

УДК 541.221:546.56+546.76

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ CuCrS_2 :
СТРУКТУРНОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**© 2009 И.Г. Васильева^{1*}, Т.Ю. Кардаш², В.В. Малахов²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Статья поступила 16 июля 2008 г.

Методами порошковой рентгенометрии и дифференцирующего растворения изучены состав и структура порошка CuCrS_2 , синтезированного сульфидированием смеси оксидов $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1$ при $850\text{ }^\circ\text{C}$ и охлажденного до комнатной температуры со скоростью $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Обнаружена ромбоэдрическая фаза CuCrS_2 (пространственная группа $R\bar{3}m$), стехиометрическая по составу, с беспорядком в медной подрешетке из-за размещения меди в тетраэдрических и октаэдрических позициях с фактором заполнения последних на 10 %. Структура CuCrS_2 с занятием октаэдров атомами меди при комнатной температуре обнаружена впервые, поскольку в ранее известных структурах атомы меди занимают только тетраэдрические позиции, а вероятность заполнения ими октаэдров появляется при температурах вблизи $400\text{ }^\circ\text{C}$ (переход порядок—беспорядок). Фаза CuCrS_2 как частично разупорядоченная является промежуточной на пути к полному упорядочению. Показано нестабильное состояние быстро охлажденного порошка CuCrS_2 : при повторном нагреве до $500\text{ }^\circ\text{C}$ с длительным отжигом в режиме $390 \rightarrow 180 \rightarrow 80 \rightarrow 25\text{ }^\circ\text{C}$ его переход к стабильному состоянию сопровождается выделением 2—4 мас.% фазы Cu_9S_5 . Реальный состав тройного сульфида после выделения фазы Cu_9S_5 обсуждается с привлечением данных структурного метода, дифференцирующего растворения и измерений магнитных свойств.

Ключевые слова: тройной медь-хром-сульфид, частично упорядоченные фазы, структура, состав, фазовые переходы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время порошки CuCrS_2 интенсивно изучаются, поскольку при высоких температурах CuCrS_2 проявляет свойства суперионного проводника, а при низких — магнитного. Слоистая структура этого соединения описывается ромбоэдрической симметрией и принадлежит к структурному типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ с пространственной группой $R\bar{3}m$ [1—3]. В рамках этой структуры известны низко- и высокотемпературная полиморфные модификации CuCrS_2 , превращение которых при $402\text{ }^\circ\text{C}$ описывается обратимым фазовым переходом II рода. Переход проходит без заметных изменений параметров решетки и обусловлен разным распределением атомов меди в медной подрешетке. При беспорядке атомы меди статистически распределены в α - и β -тетраэдрических пустотах, при упорядочении они занимают только α -позиции (обозначения α и β введены в [4, 5]). По результатам исследований методами ДТА и ДСК превращение порядок—беспорядок считают быстрым и полностью завершающимся при температуре $402\text{ }^\circ\text{C}$ [3, 6]. При этом электрические и магнитные свойства высокотемпературных порошков CuCrS_2 , имеющих одинаковый набор межплоскостных расстояний, меняются от образца к образцу и зависят от условий синтеза последних [7—9].

* E-mail: kamarz@che.nsk.su

В материаловедении влияние структурного упорядочения на физические свойства соединений хорошо известно, поэтому проявление этого эффекта на свойствах CuCrS_2 также ожидается. Обычно порошки CuCrS_2 получают при температурах между 850 и 1200 °С и охлаждают до комнатной температуры в течение от минут до недель; различие в температурно-временных условиях синтеза будет влиять на масштаб структурного беспорядка. Следует принимать во внимание и тот факт, что закалка или быстрое охлаждение, согласно общей теории упорядочения [10], формирует нестабильное состояние образцов, насыщенное неравновесными вакансиями и с градиентным распределением подвижного компонента между поверхностными слоями и объемом зерен. При повторных нагревах нестабильного образца вакансии являются движущей силой перехода к стабильному состоянию, а характер упорядочения зависит от кинетики процесса порядок—беспорядок.

Настоящее исследование нацелено на определение реального состояния порошка CuCrS_2 , полученного при 850 °С и охлажденного до 20 °С со скоростью 60 °С/мин, порции которого далее подвергали термообработке в разных режимах для обеспечения разной степени структурной упорядоченности. Экспериментальное доказательство разнообразия структур порошков CuCrS_2 имело стимулирующее значение для настоящего исследования еще и с позиций объяснения причин разброса свойств, поскольку до сих пор получение качественных и больших кристаллов CuCrS_2 остается нерешенной проблемой, а перспективность соединения CuCrS_2 как материала оценивается по свойствам, измеряемым на порошках.

Для характеристики реального состояния порошков использовали порошковую рентгенографию как структурный и дифференцирующее растворение как химический методы. Анализ данных порошковой рентгенографии включал установление фазового состава, рассмотрение возможных структурных моделей, выявление перераспределения интенсивности дифракционных пиков в зависимости от распределения атомов меди и уточнение моделей методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Поведение образцов в растворах кислот изучали для идентификации легкоподвижных ионов меди. Известно, что в суперионных соединениях подвижные ионы перемещаются в твердой среде со скоростью, часто сопоставимой с таковой в жидких средах [11]. Эта способность слоистых соединений обмениваться в растворах своими подвижными ионами с ионами других металлов или протонами растворителя без разрушения исходной структуры хорошо известна. И постадийное деинтеркалирование составляет основу синтеза катионно-смешанных слоистых соединений [12—14]. Селективность извлечения подвижных ионов металла при взаимодействии твердых оксидов Mn_3O_4 , Pb_3O_4 , Pr_7O_{11} , TbO_x с кислотами, связанная со спецификой их размещения в структуре оксидов, показана и в [15, 16]. Здесь неэквивалентность кристаллографических позиций, занимаемых разными типами ионов металла одной природы, подтверждена специальным экспериментом с использованием электронного микроскопа. С этих позиций поведение порошков CuCrS_2 в кислотном растворителе изучали с целью извлечения дополнительной информации о характере размещения ионов меди в структуре соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный порошок CuCrS_2 (образец 1) получен сульфидированием смеси оксидов $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1:1$ при 850 °С в течение 44 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 60 °С. Порции образца 1 выдерживали в вакууме в разных режимах. Температурно-временной режим для образца 2, а именно: 1 сутки при 500 °С, 4 суток при 390 °С, 7 суток при 180 °С, 6 суток при 80 °С и охлаждение до 25 °С со скоростью 25°/мин, был выбран в обеспечение равновесного упорядоченного состояния. В термическом эксперименте *in situ* в вакуумной камере использовали пошаговый нагрев образца 1 со скоростью 0,5 °С/с в режиме 25 → 300 → 500°С и дальнейшее охлаждение его до комнатной температуры со скоростью 20 °С/мин. Условия этого эксперимента (один и тот же образец на платиновой подложке) практически исключали влияние эффекта текстурирования образца на результаты расчета интенсивности рефлексов в структурных исследованиях.

Дифракционные измерения проводили на дифрактометре X'TRA (Thermo ARL) с использованием CuK_α -излучения. По аналогии с [2, 3] съемка проведена 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 [17]. Программу PCW [18] применяли для уточнения параметров решетки, выявления возможных позиций размещения атомов меди в структуре CuCrS_2 , теоретических расчетов интенсивности пиков при вариации типов позиций и фактора их заполнения (ФЗП) атомами. В эксперименте *in situ* использован дифрактометр D8 (Bruker) и условия съемки: CuK_α -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, геометрия съемки с параллельным пучком. Интервал углов сканирования по шкале $2\theta = 12\text{—}70^\circ$ с шагом $0,02^\circ$, накопление в каждой точке 5 с.

Выбор растворителя твердых образцов CuCrS_2 , имеющих, согласно [4], высокую подвижность ионов меди при комнатной температуре, базировался на теории метода ДР [19] и его рекомендации использовать растворители с высокими значениями химического потенциала для подавления процесса селективного извлечения подвижных ионов твердых соединений. Порошки CuCrS_2 растворяли в: $1,2N \text{ HCl}$ при $20\text{—}60^\circ\text{C}$; чередующихся кислотах $1,2N \text{ HCl} \rightarrow 3N \text{ HCl} \rightarrow 3N \text{ HNO}_3$ при $20\text{—}60^\circ\text{C}$ и $3N \text{ HNO}_3$ при $20\text{—}80^\circ\text{C}$. Характер растворения порошков не менялся при смене растворителя, и выбор остановлен на $3N \text{ HNO}_3$ при $20\text{—}80^\circ\text{C}$, в которой образцы растворялись полностью в течение $25\text{—}30$ мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для вариантов уточнений структуры CuCrS_2 в качестве исходной модели использованы структурные данные [1—3], согласно которым CuCrS_2 имеет ромбоэдрическую ячейку (пр. гр. $R3m$, $a = 3,483 \text{ \AA}$, $c = 18,720 \text{ \AA}$) с несколько искаженной от плотнейшей упаковки атомов серы. Ионы Cr^{3+} занимают октаэдрические пустоты, образуя матричные слои CrS_2 , между которыми располагаются ионы Cu^{1+} в тетраэдрических пустотах (α -позиции) (рис. 1, а). Анализ структуры выявил три позиции (α - и β -тетраэдры и o -октаэдры), которые могут быть заняты дополнительными атомами меди, но расстояния между которыми исключают возможность их одновременного заполнения (см. рис. 1, б). Независимые координаты атомов исходной модели приведены в табл. 1. Уточнение в распределении атомов меди выполняли перебором возможных позиций и степенью их заполнения. На первом этапе уточнения атомы меди занимали только α -позиции с ФЗП = 1. Уточнение всех профильных параметров, фона рентгенограмм, параметров решетки, положения нуля, профиля пиков при этом приводило к R -фактору в 10 %. Дальнейшее уточнение координат z атомов серы и меди уменьшало R -фактор. Уточнение ФЗП (с фик-

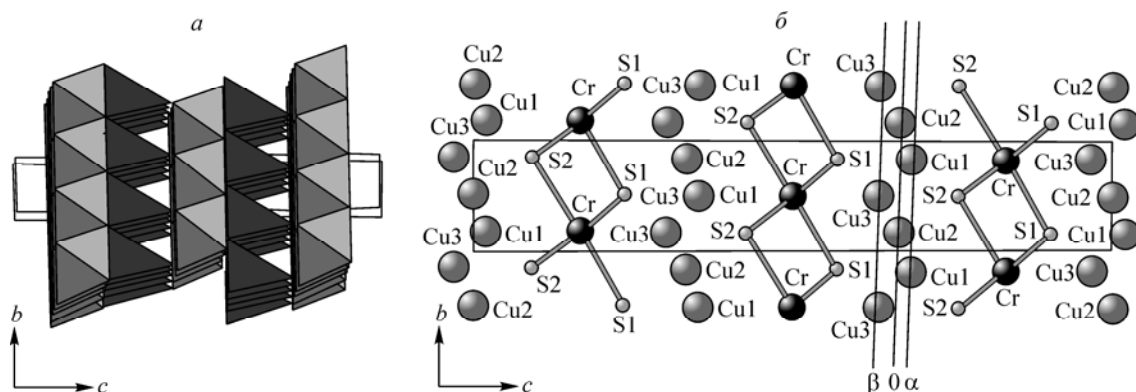


Рис. 1. Полиэдрическое представление кристаллической структуры CuCrS_2 вдоль [100] с α -тетраэдрическими позициями, занятыми атомами меди — а; проекция элементарной ячейки структуры CuCrS_2 на плоскость [100] с возможными положениями атомов меди в α -, β -тетраэдрических и o -октаэдрических позициях: начало координат исходной ячейки в позиции атома Cr — б

Т а б л и ц а 1

Исходные данные для уточнения структуры

Атом	Позиция	x	y	z	ФЗП	Атом	Позиция	x	y	z	ФЗП
Cr1	3a	0	0	0	1	Cu3 (β)	3a	0	0	0,865	0
Cu1 (α)	3a	0	0	0,148	1	S1	3a	0	0	0,264	1
Cu2 (o)	3a	0	0	0,5	0	S2	3a	0	0	0,741	1

Т а б л и ц а 2

Параметры решетки, координаты, ФЗП и тепловые параметры после уточнения структуры CuCrS₂

Параметры элементарной ячейки и межатомные расстояния	Атом		Образец 1			Образец 2			
	Обр. 1	Обр. 2	z*	ФЗП	U _{изо} ·100	z*	ФЗП	U _{изо} ·100	
a, ±0,001 Å	3,481	3,481	Cu(1)-α	0,14(9)	0,91	1,73	0,14(7)	0,97	3,37
c, ±0,003 Å	18,700	18,703	Cu(2)-o	0,50(0)	0,09	80,00	0,52(9)	0,03	73,78
			Cr(1)	0,000	1,00	1,11	0,000	1,00	1,25
			S(1)	0,26(8)	1,00	0,82	0,26(5)	1,00	2,01
			S(2)	0,74(4)	1,00	0,61	0,74(2)	1,00	1,04

* Координаты x, y = 0 (частная позиция симметрии — 3m (00z)).

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния после уточнения структуры CuCrS₂

Атом1—Атом2	Расстояние, Å		Полиэдр	Атом1—Атом2	Расстояние, Å		Полиэдр
	Образец 1	Образец 2			Образец 1	Образец 2	
Cu(1)—S(1)	2,218	2,209	T(α)	Cr(1)—S(1)	2,356	2,377	o
Cu(1)—S(2)	2,416	2,417		Cr(1)—S(2)	2,477	2,457	
Cu(2)—S(1)	2,758	2,730	o	Cr(1)—Cu(1)	2,788	2,756	
Cu(2)—S(2)	2,613	2,635					
Cu(2)—Cu(3)	2,037	2,042					

сируемым изотропным температурным фактором) показало наличие вакансий в α-позициях. Значение R-фактора снижалось до 7 % при заполнении атомами меди o-позиций на 10 %, с сохранением фактора занятости α- и o-позиций равным единице. При таком уточнении тепловой параметр атомов меди в октаэдрах (с фиксированным ФЗП) был много выше, чем для других атомов, свидетельствуя о статистическом расположении атомов меди относительно средней позиции центра октаэдра. Ввод дополнительных атомов меди в тетраэдрические β-позиции не уменьшал R-фактора, но отрицательное значение ФЗП указывало на то, что такое заполнение не имеет физического смысла. Результаты финального этапа уточнения всех параметров представлены в табл. 2 и 3, а результаты уточнения расчетного и экспериментального профиля рентгенограмм (R_p = 5,1 %, wR_p = 7,5 %) приведены на рис. 2, а. Аналогичные расчеты для образца 2 показали, что при практически равных финальных значениях R-фактора o-позиции атомами меди в нем заняты на 3 % при высоких относительно других атомов значениях тепловых параметров (см. табл. 2, 3). Расчетная и экспериментальная рентгенограммы (R_p = 4,8 %, wR_p = 6,2 %) образца 2 даны на рис. 2, б. Отметим, что полнопрофильный анализ проведен без введения поправки на возможную текстуру образцов 1 и 2 и без использования специальных

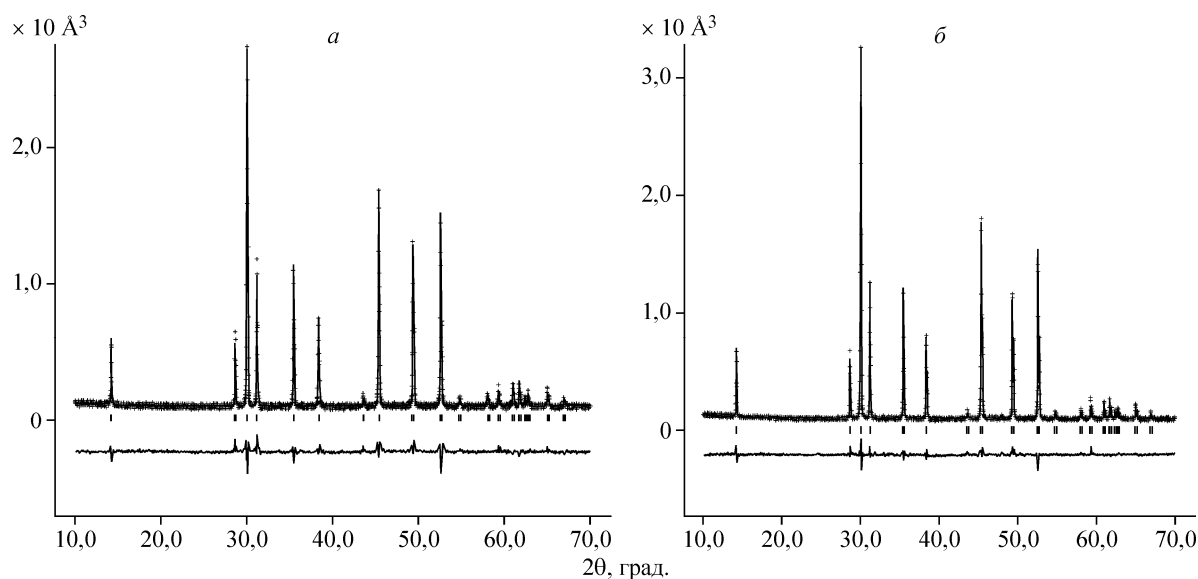


Рис. 2. Рентгенограммы порошков CuCrS_2 : + экспериментальная, — расчетная и разностная для образца 1 — а и образца 2 — б

процедур, ее исключая. Однако хорошая сходимость расчетных и экспериментальных рентгенограмм указывает на незначительный вклад текстуры в получаемые экспериментальные данные или на ее отсутствие.

Расчет теоретических рентгенограмм с учетом тетраэдрических и октаэдрических позиций и их ФЗП атомов меди показал, что вакансии в α -тетраэдрах и заполнение o -октаэдров ведет к перераспределению интенсивностей рефлексов (104) и (015) медной подрешетки. Достаточная интенсивность, положение в средней области рентгенограмм и неперекрывание рефлексов (104) и (015) с другими позволили построить калибровочный график изменения соотношений их интенсивности относительно разупорядочения атомов меди в медной подрешетке (рис. 3). Эта зависимость в логарифмических координатах выражалась прямой линией до ФЗП атома меди в октаэдрической позиции, равного 30 %. Графическая оценка разупорядочения в медной подрешетке была особенно полезна в эксперименте *in situ*, где сложно обеспечить прецизионную съемку с большим накоплением, требуемым для полнопрофильного анализа рентгенограмм, снимаемых при различных температурах в одном эксперименте. По графической оценке значение ФЗП октаэдрической позиции атома меди в образце 1 составляло 10 %, что хорошо согласовывалось с расчетом полнопрофильного анализа.

Рентгенограммы CuCrS_2 образца 1 эксперимента *in situ* даны на рис. 4. Нагрев от 25 до 500 °С приводил к тепловому расширению элементарной ячейки с изменением параметра a от 3,479 до 3,490 Å ($\Delta a = \pm 0,002$ Å) и параметра c от 18,687 до 18,751 Å ($\Delta c = \pm 0,003$ Å), а также к возрастанию ФЗП октаэдрических позиций (графическая оценка) от 10 до 14 ат.% (табл. 4). При охлаждении от 500 до 25 °С все величины возвращались к прежним значениям, но в охлажденном образце обнаружены дополнительные линии с $d_{hkl} = 3,20, 2,77$ и $1,96$ Å, относящиеся к фазе Cu_9S_5 (ICDD-PDF-2 — 00-047-1748). При этом не было замечено изменения интенсивности пика (104) (нормирование относительно пика (101) с $I_0 = 100$ %) в охлажденном образце относительно исходного образца 2.

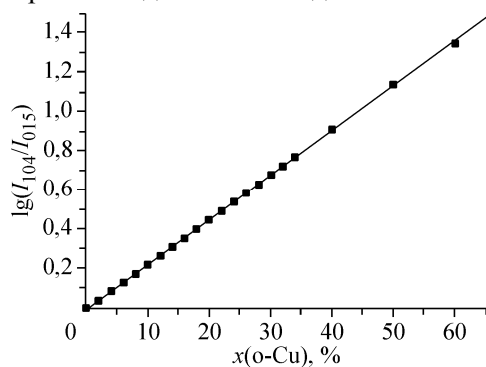


Рис. 3. Изменение отношения интенсивностей рефлексов (104) и (015) в зависимости от степени заполнения атомами меди октаэдрических позиций (ат. %)

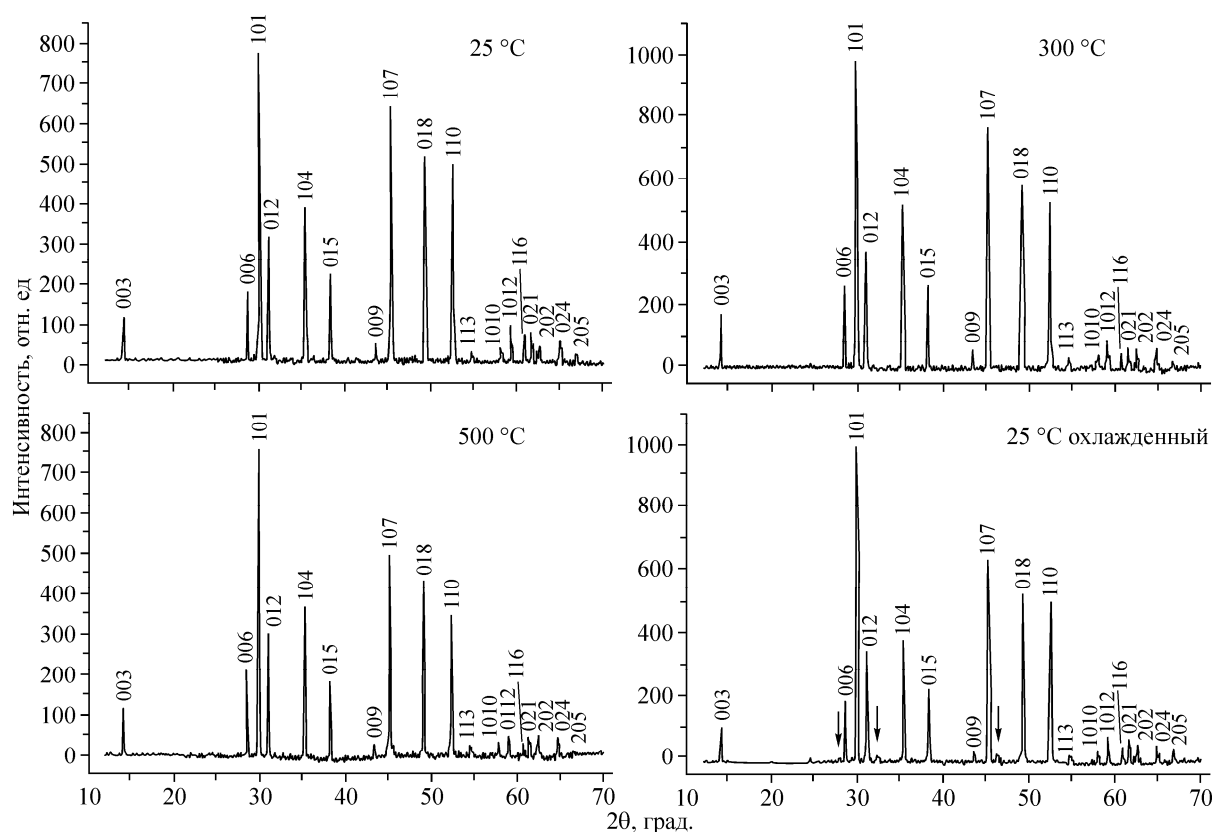


Рис. 4. Рентгенограммы превращений CuCrS₂ образца 1, измеренные *in situ* в температурных режимах 25 → 300 → 500 → 25 °С. Стрелками обозначены линии, относящиеся к сульфиду меди Cu₉S₅

Кинетические кривые растворения CuCrS₂ во всех испытанных растворителях были идентичны, указывая всегда на присутствие в образцах двух типов ионов меди. Растворение образцов в 3*N* HNO₃, нагреваемой от 20 до 80 °С, показано на рис. 5, а, б. Видно, что в начальной стадии растворения (3*N* кислота при 20 °С) селективно извлекается небольшая часть ионов меди за счет обменной реакции с протонами растворителя. Твердый образец при этом не растворяется, на что указывает отсутствие в растворе других элементов, входящих в его состав. Растворение начинается в горячей кислоте, и в растворе появляются одновременно ионы трех элементов — Cr, S и Cu (оставшаяся часть ионов). Ионы меди, обменивающиеся с протонами растворителя, идентифицированы нами как подвижные, а оставшиеся — как прочно связанные со слоями CrS₂ матрицы. Согласно рис. 5, в, г содержание подвижных ионов меди составляет ~15 и ~5 % в образцах 1 и 2 соответственно. Очевидно, что оба типа ионов меди имеют разное окружение в структуре и расположены в разных кристаллографически независимых позициях. В [4] рост ионной проводимости образцов CuCrS₂ при температурах вблизи 400 °С авторы

Т а б л и ц а 4

Параметры решетки и количество атомов меди в октаэдрических позициях структуры CuCrS₂ образца 1 при различных температурах

<i>T</i> , °С	<i>a</i> ±0,001 Å	<i>c</i> ±0,003 Å	lg(<i>I</i> ₁₀₄ / <i>I</i> ₀₁₅)	<i>x</i> (<i>o</i> -Cu), %
25 (исходный)	3,479	18,687	0,26	11
300	3,486	18,726	0,29	13
500	3,490	18,751	0,31	14
25 (конечный)	3,479	18,689	0,23	10

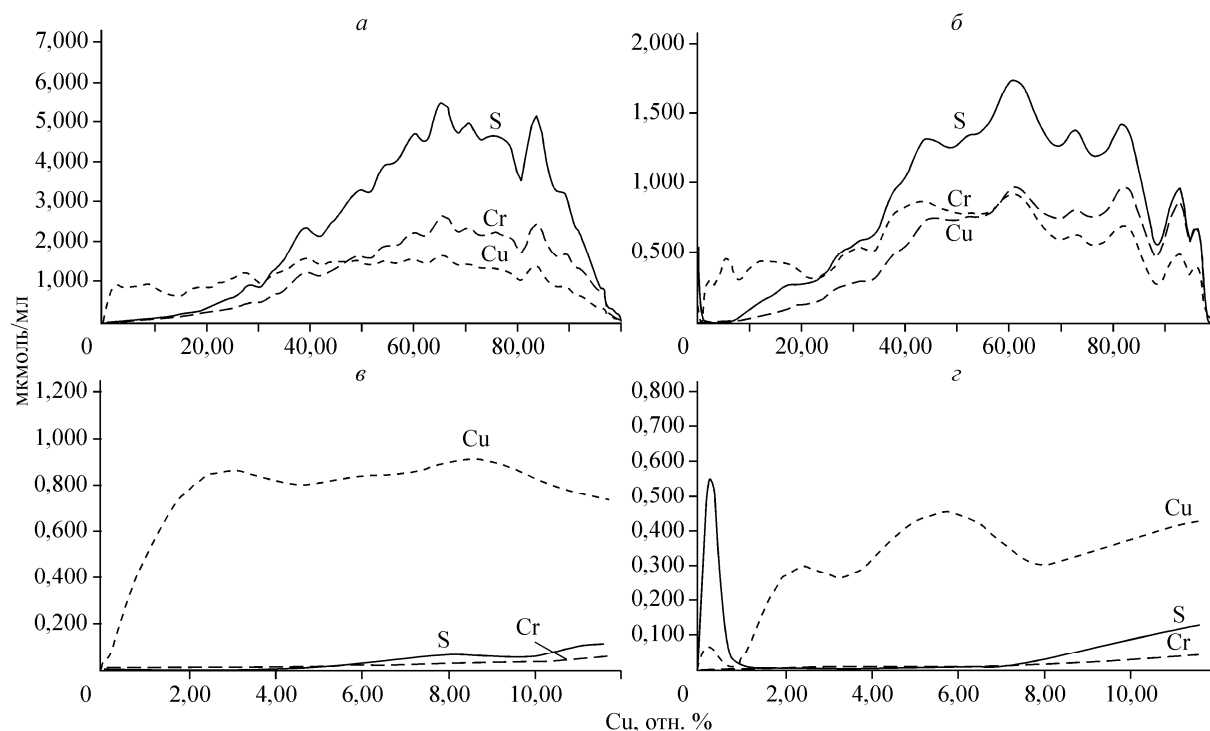


Рис. 5. Кинетические кривые растворения элементов Cu, Cr и S в 3N HNO₃, нагреваемой от 25 до 80 °С, в зависимости от общего содержания меди в твердом образце и начальные участки этих кривых: образец 1 — а и в; образец 2 — б и г

объясняют частичной занятостью атомами меди *o*-позиций и образованием туннеля близлежащими октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами, по которому атомы меди могут перемещаться с высокой скоростью. Если принять, что подвижные ионы меди размещены в октаэдрах, а прочно связанные в тетраэдрах, тогда их количества, определенные методом ДР, достаточно близки (с небольшим завышением) к величинам, найденным рентгенографическим уточнением состава образцов 1 и 2. Сходимость результатов разнородных методов свидетельствует о надежности результатов структурных данных.

Из проведенного эксперимента следует, что переход от образца 1 к образцу 2 сопровождается не только тонкими структурными эффектами, но и изменением их фазового состояния. Образец 1 по данным трех методов (РФА, ДР и ДСК) определен как однофазный. Образец 2 и он же после эксперимента *in situ* является двухфазным. Сульфид меди в образце 2 с содержанием 2—3 мас.% определен из профиля начального участка кинетических кривых растворения методом ДР, чувствительность которого к фазовой неоднородности на 2—3 порядка выше, чем РФА [19] (см. рис. 5, б, г). Фаза Cu₉S₅ (3—4 мас.%) обнаружена рентгенографически в охлажденном по завершению эксперимента *in situ* образце 2.

Усредненный брутто-состав образцов 1 и 2 как Cu_{1,05(3)}Cr_{0,98(3)}S_{2,00(4)} был определен химически с погрешностью определения элементов 3—4%. Он выведен по данным анализа нескольких навесок образцов с применением атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой. Видно, что реальный состав отличается от заложенного при синтезе соотношения Cu:Cr = 1:1 небольшим избытком меди. Такое отклонение укладывается в интервал погрешности, обусловленной операцией взвешивания исходных оксидов Cu₂O и Cr₂O₃ и их фазовой чистотой марки "ч.д.а."

Для однофазного образца 1 брутто-состав соответствует составу тройного сульфида. Состав тройного сульфида в случае двухфазного образца 2 определен как Cu_{1,01(3)}Cr_{0,98(3)}S_{2,00(4)}. Он получен вычитанием количества меди, израсходованной на образование бинарной фазы Cu₉S₅. Тогда различие в составе тройного сульфида образцов 1 и 2 означает, что превращение неста-

бильного и пересыщенного по меди твердого раствора в стабильное состояние обусловлено стремлением фазы к стехиометрии. Похоже, что избыточное над стехиометрией количество меди образца 1 сосредоточено в поверхностных слоях зерен, структура которых разупорядочена и может иметь незаполненные полости. О таком строении зерен свидетельствует и ряд фактов. Так, выделение сульфида меди не изменяет ни параметров ячейки образцов 1 и 2 (см. табл. 2), ни степени заполнения позиций атомами меди (см. табл. 4). Завышенное же содержание ионов подвижной меди, найденное методом ДР относительно результатов уточнения структуры (~15 против 10 %), объясняется дополнительным вкладом ионов меди, содержащихся в поверхностных слоях зерен и переходящих в раствор на начальной стадии. С такой моделью строения зерен согласуется и экспериментальная величина полного магнитного момента $\mu_{\text{эф}} = 3,75\mu_{\text{В}}$, рассчитанная из зависимости $\chi^{-1}(T)$, измеренной для образца 2. Она хорошо совпадает с ожидаемой величиной $3,87\mu_{\text{В}}$ для иона хрома ($S = 3/2$), подтверждая тем отсутствие иных, чем парамагнитных Cr^{3+} ионов и диамагнитных Cu^{1+} , т.е. стехиометрию, определяемую химически. Катионная же нестехиометрия в обеспечение электронейтральности фазы приводила бы к перераспределению зарядов ионов меди и/или хрома, и с появлением дополнительных парамагнитных ионов значимо менялась бы и величина $\mu_{\text{эф}}$. И, наконец, структурный беспорядок поверхностных слоев зерен не является спецификой порошков CuCrS_2 (1), такое состояние типично для быстро охлажденных образцов самой разной природы, примеры которых можно найти в [10, 20].

Таким образом, проведенные рентгенографические и химические исследования показали существование при комнатной температуре стехиометрической фазы CuCrS_2 ромбоэдрической симметрии с распределением атомов меди совокупно по двум разным позициям, тетраэдрической и октаэдрической, заполненными на 90 и 10 % соответственно. Фаза с таким размещением атомов меди выявлена впервые, и ее существование обусловлено конкретными условиями синтеза. Она отличается от ранее исследованных фаз, где октаэдрические позиции всегда вакантны при комнатной температуре [1—4]. По сути, это промежуточная фаза при переходе неупорядоченной структуры к упорядоченной. Отметим, что хотя частичное упорядочение этой фазы происходит достаточно быстро, но оно не приводит к упорядоченной структуре с идеальным дальним порядком даже после отжига в течение длительного времени. В других режимах получены упорядоченные фазы CuCrS_2 с атомами меди в одной из тетраэдрических позиций [3, 4]. Для них разупорядоченность наступает только вблизи температур 400 °С, когда атомы меди размещаются как в α -, так и β -позициях [4]. Это означает, что переход от беспорядка к порядку для CuCrS_2 имеет непрерывный характер с адаптацией структуры к меняющимся условиям синтеза.

Дополнительно к эффекту структурного упорядочения, специфика поверхностных состояний зерен порошков также вносит свой вклад в величины измеряемых физических свойств. Обе эти особенности порошков CuCrS_2 следует рассматривать скорее как явление типичное, нежели исключительное. В ситуации, когда физические свойства обусловлены реальным состоянием образца, прогресса в области материаловедения можно ждать, когда материал, чьи свойства изучаются, будет детально охарактеризован химически и структурно.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС, проект 06-1000013-9002, и программы ОХНМ РАН, проект № 5.2.2.

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. Le Nagard N., 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 твердого тела. – 2000. – **42**. – С. 1465.
5. Brüsch P., Yimba T., Büher W. // Phys. Rev. B. – 1983. – **27**. – P. 5052.
6. Murphy D.W., Chen H.S., Tell B. // J. Electrochem. Soc. – 1977. – **124**. – P. 1268
7. Abramova G.M., Petrakovskii G.A., Vorotynev A.M. et al. // ЖЭТФ Лет. – 2006. – **83**. – P. 118.

8. *Tsujii N., Kitazawa H.* // J. Phys.: Condens. Mat. – 2007. – **19**. – P. 1.
9. *Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Воротинов А.М., Великанов А.Н.* // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – **83**. – С. 148.
10. *Панин В.Е., Фадин В.П., Дударев Е.Ф.* // Укр. физ. журн. – 1963. – **8**. – С. 195.
11. *Himba T.* // Solid State Commun. – 1980. – **33**. – P. 445.
12. *Schöllerhorn R.* // Physica. – 1980. – **99B**. – P. 89.
13. *Left A., Schöllerhorn R.* // Inorg. Chem. – 1977. – **16**. – P. 2950.
14. *Schöllerhorn R., Sick E., Left A.* // Mater. Res. Bull. – 1975. – **10**. – P. 1005.
15. *Kang Z., Eyring L.* // J. Solid State Chem. – 1988. – **75**. – P. 52.
16. *Brauer G., Pfeiffer B.* // Angew. Chem. – 1962. – **1**. – S. 551.
17. *Toby B.H.* // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – **34**. – P. 210.
18. *Klaus W., Nolze P.* // Ibid. – 1996. – **29**. – P. 301.
19. *Малахов В.В., Васильева И.Г.* // Успехи химии. – 2008. – **77**. – С. 370.
20. *Hayward M.A., Ramirez A.P., Cava R.J.* // J. Solid State Chem. – 2002. – **166**. – P. 389.