

УДК 541.6:541.49

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ
3d-МЕТАЛЛОВ В ДИСУЛЬФИДАХ $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0\text{--}0,4$)**© 2009 Л.Н. Мазалов¹, В.В. Соколов¹, Н.А. Крючкова^{1*}, Е.И. Вовк², И.Ю. Филатова¹,
Г.М. Абрамова³¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 13 марта 2009 г.

В работе проведено рентгеноэлектронное исследование зарядового состояния ионов 3d-металлов в слоистых катион-замещенных дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. На основании анализа энергетического положения и структуры рентгеноэлектронных линий $\text{Cu}2p_{3/2}$, $\text{Cr}2p_{3/2}$ показано присутствие в соответствующих поликристаллических образцах дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ разновалентных ионов хрома и меди. Выявлена зависимость зарядовых состояний ионов хрома и меди от концентрации катионов ванадия (x). Наличие разновалентных ионов меди Cu^{1+} и Cu^{2+} в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ может быть связано с особенностями кристаллического строения соответствующих слоистых дисульфидов.

Ключевые слова: катион-замещенные дисульфиды, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно классификации слоистых дисульфидов 3d-металлов [1] дисульфид хрома-меди CuCrS_2 относится к интеркалированным соединениям дисульфида хрома CrS_2 . Кристаллическую структуру этого вещества можно представить как последовательность тройных слоев S—Cr—S , в которых ионы хрома имеют октаэдрическую координацию. Слои разделены двумя рядами тетраэдрических позиций (так называемой ван-дер-ваальсовой щелью), половина из которых заполняется ионами меди. При температуре больше 670 К дисульфид хрома-меди претерпевает переход в суперионное состояние за счет высокой подвижности ионов меди [2], а в низкотемпературной фазе дисульфид обладает смешанной электрон-ионной проводимостью. Магнитные и электрические свойства соединения подобного типа изучены слабо.

С точки зрения магнитных свойств CuCrS_2 рассматривается как квазидвумерный антиферромагнетик, магнитные свойства которого определяются ферромагнитным упорядочением магнитных моментов трехвалентных ионов хрома в чередующихся тройных слоях CrS_2 и их антиферромагнитным упорядочением между слоями $\text{CrS}_2\text{—Cu—CrS}_2$ [3].

Свойствами дисульфида хрома-меди можно управлять путем катионного замещения. Изменяя степень катионного замещения в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, можно варьировать электрические и магнитные свойства CuCrS_2 .

В соединениях $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ атомы меди могут находиться в различных неэквивалентных кристаллографических позициях. Вероятность заполнения этих позиций зависит от температуры и состава соединения [4]. На рис. 1 представлена схема кристаллической структуры дисульфида хрома-меди. Внутри тройных слоев S—Cr—S имеются две неэквивалентные пози-

* E-mail: knatali@ngs.ru

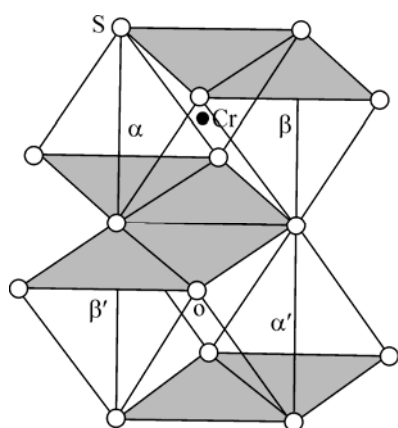


Рис. 1. Фрагмент структуры CuCrS_2 .

Позиции меди: \circ — октаэдрическая, α — α -тетраэдрическая, β — β -тетраэдрическая, α' — α' -тетраэдрическая, β' — β' -тетраэдрическая

ции (α' и β'), в которых могут находиться атомы меди. Между тройными слоями в межслоевом промежутке атомы меди могут занимать позиции трех типов: две тетраэдрические (α и β) и октаэдрическую (o). При комнатной температуре для соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ состава $x = 0, 0,05, 0,1$ и $0,15$ наблюдается заселенность позиции α' в пределах тройных слоев, а также α -тетраэдрических позиций в межслоевом промежутке. Для составов $x > 0,2$ ($0,25$ и $0,3$) атомы меди занимают α' -позиции, а также октаэдрические o -позиции в межслоевом пространстве.

Исследования магнитных свойств соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при варьировании степени катионного замещения показывают изменение типа магнитного порядка. Согласно [5, 6] обнаруженное изменение магнитных и электрических свойств соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, возникающее при изменении состава, температуры и магнитного поля, может быть следствием своеобразного фазового расщепления $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{2-}$ и $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{2-}$ и изменения концентрационного соотношения этих электронных фаз в объеме вещества. Вопрос о реальном электронном строении и зарядовом состоянии $3d$ -ионов в дисульфиде хрома-меди, а также его катион-замещенных соединениях остается открытым и является принципиальным для выяснения механизмов магнитного порядка и проводимости.

Для атомов меди в соединениях $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ характерно наличие различных неэквивалентных кристаллографических позиций, вероятность заполнения которых зависит от температуры и состава вещества [4]. Учитывая этот факт, можно ожидать, что энергетический спектр валентных и внутренних электронов атомов меди в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, находящихся в различных кристаллографических позициях, будет различным. Энергетическое положение уровней внутренних электронов атома зависит от характера и зарядового состояния атомов ближайшего окружения, а также от локальной электронной плотности (эффективного заряда) [7, 8]. Последняя величина определяется природой электронных взаимодействий изучаемого атома с атомами, находящимися в ближайшем окружении. В соответствии с этим энергетическое положение внутренних уровней атомов, входящих в состав изучаемых соединений, при изменении соответствующих параметров будет варьироваться, что приведет к изменению химического сдвига внутренних уровней. Соответствующий сдвиг описывается соотношением

$$\Delta E = kq + \sum \frac{q_i}{R_i} + l, \quad (1)$$

где q — эффективный заряд на атоме; второй член описывает электростатическое поле окружения; l — релаксационная поправка.

Согласно соотношению (1) величина химического сдвига будет зависеть как от местоположения атома в кристаллической решетке, так и от эффективной электронной плотности на атоме. Экспериментальное исследование химического сдвига внутренних уровней атомов выполняется методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

В данной работе впервые представлены результаты экспериментального исследования интеркалированных соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ методом РФЭС и Оже-спектроскопии, выполненного с целью выяснения электронного строения и зарядового состояния $3d$ -ионов в дисульфиде хрома-меди, а также его катион-замещенных соединениях.

ОБРАЗЦЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые вещества и методы их получения. Исходные вещества. При получении дихалькогенидов хрома-меди были использованы коммерческие оксиды CuO , Cu_2O , Cr_2O_3 ,

Т а б л и ц а 1

Условия синтеза и результаты рентгенофазового исследования соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

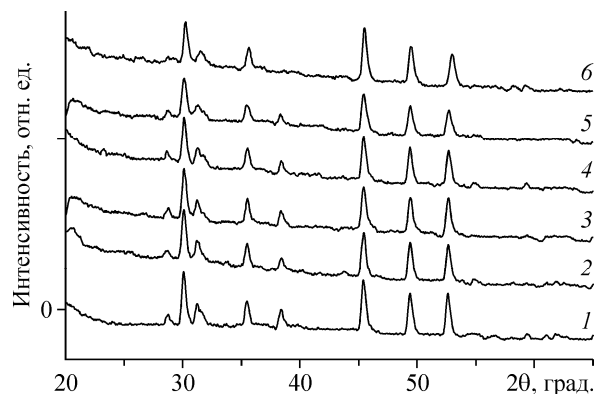
Состав шихты	Температура, °С	Время, ч	Параметры решетки (тип CuCrS_2), Å	
			<i>a</i>	<i>c</i>
CuCrS_2	850	44	3,483	18,68
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	900	19	3,478	18,69
$\text{CuCr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{S}_2$	800, 850	2, 3	3,478	18,67
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	850, 1000	4, 2,5	3,478	18,69
$\text{CuCr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{S}_2$	850	4,5	3,476	18,70
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	850	4,5	3,476	18,68
$\text{CuCr}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{S}_2$	850	4	3,472	18,67
$\text{CuCr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{S}_2$	850	9	3,456	18,71

V_2O_3 , V_2O_5 чистотой не ниже 99—99,9 %, в качестве сульфидирующей смеси применяли продукты термического разложения NH_4CNS , в качестве газа-носителя — высокочистый аргон.

Метод синтеза. Исходный оксид или соответствующую шихту из смеси оксидов в стеклоуглеродной лодочке устанавливали в кварцевую трубу в печь, после вытеснения воздуха аргоном и продуктами разложения роданида аммония печь включали. Условия синтеза приведены в табл. 1. Обычно синтез включал 2—3-кратное перетиравание шихты в интервале температур 500—900 °С. Полноту сульфидирования контролировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3, используя CuK_α -излучение. На рис. 2 приведены дифрактограммы приготовленных образцов. Они показывают, что в пределах точности метода все синтезированные вещества являются однофазными твердыми растворами и имеют структуру, типичную для CuCrS_2 (пространственная группа $R3m$, ромбоэдрическая решетка типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$). Наблюдаемое незначительное уменьшение параметра решетки *a* в области составов $x = 0,05-0,25$ (см. табл. 1) и более резкое в области составов $x = 0,25-0,4$ может свидетельствовать об изменении типа твердых растворов, связанное с увеличением степени окисления ванадия.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры были записаны на электронном спектрометре VG ESCA-3 с использованием монохроматизированного излучения MgK_α ($h\nu = 1253,6$ эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Образцы загружали в спектрометр в виде порошков, нанесенных на проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали линию $\text{C}1s$ с $E_{\text{св}} = 284,8$ эВ. Для детального анализа химического состава приповерхностной области образцов применяли разложение спектров на индивидуальные составляющие. После вычитания фона по методу Ширли [9] экспериментальную кривую раскладывали на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов с внутренних уровней атомов в различном химическом окружении. Энергетические положения основных фотоэлектронных линий в исследованных соединениях $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ приведены в табл. 2. Точность измерения положения линии для изученных спектров составляла ~0,2 эВ.

Рис. 2. РФА образцов: 1 — $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$, 2 — $\text{CuCr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{S}_2$, 3 — $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$, 4 — $\text{CuCr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{S}_2$, 5 — $\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$, 6 — $\text{CuCr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{S}_2$



Энергетическое положение рентгеноэлектронных линий в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Соединение	$\text{Cr}2p_{3/2}$, эВ	$\text{Cu}2p_{3/2}$ (осн.), эВ	$\text{Cr}1s$ (осн.), эВ	$\text{O}1s$, эВ	$\text{S}2p_{3/2}$, эВ	Cu Оже, эВ
CuCrS_2	575,3	932,5	284,8	531,6	161,3	337,4
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	576,0	932,4	284,8	531,5	161,3	
$\text{CuCr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{S}_2$	575,9	932,2	284,8	531,2	162,1	
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	574,9	931,5	284,8	531,2	161,6	336,7
$\text{CuCr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{S}_2$	574,8	932,6	284,8	531,5	161,3	336,4
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	574,0	933,4	284,8	531,7	161,5	336,7
$\text{CuCr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{S}_2$	—	934,4	284,8	531,5	161,7	336,9

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -, $\text{Cr}2p_{3/2,1/2}$ -спектры. На рис. 3 показаны $\text{Cu}2p_{3/2}$ -, $\text{Cr}2p_{3/2,1/2}$ -спектры катион-замещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Энергии максимумов

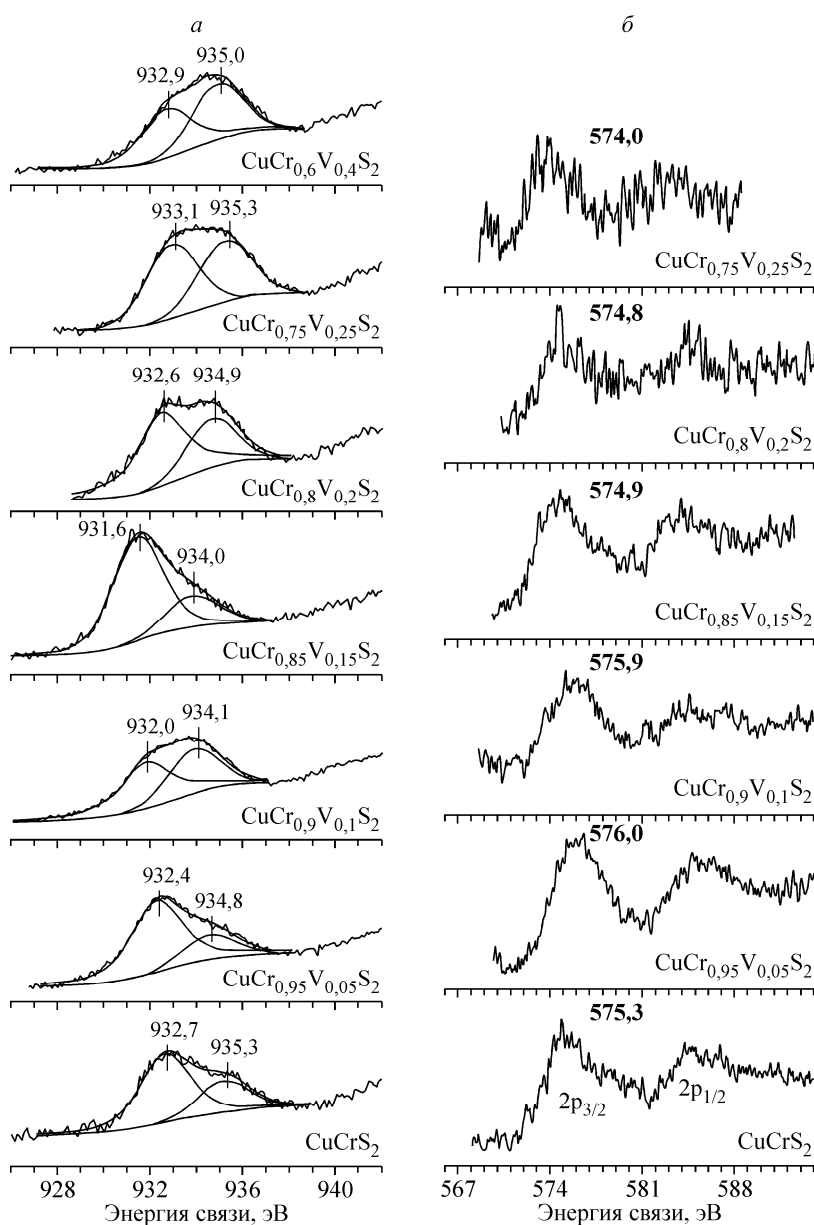


Рис. 3. Рентгеноэлектронные $2p_{3/2}$ -спектры меди (а) и $2p_{3/2,1/2}$ -спектры хрома (б) $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

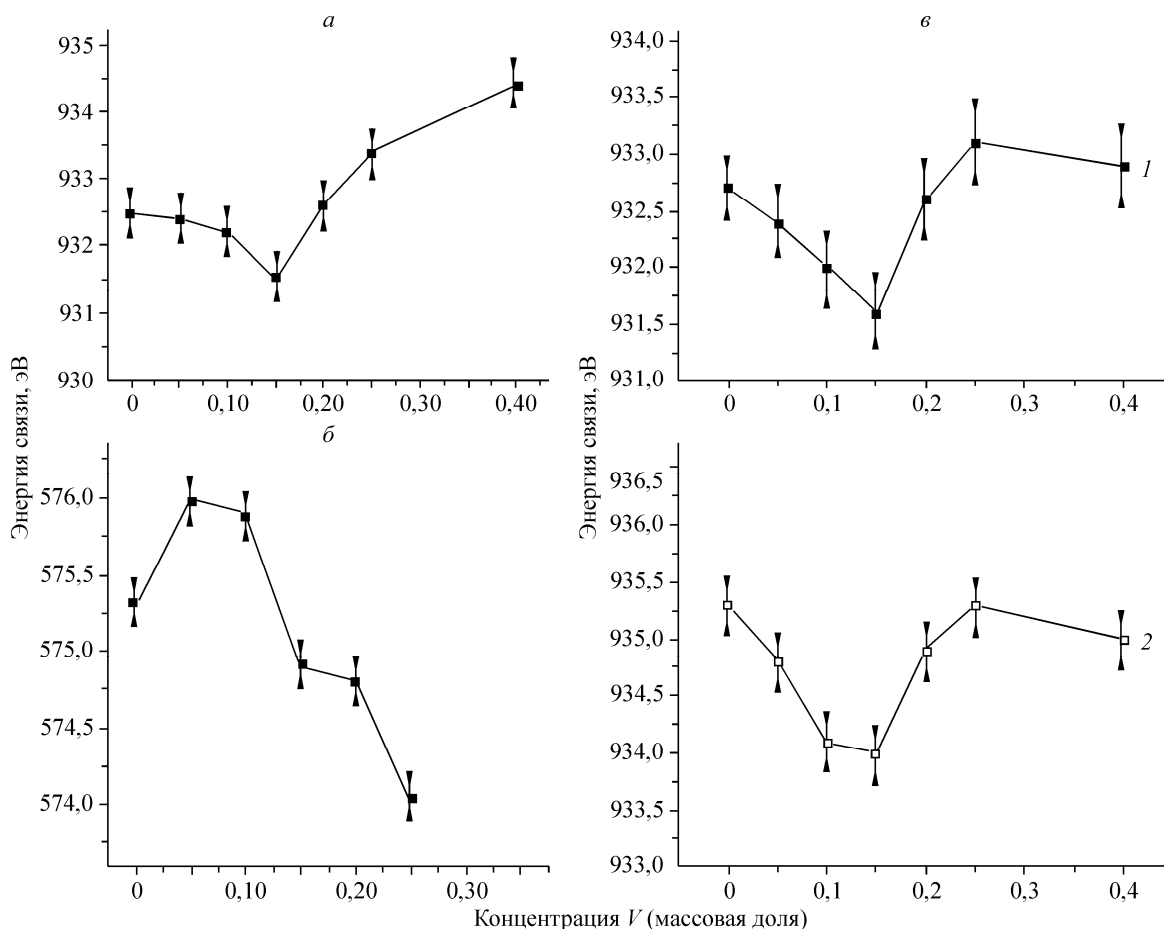


Рис. 4. Энергетическое положение линии спектров в зависимости от концентрации ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: а — основной линии спектра $\text{Cu} 2p_{3/2}$, б — основной линии спектра $\text{Cr} 2p_{3/2}$, в — компонент 1 и 2 $\text{Cu} 2p_{3/2}$ -спектров

соответствующих линий рентгеноэлектронных спектров приведены в табл. 2. Рис. 4 иллюстрирует изменение энергетического положения линий $\text{Cu} 2p_{3/2}$ и $\text{Cr} 2p_{3/2}$ в зависимости от содержания ванадия в изучаемом ряду соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Как видно из рис. 4, а в области составов $x \sim 0,1-0,15$ энергия линии $\text{Cu} 2p_{3/2}$ имеет наименьшее значение. В этой же области составов энергетическое положение линии $\text{Cr} 2p_{3/2}$ наибольшее (см. рис. 4, б). Согласно литературным данным [7, 8] энергетическое положение линии $2p_{3/2}$ меди в интервале значений энергии связи 932—933 эВ соответствует состоянию одновалентного иона Cu(I) , а в интервале 934,0—935,0 эВ — состоянию двухвалентного иона Cu(II) . Для ионов Cr(III) энергия связи линии $2p_{3/2}$ лежит в интервале значений 575,0—576,5 эВ. Уменьшение энергии линии $\text{Cu} 2p_{3/2}$ может быть связано с увеличением интегральной электронной плотности на атомах меди, а увеличение энергии линии $\text{Cr} 2p_{3/2}$ обусловлено уменьшением электронной плотности на атомах хрома.

Рассмотренное смещение рентгеноэлектронных линий меди и хрома может быть обусловлено увеличением концентрации одновалентных ионов меди и, соответственно, трехвалентных ионов хрома. Дальнейшее повышение степени катионного замещения в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ приводит к увеличению энергии связи соответствующих рентгеноэлектронных линий меди, что показывает уменьшение электронной плотности на атомах Cu и увеличение на атомах Cr , т.е. при $x > 0,15$ наблюдается обратная тенденция в изменении зарядовых состояний атомов меди и хрома.

Таким образом, рентгеноэлектронные измерения энергии внутренних уровней 3d-ионов переходных металлов, входящих в состав соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0-0,4$), показывают, что

Т а б л и ц а 3

Энергетическое положение компонент 1 и 2 спектра $Cu2p_{3/2}$ рентгеноэлектронных линий в $CuCr_{1-x}V_xS_2$

Соединение	Cu2p _{3/2} , эВ		Ширина на полувысоте		Площадь	
	1	2	1	2	1	2
CuCrS ₂	932,7	935,3	2,61	2,61	2037,4	776,8
CuCr _{0,95} V _{0,05} S ₂	932,4	934,8	2,6	2,6	2608,0	751,1
CuCr _{0,9} V _{0,1} S ₂	932,0	934,1	2,6	2,6	2106,5	1452,8
CuCr _{0,85} V _{0,15} S ₂	931,6	934,0	2,6	2,6	3639,5	998,6
CuCr _{0,8} V _{0,2} S ₂	932,6	934,9	2,5	2,5	3476,2	1675,9
CuCr _{0,75} V _{0,25} S ₂	933,1	935,3	2,7	2,7	3281,5	2714,6
CuCr _{0,6} V _{0,4} S ₂	932,9	935,0	2,6	2,6	2624,5	2384,3

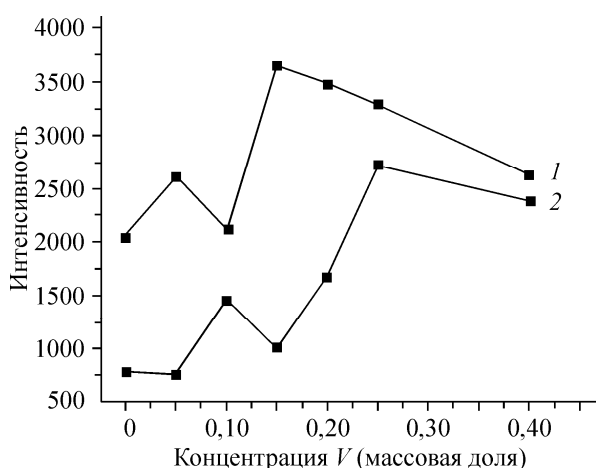
при изменении состава (x) происходит изменение электронной плотности на ионах металлов, при этом соответствующие изменения имеют противоположный характер.

В изучаемых образцах, как показывают рентгеноэлектронные спектры, присутствуют атомы кислорода. Согласно литературным данным энергетическое положение уровней $Cu2p_{3/2}$ и $Cr2p_{3/2}$ для оксидов и сульфидов весьма близки, что затрудняет идентификацию зарядовых состояний меди в $CuCrS_2$. Рентгенофазовый анализ соответствующих образцов дисульфидов показывает отсутствие в изучаемых образцах соответствующих окисных фаз с точностью < 5 %. Вследствие этого можно предположить, что наблюдаемые O1s-линии в изучаемых образцах в определенной мере могут быть связаны с кислородными соединениями меди и хрома, присутствующими в приповерхностных слоях.

С целью идентификации возможных состояний атомов меди в приповерхностных слоях были получены Оже-спектры меди $L_3M_{45}M_{45}$ соответствующих образцов $CuCr_{1-x}V_xS_2$. В области концентраций $x = 0,15—0,2$ наблюдается характерный минимум энергий Оже-линий (см. табл. 1), что позволяет предположить, что приповерхностные слои по своему составу и состоянию атомов меди близки к объемным. Таким образом, в рентгеноэлектронных спектрах дисульфидов хрома-меди можно ожидать наличие двух рентгеноэлектронных линий, обусловленных различными зарядовыми состояниями меди.

На рис. 4, в показано разложение линии $Cu2p_{3/2}$ на компоненты, энергии которых приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, в рентгеноэлектронных $2p_{3/2}$ -спектрах меди можно выделить две компоненты — низкоэнергетическую 1 (932,0—933,5 эВ) и высокоэнергетическую 2 (934,0—936,0 эВ). Соответствующие компоненты могут быть обусловлены присутствием в исследуемых соединениях двух типов атомов меди в различных зарядовых состояниях, первое из которых соответствует большей электронной плотности по сравнению со второй. Условно соответствующие состояния можно отнести к компонентам Cu^{1+} и Cu^{2+} .

Анализ характера изменения положения компонент 1 и 2 спектральной линии показывает,



что катионное замещение вызывает аналогичные изменения электронной плотности (зарядового состояния) на атомах меди Cu^{1+} и Cu^{2+} .

Анализируя изменения интенсивности соответствующих спектральных компонент 1 и 2 в рентгеновских спектрах $Cu2p_{3/2}$, можно оценить характер изменения концентрации ионов меди Cu^{1+} и Cu^{2+} в ходе катионного замещения (рис. 5). Как видно из диаграммы, изменения

Рис. 5. Концентрационная зависимость интенсивности компонент 1 и 2 спектра $Cu2p_{3/2}$ от x для $CuCr_{1-x}V_xS_2$

в концентрации ионов меди противоположны, т.е. увеличение числа ионов Cu^{1+} приводит к уменьшению количества Cu^{2+} . Наибольшее изменение концентраций соответствующих ионов меди наблюдается при $x \sim 0,15$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения величин рентгеноэлектронных химических сдвигов в ряду катион-замещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0-0,4$) показывают, что в области $x = 0,1$ атомы меди находятся в степени окисления, близкой к Cu^{1+} {переход $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ } при одновременном увеличении степени окисления атомов хрома {переход $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ }. В этой же области ($x \sim 0,15$) наблюдается положительный химический сдвиг $2p_{3/2,1/2}$ -уровня серы ($\sim 1,0$ эВ), что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атомах серы. В области концентраций ванадия $x > 0,15$ интегральная электронная плотность на атомах меди уменьшается по мере введения катионов ванадия (растет степень окисления меди), и атомы меди находятся в состоянии, близком к Cu^{2+} .

Одна из причин присутствия в изучаемых соединениях различных зарядовых состояний атомов меди, возможно, связана с нахождением меди в различных локальных кристаллографических позициях. Это обуславливает различный характер электронных взаимодействий соответствующих атомов с окружением и, как следствие, изменение энергетического спектра остовных электронов атомов, входящих в состав изучаемых соединений, и химического сдвига в рентгеноэлектронных спектрах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilson J.A., Yoffe A.D. // Adv. Phys. – 1969. – **18**. – С. 93.
2. Akmukhametov R.F., Yakshibayev R.A., Gabitov E.V. et al. // Phys. Stat. Sol. (b) – 2003. – **236**. – С. 29 – 32.
3. Bongers P.F., Brugger C.F., Koopstra J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 1968. – **29**. – P. 977.
4. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдулин А.Р. // Физика твердого тела. – 2000. – **42**. – С. 1465 – 1467.
5. Абрамова Г.М., Воротынов А.М., Петраковский Г.А. и др. // Там же. – 2004. – **46**. – С. 1465 – 1467.
6. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Воротынов А.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – **83**. – С. 148.
7. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
8. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
9. Shirley D.A. // Phys. Scripta. – 1975. – **11**, N 3-4. – P. 117 – 120.