

УДК 541.6:541.49

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ДИСУЛЬФИДОВ  $\text{CuCrS}_2$ ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ**© 2010 Л.Н. Мазалов<sup>1,2</sup>, Ю.П. Диков<sup>3</sup>, Н.А. Крючкова<sup>1,2\*</sup>, В.В. Соколов<sup>1</sup>, И.Ю. Филатова<sup>1</sup>,  
Е.А. Коротаев<sup>1</sup>, А.Д. Федоренко<sup>1</sup><sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет<sup>3</sup> Учреждение Российской академии наук Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Статья поступила 2 марта 2010 г.

Проведено рентгеновское фотоэлектронное изучение зарядового состояния атомов, входящих в состав слоистых катион-замещенных дисульфидов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0-0,4$ ). В работе исследованы поликристаллические порошкообразные и керамические образцы дисульфидов хрома-меди. Показано присутствие в образцах  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  разнозаряженных атомов хрома, меди, ванадия, зарядовое состояние которых изменяется в зависимости от концентрации катионов ванадия ( $x$ ).

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

**ВВЕДЕНИЕ**

Дисульфиды хрома-меди  $\text{CuCrS}_2$ , легированные атомами ванадия, в последнее время привлекают внимание исследователей в связи с их магнеторезистивными свойствами, которыми можно управлять путем введения в их состав атомов различных переходных металлов. Как показано в работах [1–3], соответствующие соединения образуют однородные твердые растворы в области  $0 \leq x \leq 0,2$ .

Проведенные к настоящему времени исследования физических свойств дисульфидов хрома-меди и их катион-замещенных аналогов основывались на изучении образцов в виде порошка. В этой связи идентификация элементного и фазового состава порошкообразных материалов на основе  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  представляется важной для понимания физико-химических свойств соответствующих материалов. Актуальность соответствующей задачи обусловлена необходимостью интерпретации наблюдаемых на порошкообразных поликристаллических образцах ряда интересных свойств этих соединений: отрицательного магнетосопротивления, фазовых переходов металл—диэлектрик, наличия электронно-фазового расслоения при низких температурах, суперионной проводимости и т.д.

Изучение дисульфида хрома-меди и катион-замещенных образцов на его основе показывает, что физические свойства исследуемых образцов в значительной мере зависят от температурно-временных условий синтеза, режима и способа сульфидирования, а также охлаждения и закалки [4]. Соответствующие факторы влияют на существование вакансий, распределение отдельных компонентов между поверхностными слоями и объемом, наличие нестабильных состояний. Таким образом, физические свойства определяются реальным состоянием образца. В этой связи для интерпретации результатов исследований магнитных и электрических свойств

\* E-mail: knatali@ngs.ru

этих соединений первостепенную роль играют представления о фазовом составе и структуре изучаемых веществ и материалов.

Изучение зарядового состояния атомов, входящих в состав слоистых дисульфидов, представляет самостоятельный интерес, так как связано с возможностью существования в дисульфиде хрома-меди CuCrS<sub>2</sub> фазового расслоения Cu<sup>1+</sup>Cr<sup>3+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> и Cu<sup>2+</sup>Cr<sup>2+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> [5]. Соответствующий вывод был сделан при исследовании электрических, магнитных и резонансных свойств дисульфида CuCrS<sub>2</sub>, а также катион-замещенных твердых растворов CuCr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,2). В работе [6] было высказано предположение, что в области низких температур, в частности при температуре T<sub>c</sub> ≈ 110 К, происходит изменение зарядового состояния 3d-ионов переходных металлов. Также было предположено, что ниже T<sub>c</sub> ≈ 110 К существуют две магнитные фазы: Cu<sup>1+</sup>Cr<sup>3+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (s<sub>tot</sub> = 3/2) и Cu<sup>2+</sup>Cr<sup>2+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (s<sub>tot</sub> = 5/2). При этом концентрационные соотношения этих фаз могут варьироваться в пределах одного образца, а также при катионных замещениях. Ранее в [7] были получены рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) Cu2p<sub>3/2</sub> и Cr2p<sub>3/2</sub> в поликристаллических дисульфиде CuCr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>S<sub>2</sub>. В настоящей работе изучены высокоразрешенные РФЭС спектры атомов Cu, Cr, V, входящих в состав поликристаллических порошкообразных и керамических образцов CuCr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>S<sub>2</sub>, а также соответствующих образцов, подвергнутых ионному травлению (Ar<sup>+</sup>) катион-замещенных дисульфидов хрома-меди. Определено возможное зарядовое состояние атомов в изучаемых веществах.

### СИНТЕЗ И ТЕСТИРОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для синтеза изучаемых веществ были взяты коммерческие оксиды CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> чистотой не ниже 99—99,9 %, в качестве сульфидирующей смеси использованы продукты термического разложения NH<sub>4</sub>CNS, в качестве газа-носителя использован высокочистый аргон. При синтезе сульфидов смесь оксидов в стеклоуглеродной лодочке помещали в кварцевую трубу, из которой аргон и продуктами разложения роданида аммония вытесняли воздух, после чего включали печь. Синтез включал двух-трехкратное перетираие шихты с последующей выдержкой в интервале температур 500—1000 °С. Условия синтеза приведены в табл. 1. Полноту сульфидирования контролировали методом рентгенофазового анализа и взвешиванием образцов.

Керамические образцы были приготовлены методом вакуумного рекристаллизационного прессования. Условия приготовления: камеру с пресс-формой, заполненной приготовленным сульфидом, откачивали до 5 · 10<sup>-5</sup> Торр, затем пресс-форму нагревали до 800 °С. Далее образцы прессовали при давлении 200 МПа в течение 30 мин. После снятия давления пресс-форму охлаждали со скоростью 30 град./мин.

Т а б л и ц а 1

Условия синтеза и результаты рентгенофазового исследования соединений CuCr<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>S<sub>2</sub>

Состав	Параметр решетки, Å (тип CuCrS <sub>2</sub> )		Температура, °С	Время, ч	Состав	Параметр решетки, Å (тип CuCrS <sub>2</sub> )		Температура, °С	Время, ч
	a	c				a	c		
CuCrS <sub>2</sub> *	3,483	18,68	800—850	44	CuCr <sub>0,85</sub> V <sub>0,15</sub> S <sub>2</sub> **	3,474	18,67	800	0,5
CuCrS <sub>2</sub> **	3,478	18,67	800	0,5	CuCr <sub>0,8</sub> V <sub>0,2</sub> S <sub>2</sub> *	3,474	18,69	800—850	35
CuCr <sub>0,95</sub> V <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub> *	3,478	18,68	800—850	40	CuCr <sub>0,75</sub> V <sub>0,25</sub> S <sub>2</sub> *	3,474	18,68	800—850	35
CuCr <sub>0,9</sub> V <sub>0,1</sub> S <sub>2</sub> *	3,478	18,67	850—900	35	CuCr <sub>0,6</sub> V <sub>0,4</sub> S <sub>2</sub> *	3,456	18,71	800—850	34
CuCr <sub>0,85</sub> V <sub>0,15</sub> S <sub>2</sub> *	3,478	18,69	850—1000	34					

\* Порошок.

\*\* Керамика.

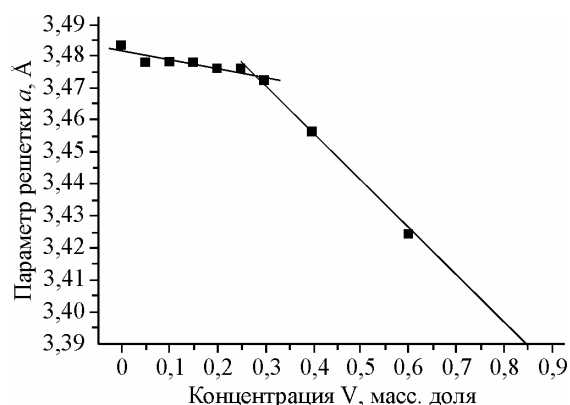


Рис. 1. Зависимость параметра решетки  $a$  от состава соединения  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. В табл. 1 приведены параметры ромбической решетки твердых растворов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ , откуда видно, что по мере увеличения концентрации ванадия ( $x$ ) в образцах параметр  $a$  монотонно незначительно уменьшается в области составов  $x = 0,05$ — $0,25$  и более резко при  $x = 0,3$ — $0,6$ . Наблюдаемый характерный излом в области составов  $x = 0,25$ — $0,3$  может свидетельствовать об изменении типа решетки твердых растворов. Соответствующая зависимость параметра  $a$  от состава соединения показана на рис. 1.

### РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Рентгеновское фотоэлектронное исследование катион-замещенных порошкообразных образцов дисульфидов хрома-меди проводили на спектрометре ESCA-5950 В фирмы Hewlett-Packard. Источником возбуждения служило  $K_{\alpha 1/2}$ -излучение Al. Ускоряющее напряжение задавали в пределах 50 эВ. Вакуум в рабочей камере спектрометра выдерживали на уровне  $(1-2) \cdot 10^{-9}$  Торр. Порошки образцов впрессовывали в индиевую подложку и полностью покрывали ее. Калибровку спектров осуществляли по линии  $1s$ -электронов углерода, для которой было принято значение энергии связи 284,6 эВ. Зарядку образца элиминировали с помощью процедуры flood-gan. Точность определения энергии связи узких линий составляла  $\pm 0,1$  эВ. Время накопления сигнала в зависимости от его интенсивности менялось в пределах 400—2000 с.

Поскольку средняя глубина выхода электронов близка к  $50 \text{ \AA}$ , то для проведения анализа образца по глубине применяли последовательное его травление ионами  $\text{Ag}^+$ . Условия травления подбирали таким образом, чтобы избежать восстановительных явлений. Ионы  $\text{Ag}^+$  генерировали с помощью ионной пушки при напряжении 0,7 кэВ и плотности тока  $20 \text{ \mu A/cm}^2$ . Чтобы избежать "кратерного эффекта", было обеспечено превосходство диаметра аргонового пучка над размерами образца в 2—2,5 раза. Суммарная глубина травления равнялась 200—400  $\text{ \AA}$ .

**Спектры  $2p_{3/2, 1/2}$  атомов Cu и Cr.** Рентгеноэлектронные спектры  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ ,  $\text{Cr}(2p_{3/2})$  матрицы  $\text{CuCrS}_2$  и катион-замещенных образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  различного состава показаны на рис. 2. Как видно из рисунка, для соединения  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  в  $2p_{3/2, 1/2}$ -спектрах металлов наблюдаются две интенсивные линии, связанные с уровнями спин-дублета  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ . Сами основные линии имеют сложную структуру и могут быть представлены в виде суперпозиции ряда компонент. Отдельные максимумы, расположенные между линиями спин-дублета, обусловлены спутниками различной природы. Аналогичную структуру имеют и рентгеновские фотоэлектронные спектры катион-замещенных образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ .

Как видно из спектров (см. рис. 2, а, б),  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ - и  $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -линии в исследованном ряду соединений могут быть представлены в виде двух компонент **1** и **2**, положение которых приведено в табл. 2. На диаграммах (рис. 3) проиллюстрировано изменение энергетического положения соответствующих компонент  $2p_{3/2}$ -линий в зависимости от состава (примеси).

В изучаемых образцах, как показывают обзорные РФЭ спектры, присутствуют атомы кислорода. Рентгенофазовый анализ соответствующих образцов дисульфидов показал отсутствие в изучаемых образцах соответствующих окисных фаз с точностью  $< 5\%$ . Вследствие этого можно предположить, что наблюдаемые  $\text{O}(1s)$ -линии могут быть обусловлены наличием незначительного количества металлических оксидов  $\text{M}_x\text{O}_4$  [4] в приповерхностных слоях изучаемых поликристаллических образцов. В связи с этим были получены РФЭ спектры этих же образцов, подвергнутых ионному травлению. Соответствующие спектры показаны на рис. 4, а, б, энерге-

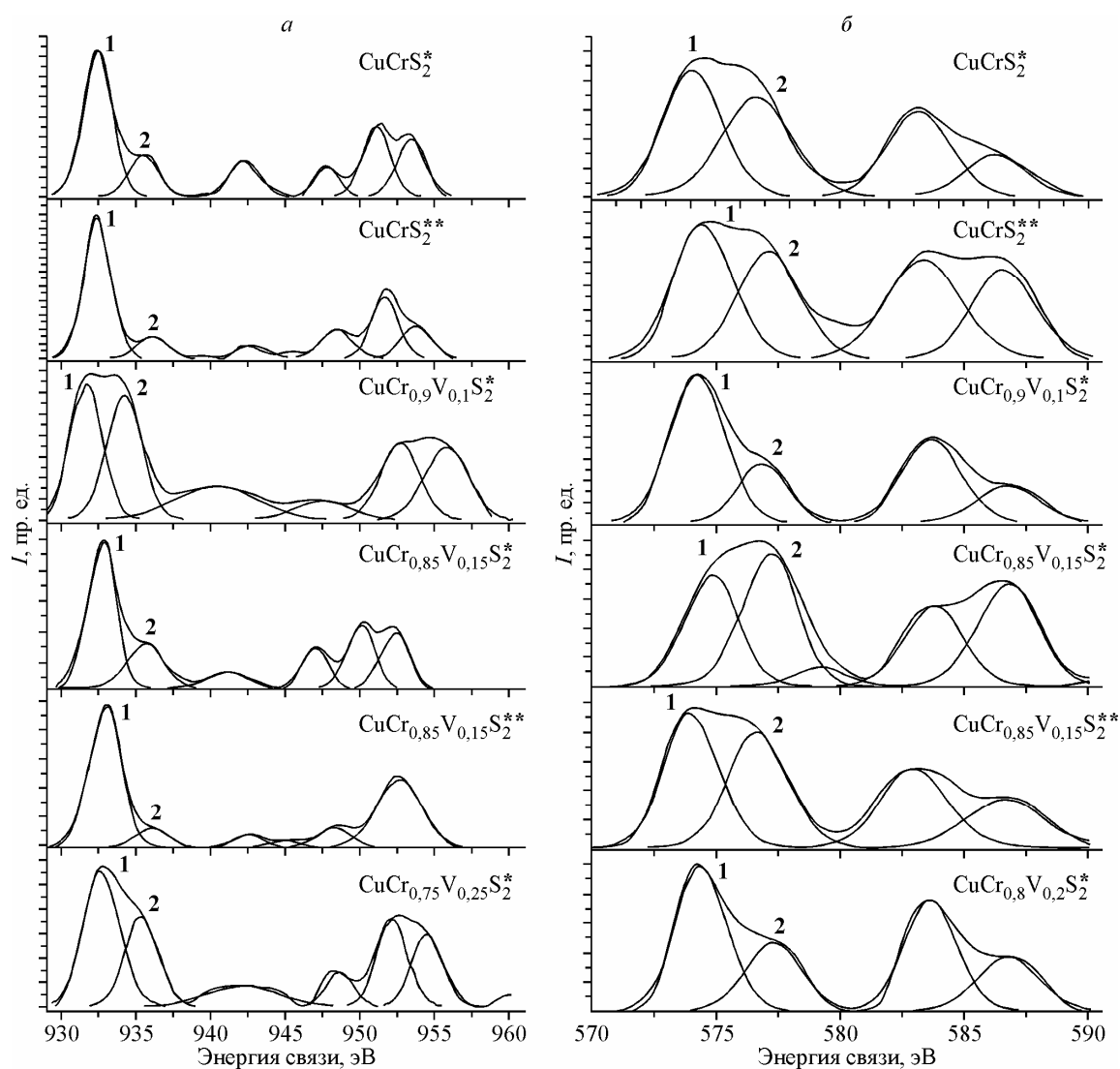


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры для  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ : а —  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ , б —  $\text{Cr}(2p_{3/2})$

Т а б л и ц а 2

Энергетическое положение компонент 1 и 2 (эВ) линий  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ ,  $\text{Cr}(2p_{3/2})$  и  $\text{V}(2p_{3/2})$  для  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Образец	$\text{Cu}(2p_{3/2})$		$\text{Cr}(2p_{3/2})$		$\text{V}(2p_{3/2})$	
	1	2	1	2	1	2
$\text{CuCrS}_2^*$	932,43	935,6	573,99	576,62		
$\text{CuCrS}_2^{**}$	932,40	936,09	574,38	577,07		
$\text{CuCr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{S}_2^*$	931,29	933,63	574,23	576,86	512,41	
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2^*$	932,71	936,04	574,66	577,02	512,40	516,07
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2^{**}$	932,76	936,03	574,00	576,70	512,24	513,23
$\text{CuCr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{S}_2^*$	932,88	935,81	574,42	577,32	512,37	516,0
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2^*$	932,50	935,53			512,8	514,58
$\text{CuCr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{S}_2^*$	933,38	935,52	574,39	576,80	512,58	514,0

\* Порошок.  
\*\* Керамика.

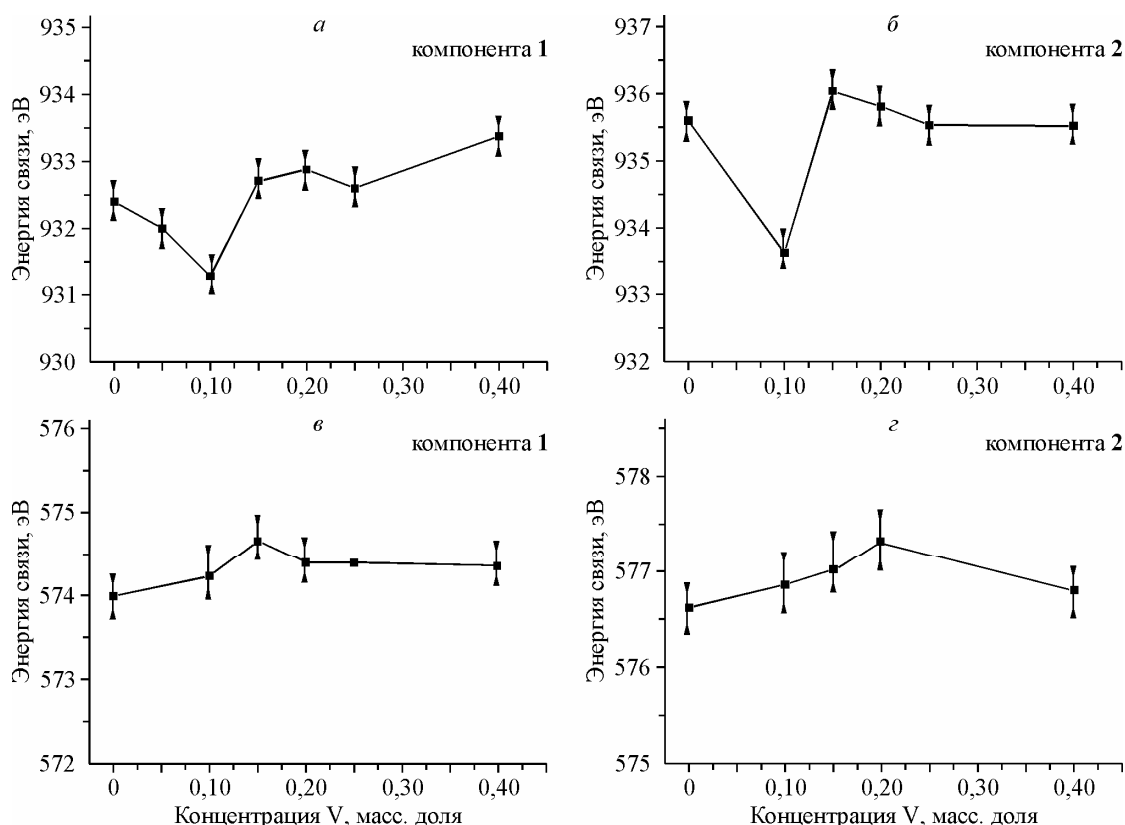


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии компонент 1 и 2 от  $x$  спектров  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (а, б) и  $\text{Cr}2p_{3/2}$  (в, г) соответственно для  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

тическое положение линий приведено в табл. 3. На диаграммах (рис. 5) проиллюстрировано изменение энергетического положения компонент 1 и 2 в зависимости от состава (примеси) для соответствующих образцов.

Как видно, в спектрах образцов, подвергнутых ионному травлению, наблюдаются аналогичные компоненты спектров (1 и 2), однако их энергетическое положение несколько изменяется (см. табл. 3), изменяются также и относительные интенсивности этих линий (см. рис. 4).

Наряду с порошкообразными образцами были изучены керамические образцы, полученные путем спекания соответствующих порошков. Условия синтеза керамических образцов приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, данные по порошкообразным и керамическим образцам близки.

Таким образом, наличие двух компонент в  $2p_{3/2}$ -линии переходных металлов, входящих в состав порошкообразных образцов катион-замещенных дисульфидов хрома-меди, характерно и для их керамических образцов.

Присутствие в спектрах металлов двух линий (1 и 2) может быть связано с наличием в изучаемых образцах двух состояний соответствующих металлов. Энергетическое положение внутренних уровней электронов зависит от величины локальной электронной плотности (эффективного заряда) на атоме, спектр которого изучается.

Обычно при изучении зарядового состояния атома методом РФЭС используют сопоставление энергетического положения внутреннего уровня атома с энергиями уровней в некотором ряду реперных соединений, которые моделируют то или иное состояние исследуемых атомов [8]. Чаще всего реперным соединениям приписывают некоторую степень окисления. Так, например, в ряду Cu-металл,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  атомы меди находятся в состояниях Cu(0), Cu(I) и Cu(II) соответственно. Энергия связи  $2p_{3/2, 1/2}$ -уровней в этом ряду соединений будет увеличиваться по мере возрастания степени окисления атома.

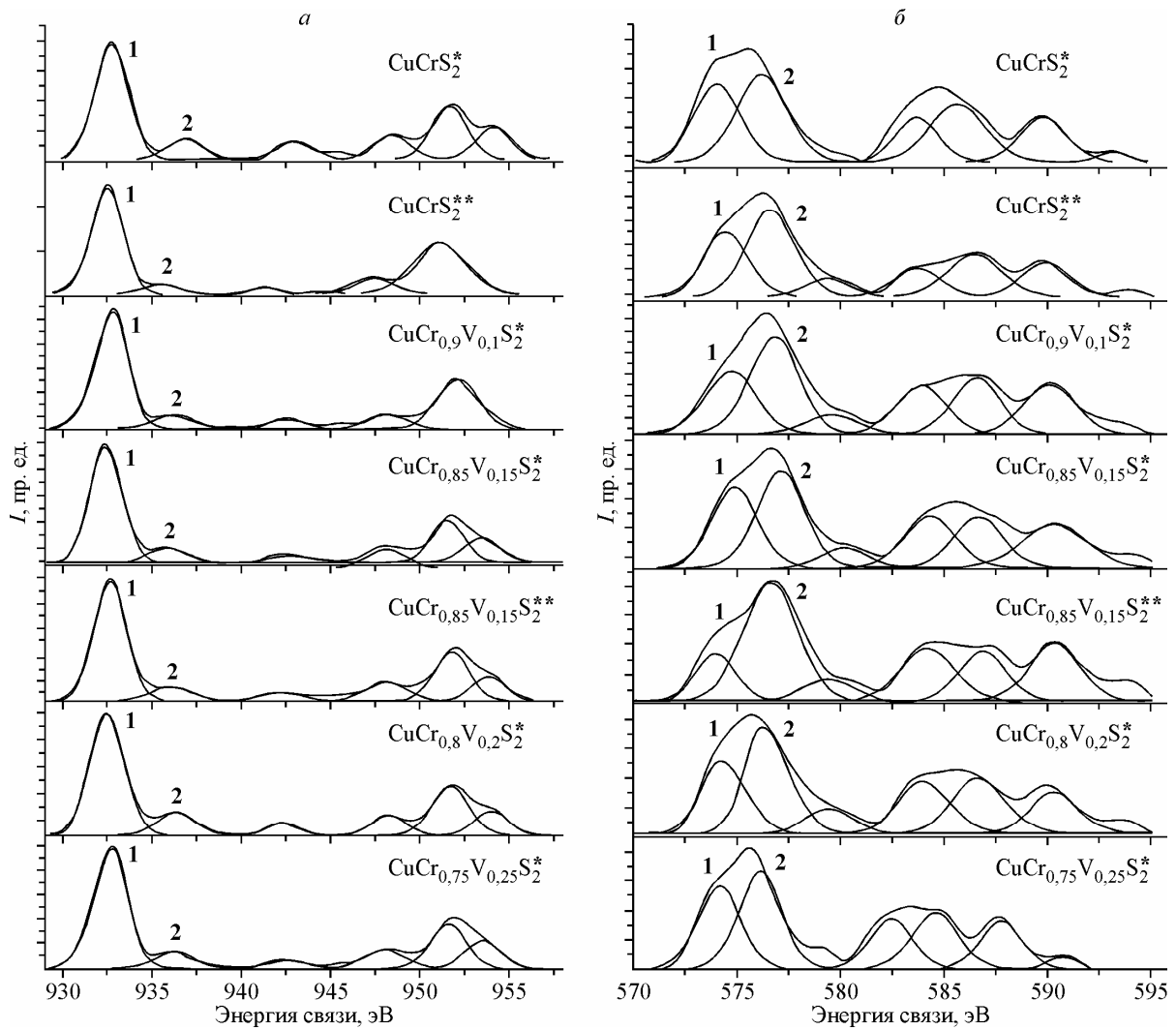


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры для образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ , подвергнутых травлению: а —  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ , б —  $\text{Cr}(2p_{3/2})$

Т а б л и ц а 3

Энергетическое положение основных компонент  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -,  $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -,  $\text{V}(2p_{3/2})$ -линий в образцах, подвергнутых ионному травлению

Образец (травл., Å)	$\text{Cu}(2p_{3/2})$		$\text{Cr}(2p_{3/2})$		$\text{V}(2p_{3/2})$	
	1	2	1	2	1	2
$\text{CuCrS}_2^*$ (200)	932,51	936,68	573,43	575,36		
$\text{CuCrS}_2^{**}$ (200)	932,53	936,09	574,38	577,07		
$\text{CuCr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{S}_2^*$ (400)	932,48	936,11	573,99	575,83	511,87	514,37
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2^{**}$ (200)	932,50	935,65	573,35	578,20	511,99	514,41
	932,53	935,98	575,70			
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2^*$ (200)	932,50	936,17	574,02	576,00	512,18	514,58
$\text{CuCr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{S}_2^*$ (400)	932,45	936,31	573,90	575,88	513,71	515,95
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2^*$ (400)	932,43	936,17	574,02	576,00	512,18	514,58
$\text{CuCr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{S}_2^*$ (400)	932,50	935,01	573,50	575,53	511,77	514,07

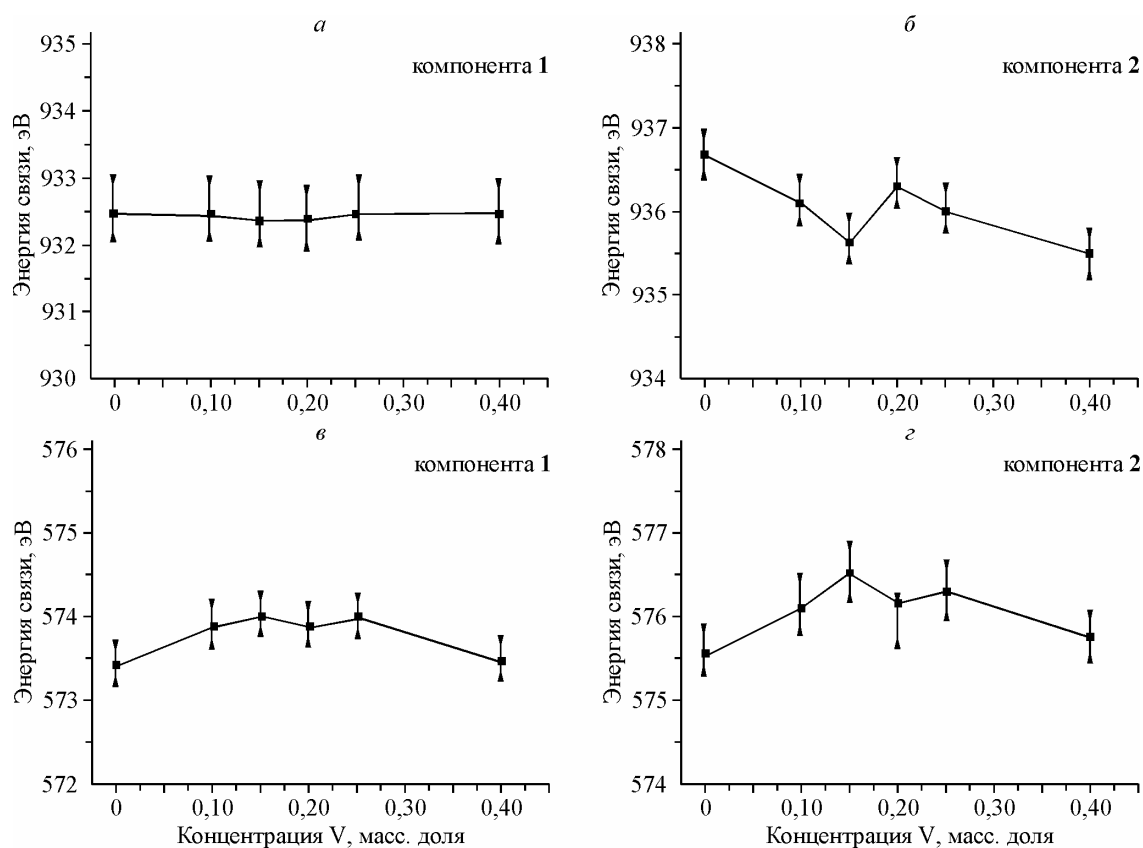


Рис. 5. Концентрационная зависимость интенсивности компонент 1 и 2 от  $x$  спектров  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (а, б) и  $\text{Cr}2p_{3/2}$  (в, г) соответственно для образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ , подвергнутых травлению

В настоящей работе соответствующий подход используется для идентификации состояния атомов переходных металлов (Cu, Cr, V) в изучаемом ряду дисульфидов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ . В табл. 4 приведены средние значения энергий  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -уровней в ряду простых оксидов и сульфидов меди, полученные на основе статистической обработки данных, имеющихся в базе данных XPS DataBase [9] и справочнике В.И. Нефедова [8]. В случае металлической меди ( $\text{Cu}_{\text{мет}}$ ) для вычисления  $\bar{\epsilon}$  использовали 28 значений энергии  $\epsilon(2p_{3/2})$ -уровня, для  $\text{Cu}_2\text{O}$  — 17, для  $\text{CuO}$  — 20, для  $\text{Cu}_2\text{S}$  — 9, для  $\text{CuS}$  — 7 соответствующих величин. Здесь же приведены значения среднеквадратичных отклонений, вычисленных для доверительной вероятности  $\alpha = 0,95$  при коэффи-

Т а б л и ц а 4

Энергетическое положение  $\bar{\epsilon}$  ( $2p_{3/2}$ )-уровней для соединений меди

Соединение	Степень окисления	$\bar{\epsilon}$ ( $2p_{3/2}$ ), эВ	$\epsilon_{\text{min}} \div \epsilon_{\text{max}}$ , эВ
Cu (металл)	$\text{Cu}^0$	$932,20 \pm 0,08$	932,2 – 933,11
$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Cu}^{1+}$	$932,11 \pm 0,12$	932,00 – 932,80
$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}^{1+}$	$932,48 \pm 0,19$	932,10 – 932,90
$\text{CuO}$	$\text{Cu}^{2+}$	$933,50 \pm 0,12$	932,70 – 934,20
$\text{CuS}$	$\text{Cu}^{2+}$	$932,17 \pm 0,22$	931,90 – 932,50

Т а б л и ц а 5

Энергетическое положение  $\bar{\epsilon}$  ( $2p_{3/2}$ )-уровней для соединений хрома и ванадия

Соединение	Степень окисления	$\bar{\epsilon}$ ( $2p_{3/2}$ ), эВ	$\epsilon_{\text{min}} \div \epsilon_{\text{max}}$ , эВ
Cr (металл)	$\text{Cr}^0$	$574,19 \pm 0,14$	573,80 – 574,80
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}^{3+}$	$576,51 \pm 0,27$	576,00 – 577,10
$\text{CrO}_3$	$\text{Cr}^{6+}$	$579,80 \pm 0,88$	578,30 – 580,10
V (металл)	$\text{V}^0$	$512,43 \pm 0,18$	512,14 – 512,90
$\text{V}_2\text{O}_3$	$\text{V}^{3+}$	$515,75 \pm 0,15$	
$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{V}^{5+}$	$517,40 \pm 0,40$	516,60 – 517,70

Рис. 6. Энергетическое положение  $\bar{\epsilon}$  ( $2p_{3/2}$ )-уровней для соединений меди

циентах Стюдента, отвечающих заданному числу измерений. Аналогичные данные для энергии  $\text{Cr}(2p_{3/2})$  и  $\text{V}(2p_{3/2})$  ряда реперных соединений хрома и ванадия приведены в табл. 5.

В табл. 4 и 5 также приведены диапазоны энергий ( $\epsilon_{\min} \div \epsilon_{\max}$ ), в которых находятся экспериментальные энергии соответствующих уровней, представленные в работах разных авторов [9]. Полученные данные проиллюстрированы на рис. 6, где указаны соответствующие интервалы, в которых могут находиться энергии  $\epsilon(2p_{3/2})$ -уровней.

Сопоставление данных этих таблиц с экспериментальными значениями энергий уровней металлов для катион-замещенных дисульфидов (см. табл. 2, 3) позволяет отнести компоненту 1 в  $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектре к меди в состоянии  $\text{Cu}(0)$  и  $\text{Cu}(I)$ , компоненту 2 — к состоянию  $\text{Cu}(II)$ .

В случае  $\text{Cr}(2p_{3/2})$  компонента 1 может быть отнесена к состоянию  $\text{Cr}(0)$ , компонента 2 —  $\text{Cr}(III)$ . В спектре  $\text{V}(2p_{3/2})$  компонента 1 соответствует  $\text{V}(0)$ , компонента 2 отвечает  $\text{V}(III)$ .

Таким образом, на основании полученных данных РЭС можно сделать заключение, что в исследуемых образцах присутствуют атомы металлов в состояниях, близких к нулевой степени окисления, этим состояниям отвечает компонента 1, проявляющаяся в РЭС  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ . Другая компонента 2 может быть обусловлена состояниями  $\text{Cu}(II)$ ,  $\text{Cr}(III)$  и  $\text{V}(III)$ .

Анализ энергии уровней  $\text{S}(2p)$  показывает, что атомы серы в исследованных дисульфидах соответствуют состояниям серы в сульфидах переходных металлов. Так, для  $\text{CuS}$  энергия  $\text{S}(2p_{3/2})$ -уровня лежит в интервале 161,3—162,7 эВ [8, 9], в то время как для элементарной серы энергия соответствующего уровня — 163,0—165,0 эВ.

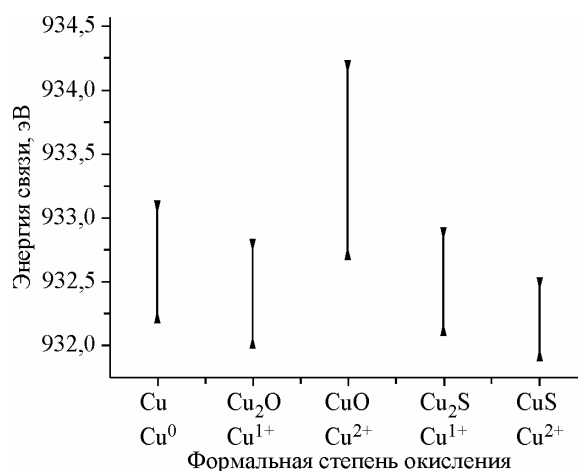
В изучаемом ряду образцов  $2p$ -линия кислорода состоит из основной интенсивной компоненты, энергия которой лежит в пределах  $\sim 529,3$ — $529,8$  эВ, а также малоинтенсивных компонент с энергией 531,7—533,8 эВ. Соответственно, основная линия может быть связана с атомами кислорода в составе металлических оксидов  $\text{M}_x\text{O}_4$  [4]. Слабые высокоэнергетические линии могут быть обусловлены присутствием гидроксидов переходных металлов.

Таким образом, изучение рентгеноэлектронных спектров внутренних уровней атомов металлов показывает присутствие в исследованных образцах дисульфидов атомов меди, хрома и ванадия, находящихся в различных степенях окисления. Соответственно, атомам меди могут быть приписаны зарядовые состояния  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , атомам хрома —  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , атомам ванадия —  $\text{V}^0$  и  $\text{V}^{3+}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное изучение рентгеновских фотоэлектронных спектров порошкообразных и керамических образцов катион-замещенных дисульфидов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0$ — $0,4$ ) показывает, что в составе изучаемых образцов присутствуют атомы переходных металлов, находящиеся в различных степенях окисления:  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^0$ ,  $\text{V}^{3+}$ . При варьировании состава образцов ( $x$ ) зарядовое состояние атомов меди и хрома изменяется, при этом для составов  $x \sim 0,05$ — $0,15$  наблюдается наибольшее изменение в зарядовом состоянии атомов: электронная плотность на атомах меди увеличивается, на атомах хрома уменьшается. В то же время явно выраженных изменений зарядового состояния ионов ванадия в исследуемом ряду соединений не наблюдается.

Присутствие в изучаемых соединениях атомов металлов ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{V}^0$ ) может быть обусловлено наличием в отдельных поликристаллических зернах микроразмерных областей чис-





тых металлов. Соответствующие области металлической меди в виде отдельных капель наблюдались в монокристаллах дисульфидов хрома-меди [ 10 ].

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что поликристаллические образцы катион-замещенных дисульфидов хрома-меди в виде порошков и керамики содержат в своем составе разнозарядные ионы меди, хрома и ванадия. Наличие таких состояний ионов в составе изученных соединений может быть обусловлено природной неупорядоченностью кристаллической структуры исходного дисульфида  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0—0,4$ ). Наличие вакансий, высокая диффузионная подвижность ионов меди, обуславливающая возможность их перемещения между тетраэдрическими ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и октаэдрическими ( $\sigma$ ) позициями в межслоевых промежутках [ 10 ], а также независимое распределение в разных медных слоях приводит к изменению зарядового состояния ионов меди [ 7 ]. Рассмотренные перемещения приводят к перераспределению электронной плотности в ближайшем окружении ионов меди и, как следствие, к изменению зарядового состояния других ионов, входящих в состав исследуемых соединений  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Velikanova D.A. et al. // Phys. Metal Met. – 2005. – **99**, Suppl. 1. – P. 137.
2. Isujii N., Kitazawa H., Kido G. // Phys. Stat. Solid. (C). – 2006. – **3**, N 8. – P. 2775 – 2778. / DOI 10.1002/pssc.200669659.
3. Almukhametov R.F., Yakshibayev R.A., Gabitov E.V. et al. // Phys. Stat. Solid. – 2003. – **B236**. – P. 29.
4. Васильева Н.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 302 – 313.
5. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Воротинов А.М. и др. // Письма ЖЭТФ. – 2006. – **83**. – С. 148 – 152.
6. Абрамова Г.М., Воротинов А.М., Петраковский Г.А. и др. // Физика твердого тела. – 2004. – **46**. – С. 2151 – 2154.
7. Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Крючкова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 461 – 467.
8. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
9. NIST XPS DataBasa, Selected Element Search Result // <http://srdata.nist.gov/wps/EngElmSrchQuerty.asp>.
10. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Втюрин А.Н. и др. // Физика твердого тела. – 2008. – **51**. – С. 500 – 504.