотермическое сечение системы Mn–Ga–Si / А. С. Нога // Тез. докл. V всесоюз. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений. – Львов, 1989. – С.77.
5. El Boragy M. On the mixtures  $\text{NiGa}_x\text{Si}_N$ ,  $\text{NiIn}_x\text{Si}_N$ ,  $\text{NiIn}_x\text{Ge}_N$  and  $\text{NiGa}_x\text{Sn}_N$  / M. El Boragy, T. Rajasekharan, K. Schubert // Z. Metallk. – 1982. – V. 73. – P. 193–197.
6. Лютий П. Потрійна система Cu–Ga–Si при 870 К / П. Лютий, Я. Токайчук, А. Федорчук // Зб. наук. пр. 12 наук. конф. “Львівські хімічні читання-2009”. – Л., 2009. – Н34.
7. Потрійна система Cu–Ga–Si при 870 К / [П. Лютий, І. Мокра, Я. Токайчук, А. Федорчук] // Вісн. Львів. ун-ту. Серія хімічна. – 2010. – Вип. 51. – С. 3–9.
8. Спека М. В. Фазові рівноваги в системах Y–{Al, Si, Ge}–Ga, кристалічна структура і властивості потрійних сполук : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук / М. В. Спека. – К., 2003. – 25 с.
9. Andruszkiewicz R. The Mo–Ga–Si system and X-ray data fo K-phase  $\text{Mo}_{2.85}\text{Ga}_2\text{Si}_{4.15}$  and A-phase  $\text{Mo}_{2.8}\text{Ga}_2\text{Ge}_{4.2}$ . New superconductors of the  $\text{CrSi}_2$ - type structure / R. Andruszkiewicz, R. Horyn // J. Less-Common Metals. – 1986. – Vol. 119. – P. 91–97.
10. Zegler S. T. Ternary  $\text{Cr}_3\text{O}$ -type phases with vanadium / S. T. Zegler, J. W. Downey // Z. Metallk., 1974. – V. 65. – P. 709–713.
11. Akselrud L. G. Coll. Abstr. 12<sup>th</sup> Eur. Crystallogr. Meet, Moscow, 20–29 August 1989 / L. G. Akselrud, Yu. M. Grin, V. K. Pecharsky. – Moscow, 1989. – Vol. 3. – 155 p.
12. Rodríguez-Carvajal J. Recent developments of the program FullProf / J. Rodríguez-Carvajal // Newsletter Commission on powder diffraction (IUCr). – 2001. – V. 26. – P. 12–19.
13. Lyutyu P. Crystal structure of the  $\text{Fe}_6\text{Ga}_{6-x}\text{Si}_{1+x}$  ( $x = 0.05$ ) compound / P. Lyutyu, Ya. Tokaychuk, A. Fedorchuk // XI international conference on crystal chemistry of intermetallic compounds Lviv, Ukraine, may 30 – June 2, 2010. – Lviv, 2010.
14. Crystallographic, Electronic, and Magnetic Studies of  $\zeta_2$ -GaM (M = Cr, Mn or Fe): Trends in Itinerant Magnetism / [O. Gourdon, S. L. Bud'ko, D. Williams, G. J. Miller] // Inorganic Chemistry. – Vol. 43. – No. 10. – 2004.
15. Aronsson B. X-Ray Investigations on Me–Si–B Systems (Me = Mn, Fe, Co) / B. Aronsson, G. Lundgren // Acta Chem. Scand. – Vol. 13. – 1959. – P. 433–441.
16. Raghavan V. B–Fe–Si / V. Raghavan // Journal of Phase Equilibria and Diffusion (Section II: Phase Diagram Evaluations). – 2007. – Vol. 28. – No. 4.
17. Chaban N. F. Phase equilibria in the systems manganese-silicon-boron and iron-silicon-boron / N. F. Chaban, Yu. B. Kuz'ma // Inorg. Mater. (Transl. of Neorg. Mater.). – 1970. – V. 6. – P. 883–884.

18. A TEM study on the crystallization of amorphous  $\text{Fe}_{73}\text{Si}_3\text{B}_{24}$  alloys / [W. Lijun, Z. Lihua, H. Wangyu] // *Physica B: Condensed Matter*. – 1994. – Vol. 193. – P. 116–124.
19. Gupta S. P. Intermetallic compound formation in Fe–Al–Si ternary system: Part I / S. P. Gupta // *Materials Characterization*. – 2003. – Vol. 49. – P. 269–291
20. Maitra T. Intermetallic compound formation in Fe–Al–Si ternary system: Part II / T. Maitra, S. P. Gupta // *Materials Characterization*. – 2003. – Vol. 49. – P. 293–311.
21. Raghavan V. Al-Fe-Si / V. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria (Section II: Phase Diagram Evaluations)*. – 2002. – Vol. 23. – №. 4.
22. Stadelmaier H. H. Ueber ternäre Karbide der T-Metalle Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan mit Gallium / H. H. Stadelmaier, L. J. Huetter, N. C. Kothari // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. – 1960. – Vol. 51. – P. 41–45.
23. The ternary compound  $\text{Fe}_3\text{Ga}_{2-x}\text{As}_x$ : a promising candidate for epitaxial and thermodynamically stable contacts on GaAs / [S. Députier, R. Guérin, B. Lépine] // *J. Alloys Compd.* – 1997. – Vol. 262/263. – P. 416, 422.
24. Solid state phase equilibria in the Fe–Ga–Sb ternary system at 600 °C / [S. Deputier, N. Barrier, R. Guerin, A. Guivarc'h] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 340. – P. 132–140.
25. Etude structurale des germaniures  $\text{Fe}(\text{Co})_{2-x}\text{Ge}$  de type  $\beta$  et  $\eta$ , et de leurs alliages avec le gallium  $\text{Fe}(\text{Co})_{2-x}\text{Ge}_{1-y}\text{Ga}_y$  / B. Malaman, J. Steinmetz, B. Roques // *J. Less-Common Met.* – 1980. – Vol. 75. – P. 155, 176.
26. Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen IV / [K. Schubert, M. Balk, S. Bhan] // *Naturwissenschaften*. – 1959. – Vol. 46. – P. 647–648.
27. Лютий П. Я. Кристалічна структура сполуки  $\text{Fe}_{6-x}\text{GaGe}_4$  ( $x = 0.48$ ) / П. Я. Лютий, В. О. Світлик, А. О. Федорчук // *Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи : матеріали Всеукр. конф. молодих вчених, Луцьк, 20–21 жовт. 2010 р.* – Луцьк, 2010. – С. 78–79.
28. Emsley J. *The Elements* / J. Emsley // Clarendon press. – Oxford, 1991.

Статтю подано до редколегії  
28.09.2010 р.