

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6:541.49

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ  
ПОРОШКООБРАЗНЫХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ

Е.В. Коротаев<sup>1</sup>, Н.Н. Перегудова<sup>1</sup>, Л.Н. Мазалов<sup>1,2,3</sup>, В.В. Соколов<sup>1</sup>,  
А.В. Калинин<sup>4</sup>, Н.А. Крючкова<sup>1,2</sup>, Ю.П. Диков<sup>5</sup>, М.И. Булеев<sup>5</sup>,  
И.Ю. Филатова<sup>1</sup>, А.Ю. Пичугин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: korotaev@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технический университет

<sup>4</sup>Институт катализа им. Г.М. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>5</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

Статья поступила 29 марта 2012 г.

Изучены рентгеноэлектронные  $2p_{3/2,1/2}$ -спектры монокристаллических образцов дисульфидов хрома-меди  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ . Показано существенное отличие спектров монокристаллических образцов от соответствующих спектров дисульфидов хрома-меди в порошкообразном состоянии.

**Ключевые слова:** слоистый дисульфид хрома-меди, дихалькогениды переходных металлов, магнитные полупроводники, твердые электролиты, рентгеноэлектронная спектроскопия.

Слоистые дисульфиды хрома-меди  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 \div 0,4$ ) благодаря своим магниторезистивным, термоэлектрическим свойствам, высокой ионной проводимости, а также наличию перехода металл-диэлектрик являются перспективными многофункциональными материалами для современной электроники [ 1—4 ].

Для интерпретации свойств данных соединений в настоящее время привлекаются различные физические модели. В частности, для объяснения их магниторезистивных свойств было высказано предположение о сосуществовании в  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  ( $x = 0 \div 0,4$ ) смеси двух зарядовых/магнитных состояний:  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}_2^{2-}$  ( $S = 3/2$ ) и  $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}\text{S}_2^{2-}$  ( $S = 5/2$ ), соотношение между которыми меняется в зависимости от содержания введенной примеси [ 1 ]. Это предположение обусловило интерес к изучению зарядового состояния атомов, входящих в состав рассматриваемых веществ, с помощью различных физических методов: ЭПР спектроскопии [ 1 ], рентгеноэлектронной [ 5, 6 ], рентгеновской абсорбционной [ 7 ] и рентгеновской эмиссионной спектроскопии [ 8 ].

Проведенные исследования показали наличие в данных соединениях атомов меди, хрома и ванадия в различных зарядовых состояниях. Однако ранее они были выполнены лишь для порошкообразных и керамических образцов дисульфидов хрома-меди. Вместе с тем известно, что на физические свойства и зарядовое состояние атомов в составе сульфидных соединений переходных металлов существенное влияние оказывает наличие нарушенных поверхностных слоев. Можно ожидать, что зарядовое состояние атомов в порошках и монокристаллических образцах изучаемых дисульфидов хрома-меди будет отличаться [ 9, 10 ].

Основной задачей данного исследования является сравнение рентгеноэлектронных спектров слоистых дисульфидов хрома-меди с различным соотношением объем/поверхность (монокристалл, порошок, компактированный порошок).

**Описание эксперимента.** Порошкообразный  $\text{CuCrS}_2$  синтезировали из оксидов исходных металлов чистоты 99,99 %. В качестве сульфидирующей смеси использовали продукты термического разложения  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , в качестве газа-носителя применяли аргон высокой чистоты. Смесь оксидов помещали в стеклоуглеродную лодочку в кварцевой трубе, из которой аргоном и продуктами разложения роданида аммония вытесняли воздух, после чего нагревали смесь до 800—1000 °С. В процессе синтеза осуществляли 2—3-кратное перетираие шихты. Полноту сульфидирования контролировали взвешиванием образцов и методом рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН-3". Общая продолжительность синтеза составляла  $\sim 4\div 13$  ч. Синтезированный образец представлял собой мелкодисперсный порошок со средним размером зерна  $\sim 5$  мкм.

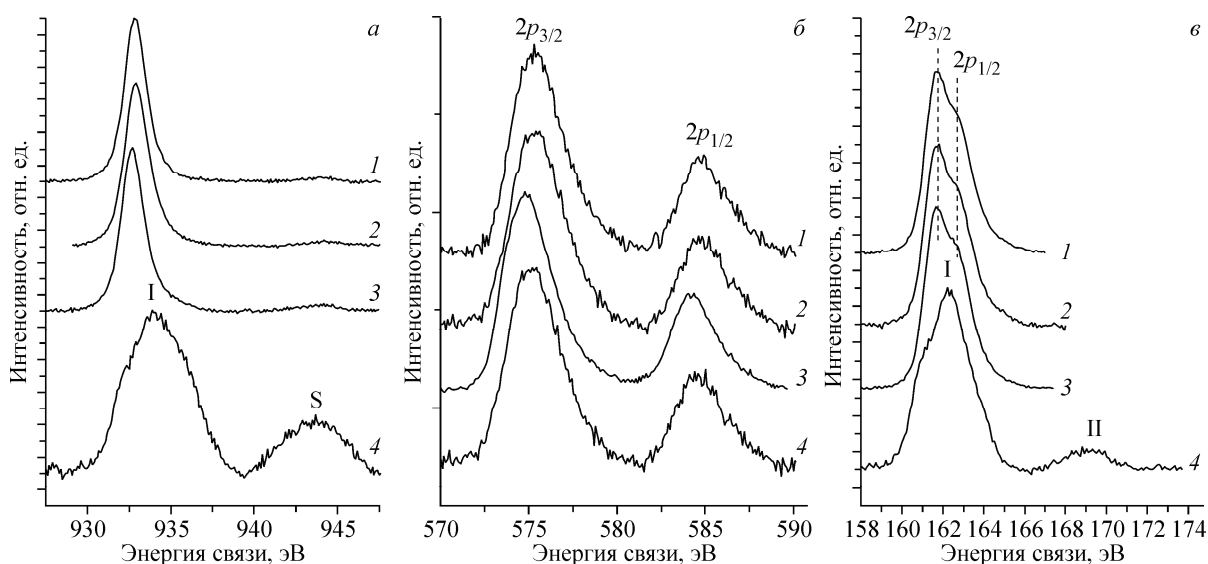
Компактированный образец получен прессованием порошкообразного образца исходного дисульфида на воздухе при давлении  $\sim 30$  атм непосредственно после синтеза.

Монокристаллические образцы выращены кристаллизацией в парах серы из расплавов исходных порошков [1, 5—8]. Для проведения исследований из выращенных монокристаллов вырезали пластинки размером  $\sim 5\times 5\times 1,5$  мм.

Рентгеноэлектронные спектры изучаемых веществ были сняты на высокоразрешающем рентгеноэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия). Вакуум в рабочей камере спектрометра поддерживали на уровне  $10^{-9}$  Торр. Образцы наносили на проводящий двусторонний скотч, во время получения рентгеноэлектронных спектров они находились при комнатной температуре. Для возбуждения эмиссии фотоэлектронов из исследованных образцов использовали излучение магниевого анода ( $E(\text{Mg}(K_{\alpha 1,2})) = 1253,6$  эВ).

Для энергетической привязки экспериментальных спектров использовали линию  $\text{C}(1s)$  с энергией связи 284,8 эВ. Фон по Ширли был удален из рентгеноэлектронных спектров с помощью программы XPSPeak 4.1 [11, 12].

**Результаты и обсуждение экспериментальных данных.** Рентгеноэлектронные  $2p_{1/2,3/2}$  спектры изученных образцов приведены на рисунке, а энергетическое положение линий указано в таблице.



Рентгеноэлектронные спектры  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  (а),  $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$  (б) и  $\text{S}(2p_{3/2,1/2})$  (в) слоистых дисульфидов хрома-меди: монокристаллический  $\text{CuCrS}_2$  (1), монокристаллический  $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$  (2), компактированный  $\text{CuCrS}_2$  (3), порошкообразный  $\text{CuCrS}_2$  (4)

Энергетическое положение рентгеноэлектронных  $2p_{3/2,1/2}$ -линий

Вещество	Компонента	$E_{св}$ , эВ		
		Cu( $2p_{3/2}$ )	Cr( $2p_{3/2}$ )	S( $2p_{3/2,1/2}$ )
Порошкообразный CuCrS <sub>2</sub>	I	933,9(2)	574,9(2)	162,2(2)
	II			169,1(2)
	S	943,3(2)		
Компактированный CuCrS <sub>2</sub>	I	932,5(2)	574,8(2)	161,6(2)
Монокристаллический CuCrS <sub>2</sub>	I	932,9(2)	575,3(2)	161,7(2)
Монокристаллический CuCr <sub>0,85</sub> V <sub>0,15</sub> S <sub>2</sub>	I	932,9(2)	575,2(2)	161,7(2)

Рентгеноэлектронные спектры Cu( $2p_{3/2}$ ) монокристаллических CuCrS<sub>2</sub>, CuCr<sub>0,85</sub>V<sub>0,15</sub>S<sub>2</sub> и компактированного образца CuCrS<sub>2</sub> представляют собой узкие линии с энергией связи ~932,6 эВ (см. таблицу), соответствующей состоянию меди Cu<sup>1+</sup> (аналогичная линия с энергетическим положением 932,4(3) эВ наблюдается и для соединений Cu<sub>2</sub>S и Cu<sub>2</sub>O [ 13, 14 ]).

Для порошкообразного дисульфида CuCrS<sub>2</sub> спектр Cu( $2p_{3/2}$ ) существенно отличается от спектров остальных образцов и характеризуется уширенной линией I, которая по своему энергетическому положению ~934,0 эВ близка к соответствующим линиям Cu( $2p_{3/2}$ ) в состоянии Cu<sup>2+</sup> (934,5(4) эВ для CuO [ 13, 14 ]). Уширение линии I порошков CuCrS<sub>2</sub> связано с интенсивным проявлением Cu( $2p_{3/2}$ )-линий поверхностных состояний. Помимо линии I в спектре Cu( $2p_{3/2}$ ) для порошков CuCrS<sub>2</sub> наблюдается интенсивная спутная структура S, которая присуща Cu( $2p_{3/2}$ )-спектрам соединений, содержащих атомы меди в состоянии Cu<sup>2+</sup>. Существование данных структур объясняется в рамках модели переноса заряд в соединениях Cu<sup>2+</sup> [ 14, 15 ].

Рентгеноэлектронные спектры Cr( $2p_{3/2,1/2}$ ) представляют собой классические спин-дублеты. Энергетическое положение линии Cr( $2p_{3/2}$ ) в изученных образцах соответствует состоянию хрома в степени окисления Cr<sup>3+</sup> в Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (575,4(3) эВ [ 13, 14 ]).

Порошкообразный и компактированный образцы CuCrS<sub>2</sub> имеют несколько меньшую энергию связи  $2p_{3/2}$ -уровня хрома (574,8—574,9 эВ) по сравнению с монокристаллическими образцами (575,2—575,3 эВ). Это может быть обусловлено присутствием в образцах различных зарядовых состояний атомов меди и хрома, описываемых распределением зарядов Cu<sup>+</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>.

В монокристаллических образцах атомы меди находятся преимущественно в состоянии Cu<sup>1+</sup> (Cu<sup>+</sup>Cr<sup>3+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>), в то время как в порошкообразных образцах характер спектров соответствует меди Cu<sup>2+</sup> (Cu<sup>2+</sup>Cr<sup>2+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>), что и обуславливает сдвиг линии Cr( $2p_{3/2}$ ) в область меньших энергий связи при переходе от монокристаллических (Cr<sup>3+</sup>) к порошкообразным образцам (Cr<sup>2+</sup>).

Определение зарядового состояния атомов серы на основании энергетического положения максимумов S( $2p_{3/2,1/2}$ )-линии (~161,7 эВ) в монокристаллических и компактированном образцах показывает, что сера в этих соединениях находится в состоянии S<sup>2-</sup>, характерном для дисульфидов переходных металлов (161,7(2) эВ в TiS<sub>2</sub>, 161,9(2) эВ в MoS<sub>2</sub> [ 13, 14 ]).

S( $2p_{3/2,1/2}$ )-спектр порошкообразного образца дисульфида хрома-меди CuCrS<sub>2</sub> имеет более сложную форму: форма низкоэнергетической линии I искажена по сравнению с формой спин-дублета, наблюдаемого в данном диапазоне энергий для компактированного CuCrS<sub>2</sub> и монокристаллических CuCrS<sub>2</sub> и CuCr<sub>0,85</sub>V<sub>0,15</sub>S<sub>2</sub> образцов, помимо того, наблюдается дополнительная линия II. Энергетическое положение максимума линии I S( $2p_{3/2,1/2}$ )-спектра порошкообразного CuCrS<sub>2</sub> (~162,0 эВ) смещено в сторону больших энергий по отношению к положению линий остальных изучаемых образцов, что может быть связано с появлением элементарной серы (~164,0 эВ [ 13, 14 ]) и частично восстановленных сульфидов (~162,3 эВ для CuS<sub>2</sub> [ 13, 14 ]) на наиболее развитой поверхности порошкообразного образца. Дополнительная линия II спектра S( $2p_{3/2,1/2}$ ) по энергетическому положению (~169,0 эВ) соответствует положению линий серы в сульфатах металлов (~169,0 эВ для Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub> [ 13, 14 ]).

Изменения формы линий и наличие дополнительных компонент в спектрах  $S(2p_{3/2,1/2})$  и  $Cu(2p_{3/2})$  показывает, что в случае порошкообразных слоистых дисульфидов хрома-меди имеет место существенная модификация исследуемых образцов, приводящая к изменениям интегрального зарядового состояния от  $Cu^+Cr^{3+}S_2^{2-}$  в монокристаллических образцах к  $Cu^{2+}Cr^{2+}S_2^{2-}$  в порошкообразном. Это также подтверждается сдвигом  $Cr(2p_{3/2})$ -линии порошкообразного образца по отношению к линиям монокристаллических образцов.

Компактированный образец является промежуточным звеном между монокристаллическими и порошкообразными образцами: в спектрах  $S(2p_{3/2,1/2})$  и  $Cu(2p_{3/2})$  отсутствуют дополнительные компоненты, искажающие форму линий, однако присутствует сдвиг  $Cr(2p_{3/2})$ -линии по отношению к линиям монокристаллических образцов. Это указывает на то, что сложные процессы, модифицирующие поверхность в случае порошкообразного образца (выделения серы, контакт с атмосферой и др.), при его прессовании останавливаются в отсутствие контакта развинутой поверхности исходного порошка с окружающей средой. Соответствующие выводы были получены в работах [9, 10] для природных сульфидов.

Таким образом, в монокристаллических образцах энергетическое положение рентгеноэлектронных линий меди, хрома и серы в основном соответствует конфигурации  $Cu^+Cr^{3+}S_2^{2-}$ ; в порошкообразных образцах проявляется существенный вклад конфигурации  $Cu^{2+}Cr^{2+}S_2^{2-}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Втюрин А.Н. и др.* // ФТТ. – 2009. – **51**, № 3. – С. 500.
2. *Tsujii N., Katazawa H., Kido G.* // Phys. Stat. Sol. – 2006. – **3**, N 8. – P. 2775.
3. *Tewari G.C., Tripathi T.S., Rastogi A.K.* // J. Electron. Mater. – 2009. – **39**, N 8. – P. 1133.
4. *Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V. et al.* // Phys. Stat. Sol.(b). – 2003. – **236**, N 1. – P. 29.
5. *Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Крючкова Н.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 3. – С. 461.
6. *Мазалов Л.Н., Диков Ю.П., Крючкова Н.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, Прилож. – С. S64.
7. *Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 302.
8. *Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н. и др.* // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, Прилож. – С. S49.
9. *Михлин Ю.Л.* // Рос. хим. журн. – 2001. – **45**, № 3. – С. 80.
10. *Schaufuß A.G., Nesbitt H.W., Kitaro I. et al.* // Surf. Sci. – 1998. – **411**. – P. 321.
11. *XPSPeak Manual* // [http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/surface/exp/xps/links/xpspeak\\_manual.doc&q=XPS+peak&indexSection=sitebuilder&sortBy=&pagenumber=1&n=4](http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/surface/exp/xps/links/xpspeak_manual.doc&q=XPS+peak&indexSection=sitebuilder&sortBy=&pagenumber=1&n=4).
12. *Shirley D.A.* // Phys. Scripta. – 1975. – **11**, N 3-4. – P. 117.
13. NIST Standard Reference Database 20. Version 3.5. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
14. *Нефедов В.А.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М: Химия, 1984.
15. *Larsson S.* // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. – 1976. – **8**. – N 3. – P. 171.