

УДК 541.6.541.49

**ВЛИЯНИЕ БЛИЖНЕГО ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ МЕДИ  
НА XANES-СТРУКТУРУ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ  
СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ****Е.В. Коротаев<sup>1</sup>, М.М. Сыроквашин<sup>1</sup>, Н.Н. Перегудова<sup>1</sup>, В.В. Канажевский<sup>2,3</sup>,  
Л.Н. Мазалов<sup>1,2</sup>, В.В. Соколов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: syrokvashin@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*Статья поступила 22 октября 2014 г.*

В работе исследованы *K*-спектры поглощения меди, хрома и ванадия слоистых дисульфидов хрома-меди  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0\text{—}0,4$ ). На основе сопоставления экспериментальных и теоретических спектров, полученных с помощью моделирования в программном пакете FDMNES, показано, что атомы меди расположены в тетраэдрических позициях, а атомы хрома и внедряемые атомы ванадия занимают октаэдрические позиции во всем наборе исследованных образцов.

DOI: 10.15372/JSC20150329

**Ключевые слова:** слоистые дисульфиды хрома-меди, кристаллы, XANES, метод конечных разностей, метод многократного рассеяния.

**ВВЕДЕНИЕ**

Слоистые дисульфиды хрома-меди  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0\text{—}0,4$ ) являются перспективными материалами для современной электроники в связи с обнаружением у соответствующих веществ ряда важных для практического применения свойств: аномальная ионная проводимость [1], термоэлектрические свойства [2—4], колоссальное магнетосопротивление [5], фазовый переход металл—диэлектрик [5]. Существует возможность управления электрическими и магнитными свойствами этих соединений путем катионного замещения атомов хрома атомами ванадия [6, 7].

Представленные в литературе данные указывают [8, 9], что для атомов меди в соответствующих соединениях возможны различные варианты расположения в кристаллической структуре дисульфидов хрома-меди: в  $\alpha$ -тетраэдрических и *o*-октаэдрических позициях ван-дер-ваальсова промежутка. Атомы меди, находящиеся в  $\beta$ -тетраэдрических позициях, при комнатных температурах отсутствуют. Указывается, что вероятность распределения атомов меди по соответствующим типам позиций зависит от количества внедряемого ванадия. В связи с этим для исследования характера распределения атомов меди по возможным типам кристаллических позиций целесообразно применять физические методы, чувствительные к характеру ближнего локального окружения атомов.

В качестве такого метода в данной работе был использован метод, основанный на изучении ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (XANES — X-ray Near Edge Structure).

### СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ

Исследовали образцы, синтезированные из оксидов переходных металлов чистотой 99,99 %. В качестве сульфидирующей смеси были использованы продукты термического разложения  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , в качестве газа-носителя — высокочистый аргон. Смесь оксидов помещали в кварцевую трубу, из которой потоком аргона и продуктами разложения роданида аммония вытесняли воздух, после чего осуществляли индукционный нагрев смеси до температур 800—1000 °С [ 10 ]. Во время синтеза происходило двух-трехкратное перетиравание шихты. Полноту сульфидирования контролировали взвешиванием образцов. Общая продолжительность синтеза составляла ~50 ч. Аттестацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3. Синтезированные по вышеприведенной методике образцы представляют собой мелкодисперсные порошки со средним размером зерна ~5 мкм [ 11—17 ].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения меди, хрома и ванадия слоистых дисульфидов хрома-меди были получены на накопителе ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного излучения в ИЯФ СО РАН.

На рис. 1 представлены  $K$ -края поглощения меди мелкодисперсных поликристаллических дисульфидов хрома-меди  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0—0,40$ ). Соответствие основных особенностей представленных спектров позволяют заключить, что характер локального окружения атомов меди в изучаемых соединениях сохраняется.

В работах [ 8, 9 ] была указана возможность нахождения атомов меди в  $\text{CuCrS}_2$  в различных кристаллографических позициях, соответствующих тетраэдрическому и октаэдрическому окружению атомов меди. В связи с этим было проведено моделирование структуры спектров поглощения меди с помощью программного пакета FDMNES 2013 [ 18, 19 ].

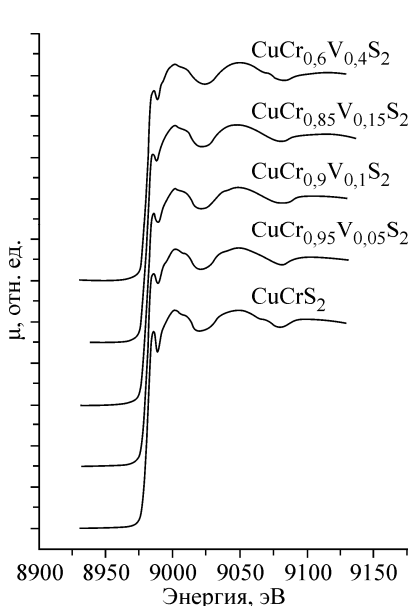


Рис. 1. Рентгеновские абсорбционные  $K$ -спектры меди мелкодисперсных поликристаллических дисульфидов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0—0,40$ )

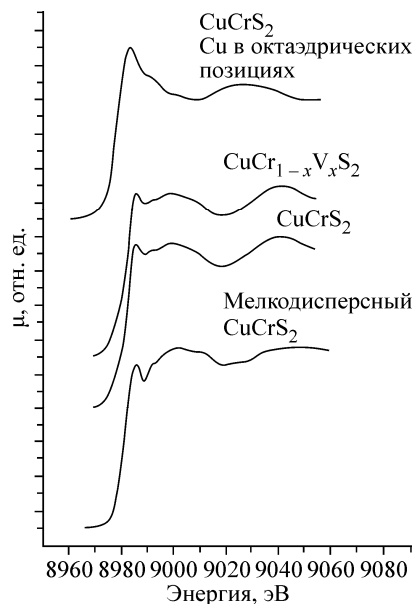


Рис. 2. Расчетные спектры поглощения меди в составе  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ , полученные в программном пакете FDMNES 2013 (различный характер локального окружения атомов меди)

Для моделирования спектров в качестве входных были использованы структурные данные для слоистого дисульфида хрома-меди  $\text{CuCrS}_2$  из базы данных по неорганическим соединениям [20]. В структуре, взятой из базы данных, атомы меди занимают только  $\alpha$ -тетраэдрические позиции. В полученном методом конечных разностей модельном  $K$ -крае поглощения атомы меди находятся в тетраэдрических позициях (рис. 2) и проявляют особенности экспериментального  $K$ -края поглощения и также хорошо согласуются с ним по энергетическому положению. Для исследования влияния характера локального окружения атомов меди, входящих в состав дисульфида  $\text{CuCrS}_2$ , было также проведено моделирование  $K$ -края поглощения атомов меди, находящихся в октаэдрических позициях. Данные о положении атомов меди в  $o$ -октаэдрических позициях были взяты из работ [8, 9]. Структура рассчитанного  $K$ -спектра поглощения меди в случае расположения атомов меди в октаэдрических позициях не соответствует структуре экспериментальных спектров поглощения. Из этого можно сделать вывод о том, что атомы меди в  $\text{CuCrS}_2$  и ванадийзамещенных дисульфидах  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0-0,40$ ) располагаются в основном в тетраэдрических позициях.

На рис. 3 представлены  $K$ -спектры поглощения хрома мелкодисперсных поликристаллических дисульфидов хрома-меди. По мере увеличения концентрации ванадия характер спектра существенно не меняется, сохраняются все его особенности, характерные для исходного дисульфида хрома-меди  $\text{CuCrS}_2$ .

Модельные  $K$ -спектры поглощения хрома, полученные с помощью программного пакета FDMNES 2013, обладают всеми характерными особенностями экспериментальных спектров (рис. 4). Замещение атомов хрома атомами ванадия в октаэдрических позициях не приводит к существенному изменению структуры края поглощения. Это подтверждается проведенными исследованиями  $K$ -краев поглощения мелкодисперсных поликристаллических дисульфидов состава  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0-0,40$ ).

$K$ -спектры поглощения ванадия исследованных мелкодисперсных поликристаллических слоистых дисульфидов хрома-меди представлены на рис. 5. Полученные спектры ванадия подобны спектрам хрома. По мере увеличения концентрации ванадия все основные особенности спектров поглощения сохраняются.

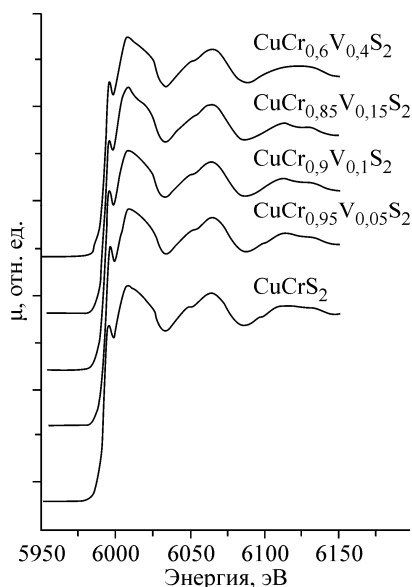


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные  $K$ -спектры хрома мелкодисперсных поликристаллических дисульфидов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0-0,4$ )

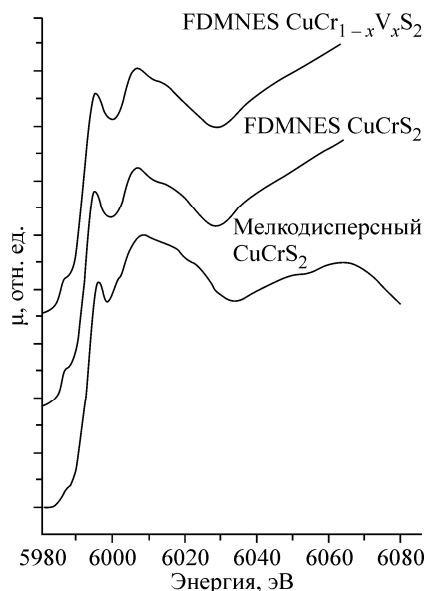


Рис. 4. Расчетные спектры поглощения хрома в составе  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ , полученные в программном пакете FDMNES 2013

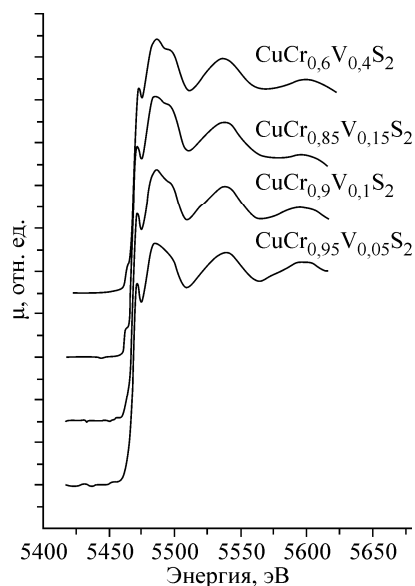


Рис. 5. Рентгеновские абсорбционные  $K$ -спектры ванадия мелкодисперсных поликристаллических дисульфидов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0-0,4$ )

Подобие спектров поглощения ванадия спектрам поглощения хрома свидетельствует об аналогичном характере ближнего локального окружения для данных типов атомов, что согласуется с результатами ранее проведенных исследований [21], в которых было показано, что  $K$ -спектр поглощения атомов ванадия, замещающий атомы хрома в октаэдрических позициях, соответствует  $K$ -спектру поглощения хрома. В случае нахождения атомов ванадия в междоузлиях спектр замещения ванадия существенно отличается (рис. 6, а). Результаты соответствующего исследования также были представлены в работе [21], где для моделирования  $K$ -спектров поглощения использовали метод многократного рассеяния в программном пакете FEFF 8.4. Проведенное в данной работе моделирование структуры спектров поглощения ванадия с помощью программного пакета FDMNES 2013 в рамках метода

конечных разностей также показывает хорошее соответствие основных особенностей модельного спектра особенностям экспериментального спектра (см. рис. 6, б).

Таким образом, проведенное исследование показывает, что в интеркалированных соединениях дисульфидов хрома-меди при введении атомов ванадия происходит замещение атомов хрома, находящихся в октаэдрических позициях, атомами ванадия для всего набора исследованных составов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0-0,40$ ).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные с помощью метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии исследования позволяют заключить, что  $K$ -спектры образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0-0,40$ ) соответствуют

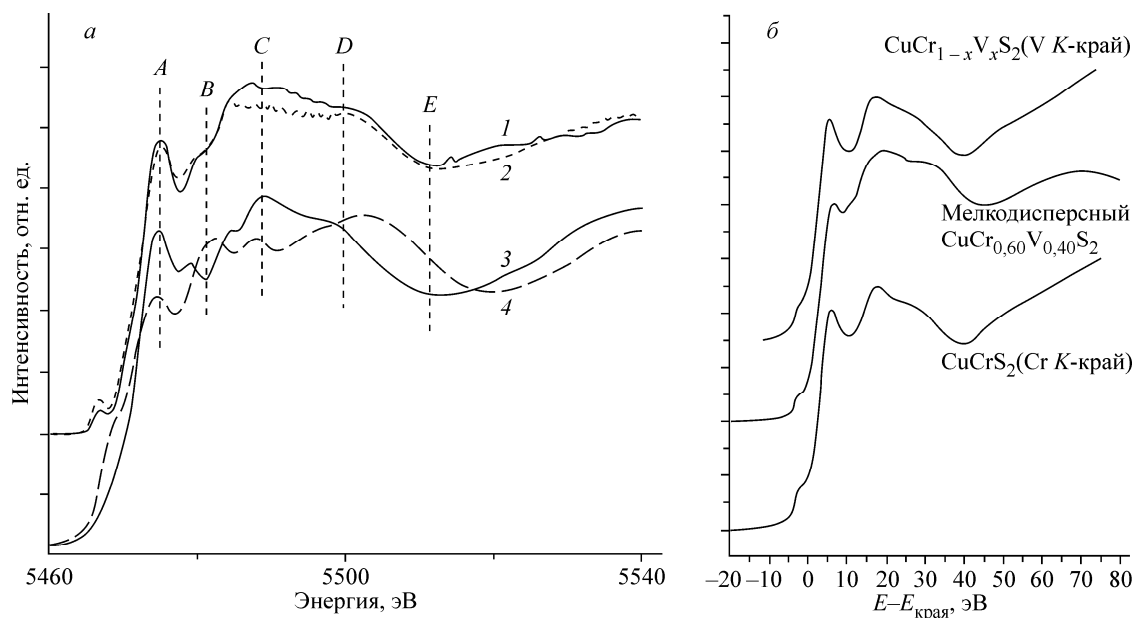


Рис. 6. Расчетные спектры поглощения ванадия в составе  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ; моделирование в программном пакете Feff8.4 [24] (а). Спектр мелкодисперсного  $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$  (1); спектр мелкодисперсного  $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$  (2);  $K$ -край в случае замещения атомов хрома атомами ванадия (3);  $K$ -край в случае внедрения ванадия в междоузлия (4); моделирование в программном пакете FDMNES 2013 (б)

кристаллической структуре дисульфида хрома-меди  $\text{CuCrS}_2$ , в которой атомы хрома занимают октаэдрические позиции, атомы меди расположены в тетраэдрических позициях, внедряемые атомы ванадия занимают октаэдрические позиции для всего набора исследованных образцов. Структура  $K$ -края поглощения атомов ванадия, замещающих атомы хрома в матрице  $\text{CuCrS}_2$ , может быть использована для контроля процесса замещения атомов хрома атомами допанта.

Теоретический расчет структуры  $K$ -краев поглощения в рамках метода конечных разностей показал хорошее соответствие структуры модельных и экспериментальных спектров.

Авторы выражают благодарность Д.И. Кочубею за помощь в проведении эксперимента.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альмухаметов Р.А., Якишбаев Э.В. // Физика твердого тела. – 1999. – **41**, № 8. – С. 1450 – 1451.
2. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А. // ФНТ. – 2006. – **32**, № 8/9. – С. 954 – 967.
3. Tewari G.C., Tripathi T.S., Rastogi A.K. // AIP Conf. proc. – 2011. – **1349**, N 1. – P. 1059(2).
4. Tewari G.C., Tripathi T.S. // Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials. – 2010. – **225**, N 11. – P. 471 – 474.
5. Tewari G.C., Tripathi T.S. // J. Electronic Materials. – 2010. – **39**, N 8. – P. 1133.
6. Almkhametov R.F., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2003. – **236**, N 1. – P. 29 – 33.
7. Abramova G., Pankratas A., Petrakovskii G. et al. // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**. – P. 093914(3).
8. Альмухаметов Р.Ф., Якишбаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.П. // Физика твердого тела. – 2000. – **42**, № 8. – С. 1465 – 1468.
9. Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 302 – 310.
10. Смирнова О., Смоленцев Н.Ю., Гуда А.А., Солдатов М.А. // Оптика и спектроскопия. – 2013. – **114**, № 3. – С. 115 – 119.
11. Abramova G. et al. // Electron Spin Resonance in  $\text{CuCrS}_2$  Chrome-Copper Disulphides Synthesized by Different Methods. AIP, 2010.
12. Abramova G.M., Petrakovskiy G.A., Vtyurin A.N., Rasch J.C.E., Krylov A.S., Gerasimova J.V., Velikanov D.A., Boehm V.M., Sokolov V.V. // J. Raman Spectr. – 2010. – **41**. – P. 1775.
13. Rasch J.C.E. et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – **80**. – P. 104431.
14. Mazalov L.N., Sokolov V.V., Kryuchkova N.A., Vovk E., Filatova I.Yu., Abramova G.M. // J. Struct. Chem. – 2009. – **50**. – P. 439.
15. Mazalov L.N., Dikov Yu.P., Kryuchkova N.A., Sokolov V.V., Filatova I.Yu., Korotaev E.A., Fedorenko A.D. // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**. – P. S64.
16. Korotaev E.V., Fedorenko A.D., Mazalov L.N., Kryuchkova N.A., Sokolov V.V., Filatova I.Yu., Pichugin A.Yu., Peregudova N.N., Lavrukhina S.A. // J. Struct. Chem. – 2011. – **52**. – P. S49.
17. Vasilyeva I.G., Kriventsov V.V. // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment. – 2009. – **603**. – P. 188.
18. Joly Y. // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – P. 120 – 125.
19. Кравцова А.Н. Практикум "Вычислительные методы в ФТТ" для студентов специализации "Физика твердого тела" // Южный федеральный университет, 2010.
20. Inorganic Crystal Structure Database. Version 2.1.0 / FIZ Karlsruhe, Germany.
21. Смирнова Ю.О., Смоленцев Н.Ю., Гуда А.А., Солдатов М.А., Квашина К.О., Глатзел П., Коротаев Е.В., Солдатов А.В., Мазалов Л.Н. // Оптика и спектроскопия. – 2013. – **114**, № 3. – С. 115 – 119.