

УДК 541.221:546.56+546.76

**ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ CuCrS_2
И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$** **И.Г. Васильева**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: kamarz@niic.nsc.ru

Статья поступила 12 января 2017 г.

Градиентное химическое строение микронного размера кристаллов порошков CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ установлено методом дифференцирующего растворения. Показано, что их поверхностное образование, когерентно сопряженное с плоскими гранями кристаллов CuCrS_2 , обогащено медью, тогда как объемная часть имеет дефицит по меди и беспорядок в медной подрешетке. Предложен возможный механизм образования поверхностных зон, обусловленный большой объемной подвижностью атомов меди в дефектной медной подрешетке. Показано, что в случае твердых растворов в процесс разупорядочения включаются атомы меди, ванадия и вакансионные комплексы. Обнаруженные явления обсуждены совместно со структурными и магнитными данными.

DOI: 10.15372/JSC20170522

Ключевые слова: четверной сульфид медь-хром-ванадия, химическая неоднородность, разупорядочение, фазовые переходы.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистое соединение CuCrS_2 и твердые растворы на его основе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ давно рассматриваются как перспективные многофункциональные материалы для современной электроники [1–3]. Необходимость понять и объяснить специфику электрических и магнитных свойств этих объектов положила начало интенсивному изучению их структурного и химического состояния. Но разброс физических свойств, меняющихся от образца к образцу при их макроскопической идентичности, оказался столь серьезным, что итогом стала неприемлемая для материаловедения констатация факта зависимости свойств объекта от условий его получения. Два фактора создали основные проблемы неоднозначности интерпретации корреляций микроструктура—свойство. Это отсутствие качественных кристаллов размером, достаточным для широко-масштабных исследований, и ограниченный порошковым состоянием набор методов диагностики. Вклад в неясность добавила и специфика самого слоистого соединения. Многие его рассматривали как интеркалат малоразмерного иона Cu^+ в тетраэдрические пустоты пространства между слоями $[\text{CrS}_2]^-$ матричной структуры. Реально же связь между положительно заряженными слоями Cu^+ и негативно заряженными слоями $[\text{CrS}_2]^-$ не есть чисто электростатическая, а имеет место сильное взаимодействие межслоевой меди и серы слоев S—Cr—S по типу соли, что при высоких температурах предопределяет процесс разупорядочения медной подрешетки.

Изучению структурного разупорядочения порошковых образцов CuCrS_2 и твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ посвящен большой цикл работ с применением методов порошковой рентгенографии, нейтронографии, рентгеновской спектроскопии и измерений электрических и магнит-

ных свойств [1—12]. При наличии объемного фактографического материала окончательный вывод о характере распределения меди в матричном соединении CuCrS_2 и ванадия в твердом растворе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ еще не сделан. Одни исследователи считают $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ твердым раствором замещения, другие — замещения-внедрения, указывая на возможность занятия ванадием нерегулярных октаэдрических пустот межслоевого пространства CuCrS_2 .

Казалось бы, методы порошковой рентгенографии, нейтрографии, рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии могут поставлять такого рода данные и дискриминировать различные модели структуры. Но в реальности с учетом ограничений каждого из методов при их применении к дисперсным размерным порошкам с нарушенным поверхностным состоянием и протяженным интерфейсом до сих пор не удалось выйти на однозначность решения структурного устройства как матрицы, так и твердых растворов, согласованную со спецификой измеренных электрических и магнитных свойств. Этому способствует и тот факт, что с усложнением распределения ионов меди и ванадия в CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в процесс упорядочения вовлекаются еще и вакансии в медных и хромовых слоях, что предопределяет сложный, с несколькими степенями порядка процесс упорядочения.

Необходимость понимания процесса порядок—беспорядок в CuCrS_2 и твердых растворах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ заставила нас вернуться к этой проблеме, развивая новые подходы к ее решению. Для изучения тонкой структуры серии образцов CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ мы остановились на независимом химическом методе дифференцирующего растворения (ДР) [13]. Целенаправленный выбор метода ДР обоснован его способностью определять прецизионно фазовый состав и стехиометрию матричной и примесных фаз, но главным его достоинством является возможность контролировать пространственную химическую неоднородность с разрешением на уровне $50 \text{ \AA}/\text{см}^2$ и определять содержание диффузионно подвижных ионов структуры по их специфической реакционной способности [7]. Настоящая работа посвящена развитию представлений относительно природы разупорядочения этих интересных двумерных по структуре и свойствам слоистых соединений, фокусируя внимание на химическом аспекте проблемы. Мы были уверены, что анализ химических ДР спектров, соотнесенных со структурными данными о возможных моделях структуры CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, при встраивании в систему общего знания, накопленного об этих объектах к настоящему времени, даст новую и более полную информацию об изучаемом явлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом изучения была серия образцов в виде микронного размера порошков состава CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с $x = 0 \div 0,6$, полученных реакцией сульфидирования стехиометрической смеси оксидов меди, хрома и ванадия в газовой среде продуктов разложения роданида аммония. При их синтезе использован ступенчатый режим нагрева смеси, обеспечивающий полноту реакции образования конечного продукта. Ключевыми параметрами синтеза были 5-часовой нагрев при финальной температуре $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение до комнатной температуры со скоростью 25 либо $60 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Зерненный состав образцов определен 1—25 мкм с предпочтительным содержанием микронной фракции. Эти образцы ранее были объектами подробного изучения нами и другими исследователями в рамках международного проекта [14]. Однако публикация ДР данных как не влияющих принципиально на основные выводы отчета не состоялась. Но поскольку вопрос о беспорядке структур CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ остается до сих пор предметом дискуссий, здесь мы рассматриваем эту проблему под новым углом зрения, фокусируя внимание на химическом аспекте проблемы разупорядочения и измеряя магнитные свойства образцов. Что касается структурных данных, выполненных ранее Т.Ю. Кардаш и опубликованных в [14], мы ими пользовались для подтверждения развиваемых представлений.

Дифференцирующее растворение проходило в растворе HNO_3 с возрастающей концентрацией от 3N до 6N при температуре $20\text{—}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Образцы растворялись полностью в течение 25—30 мин, за исключением зерен Cr_2O_3 , остающихся на стенках реактора по завершении растворения. Исходной информацией служили кинетические кривые растворения элементов, состав-

ляющих образец, которые трансформировали в стехиограммы и рассчитывали стехиометрические формулы фаз и их количественное содержание. Подробно все процедуры описаны в [13].

Магнитные свойства $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ измеряли на магнитных весах по схеме Фарадея при температурах 80—300 К и напряженности магнитного поля ~ 1 Тл (10 кОе).

Приемы изучения структуры детально описаны в [7, 14]. Здесь даны лишь краткие сведения условий съемки. Запись вели на дифрактометре X'TRA с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в интервале углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ (интервал рефлексов с $I/I_0 \geq 1\%$) с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления в точке 5 с. Уточнение кристаллической структуры проводили методом полнопрофильного анализа по программе GSAS, программу PCW применяли для уточнения параметров решетки, выявления позиций размещения меди и ванадия и фактора их заполнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс растворения порошка CuCrS_2 в растворителе $3\text{N HNO}_3 \rightarrow 6\text{N HNO}_3$, $25^\circ\text{C} \rightarrow 80^\circ\text{C}$ показан на рис. 1 в виде кинетических кривых растворения элементов Cu, Cr и S и кривых растворения компонент, составляющих образец, пересчитанных из первых, согласно расчетным методикам метода ДР [13]. Профиль кривых показывает растворение однофазного образца, идущее в три стадии. Первую стадию представляет обменная реакция подвижных решеточных ионов меди с протонами растворителя, идущая без разрушения матричной структуры: $\text{CuCrS}_2(\text{тв}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{Cu}_{1-x}\text{CrS}_2(\text{тв})$. Растворение самой матрицы идет в более жестких условиях с разрывом связей в две стадии: первой растворяется поверхность кристаллов с переходом в раствор меди и серы, затем объемная часть, где фиксируются уже ионы меди, хрома и серы.

Очевидная вариабельность атомного отношения Cr/Cu во время полного растворения образца определяет его пространственную химическую неоднородность, где поверхность значительно обогащена медью по сравнению с объемом. Сложный профиль кинетической кривой растворения поверхности означает наличие в порошке разных по размеру и морфологии зерен, растворяющихся с разной скоростью. Найденный брутто-состав образца, имея атомное отношение элементов Cu:Cr:S = 1,0:1,01:2,03, отражает его стехиометрию, а профиль кривых растворения элементов показывает его однофазное состояние. При этом три компонента, составляющие единый образец, отличаются друг от друга природой меди и ее содержанием, определяемым площадью соответствующего пика. Это медь решеточная/обменная ~ 1 мас.%, медь поверхности — 17% и медь объема — 80%. Состав объема определен формулой $\text{Cu}_{0,58}\text{CrS}_2$ (погрешность 15%), он дефицитен по меди, а полный зарядовый баланс кристалла обеспечивается решеточно-подвижными и поверхностными ионами меди как компонентами единого целого. Следует отметить, что в градиентных по составу кристаллах поверхность, обогащенная медью, имеет строение, отличное от строения дефицитного по меди объема, насыщенного неравновесными вакансиями.

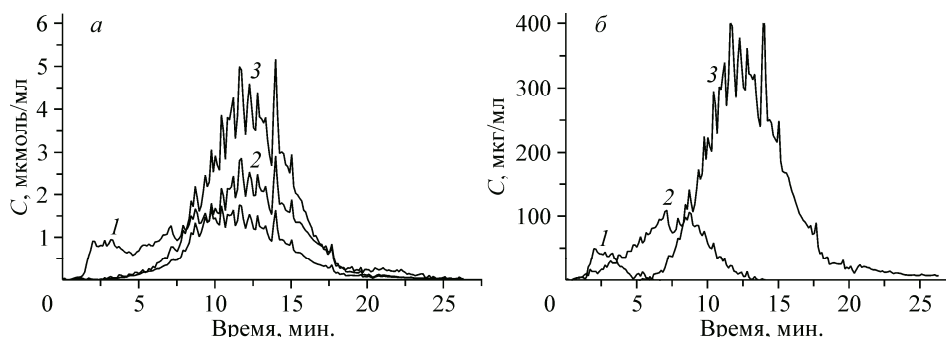


Рис. 1. Кинетические кривые растворения элементов Cu (1), Cr (2), S (3) (а); компонентов Cu подвижная (1), поверхность (2), объем (3) (б)

В [7] разные типы меди, идентифицированные ДР при растворении CuCrS_2 , были соотнесены с различием в их кристаллографическом окружении по результатам метода порошковой рентгенометрии. Здесь при рассмотрении возможных структурных моделей было установлено, что особо подвижные атомы меди расположены в межслоевых o -позициях октаэдров с межатомными расстояниями $\text{Cu—S}(1)$ и $\text{Cu—S}(2)$, равными $2,74\text{—}2,63 \text{ \AA}$, тогда как жестко связанные ионы меди локализуются в α -позициях тетраэдров с расстояниями $2,20\text{—}2,42 \text{ \AA}$, не обладая при этом диффузионной подвижностью.

Известно, что полный беспорядок в структуре CuCrS_2 не закаливается, но трудно достичь и полного упорядочения с равновесными, наполовину заполненными α -позициями [15, 16]. Поэтому фаза CuCrS_2 с нарушенным правильным строением из-за локализации части атомов меди в октаэдрах является частично упорядоченной, а с термодинамических позиций она неустойчива и способна к старению. В [7] показано, что атомы меди, локализованные в нерегулярных o -позициях, в условиях искусственного старения (при нагреве до $500 \text{ }^\circ\text{C}$) не заполняют вакансии α -позиций, а участвуют в формировании новой фазы Cu_9S_5 , не изменяя при этом симметрии и параметров матричной решетки. Факт образования фазы Cu_9S_5 и данные ДР о градиентном химическом строении зерен дают основание считать, что стабильность структуры CuCrS_2 и основные параметры ее твердофазных превращений при термическом воздействии будут определять объемное диффузионное движение ионов меди, связанное с высокой степенью дефектности ее подрешетки. Для доказательства реалистичности этой идеи ниже мы провели анализ особенностей структуры CuCrS_2 .

На рис. 2 показаны положения тетраэдрических α , β и октаэдрических o -позиций меди в жестком трехмерном каркасе CuCrS_2 , где число вакантных медных мест превышает число ее ионов. Октаэдры здесь являются особыми структурными местами, где медь, распределяясь с невысокой плотностью, способна двигаться по каналам быстрой диффузии, образованным близлежащими октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами межслоевого пространства. В [17] наличие каналов быстрой диффузии установлено экспериментально в случае ионов серебра в фазе AgCrS_2 , изоструктурном аналоге CuCrS_2 . Факт высокой подвижности октаэдрической меди, ответственной за суперионную проводимость, установлен в [4, 15], где величина ее подвижности найдена эквивалентной подвижности ионов типичных электролитов. Все это позволяет рассматривать динамику движения октаэдрической меди в твердом объекте на уровне жидкости, а не на основании гармоничных колебаний кристаллической решетки.

Особенность диффузионных процессов в структуре CuCrS_2 поддерживают и данные порошкового рентгеноструктурного исследования, проведенного нами ранее [7]. В предложенной модели разупорядоченности медной подрешетки с R -фактором $R_p = 5,1 \%$ и $wR_p = 7,5 \%$ тепловые параметры атомов меди в октаэдрах были найдены сильно высокими относительно других атомов, что указывает на стремление атомов меди к сдвигу от положения в центре октаэдра к граням. На высокую вероятность ацентричного размещения атомов меди в октаэдрах

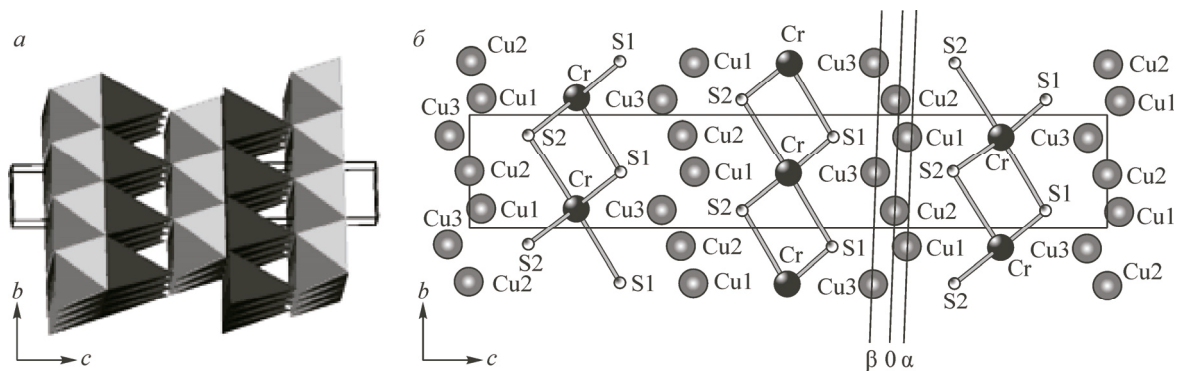


Рис. 2. Кристаллическая структура CuCrS_2 вдоль $[100]$ с позициями меди

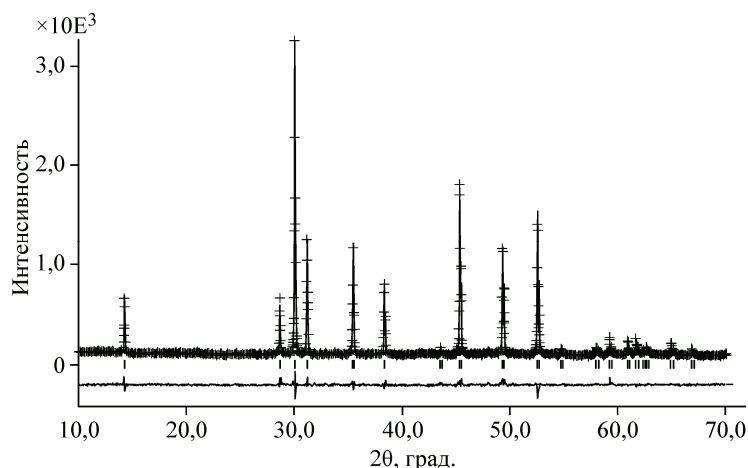


Рис. 3. Экспериментальная и разностная дифрактограмма порошка CuCrS_2 зерненого состава 1—25 мкм.
 Параметры стандарта: $a = 3,481$, $c = 18,720$ Å

указывают и EXAFS спектры CuCrS_2 , хотя и без расчета таких моделей из-за недостаточности подгоночных параметров [8]. Подвижка атомов меди ведет к позиционному беспорядку и доменному строению кристалла из-за способности меди скапливаться в различных кристаллографических плоскостях решетки.

При растворении порошка CuCrS_2 природа быстрой объемной диффузии атомов меди проявляется образованием поверхностных зон с повышенной ее концентрацией. Такие зоны, следуя профилю кинетических кривых, не существуют отдельно и не могут быть выделены из общей системы без изменения как их состава и строения, так и характеристик ассоциирующей с ними объемной части матрицы. Вместе с тем эта зона есть коллективная характеристика поверхности порошка, состоящего из множества зерен, где протяженность и свойства интерфейса отличны для разных зерен, различающихся не только размерами, но морфологией и поверхностной кристаллографической ориентацией. Для порошка с зерновым составом 1—25 мкм примерная оценка протяженности поверхностной зоны дает величину ≤ 50 нм, и, базируясь на данных ДР, ее следует считать когерентным (и полукogerентным) образованием, сопряженным с плоскими гранями кристаллов CuCrS_2 , зависящим от уровня соответствия их плоскостей плоскостям Cu_9S_5 на межфазной границе.

При этом дифрактограмма образца, взятая из [14], демонстрирует его однофазность, никак не фиксируя поверхностное состояние кристаллов (рис. 3).

Однако результаты уточнения структуры показывают присутствие атомов меди в *o*-позициях в количестве, сопоставимом с данными ДР. Другие структурные данные вместе с магнитными характеристики этого образца приведены в табл. 1.

Низкий уровень заселенности *o*-позиций, как и низкое содержание подвижной меди, указывает, что именно этот тип меди формирует стабильную поверхностную зону, из-за чего мат-

Т а б л и ц а 1

Структурные и магнитные характеристики порошка CuCrS_2

Параметр решетки, Å	Заселенность позиций		Магнитные свойства
a 3,480	Cu(1)- α	0,97	$\Theta = -138$ К $\mu_B = 3,75$ М.Б.
c 18,700	Cu(2)- <i>o</i>	0,03	
	Cr(1)	1,0	
	S(1), S(2)	1,0	

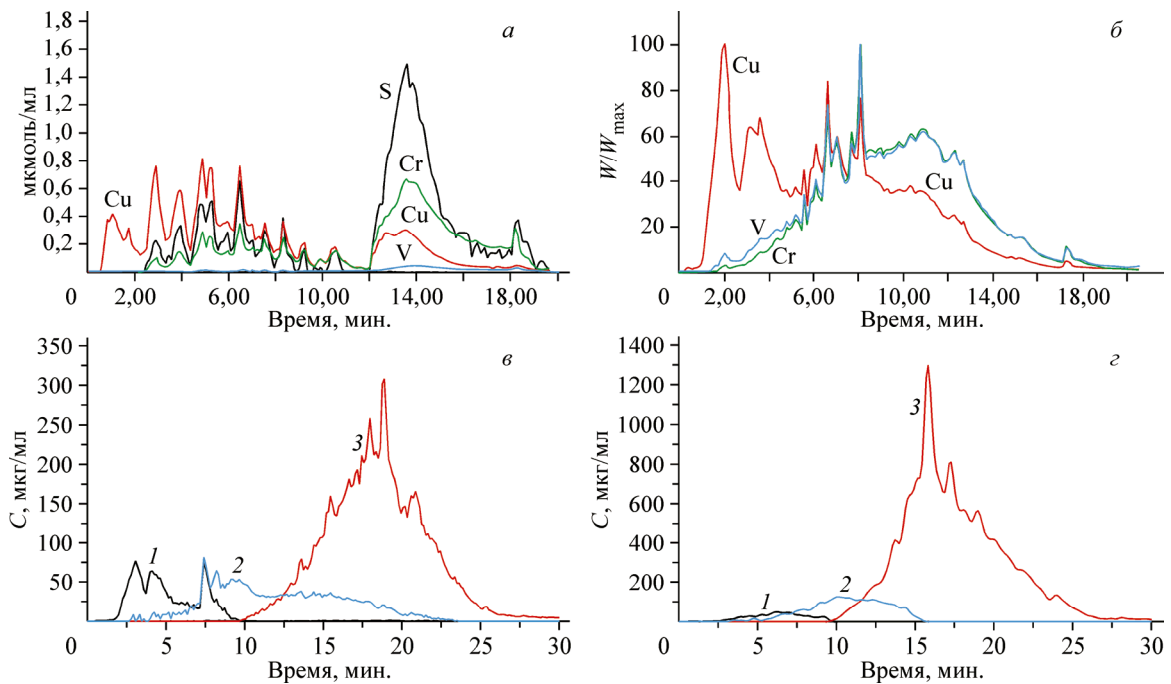


Рис. 4. Кинетические кривые растворения элементов Cu, Cr, V, S образцов $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ (а); $\text{CuCr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{S}_2$ (б). Кинетические кривые растворения компонент $\text{Cu}_{\text{подв}}$ (1), поверхность (2), объем (3) образцов $\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$ (в); $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (г)

ричная решетка испытывает изменение химического состава и легкое сжатие параметра c ($\Delta c = 0,02 \text{ \AA}$). Измеренные температура Кюри Θ и эффективный магнитный момент вполне соответствуют по структурным и ДР данным предложенной модели строения объема кристалла, поскольку параметр a менее $3,51 \text{ \AA}$ обеспечивает устойчивое ферромагнитное состояние хромового слоя, хотя Cr-октаэдры слегка деформированы вдоль оси c . В то же время сложная магнитная структура, обычно наблюдаемая для порошков CuCrS_2 [14], является отражением зерновой структурной неоднородности, что, в свою очередь, связано с вариабельностью размеров зерен, имеющих разную протяженность поверхностной зоны и уровень дефектности медной подрешетки объема. Способность атомов меди распределяться независимо по внутри- и межплоскостным позициям структуры CuCrS_2 дает основание полагать наличие структурных различий разных зерен. Отметим, что это явление реально и ожидаемо, что показывают попытки описать возможные типы структурного беспорядка атомов Ag в решетке AgCrS_2 , аналога CuCrS_2 , в рамках псевдоспиновой модели (вариант модели Изинга). Расчеты привели к 11 равновероятным типам распределения [17].

Наличие поверхностных зон, обогащенных медью, отмечено и при растворении порошков $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, чьи профили кинетических кривых растворения аналогичны профилю CuCrS_2 . На рис. 4 в качестве примера приведены кинетические кривые растворения элементов и компонент, составляющих кристалл, но лишь для нескольких образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, данные же для всех собраны в табл. 2.

Согласно данным ДР, все показатели, как то: профили кинетических кривых, большое количество поверхностной зоны, сильная дефектность по меди объема образцов с $x = 0,4$ и $0,6$ указывают на отсутствие фазы со структурой CuCrS_2 , где детектируются фазы Cu_9S_6 , Cu_3VS_4 и продукты распада, состоящие из ванадия и хрома. В силу таких причин оба объекта были вне круга нашего интереса. Для образцов с $x < 0,4$ с найденной брутто-стехиометрией состояние поверхности и объема было обсуждено детально. Из табл. 2 видно, что состав объема кристаллов дефицитен по меди, и тем больше, чем больше величина x . Вместе с медным дефицитом объема растет протяженность поверхностной зоны, обогащенной медью, чья оценочная вели-

Т а б л и ц а 2

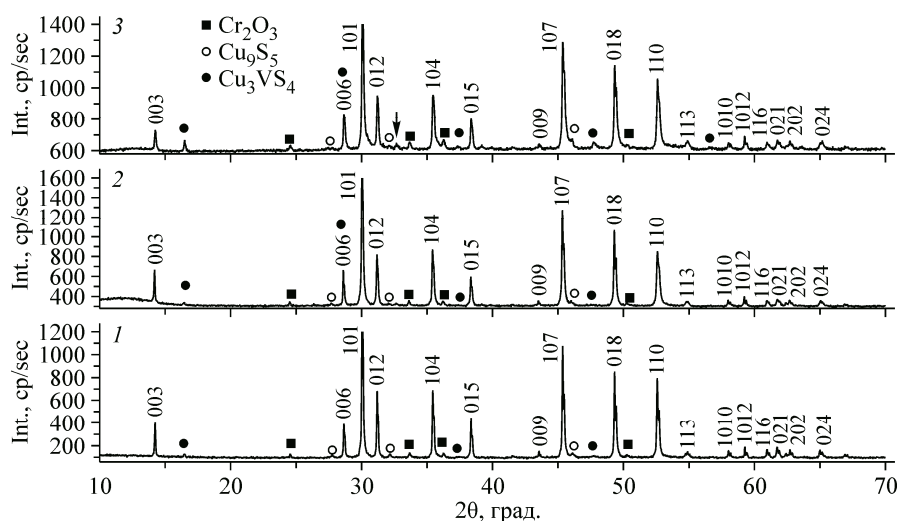
Характеристики образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ по данным ДР метода

x	Cu, мас.% подвижная	Поверхность		Объемная фаза		Атомное отношение			
		Состав	Содержание, %	Состав	Содержание, %	Cu	Cr	V	S
0	3,5		20	$\text{Cu}_{0,59}\text{CrS}_2$	77	60,5	61,0	—	122
0,05	11	V:Cu = 0	21	$\text{Cu}_{0,39}\text{Cr}_{0,95}\text{V}_{0,06}\text{S}_2$	69	50,0	47,7	3,0	100
0,15	3	V:Cu ~ 0,02	27	$\text{Cu}_{0,26}\text{Cr}_{0,79}\text{V}_{0,22}\text{S}_2$	67	86,8	79,9	8,3	168
0,20	3	V:Cu = 0,037	11	$\text{Cu}_{0,23}\text{Cr}_{0,80}\text{V}_{0,21}\text{S}_2$	65	78,7	60,7	18	157
0,25	3	V:Cu = 0,040	28	$\text{Cu}_{0,21}\text{Cr}_{0,75}\text{V}_{0,22}\text{S}_2$	68	75,9	69,5	6,5	153
0,4	2	V:Cu = 0,059	30	$\text{Cu}_{0,06}\text{Cr}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{S}_2$	70	45,6	30,5	14,8	90
0,6		V:Cu ~ 0,33	40	Гетерофазный образец		52,3	22,3	30,1	105

чина достигает уже 90—100 нм. С выходом из наноразмерного масштаба вполне ожидаемы срыв когерентности поверхностных слоев и появление зародышей фазы Cu_9S_5 в виде коллоидных и более грубых выделений, что детектируется слабыми флуктуациями стехиограмм образцов с $x < 0,25$ и дополнительным набором кривых растворения у образцов с $x \geq 0,25$. Удаление фазы Cu_9S_5 из поверхностной зоны нарушает общую стехиометрию и зарядовую нейтральность образца, заставляя и объем менять состав. Компенсация нестехиометрии здесь реализуется локализацией V^{3+} в подрешетке меди, реальность чего подтверждают два факта: известная способность атомов хрома к интеркаляции в межслоевое пространство [11] и экспериментально обнаруженный ДР ванадий в поверхностной зоне в образцах с $x \geq 0,15$. Последний факт не объяснить ничем иным, как движением атомов ванадия из межслоевых *o*-октадрических позиций, являющихся каналами быстрой диффузии. Модель локализации ионов ванадия в межслоевом пространстве медной подрешетки вместо занятия задаваемых составом исходной шихты регулярных *o*-позиций хромового слоя подтверждается и структурными данными, рентгенограммы которых, показанные на рис. 5, взяты из [14], где содержания примесных фаз Cu_9S_5 , Cu_3VS_4 и Cr_2O_3 определены на уровне 4, ~1 % и ~3—4 мас.% соответственно.

При всех ограничениях рентгеновского метода и гетерогенности этих образцов в [14] были получены вполне достоверные результаты уточнения структуры по порошковым данным, которые мы воспроизводим в табл. 3.

Из таблицы видно, что вслед за ДР и структурный метод обнаруживает атомы ванадия в нерегулярных межслоевых *o*-позициях структуры, причем их содержание падает с ростом

Рис. 5. Рентгенограммы образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с $x = 0,15$ (1), 0,20 (2), 0,25 (3)

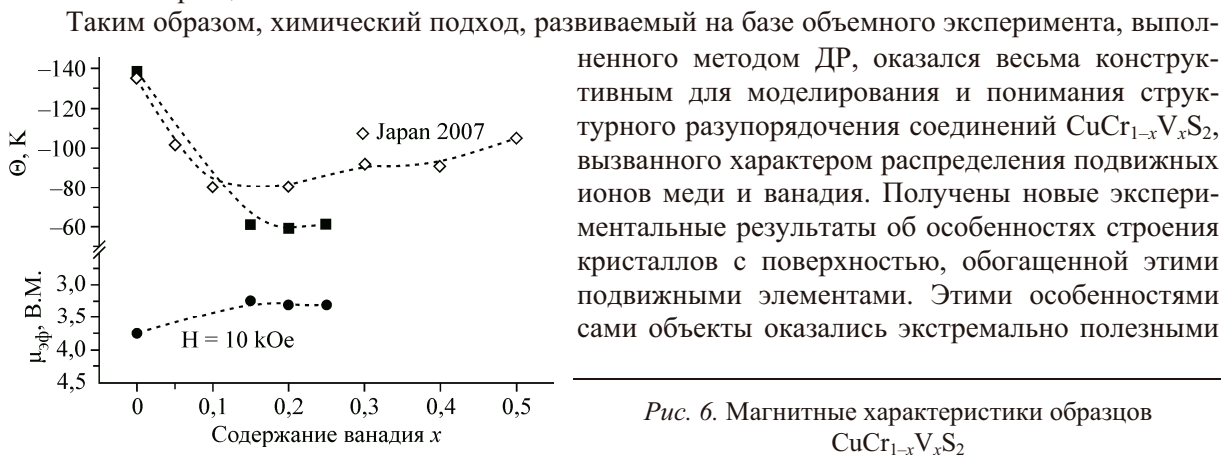
Параметры ромбоэдрической ячейки и ФЗП в структуре $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Величина x	0,15		0,20		0,25	
Параметры э.я., Å	3,479(1)	18,696(4)	3,479(2)	18,700(3)	3,4789(2)	18,699(2)
Фактор заселенности позиций	Cu(1)- α	0,893(5)	Cu(1)- α	0,891(7)	Cu(1)- α	0,821(9)
	Cu(2)- o	0,107(5)	Cu(2)- o	0,109(7)	Cu(2)- o	0,158(9)
	V(1)- o	0,106(8)	V(1)- o	0,09(1)	V(1)- o	0,060(9)
	Cr(1), V(2)	0,894(5)	Cr(1), V(2)	0,91(1)	Cr(1), V(2)	0,940(9)

величины x , что, согласно ДР данным, обосновано высоким уровнем его перехода из объема в поверхностные слои. Эти химические изменения сохраняют матричный тип структуры, но деформируют решетку, уменьшая параметр a и увеличивая c . Уменьшение параметра a можно связать с появлением вакансий в хромовой подрешетке $[\text{CrS}_2]$, поскольку ванадий не заполняет их, а интеркалируется в межслоевое пространство. Увеличение другого параметра мы связываем с появлением и различным позиционным распределением ванадия в межслоевом пространстве медной подрешетки. Препрежнее наше изучение локальной структуры образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с $x = 0,2$ и $0,25$ рентгеновской абсорбционной спектроскопией с детальным анализом EXAFS спектров атомов ванадия показало, что профиль K -края XANES спектра ванадия имеет особенность, отражающую признак его трехмерного разупорядочения [8]. Этот факт можно трактовать с позиций образования смешанно-слоистой структуры $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с участием медной и хромовой подрешеток разного уровня дефектности, вероятность которого возрастает с появлением ванадия в составе.

Уменьшение параметра a , появление вакансий в регулярных позициях Cr подрешетки при уходе ионов ванадия в межузельные позиции отражается и на магнитном состоянии этих образцов, среди которых только $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ по строению и составу более всего приближен к матрице, согласно табл. 2. Магнитные свойства показаны на рис. 6. С одной стороны они подтверждают брутто-стехиометрию и зарядовую нейтральность образцов $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}^{3+}_x\text{V}^{3+}_{1-x}\text{S}_2$, определенную химически методом ДР, с другой стороны — отражают найденные закономерности зерненого строения, обусловленного разнообразием кристаллической структуры объемов разных зерен. Увеличение площади поверхностной зоны и межзеренных границ, как и сложный и меняющийся от зерна к зерну характер распределения ионов меди и ванадия в решетке матрицы, усложняет характер и магнитного поведения образцов.

В согласии с данными ДР, рис. 6 и результаты нейтронографии [18] показывают, что только образец с $x \leq 0,1$ сохраняет симметрию матрицы при всех температурах. С увеличением допирования когерентный магнитный сигнал уширяется, указывая на состояние спинового стекла остальных образцов.

Рис. 6. Магнитные характеристики образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

для тестирования новых химических подходов, развиваемых на базе данных метода ДР, в обеспечение понимания структурного беспорядка соединений.

Поскольку формирование конечного продукта задается термодинамическими и кинетическими параметрами синтеза: температурой, давлением паров серы и скоростью охлаждения, вариабельность этих величин и есть источник разнообразия состояния тестируемых объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bonger P.F., Bruggen C.F., Koopstra J. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. – 1968. – **29**. – P. 977.
2. *Engelsman F.M., Wiegers G., Jellinek F. et al.* // J. Solid State Chem. – 1973. – **6**. – P. 574.
3. *Nagard N. Le, Collin G., Gorochov O.* // Mater. Res. Bull. – 1979. – **14**. – P. 1411.
4. *Альмухаметов Р.Ф., Якишбаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р.* // Физика тв. тела. – 2000. – **42**. – С. 1465.
5. *Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Воротынов А.М., Великанов А.Н.* // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – **83**. – С. 148.
6. *Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Втюрин А.Н. и др.* // Физика тв. тела. – 2009. – **51**. – С. 500.
7. *Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**. – С. 288.
8. *Vasilyeva I.G., Kriventsov V.V.* // NIMA. – 2010. – **4**. – P. 640.
9. *Титов С.В., Горбенко А.П., Якишбаев Р.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. – 2007. – **71**. – С. 743.
10. *Tewari G.C., Triathi T.S., Rastogi A.K.* // Z. Kristallogr. – 2010. – **225**. – P. 471.
11. *Tewari G.C., Triathi T.S., Kumar P. et al.* // J. Electron. Mater. – 2011. – **40**. – P. 2368.
12. *Tsujii N., Kitazawa H., Kido G.* // Phys. Stat. Sol. C. – 2006. – N 8. – P. 2775.
13. *Малахов В.В., Васильева И.Г.* // Успехи химии. – 2008. – **77**, № 4. – С. 370.
14. Report INTAS-SO RAN № 06-1000013-9002.
15. *Almukhametov R.E., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. – 2003. – **236**. – P. 29.
16. *Tewari G.C., Triathi T.S., Rastogi A.K.* // J. Electron. Mater. – 2010. – **39**. – P. 1133.
17. *Sharma N., Tanaka T.* // Phys. Rev. – 1983. – **B28**. – P. 2146.
18. *Rash J., Boehm M., Schefer J. et al.* In: Proc. 16th Int. Conf. Tern. Multinary Comp. – Berlin, 2008. ID 213.