

УДК 538.911

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХАЛЬКОГЕНИДОВ $\text{TlFeS}_2$ И $\text{TlFeSe}_2$

© 2018 г. Э. Б. Аскеров<sup>1, 2,\*</sup>, Д. И. Исмаилов<sup>3</sup>, Р. Н. Мехдиева<sup>4</sup>,  
С. Г. Джабаров<sup>1, 3</sup>, М. Н. Мирзаев<sup>2</sup>, Э. М. Керимова<sup>3</sup>, Н. Т. Данг<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна,  
Московская область, Россия

<sup>2</sup>Национальный ядерный центр, AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>3</sup>Институт физики НАНА, AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>4</sup>Институт радиационных проблем НАНА, AZ-1143 Баку, Азербайджан

<sup>5</sup>Institute 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  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ , 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  $\text{TlFeS}_2$  по сравнению с  $\text{TlFeSe}_2$  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  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ , входящие в общую группу полупроводников типа  $\text{TlMeX}_2$  (где  $\text{Me}$  – 3d-металл,  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) [1–5].

В нормальных условиях кристаллы  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  обладают моноклинной симметрией (пр. гр.  $C2/m$ ), параметры элементарных ячеек:  $a = 11.646(1)$ ,  $b = 5.308(2)$ ,  $c = 6.831(3)$  Å,  $\beta = 116.7^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 377.14(6)$  Å<sup>3</sup> для  $\text{TlFeS}_2$ ;  $a = 11.998(1)$ ,  $b = 5.498(9)$ ,  $c = 7.108(8)$  Å,  $\beta = 118.2^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 413.22(6)$  Å<sup>3</sup> для  $\text{TlFeSe}_2$  [6]. При низких температурах возникают антиферромагнитные фазы, температуры Нееля которых составляют 483 и 568 °С для  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  соответственно.

Рассчитанные упорядоченные магнитные моменты ионов Fe антиферромагнитной фазы равны 2.1(2)  $\mu_B$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора) при  $T = 285$  °С для  $\text{TlFeS}_2$  и 2.1(7)  $\mu_B$  при  $T = 283$  °С для  $\text{TlFeSe}_2$  [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  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ .

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

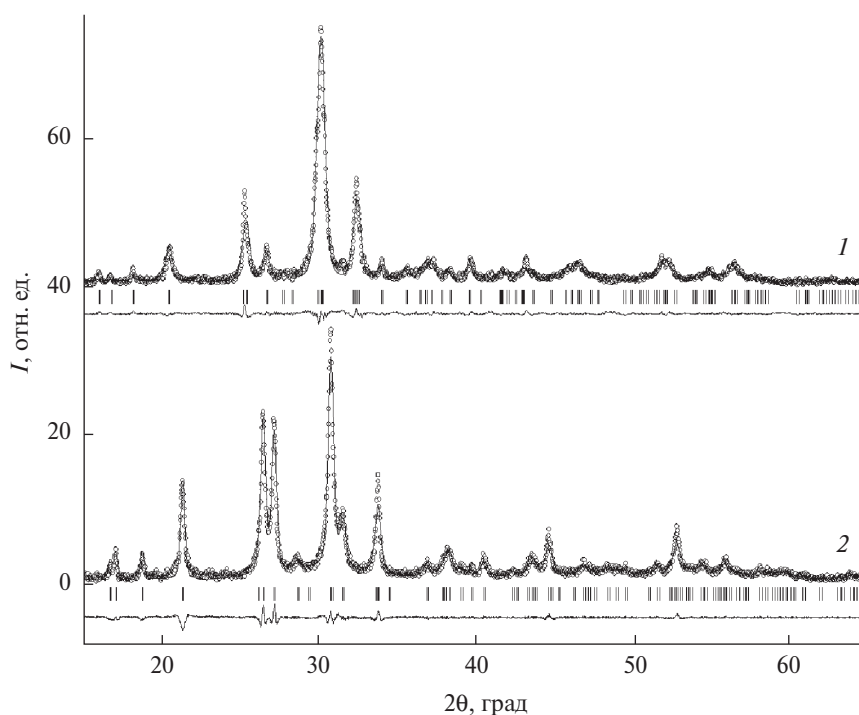
Поликристаллические образцы  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  синтезированы сплавлением особо чистых компонентов (Tl, Fe, S или Se) в откачанных до  $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах с соблюдением стехиометрии составов. В процессе синтеза, начиная с 400–450 °С, происходила реакция между компонентами. 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  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  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 ( $\text{CuK}_\alpha$ -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  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  (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  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$ , 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  $\text{TlFeS}_2$ , а для  $\text{TlFeSe}_2$   $a = 11.998(4)$ ,  $b = 5.498(6)$ ,  $c = 7.108(2) \text{ \AA}$ . 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  $\text{TlFeSe}_2$  (1) и  $\text{TlFeS}_2$  (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  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  и координаты атомов в их структурах при комнатной температуре ( $Z$  – число формульных единиц)

Параметры	Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$
$\text{TlFeS}_2$ $C2/m$ , $Z = 4$ $a = 11.646(1)$ , $b = 5.308(2)$ , $c = 6.831(3) \text{ \AA}$ $\beta = 116.7(4)^\circ$	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)
	–	–	–	–
	–	–	–	–
$\text{TlFeSe}_2$ $C2/m$ , $Z = 4$ $a = 11.998(1)$ , $b = 5.498(9)$ , $c = 7.108(8) \text{ \AA}$ $\beta = 118.2(1)^\circ$	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)
	–	–	–	–
	–	–	–	–

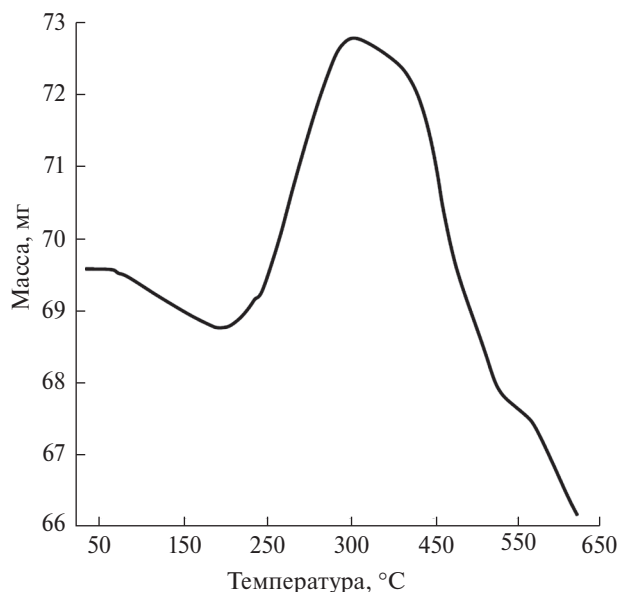


Рис. 2. Термограмма кристалла состава  $\text{TlFeS}_2$ .

Результаты термического анализа соединений  $\text{TlFeS}_2$  и  $\text{TlFeSe}_2$  приведены на рис. 2. Экспериментально определенная масса  $\text{TlFeS}_2$  была исследована в температурном интервале 20–650 °С. Как следует из термогравиметрического спектра (рис. 2), если на начальном этапе масса до 65 °С изменяется стабильно, то в интервале 65–190 °С наблюдается ее уменьшение, а в интервале температур 200–350 °С – увеличение. Свыше 350 °С 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 °С.

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

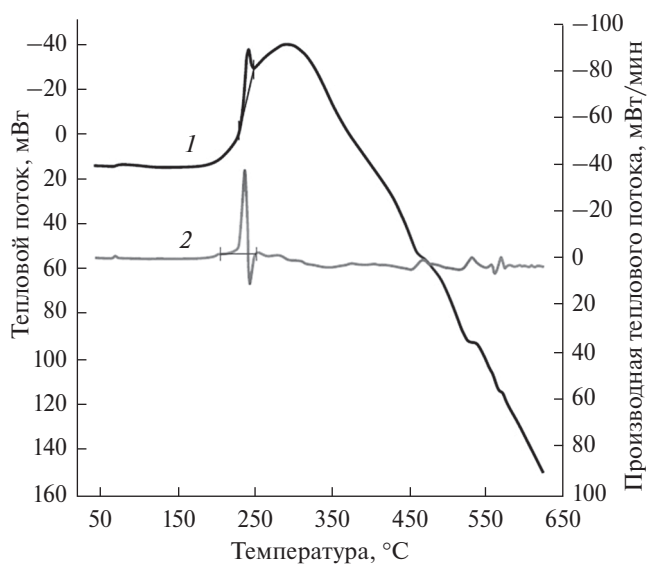


Рис. 3. Кривые ДСК (1) и ДТА (2) кристалла состава  $\text{TlFeS}_2$ .

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 °С 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  $\text{TlFeSe}_2$  исследована в температурном интервале 20–650 °С (рис. 4). Изменение массы на кривой ТГ до 225 °С происходит стабильно. В интервале 225–445 °С масса увеличивается, а выше 445 °С она последовательно уменьшается. Наблюдаемое в спектре ТГ увеличение массы объясняется эффектом, наблюдаемым на кривой ДСК – выявляется пик при 307.80 °С. Поскольку в кристалле

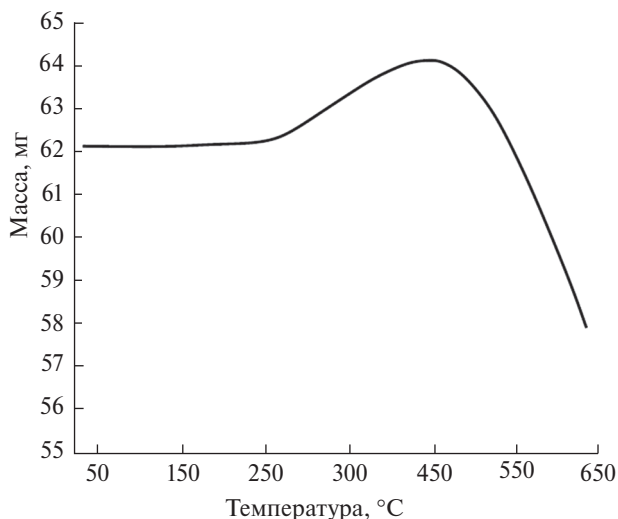


Рис. 4. Термограмма кристалла состава  $\text{TiFeSe}_2$ .

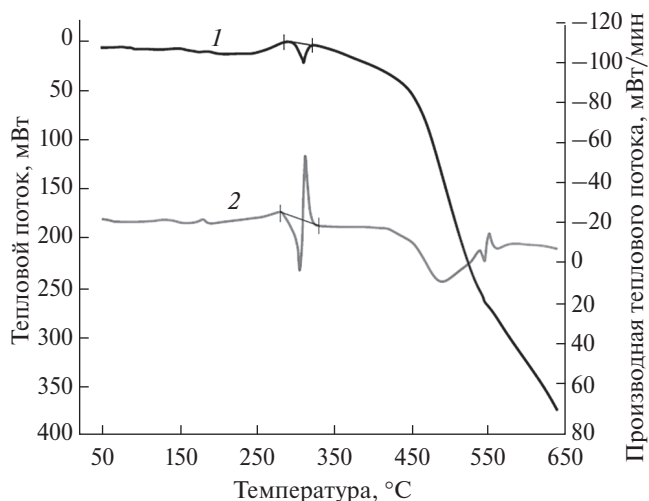


Рис. 5. Кривые ДСК (1) и ДТА (2) кристалла состава  $\text{TiFeSe}_2$ .

$\text{TiFeS}_2$  эффект обнаруживается в области более высоких температур, то можно заключить, что в этих кристаллах реализуются более сильные ковалентные связи по сравнению с соединениями  $\text{TiFeSe}_2$ . Эффект, связанный с обменом энергией и обнаруженный на кривой ДСК (разность температур  $33^\circ\text{C}$ , пик при  $307.80^\circ\text{C}$ , площадь под пиком  $991.209$  мДж, энтальпия  $15.94$  Дж/г), так же как и в случае  $\text{TiFeS}_2$ , подтверждается кривой ДТА (рис. 5), полученной дифференцированием спектра во времени. При температуре  $500^\circ\text{C}$  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. Исмаилова 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 $\text{TiFeS}_2$ and $\text{TiFeSe}_2$

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

Triple compounds  $\text{TiFeS}_2$  and  $\text{TiFeSe}_2$  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  $\text{TiFeS}_2$  crystals in comparison with  $\text{TiFeSe}_2$ . 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.