

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.172.3:541.6

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ СУЛЬФИДОВ  $\text{CuCrS}_2$ , ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ© 2009 В.А. Варнек<sup>1\*</sup>, В.В. Соколов<sup>1</sup>, И.Ю. Филатова<sup>1</sup>, С.А. Петров<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 15 декабря 2008 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии изучено состояние атомов железа в образцах, имеющих валовый состав  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  ( $x = 0,01 \div 0,30$ ). Показано, что при  $x \leq 0,02$  образцы представляют собой твердые растворы, в которых атомы железа имеют степень окисления 3+ и замещают атомы хрома в октаэдрических позициях. При увеличении концентрации железа наряду с твердым раствором образуется вторая фаза — халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ . Относительное содержание железа в данной фазе увеличивается от 11 % при  $x = 0,03$  до 52 % при  $x = 0,30$ .

**Ключевые слова:** сульфиды, железо, мессбауэровские спектры, фазовый состав, строение.

Интерес к соединениям переходных металлов со слоистой структурой в последнее время возрастает в связи с развитием спинтроники. К таким соединениям относится медь-хромовый сульфид состава  $\text{CuCrS}_2$ , структура которого состоит из S—Cr—S слоев, разделенных слоями, содержащими атомы меди. Как показано в [1—3], замещение части атомов хрома в данном соединении атомами железа и ванадия представляет интерес для исследования магнитных свойств и явлений электропереноса в получаемых материалах.

Цель настоящей работы заключалась в изучении фазового состава и строения сульфидов состава  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  методом мессбауэровской спектроскопии. Для синтеза образцов использовали коммерческие оксиды  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и сульфидирующий реагент  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , а в качестве газа носителя — высокочистый аргон.

Образцы с  $x = 0,01 \div 0,05$  и  $x = 0,15$  готовили с использованием изотопа  $^{57}\text{Fe}$  (обогащение 95 %), а образец с  $x = 0,30$  был приготовлен на основе природного железа.

Для синтеза сульфидов рассчитанную смесь оксидов помещали в стеклоуглеродной лодочке в кварцевую трубу, из которой при помощи аргона и продуктов разложения роданида аммония вытесняли воздух, после чего включали печь. Синтез проводили в несколько стадий, увеличивая температуру опытов и проводя неоднократное измельчение сульфидов. Сведения о характеристиках данных опытов приведены в табл. 1. Полноту сульфидирования контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) и взвешиванием образцов.

Рентгенофазовый анализ сульфидов проводили на дифрактометре Дрон-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Полученные рентгенограммы приведены на рис. 1, а в табл. 1 даны рассчитанные параметры ромбической решетки твердых растворов на основе медь-хромового сульфиды  $\text{CuCrS}_2$ . Видно, что по мере увеличения концентрации железа в образцах параметр  $a$  несколько увеличивается. Данный эффект можно связать с образованием твердых растворов замещения типа  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ , а также с более высоким ионным радиусом  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å) в сравнении с ионным радиусом  $\text{Cr}^{3+}$  (0,615 Å) [4].

\* E-mail: varnek@che.nsk.su

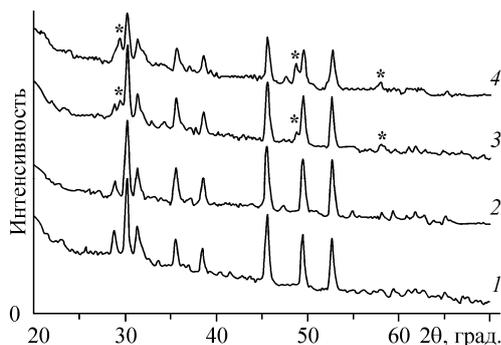
Т а б л и ц а 1

Условия синтеза образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  и параметры решетки твердых растворов на основе  $\text{CuCrS}_2$ 

№ образца	Состав шихты	Температура, °С	Время, ч	Параметр решетки, Å	
				<i>a</i>	<i>c</i>
1	$\text{CuCr}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{S}_2$	300—500	1	3,478	18,69
		700	3,5		
		850	14		
		900	16,5		
2	$\text{Cu}_{0,99}\text{CrFe}_{0,01}\text{S}_2$	300—500	1	3,478	18,68
		700	3,5		
		850	14		
		900	16,5		
3	$\text{CuCr}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{S}_2$	300—600	1,5	3,478	18,67
		800	2,5		
		900	4		
4	$\text{CuCr}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}_2$	300—500	1	3,478	18,67
		700	1		
		850	4,5		
		900	8,5		
5	$\text{CuCr}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{S}_2$	300—500	1	3,482	18,68
		700	1		
		850	14,5		
		900	12,5		
6	$\text{CuCr}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}_2$	300—500	1	3,482	18,68
		650	2		
		850	50,5		
7	$\text{CuCr}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{S}_2$	800	5	3,482	18,67
		850	33		
		950	7		
		1000	1		
8	$\text{CuCr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{S}_2$	800	8,5	3,482	18,67

Мессбауэровские спектры измеряли при 295 К на спектрометре NP-610  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . При обработке спектров использовали оригинальную программу их разложения на лоренцовские линии. Изомерные сдвиги измеряли относительно  $\alpha\text{-Fe}$ .

Мессбауэровские спектры некоторых полученных образцов приведены на рис. 2. Установлено, что для составов с малым содержанием железа ( $x = 0,01$  и  $0,02$ ) спектры являются одичными уширенными линиями, а начиная с  $x = 0,03$  они представляют собой суперпозицию синглетной линии и магнитного секстета. Параметры данных линий при разных  $x$  даны в табл. 2. Здесь  $\delta_1$  — изомерный сдвиг, а  $\Gamma_s$  — экспериментальная ширина синглетной линии;  $\delta_2$  — изомерный сдвиг для секстета;  $H_{\text{эф}}$  — величина эффективного магнитного поля на ядрах железа;  $\alpha$  — отношение площади линий секстета к общей площади спектра, равное приблизительно доле атомов железа в магнитоупорядоченном состоянии. График зависимости  $\alpha(x)$  приведен на рис. 3.



Полученные результаты свидетельствуют о том, что в изученных образцах атомы железа при  $x \leq 0,02$  находятся только в одном парамагнитном состоянии  $\text{Fe}^{3+}$ , а при  $x > 0,02$  в них дополнительно появляется магнитоупорядоченная фаза, атомы железа в которой также имеют степень окисления  $3+$ .

Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $\text{CuCrS}_2$  (1),  $\text{CuCr}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}_2$  (2),  $\text{CuCr}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{S}_2$  (3) и  $\text{CuCr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{S}_2$  (4). (\* — фаза  $\text{CuFeS}_2$ )

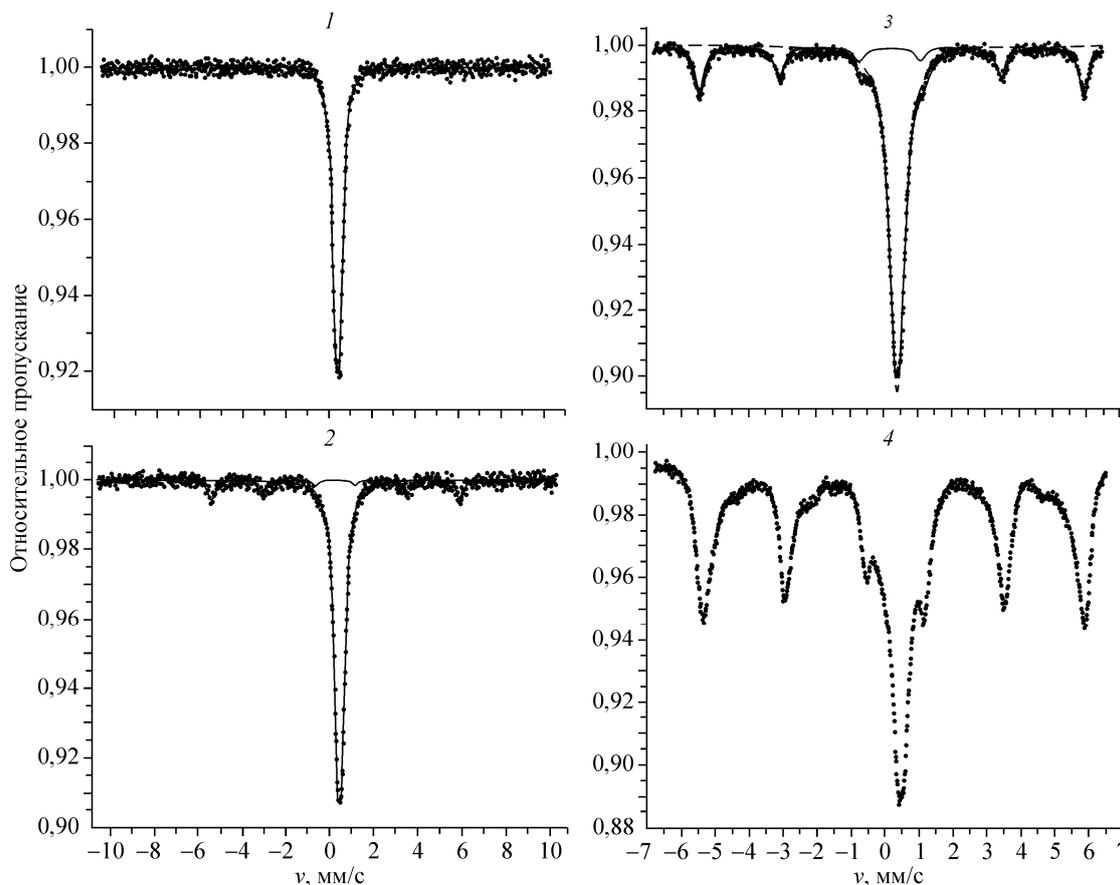


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов  $\text{CuCr}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}\text{S}_2$  (1),  $\text{CuCr}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}\text{S}_2$  (2),  $\text{CuCr}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{S}_2$  (3) и  $\text{CuCr}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{S}_2$  (4)

Величина изомерного сдвига для парамагнитной формы железа сравнительно велика в ряду сульфидов  $\text{Fe}^{3+}$ , на основании чего можно сделать вывод о координационном числе 6 для атомов железа в ней [ 5 ]. Эту форму железа мы связываем с твердым раствором замещения, в котором атомы железа замещают атомы  $\text{Cr}^{3+}$ , находящиеся в октаэдрических позициях.

Чтобы дополнительно убедиться в этом, нами был измерен мессбауэровский спектр образца состава  $\text{Cu}_{0,99}\text{CrFe}_{0,01}\text{S}_2$ . Идентичность спектров данного образца и образца  $\text{CuCr}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{S}_2$  свидетельствует о том, что атомы Fe не входят в позиции меди. Дополнительная информация о состоянии атомов Fe в позициях хрома вытекает из анализа уширения синглетной линии. Разложение данной линии на две компоненты показывает, что частично это уширение связано с небольшим квадрупольным расщеплением ( $\epsilon \sim 0,2$  мм/с), которое свидетельствует об искажении октаэдров  $\text{FeS}_6$ . Линии отдельных компонент остаются при этом уширенными ( $\Gamma_i \sim 0,35$  мм/с), что говорит о некоторой вариации изомерных сдвигов и длин связей Fe—S в твердом растворе. Возрастание ширины линии  $\Gamma_s$  при увеличении содержания железа в образцах свидетельствует об усилении неоднородности локального окружения атомов Fe.

Т а б л и ц а 2

Параметры мессбауэровских спектров сульфидов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  при разных значениях x

x	$\delta_1$ , мм/с	$\Gamma_s$ , мм/с	$\delta_2$ , мм/с	$H_{\text{эф}}$ , кЭ	$\alpha$ , %	x	$\delta_1$ , мм/с	$\Gamma_s$ , мм/с	$\delta_2$ , мм/с	$H_{\text{эф}}$ , кЭ	$\alpha$ , %
0,01	0,41	0,52	—	—	0	0,05	0,42	0,57	0,25	351	27
0,02	0,40	0,52	—	—	0	0,15	0,44	0,64	0,25	349	55
0,03	0,43	0,57	0,24	351	11	0,30	0,45	0,70	0,26	334	52
0,04	0,43	0,58	0,24	352	15	Погрешность	$\pm 0,02$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 3$	$\pm 3$

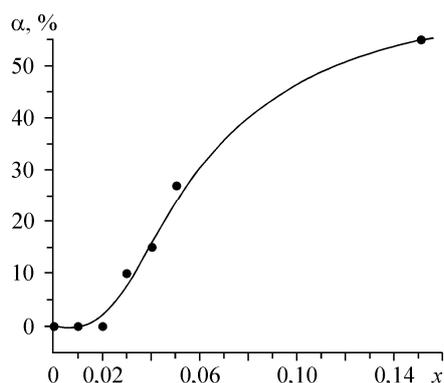


Рис. 3. Зависимость относительного содержания атомов железа в магнитоупорядоченном состоянии для образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  от величины  $x$

Появление магнитного секстета в спектрах сульфидов установлено нами надежно для образца с  $x = 0,03$  (см. рис. 2). Однако поскольку величина  $\Delta x$  для "соседних" образцов в данных опытах была равна 0,01, это не исключает появления магнитной формы железа в образцах при  $0,02 < x < 0,03$ . Поэтому для установления более четкой границы появления данной формы нужны дополнительные измерения. Если основываться на графике  $\alpha(x)$ , то

можно предполагать, что появляется магнитная форма уже при небольшом превышении  $x = 0,02$ , и это значение вполне можно считать граничным.

Магнитные секстеты для образцов с  $x = 0,03 \div 0,05$  характеризуются небольшим квадрупольным расщеплением ( $\varepsilon \sim 0,02$  мм/с) и некоторым уширением линий ( $\Gamma_{1,6} \sim 0,4$  мм/с). При дальнейшем увеличении  $x$  уширение линий возрастает, а внутренние склоны их становятся более пологими, величина  $H_{\text{эф}}$  при этом также понижается. Параметры магнитного секстета для образцов с  $x = 0,03 \div 0,05$  находятся в хорошем соответствии с параметрами спектра халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  ( $\delta = 0,23$  мм/с,  $\varepsilon = -0,02$  мм/с,  $H_{\text{эф}} = 356$  кЭ [4]), что позволяет приписать секстет именно этой фазе, атомы железа в которой имеют степень окисления 3+ и находятся в тетраэдрических позициях. Дополнительное уширение линий и понижение  $H_{\text{эф}}$  в образцах с большим содержанием железа ( $x = 0,15$  и  $0,30$ ) указывает на слабую окристаллизованность таких образцов.

Следует заметить, что метод мессбауэровской спектроскопии позволяет надежно идентифицировать появление халькопирита в образцах с низким содержанием железа ( $x \leq 0,05$ ) при обогащении их изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Метод РФА при этих концентрациях железа еще не "видит" новой фазы. Однако рефлексы, относящиеся к халькопириту, начинают появляться в дифрактограммах при  $x \geq 0,15$ , что подтверждает вывод о приписывании секстетов этой фазе.

Наряду с определением форм нахождения железа в изученных сульфидах представляло интерес изучить поведение железа при кристаллизации образцов. С этой целью образец с  $x = 0,30$  был нагрет до  $1200$  °С и выдержан при этой температуре в течение 1 ч. Мессбауэровский спектр данного образца являлся суперпозицией синглетной линии с  $\delta = 0,48$  мм/с и  $\Gamma_3 \sim 0,7$  мм/с (81 %) и секстета с  $H_{\text{эф}} \sim 330$  кЭ (19 %), для которого величины  $\delta$  и  $\varepsilon$  были близки к нулю.

Эти результаты указывают на то, что образец является двухфазным. Состояние атомов железа для основной фазы близко к тому, что установлено для твердого раствора  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ . Вторую фазу мы идентифицируем как металлическое железо  $\alpha\text{-Fe}$ . Основным результатом данной работы свидетельствует о том, что твердые растворы  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  как однофазные системы существуют лишь при сравнительно малых содержаниях железа ( $x \sim 0,02$ ). При  $x > 0,02$  продукты сульфидирования смеси оксидов Cu, Cr, Fe содержат наряду с твердым раствором дополнительную фазу — халькопирит. Этот результат должен быть принят во внимание при изучении свойств сульфида  $\text{CuCrS}_2$ , допированного железом.

Работа выполнена по гранту ИНТАС СО РАН № 06-1000013-9002.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsujii N., Kitazawa H., Kido G. // Phys. Stat. Sol. (c) – 2006. – 3, N 8. – P. 2775 – 2778.
2. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Втюрин А.Н. и др. // Физика твердого тела. – 2009. – 51, № 3. – С. 500 – 504.
3. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Velikanov D.A. et al. // Phys. Metals and Metallography. – 2005. – 99, Suppl 1. – P. S173 – S140.
4. Воган Д., Крейг Д. Химия сульфидных материалов. – М.: Мир, 1981.
5. Суздальев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: Атомиздат, 1979.