

УДК 546.06:54-11

РЕНТГЕНОВСКИЕ И ОЖЕ-МИКРОЗОНДОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА—МЕДИ, ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ

**В.В. Соколов¹, Е.В. Коротаев¹, Н.Н. Перегудова¹, Б.М. Кучумов¹, П.А. Прозоров¹,
М.В. Топякова², Л.Н. Мазалов^{1,2,3}, Ю.П. Диков⁴, М.И. Булеев⁴, А.Ю. Пичугин¹,
И.Ю. Филатова¹, А.С. Бердинский², А.А. Величко²**

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
E-mail: re-nat@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет

³Новосибирский государственный университет

⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Статья поступила 22 июля 2013 г.

С доработки — 14 марта 2014 г.

В работе проведены рентгеновские и Оже-микронзондовые исследования поверхности кристаллов, приготовленных из порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0 \div 0,11$) методом кристаллизации из расплава в атмосфере паров серы. Вырезанные из слитков пластинки образцов включают кристаллические слоистые блоки с различной ориентацией медьсодержащих протяженных линейных выделений, разделенных слоями дисульфидной матрицы. Представлены результаты микронзондового исследования областей с медьсодержащими выделениями и прилегающих к ним областей.

Ключевые слова: слоистые дисульфиды хрома—меди, кристаллы, Оже-микронзондовые исследования, СЭМ, EDX-анализ, РФА, включения.

ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов представляют собой семейство перспективных материалов, интерес к которым обусловлен возможностью создания на их основе различных приборов современной электроники.

Представителями данного класса являются слоистые дисульфиды хрома—меди, допированные ванадием $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Образцы этих составов проявляют широкий спектр магнитных и электрических свойств [1—4]: ионную проводимость [5], термоэлектрический эффект [6—9], отрицательное магнетосопротивление [1], переход металл—диэлектрик и др.

Однако в настоящее время большинство исследователей работает с материалами, синтезированными в виде порошков, компактов и керамик на их основе. Такие образцы обладают большим разбросом значений измеряемых характеристик из-за большой поверхности порошков, значительной пористости [10, 11]. Кроме того, они не позволяют изучать и использовать анизотропию свойств данных соединений, обусловленную слоистым кристаллическим строением $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

В этой связи перспективным является получение и исследование кристаллов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Фазовое равновесие в системе Cr—Cu—S недостаточно изучено, в представленной фазовой диаграмме [12] дисульфид хрома—меди плавится с разложением при 1365 °С. В настоящей работе представлены данные о морфологии и элементном составе кристаллов, приготовленных

кристаллизацией расплава исходных порошкообразных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в атмосфере паров серы.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Массивные кристаллические образцы исследуемых материалов массой около 3 г были получены кристаллизацией из расплава исходных порошковых дисульфидов в атмосфере паров серы. Для выращивания кристаллов использовали предварительно приготовленные порошки составов: CuCrS_2 , $\text{CuCr}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{S}_2$, $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$, $\text{CuCr}_{0,89}\text{V}_{0,11}\text{S}_2$. Выращивание кристаллов проводили в стеклоуглеродных контейнерах в горизонтальном кварцевом реакторе с камерой-шлифом для серы. Нагрев стеклоуглеродного контейнера осуществляли многовитковым индуктором до плавления дисульфидов. Мощность, подаваемая на индуктор, и величина температурного градиента вдоль контейнера были определены экспериментально. Поскольку в опытах по кристаллизации в инертной атмосфере наблюдали разложение дисульфидов хрома—меди, то был использован способ кристаллизации в атмосфере паров кипящей серы при нормальном атмосферном давлении. Интенсивное кипение серы поддерживали вплоть до затвердевания расплава сульфида. Данный способ использовали ранее для выращивания полутонких сульфидов редкоземельных металлов стехиометрического состава [13].

Спонтанную направленную кристаллизацию расплава осуществляли контролируемым снижением мощности на индукторе, что обеспечивало скорость охлаждения расплава 0,5 град./мин в течение 1,5—2 ч до затвердевания. Дальнейшее охлаждение слитка до комнатной температуры осуществляли со скоростью около 50 град./мин. Из полученных кристаллических слитков были вырезаны пластинки, размером $\sim 10 \times (5-10) \times 1$ мм вдоль максимальной ширины слитка и в направлении слоевого роста. Поверхность пластинок шлифовали сухим способом и полировали алмазной пастой. После полировки на поверхности пластинок различных образцов были видны выделения в виде полос и пятен медного цвета. При интенсивном кипении серы в процессе кристаллизации удавалось минимизировать количество соответствующих выделений.

Оже-микрондзовые исследования поверхности были проведены на Оже-спектрометре PHI 660 Scanning Auger Multiprobe. Предварительно поверхность образца очищали ионами аргона с энергией 5,0 кэВ на глубину $\sim 300-500$ Å.

Линейные профили распределения элементов по участкам поверхности поперек полос были получены на растровом электронном микроскопе Cross Beam 1540 EsB (Carl Zeiss), оснащенном системой микроанализа INCA Energy SEM.

Рентгеновские микрондзовые исследования поверхности кристаллов были проведены на сканирующем электронном микроскопе TM 3000 фирмы Hitachi с системой микроанализаторов EDS System QUANTAX 70 фирмы Bruker.

Приготовленные кристаллические пластинки и измельченные кристаллы были подвергнуты рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения. В качестве внутреннего стандарта при расчете параметров решетки использовали рефлекс от полиэтиленовой пленки (область $\theta = \sim 18^\circ$), под которой находились исследуемые образцы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Наличие на поверхности полученных кристаллов визуально различимых включений медного цвета [14] обусловило интерес к изучению их состава и структуры. Первичные исследования с использованием Оже-микрондзового анализа показали, что соответствующие линейные области медного цвета обогащены по меди относительно прилегающих областей дисульфидной матрицы. На рис. 1 показан типичный участок кристалла CuCrS_2 . Профиль распределения меди и хрома (серы) наглядно показывает, что в пределах исследуемого участка поверхности данные медьсодержащие полосы практически параллельны друг другу, ширина соответствующих полос постоянна. Средняя ширина медьсодержащих полос для данного участка составляет 35 ± 5 мкм, а среднее расстояние между данными полосами — 70 ± 5 мкм.

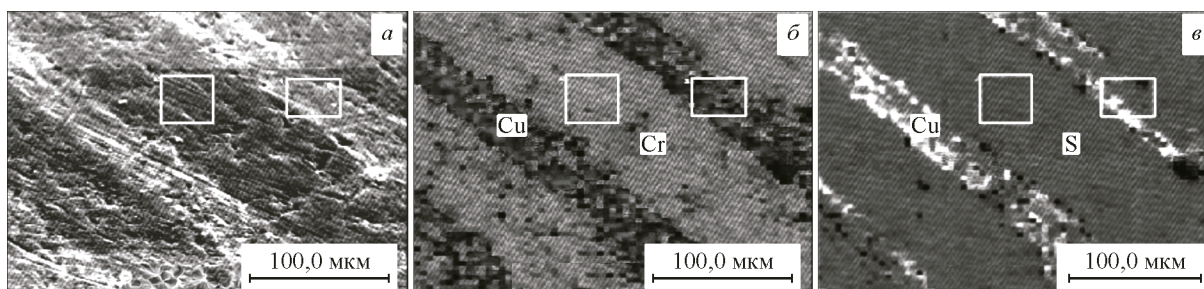


Рис. 1. Оже-микронзондовые исследования поверхности кристалла CuCrS_2 : картина в отраженных электронах (а), профили распределения меди и хрома (б), профили распределения меди и серы (в)

Линейные профили распределения (рис. 2) для участка кристалла с CuCrS_2 , включающего медьсодержащие полосы, позволили изучить изменение соотношения элементов на границах между медьсодержащими областями и дисульфидной матрицей. Проведенные исследования показали наличие резких границ между соответствующими областями: при переходе от дисульфидной матрицы к медьсодержащему включению резко увеличивается концентрация меди и падает содержание хрома и серы.

Элементный состав областей полосчатой структуры синтезированных кристаллов был изучен с помощью СЭМ с EDX-анализом.

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности изучаемых кристаллических пластинок. Различие в направлении наблюдаемых полос свидетельствует о блочности кристаллов. Аналогичная структура поверхности характерна для всех изученных кристаллов. Средняя ширина наблюдаемых на поверхности пластинок $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ полос лежит в пределах 30—60 мкм (табл. 1).

Детальный анализ методом СЭМ поверхности кристаллов CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ позволил выявить наличие в областях дисульфидной матрицы областей стехиометрического состава и областей тонкой структуры. Из рис. 4, б и рис. 5, б видно, что слои дисульфидной матрицы включают структуры, состоящие из чередующихся тонких полос различного контраста шири-

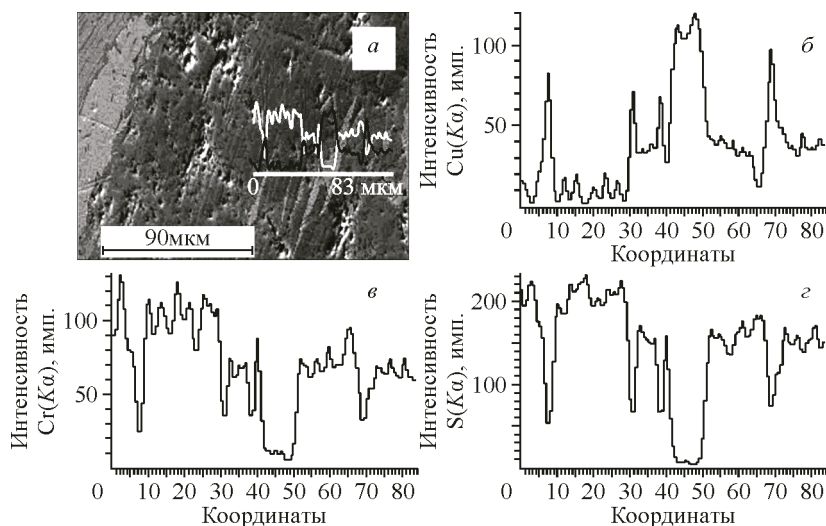


Рис. 2. Линейные профили распределения элементов для кристалла CuCrS_2 : исследуемый участок поверхности, комбинированный с изображением рассматриваемой линии (светлая полоса длиной 83 мкм) (а), профиль CuK_α -флуоресценции (б), CrK_α (в), SK_α (z)

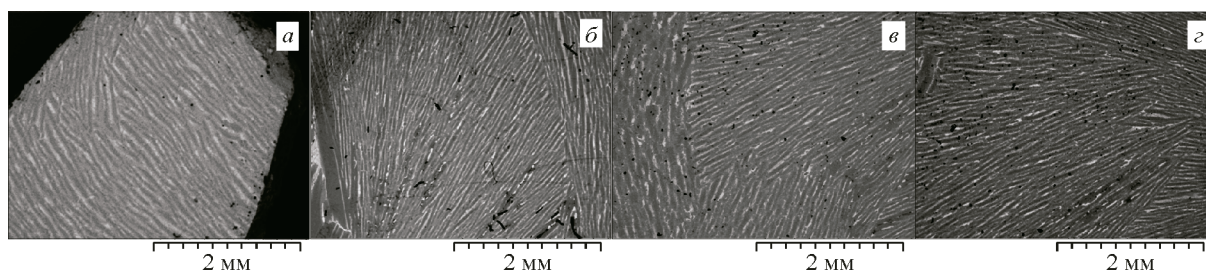


Рис. 3. Микрофотографии поверхности исследуемых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: CuCrS_2 (а), $\text{CuCr}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{S}_2$ (б), $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (е), $\text{CuCr}_{0,89}\text{V}_{0,11}\text{S}_2$ (з)

Т а б л и ц а 1

Геометрические параметры включений металлической меди (мкм)
по данным микронзондовых исследований

Параметр	Образец			
	CuCrS_2	$\text{CuCr}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{S}_2$	$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	$\text{CuCr}_{0,89}\text{V}_{0,11}\text{S}_2$
Ширина медьсодержащих полос	60 ± 15	35 ± 15	30 ± 10	30 ± 10
Ширина областей дисульфидной матрицы	60 ± 20	45 ± 15	60 ± 15	50 ± 10

ной примерно от 10 мкм до 250—400 нм. Для пластинки кристалла CuCrS_2 результаты EDX-анализа показали, что полосы светлого контраста (см. рис. 4, б) отвечают составам (в пересчете на дисульфид) $\text{Cu}_{0,8 \pm 1,11}\text{Cr}_{1,03 \pm 1,27}\text{S}_2$, близким к стехиометрическому. Полосы темного контраста обеднены медью и соответствуют составам $\text{Cu}_{0,16 \pm 0,45}\text{Cr}_{1,4 \pm 1,85}\text{S}_2$. Суммарный состав рассматриваемого слоя дисульфидной матрицы, включающего полосы темного и светлого контраста, соответствует $\text{Cu}_{0,67 \pm 0,79}\text{Cr}_{1,35 \pm 1,31}\text{S}_2$.

Аналогичная слоистая структура поверхности наблюдается и для кристаллов катионзамещенных $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. На рис. 5, а и б приведены микрофотографии поверхности пластинки исходного состава $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$. По данным СЭМ и EDX-анализа, полосы темного контраста дисульфидной матрицы имеют составы $\text{Cu}_{0,18 \pm 0,36}\text{Cr}_{1,39 \pm 1,01}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$, полосы светлого контраста — $\text{Cu}_{0,85 \pm 0,55}\text{Cr}_{1,26 \pm 1,22}\text{V}_{0,08}\text{S}_2$.

Для медьсодержащих полос, показанных на рис. 4, а и рис. 5, а наблюдаются небольшие области ярко белого цвета, соответствующие чистой меди, и менее яркие области, соответ-

Рис. 4. Микрофотографии пластинки кристалла CuCrS_2 : полосы дисульфидной матрицы и медьсодержащих выделений (а), тонкая структура слоев дисульфидной матрицы (б)

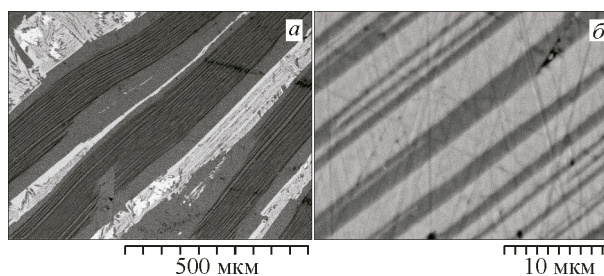
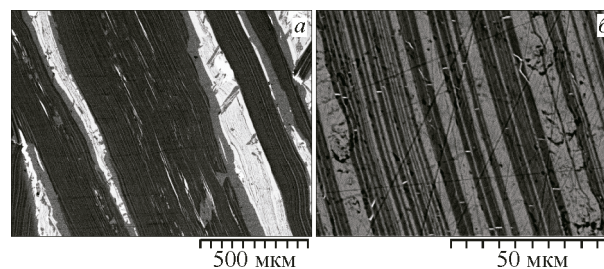


Рис. 5. Микрофотографии пластинки кристалла $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$: полосы дисульфидной матрицы и медьсодержащих выделений (а), тонкая структура слоев дисульфидной матрицы (б)



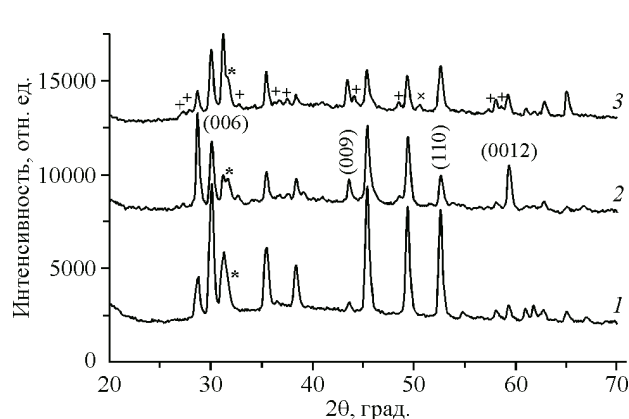


Рис. 6. Дифрактограммы образцов состава CuCrS_2 : исходный порошок (1), измельченный кристалл (2), пластинка кристалла (3). * от ПЭ пленки; + примесь Cu_2S , примесь типа Cr_3S_4 ; × примесь Cu

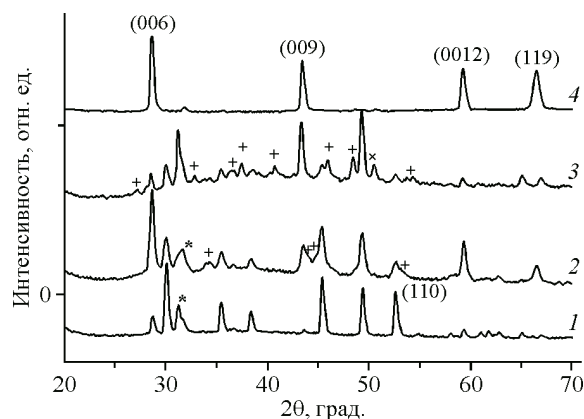


Рис. 7. Дифрактограммы образцов состава $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$: исходный порошок (* от ПЭ пленки) (1), измельченный кристалл (* от ПЭ пленки, + примесь типа Cr_3S_4) (2), пластинка кристалла (+ фаза Cu_2S , фаза типа Cr_3S_4 , × Cu) (3), скол кристалла (4)

вующие составу Cu_2S . Появление областей состава Cu_2S может быть обусловлено выращиванием кристаллов в атмосфере паров серы.

В связи с наличием на поверхности исследуемых кристаллов областей различного состава были проведены исследования их кристаллической структуры с помощью рентгенофазового анализа. Дифрактограммы для вырезанных из слитков пластинок CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$, а также измельченных кристаллов были сопоставлены с дифрактограммами исходных порошковых дисульфидов и представлены на рис. 6 и 7.

Как видно из дифрактограмм измельченных кристаллов, они сохраняют структуру исходных порошковых составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, но содержат дополнительные пики слабой интенсивности, которые соответствуют примесным фазам меди Cu_2S и фазам типа Cr_3S_4 . При растирании сохраняется слоистая структура микрокристаллов, что проявляется на представленных дифрактограммах более интенсивными пиками с индексами (00*l*). Поскольку кристаллы состоят из отдельных кристаллических блоков, то, в зависимости от ориентации пластинок относительно первичного пучка рентгеновского излучения, можно получить пики различной интенсивности, относящиеся к различным плоскостям структуры CuCrS_2 . Параметры *a* и *c* ромбоэдрической решетки исследуемых образцов оценены по рефлексам (110) и (0012) соответственно (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Результаты рентгенофазового анализа образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Номер п/п	Образец	Параметры ромбоэдрической решетки, Å	
		<i>a</i> ±0,001	<i>c</i> ±0,01
1	CuCrS_2 исходный порошок	3,481	18,70
2	CuCrS_2 измельченный кристалл	3,479	18,68
3	CuCrS_2 пластинка кристалла	3,480	18,72
4	$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ исходный порошок	3,480	18,70
5	$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ измельченный кристалл	3,478	18,67
6	$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ пластинка кристалла	3,478	18,71
	Скол кристалла		18,71

Как видно из табл. 2, наблюдается уменьшение параметров a и c для измельченных кристаллов относительно исходных поликристаллических порошков. Снижение содержания меди в составе наблюдаемых полос дисульфидной матрицы CuCrS_2 приводит к изменению параметров решетки, что сказывается на характере рефлексов, отвечающих большим углам отражения.

Для кристалла $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ были получены монокристаллические сколы вдоль его слоевого роста. Дифрактограмма от поверхности скола кристалла $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (см. рис. 7) характеризуется рефlekсами с индексами $(00l)$, относящимися к структуре типа CuCrS_2 . Полученная дифрактограмма соответствует дифракционной картине для случая, когда плоскость изучаемой пластинки перпендикулярна оси c .

Сохранение структуры типа CuCrS_2 в случае рассматриваемых слоистых образцов, о чем могут свидетельствовать результаты рентгенофазового анализа, может быть связано с существованием области твердых растворов с той же кристаллической структурой, что и у исходных соединений. Возможность существования аналогичных твердых растворов с той же структурой ($R3m$) для монокристаллов нестехиометрического состава $\text{Ag}_{0,37}\text{Cr}_{1,21}\text{S}_2$ показана в работе [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные кристаллизацией из расплава порошковых $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ сульфидов в атмосфере паров серы кристаллические слитки представляют собой блочные слоистые кристаллы с различной ориентацией блоков. Данные кристаллы имеют полосчатую структуру с чередующимися слоями дисульфидной матрицы и слоями медьсодержащих выделений. Дисульфидная матрица представляет собой структуру из чередующихся полос стехиометрического состава, между которыми расположены полосы состава близкого к стехиометрии и полосы нестехиометрического состава с большим дефицитом по меди. Соответствующие полосы сохраняют структуру CuCrS_2 .

Образование медьсодержащих протяженных включений в полученных образцах обусловлено высокой подвижностью катионов меди в дисульфидной матрице и высокой температурой, при которой осуществлялась кристаллизация.

Выбором условий кристаллизации в атмосфере паров серы удается снизить объем медьсодержащих выделений, которые как бы "заморожены" в слитке. Вместе с тем кристаллизация в атмосфере паров серы приводит к сульфидированию части выделяющейся меди до Cu_2S .

Наличие полосчатой структуры, представляющей собою чередование "магнитных" слоев дисульфидной матрицы, разделенных "немагнитными" медьсодержащими прослойками, делает получаемые кристаллы подобными магнитным многослойным гетероструктурам. Такого рода искусственные гетероструктуры, образованные чередующимися "магнитными" и "немагнитными" слоями, находят широкое применение в различных устройствах спинтроники для создания различного рода магниторезистивных датчиков и спиновых фильтров, основанных на эффектах спин-поляризованного транспорта, гигантского магнетосопротивления и различных интерференционных эффектах, обусловленных наличием границ раздела слоев [16, 17].

Авторы признательны д.х.н. И.Г. Васильевой и к.х.н. Я.В. Васильеву за полезное обсуждение статьи и критические замечания.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 12-02-31589-мол_а; гранта CRDF-CO РАН 2012 г. RUPI-7054-KR-11, N 16854.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамова Г.М., Петраковский Г.А. и др. // ФТТ. – 2009. – 51, № 3. – С. 500 – 504.*
2. *Tsujii N., Katazawa H., Kido G. // Phys. Stat. Sol. – 2006. – 3, N 8. – P. 2775.*
3. *Abramova G., Petrakovskii G. et al. // INTAS Workshop "New Layered 3d-Materials for Spintronic", March 31 to April 4, 2008. PSI Proceeding – 08-01 December 2008, ISSN 1019-6447. – P. 12 – 16.*
4. *Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2003. – 236, N 1. – P. 29.*
5. *Акманова Г.Р., Давлетишина А.Д. // Письма о материалах. – 2013. – 3. – С. 76 – 78.*

6. *Tewari Girish C., Tripathi T.S., Rastogi A.K.* // J. Electronic Mater. – 2010. – **39**, N 8. – P. 1133 – 1139.
7. *Tewari G.C., Tripathi T.S. et al.* // J. Electronic Mater. – 2011. – **40**, N 12. – P. 2368 – 2373.
8. *Chen Y.X., Zhang B.P., Ge Zh.H., Shang P.P.* // J. Solid State Chem. – 2012. – **186**. – P. 109 – 115.
9. *Han Ch.G., Zhang B.P., Ge Zh.H., Zhang L.J., Liu Y.Ch.* // J. Mater. Sci. – 2013. – **48**, N 11. – P. 4081 – 4087.
10. *Михлин Ю.Л.* // Рос. хим. журн. – 2001. – **45**, № 3. – С. 80.
11. *Schaufuß A.G., Nesbitt H.W., Kitaro I. et al.* // Surface Sci. – 1998. – **411**. – P. 321
12. *Perrot P.* Chromium—Copper—Sulfur. – Landolt—Bornstein, New Series IV/11E3, Springer, 2010. – P. 138 – 140.
13. *Sokolov V.V., Kamarzin A.A., Trushnikova L.N., Savelyeva M.V.* // J. Alloys Comp. – 1995. – **225**. – P. 567 – 570.
14. *Воротынов А.М., Абрамова Г.М. и др.* // ЖЭТФ. – 2013. – **144**, № 5(11). – С. 1009 – 1015.
15. *Bronsema K.D., Wiegers G.A.* // Acta Crystallogr. – 1982. – **38**. – P. 2229 – 2232.
16. *Никитин С.А.* // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – **8**, № 2. – С. 92.
17. *Кравченко А.Ф.* Магнитная электроника. – Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2002.