

УДК 538.911

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХАЛЬКОГЕНИДОВ TlFeS_2 И TlFeSe_2

© 2018 г. Э. Б. Аскеров^{1, 2,*}, Д. И. Исмаилов³, Р. Н. Мехдиева⁴,
С. Г. Джабаров^{1, 3}, М. Н. Мирзаев², Э. М. Керимова³, Н. Т. Данг⁵

¹Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна,
Московская область, Россия

²Национальный ядерный центр, AZ-1143 Баку, Азербайджан

³Институт физики НАНА, AZ-1143 Баку, Азербайджан

⁴Институт радиационных проблем НАНА, AZ-1143 Баку, Азербайджан

⁵Institute of Research and Development, Duy Tan University, 550000 Da Nang, Viet Nam

*E-mail: elmar@jinr.ru

Поступила в редакцию 11.01.2018 г.

Методами рентгеновской дифракции, дифференциально-термического и термогравиметрического анализа исследованы тройные соединения составов TlFeS_2 и TlFeSe_2 , обладающие магнитными свойствами. Определены их кристаллические структуры, и установлено, что в нормальных условиях они описываются моноклинной пространственной группой симметрии $C2/m$. Определены координаты атомов и межатомные расстояния. В результате дифференциально-термического и термогравиметрического анализа в температурном диапазоне 30–900 °С установлено, что в кристаллах TlFeS_2 по сравнению с TlFeSe_2 реализуются более сильные ковалентные связи. Наблюдаются эффекты, связанные с обменом энергии в исследуемых соединениях. Обсуждается физическая сущность наблюдаемых эффектов.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ, рентгенографический анализ, халькогенид.

DOI: 10.7868/S0207352818070090

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время исследования слоистых и цепочечных полупроводников, входящих в общую группу химических соединений $A^3B^1C_2^6$, представляют большой научный интерес. Это связано с целым рядом разнообразных уникальных физических свойств, обнаруженных в данных материалах, и их сильной анизотропией. К таким материалам относятся тройные соединения составов TlFeS_2 и TlFeSe_2 , входящие в общую группу полупроводников типа TlMeX_2 (где Me – 3d-металл, $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [1–5].

В нормальных условиях кристаллы TlFeS_2 и TlFeSe_2 обладают моноклинной симметрией (пр. гр. $C2/m$), параметры элементарных ячеек: $a = 11.646(1)$, $b = 5.308(2)$, $c = 6.831(3)$ Å, $\beta = 116.7^\circ$, $Z = 4$, $V = 377.14(6)$ Å³ для TlFeS_2 ; $a = 11.998(1)$, $b = 5.498(9)$, $c = 7.108(8)$ Å, $\beta = 118.2^\circ$, $Z = 4$, $V = 413.22(6)$ Å³ для TlFeSe_2 [6]. При низких температурах возникают антиферромагнитные фазы, температуры Нееля которых составляют 483 и 568 °С для TlFeS_2 и TlFeSe_2 соответственно.

Рассчитанные упорядоченные магнитные моменты ионов Fe антиферромагнитной фазы равны 2.1(2) μ_B (μ_B – магнетон Бора) при $T = 285$ °С для TlFeS_2 и 2.1(7) μ_B при $T = 283$ °С для TlFeSe_2 [7].

Эксперименты по нейтронной дифракции указывают, что магнитные моменты ионов Fe в низкотемпературной антиферромагнитной фазе в плоскости ab ориентированы антипараллельно оси b . Магнитные моменты меняют направления на противоположные в соседних плоскостях, перпендикулярных оси c кристаллической структуры. При таком типе антиферромагнитного упорядочения магнитная ячейка удваивается вдоль оси c кристаллической ячейки [7]. С понижением температуры от комнатной межатомные расстояния Fe–Fe резко уменьшаются и достигают в точке магнитного фазового перехода величины $l_{\text{Fe–Fe}} \approx 2.501(3)$ Å для обоих соединений. При дальнейшем понижении температуры межатомные расстояния Fe–Fe уменьшаются слабо [6, 7].

Несмотря на то, что кристаллические, магнитные структуры и фазовые равновесия в системах

Tl–Fe–S(Se) [8, 9], а также фазовые переходы в $\text{TlFeS}_2(\text{Se}_2)$ при низких температурах [7] и высоких давлениях [10] изучены достаточно подробно, следует указать, однако, что какие-либо экспериментальные данные, полученные при высоких температурах, полностью отсутствуют. В настоящей работе с помощью дифференциально-термического анализа в диапазоне температур 30–650 °С проведены исследования термических явлений и фазовых переходов в TlFeS_2 и TlFeSe_2 .

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы TlFeS_2 и TlFeSe_2 синтезированы сплавлением особо чистых компонентов (Tl, Fe, S или Se) в откачанных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах с соблюдением стехиометрии составов. В процессе синтеза, начиная с 400–450 °С, происходила реакция между компонентами. Вращающуюся вокруг оси ампулу с веществом постепенно (в течение 7–8 ч) вводили в более горячую зону печи со скоростью 1.5–3.0 см/ч и после выдерживания при температуре 750 К в течение 1–2 ч медленно, в пределах 5–6 ч, охлаждали до комнатной температуры. Синтезированные таким образом соединения TlFeS_2 и TlFeSe_2 оказались однофазными. Более подробное описание режима их синтеза и выращивания монокристаллов приведено в [11].

Рентгеновские дифракционные данные получены на порошковом дифрактометре D8 Advance компании Bruker (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Режим работы трубки: 40 кВ, 40 мА. Обработку данных осуществляли с помощью программы FullProf [12].

Дифференциально-термический анализ (ДТА) синтезированных TlFeS_2 и TlFeSe_2 (методы дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ)) проводили с использованием синхронного термического анализатора Perlin Elmer STA 6000 в температурном интервале 300–900 К, скорость нагрева 5 град/мин в атмосфере кислорода. Массы исследуемых образцов составляли 250–300 мг. Эталонном служил оксид алюминия, прокаленный при 1000 °С в течение 24 ч [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Рентгеновские дифракционные спектры TlFeS_2 и TlFeSe_2 , полученные при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Они соответствуют моноклинной пр. гр. симметрии $C2/m$. Параметры элементарной ячейки составляют $a = 11.646(7)$, $b = 5.308(8)$, $c = 6.831(9) \text{ \AA}$ для TlFeS_2 , а для TlFeSe_2 $a = 11.998(4)$, $b = 5.498(6)$, $c = 7.108(2) \text{ \AA}$. Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки представлены в таблице и хорошо согласуются с данными предыдущих исследований [6, 7, 10].

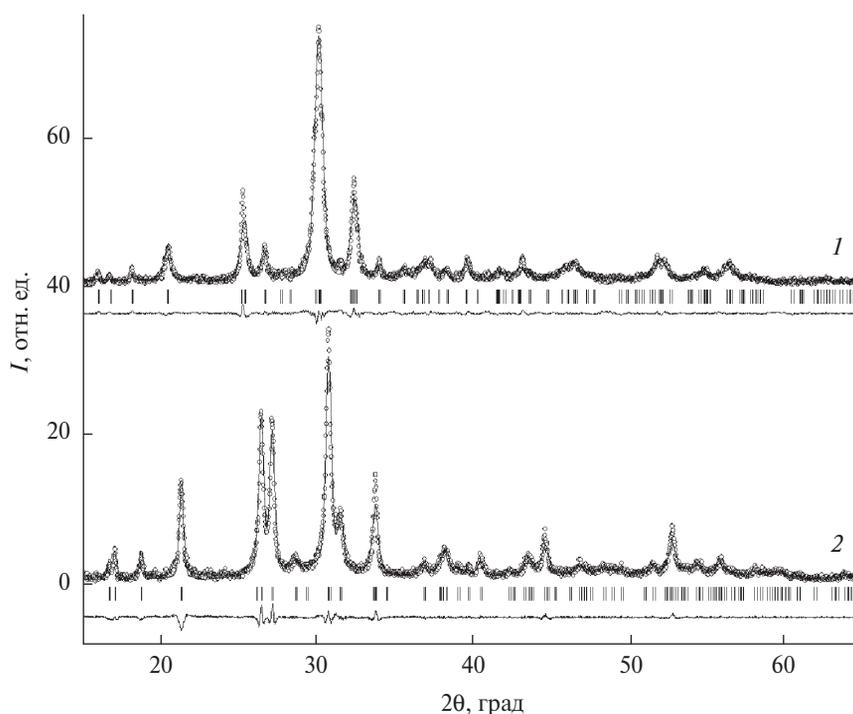


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры TlFeSe_2 (1) и TlFeS_2 (2), измеренные при комнатной температуре и обработанные методом Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вычисленные из профиля, разностные кривые. Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков.

Кристаллохимические параметры соединений TlFeS_2 и TlFeSe_2 и координаты атомов в их структурах при комнатной температуре (Z – число формульных единиц)

Параметры	Атом	x/a	y/b	z/c
TlFeS_2 $C2/m$, $Z = 4$ $a = 11.646(1)$, $b = 5.308(2)$, $c = 6.831(3) \text{ \AA}$ $\beta = 116.7(4)^\circ$	Tl	0.330(2)	0	0.361(1)
	Fe	0	0.254(1)	0
	S1	0.041(1)	0	0.291(9)
	S2	0.717(7)	0	0.120(7)
	–	–	–	–
	–	–	–	–
TlFeSe_2 $C2/m$, $Z = 4$ $a = 11.998(1)$, $b = 5.498(9)$, $c = 7.108(8) \text{ \AA}$ $\beta = 118.2(1)^\circ$	Tl	0.333(9)	0	0.367(2)
	Fe	0	0.262(6)	0
	Se1	0.039(1)	0	0.228(6)
	Se2	0.685(8)	0	0.094(4)
	–	–	–	–
	–	–	–	–

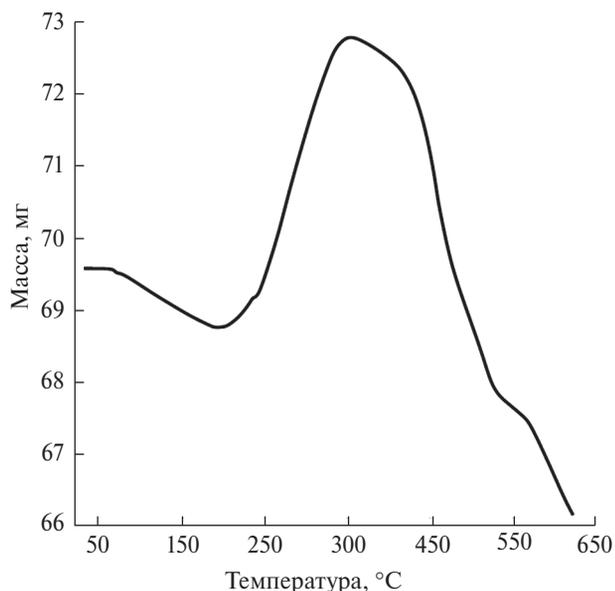


Рис. 2. Термограмма кристалла состава TlFeS_2 .

Результаты термического анализа соединений TlFeS_2 и TlFeSe_2 приведены на рис. 2. Экспериментально определенная масса TlFeS_2 была исследована в температурном интервале 20–650 °C. Как следует из термогравиметрического спектра (рис. 2), если на начальном этапе масса до 65 °C изменяется стабильно, то в интервале 65–190 °C наблюдается ее уменьшение, а в интервале температур 200–350 °C – увеличение. Свыше 350 °C процесс сопровождается стационарным уменьшением массы. Наблюдаемое в ТГ-спектре увеличение массы можно однозначно объяснить на основе эффекта, проявляющегося на кривой ДСК (рис. 3), – пик находится при 239.46 °C.

Обнаруженный на кривой ДСК эффект, для которого разность температур составляет 46 °C, а пик возникает при 239.46 °C (площадь под пиком

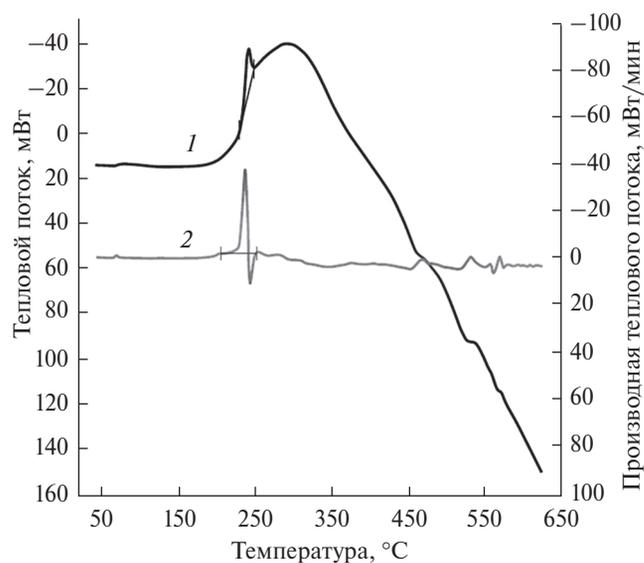


Рис. 3. Кривые ДСК (1) и ДТА (2) кристалла состава TlFeS_2 .

1748.603 мДж, энтальпия 25.14 Дж/г), подтверждается полученной в результате дифференцирования кривой ДТА (рис. 3), которая свидетельствует о процессе обмена энергией. При температурах 460, 530 и 570 °C в спектре ДТА также наблюдаются определенные изменения энергии, и, возможно, эти эффекты связаны со сложными структурными изменениями, происходящими в исследуемых образцах. Установленная опытным путем масса кристалла TlFeSe_2 исследована в температурном интервале 20–650 °C (рис. 4). Изменение массы на кривой ТГ до 225 °C происходит стабильно. В интервале 225–445 °C масса увеличивается, а выше 445 °C она последовательно уменьшается. Наблюдаемое в спектре ТГ увеличение массы объясняется эффектом, наблюдаемым на кривой ДСК – выявляется пик при 307.80 °C. Поскольку в кристалле

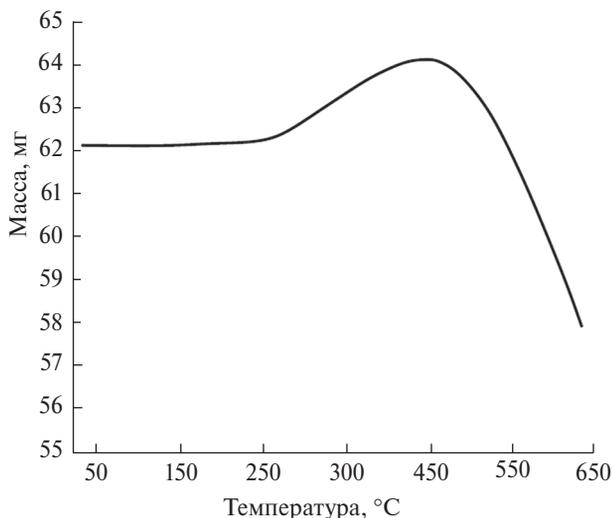


Рис. 4. Термограмма кристалла состава TiFeSe_2 .

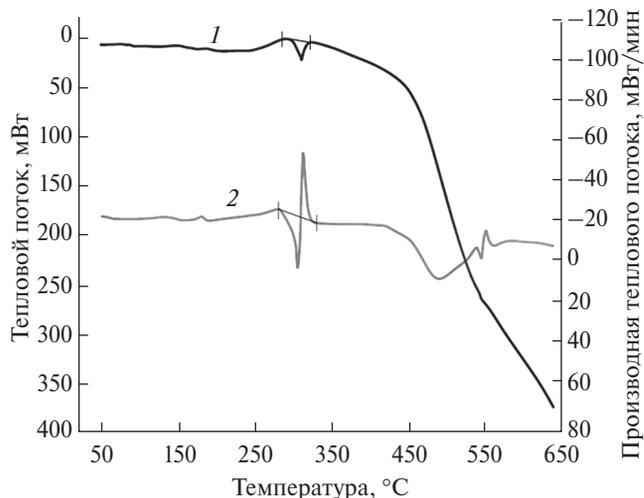


Рис. 5. Кривые ДСК (1) и ДТА (2) кристалла состава TiFeSe_2 .

TiFeS_2 эффект обнаруживается в области более высоких температур, то можно заключить, что в этих кристаллах реализуются более сильные ковалентные связи по сравнению с соединениями TiFeSe_2 . Эффект, связанный с обменом энергией и обнаруженный на кривой ДСК (разность температур 33°C , пик при 307.80°C , площадь под пиком 991.209 мДж, энтальпия 15.94 Дж/г), так же как и в случае TiFeS_2 , подтверждается кривой ДТА (рис. 5), полученной дифференцированием спектра во времени. При температуре 500°C в спектре ДТА наблюдаются незначительные изменения значений энергии, связанные, по-видимому, со структурными изменениями, происходящими в результате внешних воздействий вообще и термической обработки в частности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kutoglu A. // Naturwissenschaften. В. 1974. В. 61. С. 125.
2. Rosenberg M., Knulle A., Sabrowsky H., Platte C. // Phys. Chem. Sol. 1982. V. 43. P. 87.
3. Велиев П.Г., Садыхов Р.З., Асадов Ю.Г. // Кристаллография. 2008. Т. 53. С. 131.
4. Seidov Z., Krug von Nidda H.A., Hemberger J. et al. // Phys. Rev. B. 2001. V. 65. P. 014433.
5. Исмайлова Н.А., Оруджев Г.С., Джабаров С.Г. // ФТП. 2017. Т. 51. С. 497.
6. Аскеров Э.Б., Мададзада А.И., Бескровный А.И. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 12. С. 5.
7. Аскеров Э.Б., Dang N.T., Бескровный А.И. и др. // ФТП. 2015. Т. 49. С. 899.
8. Аскеров Э.Б., Мададзада А.И., Исмаилов Д.И. и др. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 1484.
9. Аскеров Э.Б., Мададзада А.И., Исмаилов Д.И. и др. // ФТП. 2014. Т. 48. № 9. С. 1265.
10. Asgerov E.B., Dang N.T., Ismayilov D.I. et al. // Mod. Phys. Lett. B. 2015. V. 29. P. 1550024.
11. Керимова Э.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку: Елм, 2012. 708 с.
12. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447.
13. Speyer R.F. Thermal Analysis of Materials. New York: Marcel Dekker, 1994. 298 p.

Differential Thermal and X-Ray Analysis of Halcogenides TiFeS_2 and TiFeSe_2

E. B. Askerov, D. I. Ismailov, R. N. Mehdiyeva, S. H. Jabarov,
M. N. Mirzayev, E. M. Kerimova, N. T. Dang

Triple compounds TiFeS_2 and TiFeSe_2 compositions with magnetic properties have been studied by X-ray diffraction, differential-thermal, and thermogravimetric analyzes. Their crystal structures have been determined and it has been found that under normal conditions they are described by the monoclinic space group $C2/m$. The coordinates of atoms and interatomic distances are determined. As a result of differential thermal and thermogravimetric analysis in a temperature range $30\text{--}900^\circ\text{C}$, covalent bonds are found to be stronger in TiFeS_2 crystals in comparison with TiFeSe_2 . The effects associated with energy exchange in the compounds under study are observed. The physical nature of the observed effects is discussed.

Keywords: differential thermal analysis, X-ray analysis, chalcogenide.