

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Коротаев Евгений Владимирович

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СЛОИСТЫХ
ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., профессор
Мазалов Лев Николаевич

Новосибирск - 2015

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Неорганические соединения со слоистой структурой – перспективная база для современной электроники	14
1.2. Слоистые дисульфиды меди-хрома	14
1.3. Методики синтеза слоистых дисульфидов меди-хрома	16
1.4. Электрофизические свойства слоистых дисульфидов меди-хрома	18
1.5. Магнитные свойства слоистых дисульфидов меди-хрома	20
1.6. Колоссальное магнетосопротивление (КМС) слоистых дисульфидов меди-хрома	21
1.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	25
1.8. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (РЭС)	28
1.9. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС)	30
1.10. Исследование электронного строения вещества на основании совместного применения РФЭС, РЭС, РАС	30
1.11. Электронное строение слоистых дисульфидов хрома	34
1.12. Цели проводимого исследования	36
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА	
2.1. Описание исследуемых образцов дисульфидов меди-хрома	37
2.1.1. Синтез порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	37
2.1.2. Получение керамических и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2	38
2.2. Методы исследования структуры и состава исследуемых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	39
2.2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов дисульфидов меди-хрома	39
2.2.2. Рентгеноспектральный анализ (РСА) состава порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	42
2.2.3. Оже-электронный анализ состава поверхности порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	44
2.2.4. Рентгеновский микронзондовый анализ состава поверхности керамических и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2	47
2.2.5. Оценка размеров частиц порошкового образца дисульфида CuCrS_2 ...	50
2.2.6. Магнетохимические исследования дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	53
2.3. Описание экспериментальных установок	56
2.3.1. Рентгеновские фотоэлектронные спектрометры	56

2.3.2. Рентгеновский спектрометр Стеарат для спектральной области 1–100 Å	57
2.3.3. Рентгеновский спектрометр УРС-2И для спектральной области 1–10 Å	61
2.3.4. Исследование рентгеновских спектров поглощения слоистых дисульфидов меди-хрома	64
2.3.5. Исправление рентгеновских спектров на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения	65
2.3.6. Оценка глубины выхода рентгеновского излучения и рентгеновских фотоэлектронов для изучаемых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	66
2.4. Квантово-химические программные пакеты для исследования электронной структуры дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	68
2.4.1. Моделирование структуры спектров поглощения в программном пакете FDMNES	68
2.4.2. Моделирование электронной структуры $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в программном пакете ADF 2013	69

ГЛАВА 3. РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА, ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ

3.1. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры меди	71
3.1.1. Спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	71
3.1.2. Спектры дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях	77
3.2. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры хрома	80
3.2.1. Спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	80
3.2.2. Спектры дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях	85
3.3. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры ванадия порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	87
3.4. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры серы	90
3.4.1. Спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	90
3.4.2. Спектры дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях	94
3.5. Основные результаты изучения $2p_{3/2,1/2}$ -спектров исследуемых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	96

ГЛАВА 4. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА

4.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры меди в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	97
4.1.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры меди порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	97

4.1.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры меди дисульфида $CuCrS_2$ в различных твердофазных состояниях	102
4.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры хрома в дисульфидах $CuCr_{1-x}V_xS_2$	104
4.2.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры хрома порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	104
4.2.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры хрома дисульфида $CuCrS_2$ в различных твердофазных состояниях	106
4.3. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры ванадия порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	107
4.4. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры серы дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	110
4.4.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры серы порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	110
4.4.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры серы дисульфида $CuCrS_2$ в различных твердофазных состояниях	112
4.5. Основные результаты изучения $K\alpha$ -спектров исследуемых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	113

ГЛАВА 5. РЕНТГЕНОВСКИЕ АБСОРБИЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА

5.1. Рентгеновские K -спектры поглощения меди	121
5.2. Рентгеновские K -спектры поглощения хрома	124
5.3. Рентгеновские K -спектры поглощения ванадия	126
5.4. Рентгеновские K -спектры поглощения серы	130
5.5. Основные результаты изучения K -спектров поглощения исследуемых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	132

ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА

6.1. Привязка рентгеновских эмиссионных и спектров и спектров поглощения к единой энергетической шкале	134
6.2. Рентгеновские эмиссионные спектры валентных полос	135
6.2.1. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha$ -спектры меди	135
6.2.2. Рентгеновские эмиссионные $K\beta_{2,5}$ -спектры хрома	136
6.2.3. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha$ -спектры ванадия	137
6.2.4. Рентгеновские эмиссионные $K\beta_{1,x}$ -спектры серы	138
6.3. Экспериментальное и теоретическое исследование электронного строения дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	139
6.3.1. Строение валентной полосы дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	139
6.3.2. Строение полосы проводимости дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$	140

6.3.3. Квантово-химические расчеты электронного строения дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	147
6.4 Основные результаты рентгеноспектрального исследования электронного строения дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$	151
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	153
БЛАГОДАРНОСТИ	154
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	155

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ВТСП** – высокотемпературный сверхпроводник
- ГМС** – гигантское магнетосопротивление
- КМС** – колоссальное магнетосопротивление
- РАС** – рентгеновская абсорбционная спектроскопия
- РСА** – рентгеноспектральный анализ
- РФА** – рентгенофазовый анализ
- РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- РЭС** – рентгеновская эмиссионная спектроскопия
- ХТР** – химические транспортные реакции
- ЭПР** – электронный парамагнитный резонанс
- СТ-модель** – модель переноса зарядов
- DFT** – теория функционала электронной плотности
- EXAFS** – далекая тонкая структура спектров поглощения
- GGA** – обобщенное градиентное приближение
- HOMO** – верхние занятые молекулярные орбитали
- LDA** – приближение локальной плотности
- LUMO** – нижние свободные молекулярные орбитали
- XANES** – ближняя тонкая структура спектров поглощения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Поиск, создание и усовершенствование параметров функциональных материалов являются актуальными задачами современного материаловедения.

В качестве одного из перспективных классов функциональных материалов в настоящее время рассматриваются дихалькогениды переходных металлов со слоистой структурой. Перспективность данного класса материалов обусловлена широкими возможностями модификации свойств данных соединений. Дихалькогенидные слои $\{MX_2\}_{n \rightarrow \infty}$ (М-металл, X-халькоген) можно рассматривать как плоские молекулы, связанные друг с другом посредством слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В межслоевых промежутках могут располагаться атомы и молекулы, находящиеся в различных кристаллографических позициях. Возможность внедрения соответствующих объектов в межслоевые промежутки, а также возможность замещения атомов в дихалькогенидных слоях позволяют модифицировать свойства дихалькогенидов [1-51].

Типичными представителями класса дихалькогенидов переходных металлов являются катионзамещенные слоистые дисульфиды меди-хрома $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0 \div 0,40$). Соответствующие соединения в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных многофункциональных материалов для современной электроники. Ионный перенос катионов меди, наблюдаемый в данных соединениях, позволяет их рассматривать в качестве материалов для создания твердотельных источников тока, ион-селективных мембран, химических сенсоров; магнитные свойства дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ могут быть использованы для создания на их основе спиновых вентилях, спиновых фильтров, магнитной памяти; термоэлектрические свойства данных соединений открывают перспективы их использования для создания высокоэффективных термоэлектрических преобразователей энергии [2, 18-22, 24, 27-32, 34, 37-39, 41-50].

Вместе с тем, несмотря на перспективность использования данных материалов в различных областях современной электроники, сведения об электронном строении дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0 \div 0,40$) ограничены. В литературе имеются единичные работы, посвященные изучению электронного строения дисульфида $CuCrS_2$ и содержащие результаты квантово-химических зонных расчетов, результаты исследования оптических спектров [23, 41]. В случае катион-замещенных дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ соответствующие работы отсутствуют. При рассмотрении электронных и магнитных свойств дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ наиболее часто используются модели, основанные на представлениях о зарядовых состояниях атомов (Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}) в изучаемых соединениях. Однако данные, имеющиеся в литературе, существенно различаются в оценках зарядовых состояний атомов, отсутствуют работы, в которых одновременно исследуется зарядовое состояние всех элементов, образующих дисульфиды $CuCr_{1-x}V_xS_2$ [19-22, 25-26, 28, 37-38].

При этом, учитывая, что совокупность физико-химических свойств рассматриваемых материалов связана с особенностями взаимодействия атомов исходной

матрицы CuCrS_2 с внедряемыми атомами ванадия, актуальным является проведение детальных экспериментальных и теоретических исследований электронной структуры соответствующих соединений.

В этой связи привлечение высокохарактеристических спектроскопических методов исследования электронной структуры сложных химических соединений приобретает особую актуальность. В качестве таких методов могут быть использованы: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (**РФЭС**), рентгеновская эмиссионная спектроскопия (**РЭС**) и рентгеновская абсорбционная спектроскопия (**РАС**), позволяющие экспериментально изучать особенности энергетического спектра, атомные парциальные вклады элементов в состав занятых и свободных состояний, исследовать особенности распределения электронной плотности в сложных химических соединениях, а также характер локального окружения атомов, входящих в состав соответствующих соединений [52-84].

Объекты исследования

В настоящей работе исследовались порошковые ванадийсодержащие слоистые дисульфиды меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Исследуемые дисульфиды синтезированы к.х.н. Соколовым В.В. в Лаборатории синтеза и роста монокристаллов редкоземельных элементов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН (Новосибирск).

Образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (**РФА**), рентгеноспектрального анализа состава (**РСА**), оже-электронного анализа состава, методом статической магнетохимии.

Целью работы является проведение комплексного экспериментального и теоретического исследования особенностей электронного и пространственного строения ванадийзамещенных слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии с привлечением современных теоретических методов расчета электронной структуры для интерпретации экспериментальных **РФЭС**-, **РЭС**-, **РАС**- спектров.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

- изучение распределения электронной плотности, локализованной на отдельных атомах ванадийзамещенных дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- определение энергетического положения занятых и свободных электронных состояний в ванадийзамещенных дисульфидах меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- изучение характера распределения парциальных атомных плотностей в пределах валентной зоны и зоны проводимости в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- исследование строения локального окружения атомов металлов в ванадийзамещенных дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ на основании изучения тонкой структуры рентгеновских К-спектров поглощения.

Научная новизна

Впервые проведено комплексное исследование электронного и пространственного строения слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) с помощью методов РФЭС, РЭС, РАС, статической магнетохимии и современных квантово-химических методов расчета электронной структуры соединений:

1. На основании проведенных исследований изучено перераспределение электронной плотности в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) по мере увеличения концентрации ванадия; идентифицировано зарядовое состояние атомов меди, хрома, ванадия и серы в изучаемых соединениях, находящихся на поверхности (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{6+} , V^0 , V^+ , V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , S^{2-} , S^0 , S^+ , S^{4+} , S^{6+}) и в объеме исследованных образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x=0,05\div 0,10$, $\delta\rightarrow 0$) и $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x=0,15\div 0,40$)). Полученные результаты показывают, что различие в оценках зарядовых состояний атомов меди, хрома, ванадия в катион-замещенных дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), которое наблюдается при рассмотрении различных литературных источников ($\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$), может быть связано с существенными вкладами атомов металлов, локализованных на поверхности изучаемых дисульфидов и входящих в состав кислородсодержащих соединений [19-22, 25-26, 28, 37-38].

2. Построение в единой энергетической шкале рентгеновских эмиссионных $\text{Cu}(\text{L}\alpha)$ -, $\text{Cr}(\text{K}\beta_{2,5})$ -, $\text{V}(\text{L}\alpha)$ -, $\text{S}(\text{K}\beta_{1,x})$ -спектров, а также К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы позволило экспериментально определить энергетическое положение и парциальный атомный состав занятых состояний валентной зоны и свободных состояний зоны проводимости катион-замещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$); полученные результаты сопоставлены с данными проведенных квантово-химических расчетов электронной структуры изучаемых соединений. Показано, что максимумы распределения плотностей занятых $3d$ -состояний металлов сосредоточены в области вершины валентной зоны $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Максимум распределения плотности занятых $3p$ -состояний серы расположен в глубине валентной зоны. Нижние свободные состояния зоны проводимости матрицы CuCrS_2 образовано $3d$ -состояниями хрома, в более высокоэнергетической области располагаются состояния np -состояния серы и ns -, np -состояния меди. При замещении хрома ванадием вклад занятых и свободных $3d$ -состояний ванадия в ванадийзамещенных дисульфидах локализуется в области верхних занятых состояний валентной зоны и нижних свободных состояний зоны проводимости.

3. С помощью теоретического моделирования рентгеновских К-спектров поглощения меди и ванадия в рамках FDMNES (метод конечных разностей) исследована тонкая структура К-спектров поглощения ванадия в зависимости от характера расположения атомов меди и внедренных в матрицу дисульфида меди-хрома CuCrS_2 атомов ванадия. На основании полученных результатов показано, что атомы меди в изученном наборе образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) расположены в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков, а внедренные атомы ванадия замещают атомы хрома в дисульфидных слоях.

4. С помощью квантово-химических расчетов в рамках DFT-метода изучено влияние расположения атомов меди в α -тетраэдрических и о-октаэдрических позициях межслоевых промежутков на электронную структуру дисульфида меди-хрома CuCrS_2 и

характер электронной проводимости. Показано, что расположение атомов меди в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков соответствует наличию щели между занятыми и свободными состояниями (0,287 эВ), и, следовательно, дисульфид меди-хрома CuCrS_2 имеет полупроводниковый характер проводимости. Расположение атомов меди в о-октаэдрических позициях приводит к отсутствию щели между занятыми и свободными состояниями и к металлическому характеру проводимости CuCrS_2 . Влияние характера распределения атомов меди по α -тетраэдрическим и о-октаэдрическим позициям межслоевых промежутков, таким образом, может быть одной из причин различия литературных данных о характере электропроводности слоистого дисульфида меди-хрома (металл либо полупроводник [19, 23,30, 37, 40, 41, 51]).

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса независимых взаимодополняющих высокохарактеристических спектроскопических методов для исследования предварительно аттестованных образцов дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Для обработки экспериментальных спектров были использованы стандартные многократно апробированные программные пакеты: XPSPeak 4.1, Origin 7.5, Viper.

В работе для интерпретации экспериментальных данных были проведены теоретические расчеты энергетического спектра и особенностей тонкой структуры рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров с помощью высокоэффективных и широко применяемых стандартных квантово-химических программных пакетов ADF2013 и FDMNES. Полученные распределения плотностей занятых состояний согласуются со структурой экспериментальных рентгеновских эмиссионных $\text{Cu(L}\alpha\text{)}$ -, $\text{Cr(K}\beta_{2,5}\text{)}$ -, $\text{V(L}\alpha\text{)}$ -, $\text{S(K}\beta_{1,x}\text{)}$ -спектров, рассчитанные сечения поглощения соответствуют структуре рентгеновских К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы.

Для проверки корректности полученных результатов также проведено сопоставление получаемых результатов исследования электронного строения дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) и зарядового состояния атомов в изучаемых соединениях с данными литературных источников [19-22, 25-26, 28, 37-38, 40, 41, 51, 85-87].

Теоретическая и практическая значимость

Результаты комплексного экспериментального и теоретического исследований зонной структуры изучаемых соединений представляются важными для понимания природы электропроводности, ионной проводимости и магнеторезистивных свойств изучаемых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Полученные данные о взаимосвязи XANES-структур К-спектров поглощения меди, ванадия и характера расположения соответствующих атомов в кристаллической решетке дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) имеют большую практическую значимость. Результаты проведенных экспериментальных исследований и осуществленных моделирований структур К-краев поглощений могут быть использованы для создания на основе РАС методики контроля распределения атомов меди и ванадия по

кристаллографическим позициям в изучаемых соединениях, что является одним из ключевых моментов при получении на основе дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) материалов с требуемыми свойствами [1, 22, 25, 28, 40].

Исследование зарядового состояния атомов элементов в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) показали, что в области концентраций ванадия $x=0,05\div 0,10$, в которой, согласно литературным источникам [18, 20, 27, 34, 39] наблюдается наличие максимума ионной проводимости, атомы меди имеют наименьший положительный заряд и находятся в состоянии, близком к Cu^0 . Проведенные исследования также показали, что атомы меди и хрома в зарядовых состояниях Cu^{2+} и Cr^{2+} , с существованием которых в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, согласно литературным источникам [19, 28, 29, 32], связано колоссальное магнетосопротивление (**КМС**) изучаемых соединений, расположены на поверхности поликристаллических частиц дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Наличие соответствующих зарядовых состояний атомов меди и хрома связано с присутствием на поверхности поликристаллических частиц изучаемых соединений окисленных форм атомов меди и хрома.

Методология и методы диссертационного исследования

Теоретическую и методологическую основу диссертационного исследования составили научные труды отечественных и зарубежных авторов, посвященные вопросам исследования электронного и пространственного строения сложных химических соединений с помощью методов **РФЭС**, **РЭС**, **РАС**, статической магнетохимии, квантово-химического моделирования электронной структуры веществ, а также работы, посвященные исследованию физико-химических свойств и электронного строения диалкогогенидов переходных металлов [1-84].

В качестве методов экспериментального исследования слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) были использованы высокохарактеристические методы **РФЭС**-, **РЭС**-, **РАС**-спектроскопии и статической магнетохимии.

Совместное исследование рентгеновских фотоэлектронных спектров основных $2p$ -уровней меди, хрома, ванадия и серы в сочетании с исследованием рентгеновских эмиссионных $K\alpha$ -спектров позволило изучить распределение электронной плотности в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), а также идентифицировать зарядовое состояние атомов элементов в объеме и на поверхности изучаемых соединений. Полученные результаты были сопоставлены с данными магнетохимических исследований дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Построение в единой энергетической шкале рентгеновских эмиссионных спектров валентной полосы, спектров поглощения, а также рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной полосы позволило экспериментально определить энергетическое положение валентной зоны и зоны проводимости, а также исследовать особенности распределения парциальных плотностей занятых и свободных состояний в структуре валентной зоны и зоны проводимости.

Исследование рентгеновских эмиссионных спектров в широкой спектральной области (1,5–25Å) потребовало проведения модернизации спектрометров

УРС-2И (разработка флуоресцентной приставки для получения рентгеновских эмиссионных спектров, внедрение полупроводникового позиционночувствительного детектора) и Стеарат (оптимизация работы газоразрядного счетчика в мягкой спектральной области, введение цифровой регистрации спектров).

Для выделения особенностей тонкой структуры экспериментальных рентгеновских эмиссионных спектров и рентгеновских спектров поглощения, подверженных влиянию функции аппаратного искажения и существенной естественной ширины внутреннего уровня, соответствующие спектры были исправлены с помощью «метода столбиков».

Проверка достоверности полученных результатов была проведена с помощью квантово-химического моделирования электронной структуры изучаемых соединений в рамках DFT- метода (программный пакет ADF2013, модуль BAND).

Исследование особенностей локального окружения атомов меди и ванадия было осуществлено на основе анализа ближней тонкой структуры (XANES) главных К-краев поглощения меди и ванадия. Анализ XANES-структур К-краев поглощения был проведен с привлечением квантово-химических расчетов в рамках метода конечных разностей (программный пакет FDMNES).

На защиту выносятся:

- результаты исследования энергетического спектра ванадийзамещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$);
- результаты исследования характера распределения электронной плотности (зарядового состояния атомов) в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$);
- результаты исследования характера локального окружения атомов меди и ванадия, входящих в состав дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых российских журналах и 19 тезисов в сборниках публикаций российских и международных конференций.

Личный вклад автора

- участие в постановке задач и составлении плана проведения исследований.
- модернизация и отладка спектрометров УРС-2И, Стеарат.
- получение и обработка рентгеновских эмиссионных спектров, получение и обработка К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия, обработка спектров поглощения серы.
- участие в проведении экспериментальных РФЭС-исследований и обработка экспериментальных рентгеноэлектронных спектров.
- написание программного кода на языке C++, осуществляющего исправление формы рентгеновских спектров на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения.
- проведение аттестации изучаемых образцов методами РФА-, РСА-, оже-электронного, рентгеновского микронзондового анализа, статической магнетохимии, анализ результатов и отбор пригодных для исследования образцов.

- моделирование структуры главных К-краев поглощения и энергетического спектра изучаемых соединений с помощью квантово-химических программных пакетов: FDMNES, ADF 2013 (модуль BAND).
- активное участие в написании статей и выступление с устными и стендовыми докладами на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания экспериментальных методик и исследуемых образцов (глава 2), главы 3, посвященной исследованию рентгеновских фотоэлектронных спектров изучаемых соединений, главы 4, в которой рассматриваются рентгеновские эмиссионные спектры дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), главы 5, посвященной исследованию рентгеновских К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы, главы 6, в которой рассматриваются особенности электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома, выводов, заключения, благодарностей и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 165 страниц, содержит 82 рисунка, 44 таблицы и список цитируемой литературы из 160 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Неорганические соединения со слоистой структурой – перспективная база для современной электроники

Поиск и направленное создание материалов с заданными свойствам являются важнейшими задачами современного материаловедения. При этом пример кремния и его соединений показывает, что наибольшими преимуществами обладают недорогие технологичные многофункциональные материалы.

Одним из важнейших классов таких материалов являются квазидвумерные неорганические соединения со слоистой структурой.

Данный класс химических соединений, благодаря существенной анизотропии свойств и возможности управления соответствующими свойствами, представляет собой интересную перспективную базу для современной электроники.

Такого рода возможность обусловлена особым характером связывания слоев MX_2 друг с другом, где отдельный слой MX_2 можно рассматривать как плоскую полимерную молекулу $\{\text{MX}_2\}_n$ ($n \rightarrow \infty$), с большим межслоевым расстоянием и слабым межслоевым взаимодействием. Наличие пустот между слоями $\{\text{MX}_2\}_\infty$ даёт возможность сравнительно легкого заполнять их различного рода атомами, ионами и молекулами с образованием стехиометрических или нестехиометрических соединений. Внедренные объекты способны создавать каналы проводимости, специфически обустроиваясь в пустотах межслоевого пространства. При этом важнейшее значение для свойств получаемых материалов имеют способы заполнения этих пустот, составы и чередование образующихся слоев, способ их упаковки. Чувствительность к типу и концентрации интеркалата, вводимого в межслоевое пространство, позволяет получать материалы с различными физическими свойствами, например, обладающие анизотропной электронной и ионной проводимостью, высокими значениями удельной термо-ЭДС, отрицательным магнетосопротивлением.

Таким способом на основе неорганических соединений со слоистой структурой можно получать материалы, которые впоследствии может стать основным компонентом при создании электронного устройства.

Определяющее значение в данном случае имеет характер взаимодействия внедряемых объектов с исходной матрицей, поскольку оно обуславливает формирование особенностей энергетического спектра, ответственных за проявление тех или иных свойств конечного материала. В связи с этим данные физических методов, способных охарактеризовать эти особенности взаимодействия и электронного строения соответствующих соединений приобретают особую ценность.

1.2. Слоистые дисульфиды меди-хрома

Халькогениды переходных металлов являются одним из наиболее интенсивно исследуемых подклассов соединений со слоистой структурой.

Большое число работ посвящено исследованиям дихалькогенидов титана (материалы для литий-ионных батарей, «дышащие» кристаллы, материалы для спинтроники - области электроники, в которой для создания приборов используются

свойства электронов, обусловленные наличием у них не только заряда, но и спина); халькогенидов марганца (материалы для спинтроники, химические сенсоры); дихалькогенидов хрома (материалы для спинтроники, химических источников тока, катализаторов); халькогенидов железа (материалы для спинтроники, катализаторов, сырье для химической промышленности) [1-20].

Сочетание диэлектрических и магнитных свойств делает халькогениды переходных металлов потенциальной элементной базой для нужд спинтроники, стимулируя интерес к исследованиям данных соединений.

Одним из представителей данного класса соединений является слоистый дисульфид меди-хрома CuCrS_2 . Необходимо отметить, что в силу неустойчивости атома хрома в состоянии Cr^{4+} в дисульфидных слоях $\{\text{CrS}_2\}_n$, невозможно получить стабильный дисульфид CrS_2 . По этой причине обычно работают со стабильными соединениями на основе CrS_2 -матрицы. Данные стабильные соединения получают за счет введения в дисульфидную матрицу ионов сильно электроположительных элементов (A), которые, находясь в межслоевом пространстве, образуют интеркалированные соединения типа $(\text{A})^+[\text{CrS}_2]^-$ (A=Li, Na, K, Cu, Ag, Au) со структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [4, 19-24].

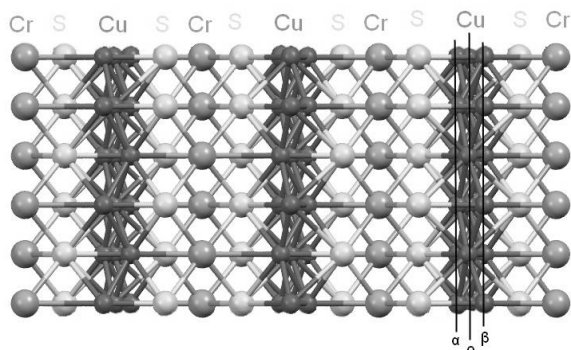


Рис. 1. Фрагмент структуры CuCrS_2

исключают возможность их одновременного заполнения: α - и β -тетраэдрические и о-октаэдрические (рис.1). Анализ литературных данных показывает, что характер заполнения данных позиций существенно зависит от температурно-временных параметров синтеза данного соединения, в частности от скорости охлаждения. Согласно работам [20, 25] вероятность заполнения α -тетраэдрических позиций при комнатных температурах составляет $90\div 97\%$, β -тетраэдрических позиций 0% , о-октаэдрических $0\div 10\%$ (0 по данным [25], $3\div 10\%$ согласно [20]). При повышении температуры до $\sim 670\text{K}$ (температура суперионного перехода) наблюдается увеличение вероятности заполнения октаэдрических позиций до 15% согласно [20] и $\sim 30\%$ по данным [20]. В случае β -позиций при повышении температуры до $\sim 470\text{K}$ вероятность заполнения данных позиций составляет $\sim 30\%$, при дальнейшем увеличении температуры до 670K вероятность заполнения падает до $\sim 5\%$ [20].

Одним из распространенных способов управления свойствами слоистых неорганических соединений, помимо интеркаляции атомов в межслоевые промежутки, является катионное замещение атомов переходных металлов в слоях. В случае

Согласно литературным источникам [18, 20-22, 24-25] дисульфид меди-хрома CuCrS_2 имеет ромбоэдрическую ячейку (пр. гр. $R3m$, $a = 3,481(1) \text{ \AA}$, $c = 18,69(1) \text{ \AA}$). Ионы хрома занимают октаэдрические позиции, образуя дихалькогенидные слои CrS_2 , между которыми располагаются ионы меди, занимая преимущественно тетраэдрические позиции. Для атомов меди в межслоевых промежутках имеются 3 типа позиций, расстояния между которыми

дисульфида меди-хрома замещение атомов хрома проводят атомами других переходных металлов, таких как ванадий, марганец, железо, имеются данные о замещении хрома алюминием. В данной работе рассматриваются твердые растворы замещения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Введение ванадия в состав $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки a и c на $\sim 0,01$ Å. Уменьшение параметров ячейки по данным [26] наблюдается начиная с $x = 0,10$, согласно [20] уменьшение параметров ячейки начинается с $x=0,20$. Замещение атомов хрома атомами ванадия также сопровождается появлением дополнительных пиков в дифрактограммах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в направлении (107). Наличие соответствующих пиков, отмеченное в [27] для составов с $x=0,05\div 0,15$ свидетельствует о возникновении периодических дефектов – плоскостей кристаллографического сдвига. При дальнейшем увеличении содержания ванадия плоскости кристаллического сдвига не проявляются.

Введение ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, согласно источникам [20] приводит к изменению вероятности заполнения кристаллографических позиций атомами меди. Для содержания ванадия $x < 0,20$ характер распределения меди по позициям соответствует исходному дисульфиду CuCrS_2 . Дальнейший рост содержания ванадия $x \geq 0,20$ ведет к увеличению вероятности заполнения октаэдрических позиций до $\sim 30\%$ уже при комнатной температуре. Для β -тетраэдрических позиций при $x \geq 0,20$ не наблюдается роста вероятности заполнения при $T \sim 570\text{K}$, а для $T \sim 672\text{K}$ вероятность заполнения β -тетраэдрических позиций возрастает до $\sim 5\div 10\%$.

Анализ представленных данных уже в первом приближении показывает, что существенную роль, даже в случае исходного дисульфида меди-хрома CuCrS_2 , литературные источники дают различающуюся информацию. В случае ванадийсодержащих дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ информация литературных источников еще более противоречива. Соответствующие отличия связаны, прежде всего, с особенностями методики синтеза исследуемых соединений. Это обусловлено, в первую очередь, подвижностью ионов меди в межслоевых промежутках в условиях высоких температур, при которых осуществляется синтез соединений. Различные температуры синтеза, различные скорости охлаждения синтезированного материала приводят к различному характеру распределению атомов в межслоевых промежутках [1, 4].

Данное обстоятельство необходимо учитывать при сопоставлении данных о свойствах слоистых дисульфидов меди-хрома из различных литературных источников.

1.3. Методики синтеза слоистых дисульфидов меди-хрома

Методики синтеза слоистых дисульфидов меди-хрома можно условно разделить на несколько групп: синтез из чистых элементов в запаянных ампулах, синтез из смеси сульфидов в запаянных ампулах, сульфидирование смеси оксидов, метод химических транспортных реакций (ХТР).

Синтез из чистых элементов в запаянных ампулах является наиболее распространенным способом получения слоистых дисульфидов меди-хрома. Смесь из хрома, меди, ванадия, серы помещается в запаянную вакуумируемую ампулу. Ампула

выдерживается при температурах $\sim 700\div 1000^\circ\text{C}$ в течение $\sim 40\div 60$ часов. Получаемые по данной методике дисульфиды меди-хрома зачастую имеют в своем составе существенное количество примесей, таких как CuCr_2S_4 , Cu_3VS_4 , Cu_9S_5 [18-21, 28-35].

Сульфидирование смеси оксидов в открытом реакторе было использовано в качестве методики синтеза изучаемых в данной работе соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Смесь оксидов меди, хрома, серы, ванадия, соответствующая стехиометрическому составу помещается в реактор, в горизонтальную лодочку и сульфидируется продуктами разложения роданида аммония в течение ~ 40 часов при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ [25, 26].

Т а б л и ц а 1

Некоторые методики синтеза, применяемые различными исследователями

Литературный источник	Объект Синтеза	Методика синтеза	Характерные примеси, дефекты
[18-20, 29, 33-34, 36]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ $0 < x < 0,30$	Синтез из чистых элементов в вакуумируемой ампуле $T \sim 700\div 1000^\circ\text{C}$	Cu_3VS_4 при $x > 0,20$
[31, 36]	CuCrS_2	Синтез из Cu , Cr , S элементов в вакуумируемой ампуле $T \sim 800^\circ\text{C}$, ХТР при $T \sim 700\div 800^\circ\text{C}$	CuCr_2S_4 $\sim 1\text{-}4\%$ по данным магнитной восприимчивости
[22]	CuCrS_2	Синтез из смеси сульфидов Cu_2S , Cr_2S_3 в вакуумируемой ампуле $T = 850^\circ\text{C}$ ХТР из CuCrS_2 $T = \sim 820\div 950^\circ\text{C}$	Неупорядоченность Cu в межслоевых промежутках при скоростях охлаждения выше $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.
[25, 26]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ $0 < x < 0,40$	Сульфидирование смеси оксидов CuO , Cr_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_5 при $T \sim 850^\circ\text{C}$	Примесь Cu_9S_5 в CuCrS_2 . При скорости охлаждения $60^\circ\text{C}/\text{мин}$ $\sim 10\%$ атомов Cu в октаэдрических позициях; при скорости охлаждения $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ $\sim 3\%$ атомов Cu в октаэдрических позициях
[37, 38]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ $0 < x < 0,30$	Cu_2S , Cr_2S_3 в вакуумируемой ампуле $T \sim 850^\circ\text{C}$	-

Метод **ХТР** позволяет получать монокристаллические пластинки дисульфида различного размера. Процесс осуществляется также в запаянной ампуле при $T \sim 900^\circ\text{C}$ в присутствии газа-переносчика $-\text{I}_2$, Cl_2 . В ампуле имеется 2 области: горячая и холодная – в горячей зоне ампулы вещество захватывается газом переносчиком, в холодной зоне осаждается синтезируемый дисульфид. В качестве исходного материала для получения монокристаллических пластинок могут быть использованы: смесь чистых элементов, смесь сульфидов, порошковый образец дисульфида соответствующего состава. В получаемых по данной методике кристаллических пластинках также возможно наличие включений других фаз [22, 31, 35].

Табл. 1. иллюстрирует основные методики синтеза, применяемые различными исследователями, а также характерные примеси, дефекты, выявленные ими в синтезированных соединениях.

Анализ литературных источников [1, 22, 25] показывает, что одним из важнейших параметров синтеза катион-замещенных дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ является скорость охлаждения получаемых соединений. В работе [25] показано, что скорость охлаждения определяет долю атомов меди, которые располагаются в о-октаэдрических позициях межслоевых промежутков. Увеличение скорости охлаждения получаемых соединений с $25^\circ\text{C} / \text{мин.}$ до $60^\circ\text{C} / \text{мин.}$ приводит к увеличению доли атомов в о-октаэдрических позициях с ~ 3 до 10% .

1.4. Электрофизические свойства слоистых дисульфидов меди-хрома

Наибольшее число электрофизических исследований дисульфидов меди-хрома проводится на керамических образцах, получаемых из предварительно приготовленных в виде порошков образцов дисульфидов меди-хрома. В связи с этим, если в тексте не оговаривается иное, то описанные результаты относятся к данному классу образцов.

Ионная проводимость

Первоначальные исследования слоистого дисульфида меди-хрома были обусловлены интересом к суперионным свойствам данного соединения, связанными с особенностями кристаллической структуры CuCrS_2 .

При $T > 670\text{K}$ слоистый дисульфид меди-хрома CuCrS_2 переходит в состояние со смешанной электрон-ионной проводимостью. Причиной проявления данных свойств у CuCrS_2 , согласно [20, 25] является наличие незаполненных кристаллографических позиций (тетраэдрических и октаэдрических) в межслоевом пространстве. Проявление суперионных свойств соединения коррелирует с увеличением вероятности заполнения о-октаэдрических позиций (см. п.1.2). Отличительной особенностью CuCrS_2 являются высокие коэффициенты диффузии тяжелых атомов меди ($\sim 10^{-4} \div 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), близкие к коэффициентам диффузии для таких распространенных электролитов, как сернокислотные [3, 18, 20].

Ионную проводимость CuCrS_2 можно увеличивать, производя замещение атомов хрома в тройных слоях [-S-Cr-S-] атомами других переходных элементов, например ванадием, марганцем, железом.

В случае $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ увеличение ионной проводимости данных соединений авторы [18, 20, 34] связывают с уменьшением энергии дефектообразования. В области малых концентраций ванадия ($x \sim 0,05 \div 0,10$) наблюдается локальный максимум зависимости ионной проводимости. Существование данного максимума было объяснено в работах [27, 39] на основании мультифрактального анализа. В данной области составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ наблюдается увеличение фрактальной размерности D_0 (меры изрезанности границ) при уменьшении среднего размера поликристаллического зерна исследуемых соединений. Это свидетельствует о том, что локальный максимум в области $x \sim 0,10$ обусловлен увеличением вклада дефектов, расположенных на поверхности поликристаллических частиц, в ионную проводимость катионзамещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Помимо того, в работах [20] показано, что замещение атомов хрома атомами ванадия в области концентраций $x > 0,20$ наблюдается увеличение вероятности заполнения октаэдрических позиций (~30%) в межслоевом пространстве при $T=300\text{K}$.

Таким образом, влияние катионного замещения хрома ванадием на суперионные свойства $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ носит сложный характер.

Электропроводность

Помимо ионного механизма переноса зарядов в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ осуществляется также и электронный перенос, обусловленный полупроводниковыми свойствами данных соединений. Если ионный транспорт в данных системах обусловлен движением атомов меди в межслоевых промежутках, то электронный перенос носителей заряда в данных системах осуществляется в тройных дисульфидных слоях [-S-Cr-S-] [19]. По данным [19, 28, 29, 32, 33] исходный дисульфид меди-хрома является электронным с энергией активации проводимости ~0,2 эВ. Катионное замещение атомов хрома атомами ванадия ведет к снижению данной энергии до 0,005 эВ при $x=0,15 \div 0,20$, т.е. происходит переход металл-диэлектрик [19, 37, 38].

Необходимо отметить, что электрофизические свойства $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ существенно зависят от технологии их получения. В работах [19, 29, 33, 33, 36] указывается, что CuCrS_2 является электронным полупроводником, в работах - дырочным [37, 38], в [20, 31, 35] указывается, что для монокристаллических образцов CuCrS_2 , полученных с помощью ХТР, наблюдается металлический характер проводимости.

Систематическое исследование, проведенное в работе [40] показало, что отклонения от стехиометрического состава в данном соединении приводит к изменению типа проводимости данных соединений от электронного к дырочному. Наличие вакансий в хромовых слоях приводит к появлению дополнительных электронов в зоне проводимости данного соединения, наличие вакансий в межслоевом промежутке ведет к увеличению дырочной проводимости.

В связи с этим при проведении исследования электрофизических свойств необходимо особое внимание уделять методикам контроля фазового/элементного состава данных соединений.

Термоэлектрические свойства

Внимание исследователей привлекают также и термоэлектрические свойства дисульфида меди-хрома CuCrS_2 [30, 31, 35, 41]. Анизотропия физических свойств слоистых соединений переходных металлов позволяет получать термоэлектрические материалы, сочетающие высокие значения удельного термо-ЭДС и относительно малой теплопроводности. Для оценки термоэлектрических свойств применяется параметр добротности ZT [42]:

$$ZT = \frac{s^2 \cdot \sigma}{k} \quad (1),$$

где s - коэффициент Зеебека (удельная термо-ЭДС), σ - электропроводность, k - теплопроводность.

В случае традиционных термоэлектрических материалов $ZT \sim 1$. Исследования термоэлектрических свойств керамических образцов дисульфида CuCrS_2 при $T=300\text{K}$

показали, что значение ZT варьируется от 0,015 до 2.4 [30-31]. Наибольшие величины $ZT \approx 2 \div 2.4$ соответствуют закаленным керамическим образцам CuCrS_2 , для медленно охлажденных/долго отожженных в вакууме образцов $ZT \rightarrow 0$.

Значения коэффициента Зеебека составляют 300÷400 мкВ/К для керамических образцов.

Для катион-замещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в литературе не удалось обнаружить данные о термоэлектрических свойствах.

1.5. Магнитные свойства слоистых дисульфидов меди-хрома

Магнитные свойства слоистых дисульфидов хрома определяются ферромагнитным упорядочением магнитных моментов атомов хрома в слоях $[-\text{S}-\text{Cr}-\text{S}-]$ и антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов близлежащих слоев. Интеркалирование различных атомов в межслоевые промежутки влияет на характер взаимодействия хромовых слоев, вызывая появление нескомпенсированного магнитного момента. Такого рода антиферромагнетика называются фрустрированными. В случае дисульфида меди-хрома наблюдается наличие слабого нескомпенсированного магнитного момента вдоль кристаллографической оси c . Направление соответствующего момента меняется на 360° вдоль кристаллографической оси c . Данный вид фрустрированного антиферромагнетика называется гелимагнетиком, экспериментальные работы с использованием дифракции нейтронов подтвердили, что CuCrS_2 является гелимагнетиком. В температурной области выше температуры магнитного упорядочения (температура Нееля $T_N \approx 40\text{K}$) соединение проявляет парамагнитные свойства [19, 21, 37, 43, 44].

Способ получения дисульфидного материала определяет характер распределения атомов в межслоевых промежутках, а также наличие примесных фаз. Данные факторы существенно влияют на магнитные свойства данных соединений. В связи с этим различные группы авторов получают различные результаты. Однако, из анализа литературы можно получить общие закономерности, присущие катион-замещенным слоистым дисульфидам меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Во-первых, температурная зависимость магнитной восприимчивости данных соединений в высокотемпературной области ($T > 40\text{K}$) подчиняется закону Кюри-Вейса. Введение атомов ванадия ведет к уменьшению магнитной восприимчивости соединений в области температур, для которой выполняется закон Кюри-Вейса. В низкотемпературной области, которая соответствует антиферромагнитному упорядочению атомов, наблюдается увеличение магнитной восприимчивости примерно в два раза. Температура Нееля T_N данных соединений уменьшается с ростом содержания ванадия (до 20K при $x=0,2$). Отрицательная константа Вейса Θ данных соединений уменьшается по модулю либо меняет знак с увеличением содержания ванадия. В области концентраций ванадия $x \geq 0,10$ наблюдается состояние спинового стекла (магнитная восприимчивость при охлаждении в магнитном поле не соответствует восприимчивости при охлаждении в отсутствии магнитного поля). При этом температура перехода в состояние спинового стекла T_g , для составов лежит в пределах 10÷20K [19, 28, 29, 33, 34, 37].

Величина эффективного магнитного момента атомов, определяемая различными авторами существенно отличается. Сводная табл. 2 показывает, что по различным данным эффективный магнитный атомов лежит в пределах 3÷5 М.Б. Существенный разброс значений эффективного магнитного момента наблюдается даже для публикаций отдельно взятых групп авторов. Так в работе [34] эффективный магнитный момент CuCrS_2 при комнатной температуре составляет ~45 М.Б. В работе [20] авторы уже не приводят значение эффективного магнитного момента как такового, однако значение магнитной восприимчивости для CuCrS_2 составляет $\sim 0,0035 \text{ см}^3/\text{моль}$, что соответствует 2,90 М.Б. Данные расхождения легко объяснимы с точки зрения наличия ферромагнитных примесей в соответствующих соединениях.

Т а б л и ц а 2

Магнитные свойства слоистых дисульфидов меди-хрома по данным различных источников

Литературный источник	Исследуемый объект	Магнитные свойства		
		$\mu_{\text{эфф}}$, М.Б.	Θ , К	T_N , К
[19, 28, 29, 33, 37, 36]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($0 < x < 0,3$)	4,3÷4,8	-148	40К для CuCrS_2
[18, 20, 34]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($0 < x < 0,3$)	4,8÷5,5 при 293К ($\chi=0,35\div 2,7 \text{ см}^3/\text{моль}$)	-	-
[30, 31, 35]	CuCrS_2	3.9	-110	40,5
[22]	CuCrS_2	3,995÷3,985	-135÷-155	36÷43
[37,38]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($0 < x < 0,3$)	3,87÷4,08	-	39

Катионное замещение хрома ванадием, согласно [4, 19, 28, 29, 33, 34, 37, 36], помимо изменения магнитных свойств $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, ведет к появлению у данных соединений колоссального магнетосопротивления (КМС).

1.6. Колоссальное магнетосопротивление (КМС) слоистых дисульфидов меди-хрома

Под колоссальным магнетосопротивлением понимается эффект увеличения тока через вещество (уменьшение электросопротивления) при приложении к нему магнитного поля. Это обстоятельство отличает данный эффект от «обычного» магнетосопротивления, когда во внешнем поле сопротивление вещества растет. По этой причине иногда используется выражение «отрицательное магнетотсопротивление». Для оценки величин КМС используется выражение:

$$\delta_H = \frac{(\rho(H) - \rho(0))}{\rho(H)} \quad (2),$$

где $\rho(0)$ - удельное сопротивление в отсутствии поля; $\rho(H)$ - удельное сопротивление в магнитном поле.

Величин «обычного» магнетосопротивления оценивается из соотношения:

$$\delta_H = \frac{(\rho(H) - \rho(0))}{\rho(0)} \quad (3).$$

Отличия этих уравнений отражают различную природу соответствующих эффектов. В наиболее простой интерпретации магнетосопротивление объясняется действием силы Лоренца, что приводит к увеличению длины свободного пробега носителей за счет «закругления» траектории их движения. **КМС** объясняется различием в эффективности рассеяния носителей заряда различной спиновой поляризации («вверх» и «вниз»). При приложении к материалу магнитного поля эффективность рассеяния электронов, ориентированных по полю падает и уменьшается суммарное электросопротивление образца. Применение материалов, обладающих **КМС**, в сравнении с материалами, обладающими «обычным» магнетосопротивлением, считается более перспективным. Поскольку $\delta_H = \mu^2 \cdot B^2$ (при условии $\mu B \ll 1$, где μ - подвижность носителей заряда, B -индукция магнитного поля) наибольшие величины эффектов будут наблюдаться для материалов с высокой подвижностью носителей заряда и, соответственно, низким электросопротивлением. Применение материалов с низким электросопротивлением в магниторезистивных датчиках не оправдано с точки зрения их энергоэффективности. Кроме того, фактором, мешающим созданию приборов, основанных на эффекте магнетосопротивления является взаимное влияние магнетосопротивления и эффекта Холла: сила Лоренца, действующая на носители заряда с ростом напряженности магнитного поля начинает компенсироваться электрическим полем носителей заряда, скапливающихся в результате эффекта Холла на граничных поверхностях полупроводников. Это обстоятельство вынуждает применять специальную геометрию при создании электронных устройств: введение компенсирующих контактов (усложняет технологию производства приборов), либо геометрия диска Карбино (низкое сопротивление элемента).

Именно эти обстоятельства сделали сенсоры на основе эффекта отрицательного магнетосопротивления наиболее яркими примерами успехов спинтроники. В настоящее

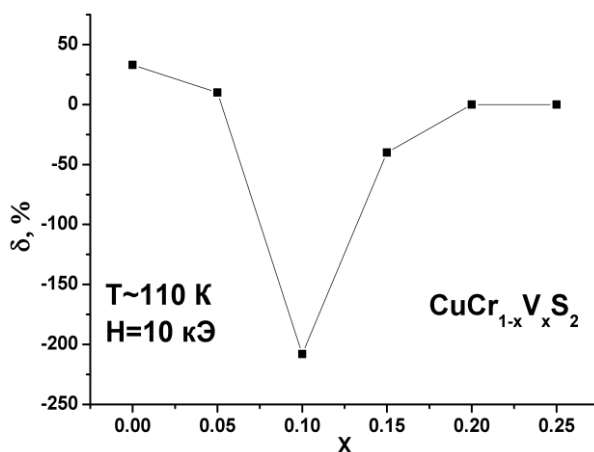


Рис.2. Магнеторезистивные свойства $CuCr_{1-x}V_xS_2$ по данным [45]

время широко распространены приборы, основанные на эффекте гигантского магнетосопротивления (**ГМС**) - эффекта, аналогичного **КМС**, но присущего многослойным гетероструктурам, составленным из чередующихся магнитных/немагнитных слоев. Использование материалов с **КМС** в перспективе должно позволить создать более дешевые в производстве приборы с более высокими эксплуатационными параметрами.

Среди материалов, обладающих **КМС**, слоистые дисульфиды меди-хрома занимают «промежуточное положение».

Наибольшие величины **КМС** присущи соединениям редкоземельных металлов и

достигают величин $-10^{11} \div 10^{13}\%$, например для EuS. Для манганатов $\text{La}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{MnO}_3$ (Лантаноид) порядок величин **КМС** составляет $-10^2 \div 10^3\%$ при комнатных и больших температурах, что делает этот класс соединений наиболее перспективным в отношении применения в устройствах спинтроники. Однако, необходимость использования редкоземельных элементов, таких как La, Sm и др. стимулирует поиск материалов со значительными величинами **КМС**, но без использования редкоземельных элементов. К этому подклассу можно отнести и слоистые дисульфиды меди-хрома, поскольку величина **КМС** при $T \sim 100\text{K}$ составляет до $\sim 60 \div 200\%$ (рис. 2) по данным различных источников [19, 32, 33, 45]

Известны попытки создать материалы с **КМС** легированием кремния атомами переходных и редкоземельных элементов, однако, таким способом удается получить материалы с величинами **КМС** в единицы процентов лишь при гелиевых температурах [2,4,45-48].

Таким образом, исследование взаимосвязи особенностей появления **КМС** с особенностями электронного строения катион-замещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ представляет интерес с точки зрения понимания механизмов формирования **КМС** в подобного рода системах. В перспективе это может быть использовано для получения материалов с большими величинами **КМС** и более высокими температурами проявления эффекта.

Приоритетные исследования **КМС** $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ были осуществлены группой исследователей из Института физики им. Киренского (Красноярск) [19, 32, 33]. На основании проведенных ЭПР-исследований данной группой была предложена модель, основанная на возможности взаимного сосуществования в данных соединениях зарядово-/магнитноразличных состояний $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$ и $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$. Соответствующая модель наличия зарядово-/магнитноразличных состояний $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ была по аналогии с моделью взаимного сосуществования $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в манганатах $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$, которая была создана Нагаевым и широко применяется для интерпретации наличия колоссального магнетосопротивления в манганатах [49-50].

Сущность данной модели заключается в том, что в исходной антиферромагнитной либо ферромагнитной матрице возникают ферромагнитные либо антиферромагнитные области, образующие своеобразные «капли» (см. рис. 3). При этом ферромагнитные

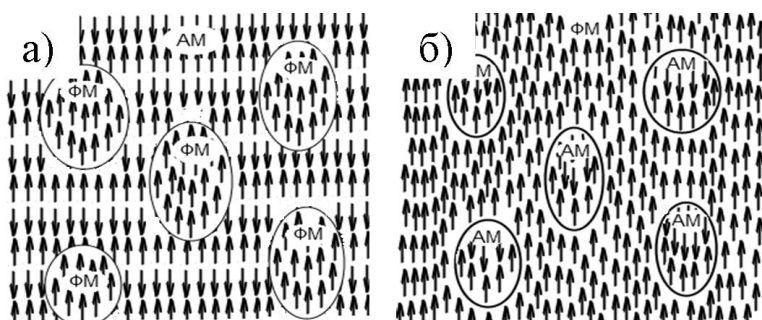


Рис. 3. КМС магнитных полупроводников: ферромагнитные области в антиферромагнитной матрице (а); антиферромагнитные области в ферромагнитной матрице (б)

области различной ориентации обладают различной эффективностью рассеяния электронов различной поляризации (спин «вверх» или «вниз»). При приложении магнитного поля соответствующие области упорядочиваются, разрастаются и материал приобретает высокую эффективность

рассеяния электронов со спинами, ориентированными против внешнего магнитного поля. Для электронов, ориентированных по полю, сопротивление материала резко падает. Отделение данных областей друг от друга является принципиальным моментом, поскольку в этом случае области непосредственно не взаимодействуют друг с другом, что позволяет получать высокое сопротивление для электронов обеих спиновых поляризаций. Существование подобной смеси магнитных фаз удовлетворяет минимуму свободной энергии, а формирование соответствующих областей может быть стимулировано изменением зарядового состояния атомов, внедрением различных примесей, отклонением от стехиометрического состава материала, локализацией электронов в различных областях материала, инъекцией поляризованных по спине электронов и другими процессами.

С точки зрения зонной теории появление колоссального магнетосопротивления может быть объяснено различной плотностью состояний для электронов различной спиновой ориентации. Качественно данный эффект можно рассмотреть на примере *3d*-металлов [48]. В отсутствие внешнего магнитного поля плотность состояний для электронов обеих спиновых поляризаций равна. При приложении внешнего магнитного поля плотность состояний для различных поляризаций меняется и становится больше носителей ориентированных по внешнему полю. Перенос на случай магнитных полупроводников можно сказать, что для электронов, ориентированных согласно внешнему магнитному полю в рамках «капель» будет наибольшая плотность состояний и они смогут перемещаться по материалу (непосредственно либо туннелируя «из капли в каплю»).

Данный механизм считается наиболее эффективным в случае дырочной проводимости, когда электроны фактически вынуждены перемещаться между атомами, например в случае манганатов. Однако, для электронных полупроводников также возможен такой характер движения электронов, но только в случае «прыжковых» механизмов движения. Данный механизм был предложен и для дисульфидов меди-хрома [19]. При температуре $\sim 100\text{K}$ в слоистых дисульфидах меди-хрома происходит так называемый электронный переход, когда ионизируются уровни, расположенные у дна зоны проводимости и соответствующие им электроны переходят с уровня Ферми в зону проводимости. При этом часть уровней остаются занятыми, а часть свободными. Поскольку определенная доля данных уровней соответствует *3d*-элементам, то для них ярко выражена зависимость плотности состояний от спиновой ориентации носителей, обуславливающая наличие **КМС** ($\sim 60\div 200\%$ по различным данным [19, 31, 32, 45]). С повышением температуры вклад прыжкового механизма проводимости падает, как и величина **КМС**. Наличие в ЭПР-спектрах сигналов, соответствующих 2 различным зарядовым состояниям меди /хрома ($\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$) отмечено при $T \sim 150\text{K}$. Это является вторым объяснением, почему при комнатных температурах у дисульфидов меди-хрома отсутствует **КМС**.

Необходимо отметить, что в работе [28] были исследованы магниторезистивные свойства и спектры ЭПР кристалла $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$, выращенного из расплава соответствующего по составу дисульфида. Если керамика, полученная спеканием исходного порошкового дисульфида $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ обладала **КМС** и в ее ЭПР-спектрах

наблюдалось две составляющие, то в случае кристалла составляющая была одна (Cu^+) и кристалл не проявлял магниторезистивных свойств. Это показывает важность получения данных о зарядовом состоянии элементов, образующих получаемые по конкретной технологии дисульфиды.

Т а б л и ц а 3

Зарядовое состояние элементов, входящих в состав дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Литературный источник	Исследуемый объект	Зарядовое состояние				Методика определения
		Cu	Cr	V	S	
[19, 28, 29, 33, 37, 36]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ $0 < x < 0,30$	1+/2+	3+/2+	-	2-	ЭПР-спектроскопия ($T \sim 100\text{K}$)
[18, 20, 34]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ $0 < x < 0,30$	-	2+	3+	-	Статическая магнетохимия
[51]	CuCrS_2	1+	-	-	-	РФЭС
[22]	CuCrS_2	1+	3+	-	-	Статическая магнетохимия
[26]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ $0 < x < 0,40$	1+	3+	3+	-	РАС
[37,38]	$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ $0 < x < 0,30$	1+	3+	-	-	Статическая магнетохимия

В заключении необходимо отметить, что имеющиеся в литературе данные относительно зарядового состояния атомов, образующих слоистые дисульфиды меди-хрома крайне противоречивы. В табл. 3 представлены данные, полученные различными группами исследователей. Соответствующие отличия могут быть обусловлены индивидуальными особенностями получаемых по различным методикам слоистых дисульфидов меди-хрома.

Таким образом, для понимания механизма возникновения колоссального магнетосопротивления представляет интерес характер распределения электронной плотности на атомах в слоистых соединениях переходных металлов, а также строение валентной зоны и зоны проводимости в данных соединениях. Соответствующие задачи могут быть решены методами высокоэнергетической спектроскопии: рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

1.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Одним из наиболее часто используемых методов для исследования зарядового состояния атомов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

В РФЭС-спектроскопии исследуются глубокие энергетические уровни атомов, образующих изучаемые химические соединения. При ионизации соответствующих уровней рентгеновским излучением часть электронов, расположенные на данных энергетических уровнях, покидает исследуемое вещество (внешний фотоэффект). Анализируя распределение фотоэлектронов по энергиям, можно измерить энергии связи рассматриваемых уровней с помощью уравнения Эйнштейна для фотоэффекта (рис. 4):

$$E_b = E_x - T - E_r - \varphi_{cn} \quad (4),$$

где E_x - энергия первичных рентгеновских квантов, E_b - энергия связи ионизируемых уровней, T - кинетическая энергия фотоэлектронов, E_r - энергия отдачи, φ_{cn} - работа выхода для вещества из которого сделан спектрометр.

Энергия отдачи в выражении (4) составляет несколько сотых эВ, поэтому при

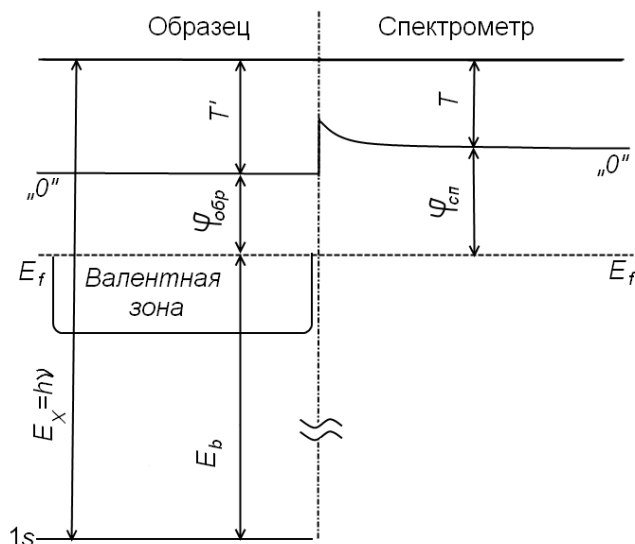


Рис. 4. Влияние спектрометра на величины энергий связи [55]

определили энергии связи ей пренебрегают. Для учета влияния материала спектрометра (φ_{cn}) используется калибровка по стандартным значениям энергий связи для элементов (обычно 4f-линии золота) и метод внутреннего стандарта (обычно используется 1s-линия углерода, $E_b(C(1s))=284,8$ эВ).

Энергия связи глубоких внутренних уровней для различных элементов периодической системы существенно отличается. В случае глубоких остовных уровней атомов это позволяет селективно изучать рентгеновские фотоэлектронные линии

сложных химических соединений, оценивать электронную плотность на атомах элементов, входящих в состав химических соединений. Оценка электронной плотности на атомах (зарядового состояния) по энергетическому положению РФЭС-линий возможна благодаря влиянию электронной плотности валентных орбиталей на экранирование внутренних уровней атома от ядра.

Химическое окружение исследуемых атомов в соединениях также оказывает влияние на РФЭС-линии. Это обусловлено взаимодействием электростатического поля химического окружения атомов с электронами, расположенными на исследуемых энергетических уровнях. Энергия связи внутренних уровней элементов в данном случае может быть представлена в виде:

$$E_b = kQ + \sum_i \frac{q_i}{R_i} + l \quad (5),$$

где $k \cdot Q$ - слагаемое, связанное с эффективным зарядом на ядре, второй член представляет собой электростатическое поле окружения, l - релаксационная поправка, связанная с ионизацией энергетических оболочек атомов [52-55].

При исследовании фотоэлектронных спектров d-элементов с открытыми электронными оболочками, возникают две возможные взаимные ориентации спинов d-электронов и электронов ионизируемой оболочки (рис. 5). Наличие этих двух возможных ориентаций приводит к расщеплению внутренних уровней, которое вызывает появление дополнительных составляющих РФЭС-линий или, по крайней мере, уширение

линий. Величина данного расщепления уровней, называемого мультиплетным, может быть оценена с помощью выражения [56-57]:

$$\Delta E = \frac{1}{2l+1} \cdot (2S+1) \cdot G^2(i,d) \quad (6),$$

где l - орбитальное квантовое число, соответствующее исследуемой линии, S - полный спин основного состояния d -электронов, $G^2(i,d)$ - обменный интеграл для d - и i - электронов ($2p, 3s, \dots$).

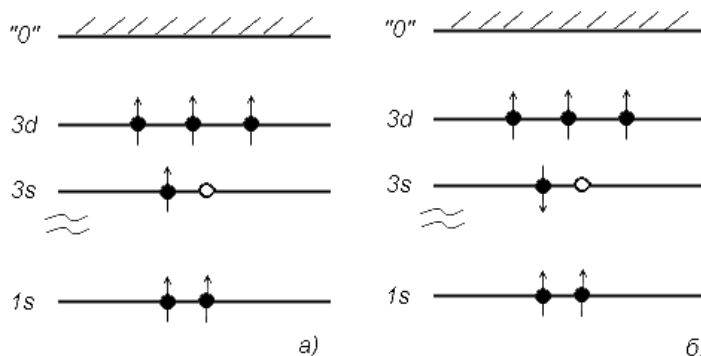


Рис. 5. Параллельная (а) и антипараллельная (б) ориентации спинов электронов валентных открытых оболочек и электронов ионизируемого уровня

Интенсивности образующихся составляющих для параллельной $I_{\uparrow\uparrow}$ и антипараллельной ориентации спинов $I_{\uparrow\downarrow}$ соотносятся как [53]:

$$\frac{I_{\uparrow\downarrow}}{I_{\uparrow\uparrow}} = \frac{M_{\uparrow\downarrow}}{M_{\uparrow\uparrow}} = \frac{2(S-1/2)+1}{2(S+1/2)+1} = \frac{S}{(S+1)} \quad (7),$$

где M - мультиплетность соответствующих спиновых конфигураций, S - полный спин системы в основном состоянии.

Помимо расщепления внутренних уровней в структуре фотоэлектронных линий элементов с открытыми оболочками могут присутствовать сателлитные линии, наличие которых может быть объяснено в рамках модели переноса заряда (**СТ-модель**, Charge transfer model). В наиболее простой ее интерпретации значительная электронная плотность, сосредоточенная на орбиталях лиганда при фотоионизации экранирует свободную вакансию на оболочках $3d$ -металла. Поскольку фотоионизация в процессе получения спектра происходит непрерывно, то фотоэлектронные линии могут быть представлены в виде суперпозиции двух электронных конфигураций $3d^n L^0$ (низкоэнергетическая составляющая **РФЭС**-спектра) и $3d^{n+1} L^+$ (высокоэнергетическая составляющая). Волновая функция для рассматриваемого уровня Ψ может быть качественно представлена в виде:

$$\Psi = c_1 \Psi_{3d^n L^0} + c_2 \Psi_{3d^{n+1} L^+} \quad (8),$$

где $\Psi_{3d^n L^0}$ и $\Psi_{3d^{n+1} L^+}$ - волновые функции для электронных конфигураций $3d^n$ и $3d^{n+1}$, c_1 и c_2 - соответствующие вклады электронных конфигураций.

Соотношение между вкладами c_1 и c_2 являются индивидуальными для каждого конкретного химического соединения. Соответствующая модель широко применяется при интерпретации $2p$ - $3s$ -фотоэлектронных спектров $3d$ -элементов [56, 58-63].

При проведении исследований необходимо учитывать, что глубина выхода фотоэлектронов в зависимости от их энергии не превышает в общем случае 10 нм. Таким образом, метод **РФЭС** является «поверхностным» методом, и в составе рентгеновских фотоэлектронных спектров существенный вклад могут вносить нарушенные приповерхностные слои исследуемого вещества, поверхностные загрязнения, пленки, образующиеся при взаимодействии исследуемого вещества с атмосферой.

В связи с этим для проверки корректности получаемых результатов целесообразно сопоставлять данные метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с результатами других методов исследования. Наиболее «родственными» к **РФЭС**-спектроскопии являются рентгеновская эмиссионная и рентгеновская абсорбционная спектроскопия [52-55].

1.8. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (РЭС)

Ионизация внутренних энергетических уровней атомов вызывает каскад переходов электронов с внешних уровней на ионизированный уровень. При этом избыток энергии, соответствующий эмиссионному переходу выделяется в виде кванта вторичного характеристического рентгеновского излучения с энергией

$$E_x = h\nu = E_f - E_i \quad (9),$$

где h - постоянная Планка, ν - частота излучения, E_i - энергия начального уровня, E_f - энергия конечного уровня.

Вероятность перехода между начальным i - и конечным f -состояниями в дипольном приближении может быть описана как:

$$p_{i,j} = \frac{2\pi}{h} \left| \langle \Psi_f | \hat{e}\vec{r} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (10),$$

где $\hat{e}\vec{r}$ - оператор дипольного перехода между начальным и конечным состояниями, описываемыми волновыми функциями Ψ_i и Ψ_f соответственно.

Как и в случае **РФЭС**-спектров, энергия эмиссионных переходов для глубоких энергетических уровней существенно отличается для различных элементов периодической системы, а энергетическое положение **РЭС**-линий для одного элемента зависит от электронной плотности на валентных орбиталях (зарядового состояния атома) [54, 55, 63-68].

В случае переходных d -элементов количество неспаренных электронов на незаполненной оболочке влияет на ширину рентгеновских эмиссионных линий. Соответствующее мультиплетное уширение влияет как на конечный, так и на начальный уровни, задействованные в эмиссионном переходе. Необходимо отметить, что по мере увеличения потенциала ионизации уровня величина, соответствующая обменно-интегралу $G^2(i,d)$ уменьшается, как и величина расщепления (см. соотн. (6)). Это показывает, что наибольший вклад вносит расщепление начального уровня. В случае $K\alpha_{1,2}$ - линий (переход $2p \rightarrow 1s$) оценки, проведенные в [64] показывают, что для конечного $1s$ -уровня величина мультиплетного расщепления составляет сотые доли эВ,

для начального $2p$ -уровня расщепление составляет десятые доли эВ, а ширина $K\alpha_{1,2}$ -линии определяется расщеплением $2p$ -уровня.

СТ-модель также может быть применена к анализу строения рентгеновских эмиссионных линий d -элементов. Однако, поскольку расщеплению подвержены не только конечные, но и начальные уровни эмиссионных переходов (см. рис.7), расстояние между главной и сателлитной линиями существенно уменьшается. Так, в случае, $Cu(K\alpha_{1,2})$ -линий CuO расстояние между главной и сателлитной линиями составляет $\sim 0,4$ эВ согласно

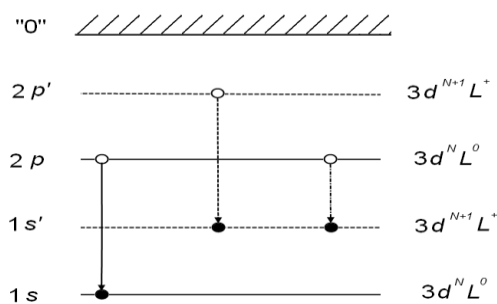


Рис.7. Эмиссионные переходы в рамках модели переноса заряда

расчетам, проведенным в [69-70]. Данные линии могут быть выделены как компоненты суперпозиционных экспериментально полученных спектров [69-72].

Для исследования зарядового состояния атомов переходных $3d$ -элементов наряду с методикой, основанной на анализе энергетического положения $K\alpha_{1,2}$ -линии, может

быть использована методика, основанная на исследовании соотношения интенсивности РЭС-спектров L -полосы [73-75]. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha$ - и $L\beta$ -спектры соответствуют электронным переходам с $3d$ -оболочки на энергетические уровни $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ соответственно. Для интенсивностей данных линий $I(L\beta)/I(L\alpha)$ должно выполняться отношение [73]:

$$\frac{I(L\beta)}{I(L\alpha)} = \frac{2 \cdot j + 1}{2 \cdot j + 1} = \frac{1/2 \cdot 2 + 1}{3/2 \cdot 2 + 1} = 1:2 \quad (11).$$

Однако, данные экспериментальных исследований показывают, что интегральные интенсивности зависят от сорта атома и изменяются в широких пределах от 0,1 до 0,7 [73-76]. Причиной отклонения данного соотношения от статистического значения 1:2 является взаимодействие основной вакансии на $2p$ -уровне с валентными электронами, которое приводит к частичному «смешиванию» $2p_{3/2}$ - и $2p_{1/2}$ - состояний [73]. В работе [73] получено отношение для интегральных интенсивностей $I(L\beta)/I(L\alpha)$:

$$\frac{I(L\beta)}{I(L\alpha)} = \frac{\Gamma_{1/2}}{2 \cdot \Gamma_{3/2}} \frac{N\bar{N} + (1/9)M\bar{M}}{N\bar{N} + (5/9)M\bar{M}} \quad (12),$$

в котором $\Gamma_{1/2}$ и $\Gamma_{3/2}$ -полуширины компонент спин-дублета $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ соответственно, $N=N_{\uparrow}+N_{\downarrow}$ - число d -электронов на возбужденном атоме, $M=N_{\uparrow}-N_{\downarrow}$ - магнитный момент возбужденного атома, $\bar{N}=\bar{N}_{\uparrow}+\bar{N}_{\downarrow}$ - число «пустых состояний» на d -оболочке, $\bar{M}=\bar{M}_{\uparrow}+\bar{M}_{\downarrow}$ -разность числа пустых состояний со спином «вверх» и «вниз».

Выражение (12) не учитывает влияние эффектов самопоглощения в твердом теле, а точный расчет полуширин уровней требует учета влияния множества многоэлектронных процессов, протекающих при взаимодействии рентгеновского излучения с атомами, входящими в состав твердых тел.

В этой связи для исследования зарядового состояния атомов переходных $3d$ -элементов на основании анализа отношения $I(L\beta)/I(L\alpha)$ наиболее часто используется

подход, основанный на сопоставлении данного отношения, экспериментально полученного для изучаемого химического соединения, с отношениями, полученными для набора реперных соединений.

Таким образом, РЭС-спектроскопия по своим функциональным возможностям исследования распределения электронной плотности и неспаренной электронной плотности на атомах *d*-элементов соответствует РФЭС-спектроскопии. Однако при получении рентгеновских эмиссионных спектров соединений нет необходимости учитывать влияние измененного поверхностного слоя вещества, поскольку глубина выхода рентгеновских квантов соответствует микронным слоям исследуемого вещества [54, 61, 62, 66].

1.9. Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС)

При поглощении рентгеновских квантов с энергиями, соответствующими потенциалам ионизации энергетических уровней атома, наблюдается скачок коэффициента поглощения вещества. Данные скачки коэффициента поглощения называются краями поглощения атома.

Энергетическое положение краев поглощения внутренних уровней атома, как и в случае рентгеновских фотоэлектронных линий, является характеристическим и зависит от электронной плотности на атомах рассматриваемого элемента, входящего в состав сложных химических соединений.

Наличие свободных энергетических уровней у атомов в химическом соединении делает возможными электронные переходы с внутренних энергетических уровней [54, 55, 64-68].

Сечение поглощения в дипольном приближении может быть описано помощью выражения [55, 68]:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{i,f} \left| \langle \psi_f | \hat{e}\vec{r} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad (13),$$

где α -постоянная тонкой структуры, $\hbar\omega$ - энергия кванта рентгеновского излучения.

Соответствующие переходы обуславливают появление в структуре спектров поглощения особенностей, усложняющих интерпретацию зарядового состояния атомов на основании энергетического положения краев. Энергетическая область края, включающая особенности обусловленные данными переходами называется **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure), и составляет ~50 эВ. Характер локального химического окружения рассматриваемого атома обуславливает особенности формирования свободных состояний, которые, в свою очередь влияют на структуру **XANES**. Это позволяет на основании структуры спектров поглощения изучать особенности ближнего локального окружения атома. Для корректной интерпретации структуры **XANES** целесообразно проводить квантово-химическое моделирование структуры спектра с помощью современных квантово-химических программных пакетов [54, 55, 64-68, 77-80].

1.10. Исследование электронного строения вещества на основании совместного применения РФЭС, РЭС, РАС

Основные физико-химические свойства твердых тел определяются особенностями электронного строения.

Одним из эффективных методов изучения электронного строения кристаллов и поликристаллов сложных многокомпонентных химических соединений является совместное исследование с помощью РФЭС, РЭС и РАС [6, 54, 66, 67, 58, 80-83].

Рентгеновские эмиссионные спектры валентных полос дают информацию об электронном строении валентной зоны. Рентгеновские спектры поглощения позволяют получить сведения о строении зоны проводимости.

Интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы, излучаемой атомами твердого тела при переходе валентных электронов на внутреннюю электронную вакансию (дырку) локализованную на атоме, в одноэлектронном приближении описывается соотношением [66]:

$$I(\nu) \approx \sum_n \frac{|p_n(\bar{k})|^2 ds}{|\nabla E_n(\bar{k})|} \quad (14),$$

где ν - частота перехода, $p_n(\bar{k}) = \langle \varphi_{n\bar{k}} | \nabla \varphi_{c\bar{k}} \rangle$ - матричный элемент перехода, $|\varphi_{n\bar{k}}\rangle$ и $|\varphi_{c\bar{k}}\rangle$ - одноэлектронные волновые функции электрона в начальном и конечном состоянии перехода.

Интегрирование в соотношении (14) ведется по изоэнергетической поверхности $S(E)$, $E = E_n(\bar{k}) - E_c(\bar{k})$. Поскольку для основных состояний $E_c(\bar{k})$ практически не зависит от величины волнового вектора \bar{k} для данной изоэнергетической поверхности, то соотношение (14) можно представить в виде:

$$I(\nu) \approx \nu \sum_n |p_n(\bar{k})|^2 \int \frac{ds}{|\nabla E_n(\bar{k})|} = \nu \cdot |p_n(\bar{k})|^2 N(E) \quad (15).$$

Это соотношение можно переписать в виде

$$I(\nu) \approx \nu \cdot P(E) \cdot N(E) \quad (16),$$

где $P(E) = |p_n(\bar{k})|^2$ - квадрат матричного элемента перехода, $N(E) = \int \frac{ds}{|\nabla E_n(\bar{k})|}$ - кривая распределения плотности состояний.

Как видно из соотношения (16) кривая $I(\nu)$ зависит от выбора точек \bar{k} , в которых $\nabla E_n(\bar{k}) = 0$. В этих точках на кривой $N(E)$ наблюдаются т.н. особенности Ван Хова [67].

Наличие этих особенностей в выражении (16) позволяет при сравнении распределения интенсивности рентгеновских полос с рассчитанными распределениями плотностей состояний получить информацию об электронных состояниях в кристалле.

Таким образом, форма и ширина рентгеновской линии зависит от характера распределения электронных состояний в зоне, т.е. от функции $N(E)$, а также от типа

симметрии электронных состояний, участвующих в построении исследуемой зоны [54,65,66].

В соответствии с этим, используя качестве начального уровня перехода тот или иной атомный глубокий уровень симметрии s или p (см. рис.8), можно выделить в исследуемой полосе только p - или d -состояния зонных электронов, изучая рентгеновские эмиссионные переходы К-серии ($1s \leftarrow np, nd; n=2,3\dots$), а также d - или s - состояния, изучая переходы L-серии ($2p \leftarrow nd, ns; n=3,4\dots$).

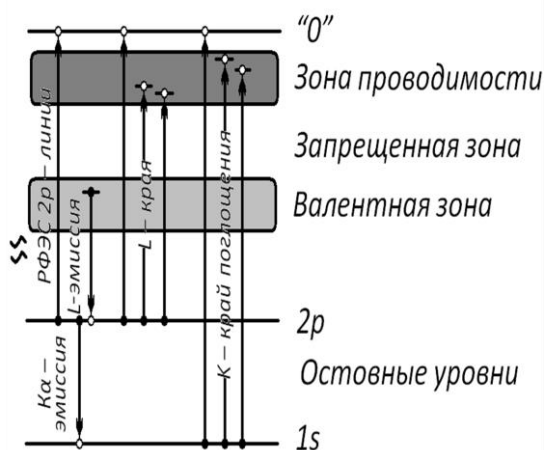


Рис. 8. Рентгеновская спектроскопия и электронное строение вещества

Таким образом, интенсивность К-рентгеновской полосы, соответствующей занятой зоне, будет:

$$I_K(E) = N_p(E) \cdot P_{sp}(E) + N_d(E) \cdot P_{sd}(E) \quad (17).$$

Для L-рентгеновской полосы:

$$I_L(E) = N_d(E) \cdot P_{pd}(E) + N_s(E) \cdot P_{ps}(E) \quad (18).$$

Если предположить, что величины $P(E)$, входящие в выражения (17-18) будут монотонными функциями на протяжении исследуемой полосы, то К-спектр позволяет определить $N_p(E)$ или $N_d(E)$, а L-спектр $N_d(E)$ или $N_s(E)$, т.е. определить парциальные вклады

различных атомных состояний в построение занятых валентных полос.

Совместное рассмотрение рентгеновских спектров различных серий и различных атомов, входящих в состав изучаемых веществ, проводится путем привязки их к единой энергетической шкале энергий (см. рис. 8). Сопоставление рентгеновских спектров различных атомов и различных рентгеновских серий позволяет определить характер распределения атомных парциальных плотностей в пределах валентной зоны, что позволяет определить характер межатомных электронных взаимодействий между атомами изучаемых соединений.

Спектры, полученные экспериментально, всегда обладают большей шириной по сравнению с шириной зоны, полученной в результате зонного расчета. Это обусловлено конечным временем жизни основной вакансии. Кроме того, конечную разрешающую способность всегда имеет рентгеновский спектрометр (аппаратурное искажение). В этой связи форма экспериментальной рентгеновской линии валентной полосы определяется формулой:

$$I(E) \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(E') \Gamma(E')}{(E'-E)^2 + (1/4)\Gamma^2(E')} dE' \quad (19),$$

где $\Gamma(E)$ складывается из ширины остова и величины аппаратного искажения.

Экспериментально полученные в настоящей работе рентгеновские спектры валентных полос и рентгеновские спектры поглощения были исправлены на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения (см.гл.2., [54, 66,67,84]).

Наряду с основными преимуществами метода рентгеновской спектроскопии (возможности исследовать энергетический спектр вещества в широком энергетическом интервале с учетом вкладов электронных состояний различных атомов, незначительного влияния химических загрязнений, поверхностных состояний и дефектов решетки на рентгеновские спектры) существуют определенные трудности, ограничивающие возможности метода [54, 65-67, 84].

К данным трудностям можно отнести наличие аппаратных искажений, возникающих из-за конечной разрешающей способности рентгеновского спектрометра, присутствие остаточного фона, который образуется за счет рассеяния характеристического и тормозного излучения, эффектов самопоглощения в изучаемом образце, влияния способов приготовления исследуемого образца и т.д.

Данные нежелательные факторы, в той или иной мере устраняются при проведении конкретных экспериментов. Однако, даже после тщательного исправления спектров, непосредственное сопоставление экспериментальных кривых с данными теоретических расчетов электронной структуры затруднено.

В тоже время более сложная, чем в выражении (16), зависимость функции плотности вероятности $P(E, \bar{k})$ от энергии (E) и волнового вектора (\bar{k}) может приводить к отличиям формы экспериментальных спектров от кривых плотности состояний $N(E)$.

В связи с этим определение таких важных параметров как ширина энергетической щели между электронными уровнями, соответствующим занятым и свободным состояниям изучаемых соединений непосредственно из сопоставления экспериментальных спектров эмиссии и поглощения затруднено.

Причина этого состоит, прежде всего, в искажении спектров за счет ширины внутреннего уровня перехода ($\Delta E_k(Cu)=1,3$ эВ, $\Delta E_k(Cr)= 0,84$ эВ, $\Delta E_k(V)= 0,79$ эВ, $\Delta E_k(S)= 0,57$ эВ [76]) и наличием проблемы правильного учета вероятности перехода. Кроме того, в рентгеновских спектрах проявляются эффекты, обусловленные многоэлектронными возбуждениями (оже-эффект, shake-up, shake-off - процессы), не учитывающиеся в рамках одноэлектронной модели.

Исправление на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения также зависит от вида функции искажения, используемой в процессе исправления (функция Лоренца, функция Гаусса и др.).

При интерпретации полученных в настоящей работе рентгеновских спектров использовалось соотношение:

$$I(E) \sim P(E) \cdot N(E) \quad (20).$$

В данном соотношении предполагается, что $P(E)$ является средней вероятностью перехода, монотонно (линейно) зависящей от энергии, что позволяет рассматривать общую плотность состояний как суперпозицию вкладов s -, p -, d - состояний. В этом случае большинство максимумов кривых плотностей состояний проявляется в тех или иных спектрах с различным характером внутреннего уровня перехода ($1s, 2p\dots$). При этом наиболее характерные особенности экспериментальных

спектров могут быть связаны с особенностями Ван Хофа, для которых функции плотности состояний $N(E)$ имеют максимальные значения [54, 65-67, 70, 84].

1.11. Электронное строение слоистых дисульфидов хрома

Сведения литературных источников об электронном строении катион-замещенных слоистых дисульфидов меди-хрома крайне ограничены. Имеются лишь сведения, относящиеся к электронному строению исходного дисульфида меди-хрома CuCrS_2 . Большинство литературных источников посвящено квантово-химическому исследованию слоистых дихалькогенидов хрома MCrX_2 ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$; $\text{M} = \text{Na, K, Cu, Ag}$). Данные о распределении парциальных плотностей состояний в катионзамещенных слоистых дисульфидах меди-хрома не удалось обнаружить в литературе [23, 24, 41].

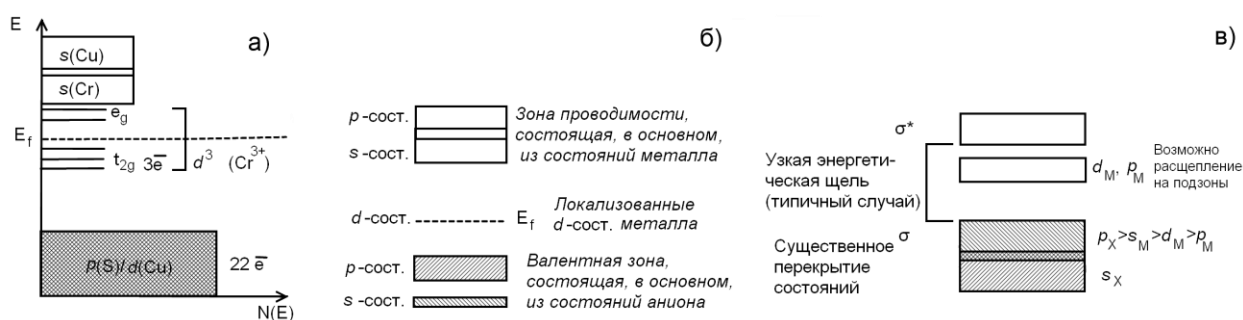


Рис.9. Зонная структура CuCrS_2 согласно [23] (а), зонная структура дихалькогенидов переходных металлов по данным [85] в случае ионной связи (б) и ковалентной связи (в) металл-халькоген.

Вместе с тем в последнее время наблюдается повышенный интерес к электронному строению в частности и распределению парциальных плотностей состояний в слоистых дихалькогенидах меди-хрома. Данное обстоятельство, очевидно связано с повышенным интересом к мономлойным 2D- системам.

Первые модельные представления об электронной структуре слоистого дисульфида меди-хрома были представлены в работе [23]. На основании исследования спектров отражения CuCrS_2 в УФ-области была предложена энергетическая диаграмма, представленная на рис. 9.а. Вершина валентной зоны в данной модели образована смешанными p -состояниями серы и d -состояниями меди. Дно зоны проводимости образовано смешанными s -состояниями меди и хрома. d -состояния хрома расщеплены на незаполненные e_g - состояния и заполненные t_{2g} -состояния, которые расположены у дна зоны проводимости и вблизи уровня Ферми соответственно. Таким образом, согласно данной модели CuCrS_2 представляет собой электронный проводник с энергией активации проводимости $\sim 0,2-0,3$ эВ исходя из представленной диаграммы (ширина запрещенной зоны $\sim 2,4$ эВ).

Необходимо отметить, что данная предложенная модель соответствует представлениям об энергетическом строении слоистых дихалькогенидов, сформулированным в работе [85]. Сопоставление энергетических диаграмм, представленных на рис. 9. а-в. Позволяет заключить, что предложенная в работе [23]

модель электронного строения соответствует электронному строению дихалькогенидов переходных металлов в случае ионного характера связи металл-халькоген.

Дальнейшее развитие представлений о характере распределения электронной плотности в валентной зоне и зоне проводимости связано с работами [86, 87], опубликованными сотрудниками нашей лаборатории. В данных работах, выполненных в ходе проведения работ по гранту INTAS №06-1000013-9002, проведено кластерное моделирование электронной структуры CuCrS_2 . Для моделирования электронной структуры на основании структуры из банка данных по неорганическим соединениям был сформирован кластер $[\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{12}\text{S}_{25}]^{2-}$. Квантово-химические расчеты были проведены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) Jaguar 6.5., базис M6-31G*, V3LYP-функционал. Проведенные расчеты показали, что для данного кластера наблюдается область запрещенных энергий между верхними занятыми (HOMO) и нижними свободными состояниями (LUMO) $\sim 0,28$ эВ. В составе HOMO преобладают d -состояния меди, в составе LUMO – d -состояния хрома. Зарядовое состояние атомов меди (α -тетраэдрические позиции) соответствует Cu^+ , хрома – Cr^{3+} . Данные квантово-химических расчетов были подтверждены привязкой S(K β), Cu(L α)-рентгеновских эмиссионных линий и К-краев поглощения хрома и меди к единой энергетической шкале.

В работе [41] проведено квантово-химическое исследование зонной структуры CuCrS_2 в рамках метода плоских рассеянных волн в Quantum Espresso 5.0, GGA-приближение, обменно-корреляционный потенциал PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Показано, что CuCrS_2 является непрямозонным полупроводником с энергетической щелью 0,58 эВ (энергия прямого перехода 1,354 эВ). Вершина валентной зоны CuCrS_2 состоит из d -состояний хрома, серы меди, верхние занятые состояния соответствуют состояниям серы. Дно зоны проводимости состоит, в основном из d -состояний хрома, они же являются нижними свободными. Вклад d -состояний меди в структуру зоны проводимости отсутствует, поскольку d -состояния меди полностью заполнены и локализованы в валентной зоне. Распределение зарядов на атомах элементов в дисульфиде CuCrS_2 описывается зарядовой конфигурацией $\text{Cu}^{3+} \text{Cr}^{3+} (\text{S}^{2-})_2$.

Работы [88-89], посвящены квантово-химическому исследованию монослоев дисульфидов переходных металлов, в том числе CrS_2 . В рамках проведенных исследований показано, что один слой дисульфида хрома является прямозонным полупроводником, с увеличением количества слоев выше 10 происходит переход к непрямозонному состоянию, который также может быть вызван приложением внешнего электрического поля. Распределение парциальных плотностей состояний хрома и серы в данных работах не было проведено, однако они, как и [41] показывают возросший интерес к электронной структуре монослоев слоистых соединений переходных металлов и дисульфиду хрома в частности.

Приведенные данные литературных источников содержат противоречивые сведения, однако, можно выделить несколько общих выводов об особенностях электронного строения дисульфида CuCrS_2 . В первую очередь, выводы о том, что дисульфид меди-хрома является полупроводником. Вторым общим выводом является то, что в структуре нижних свободных состояний преобладают d -состояния хрома. Третьим

общим моментом является вывод о том, что верхние свободные состояния включают *d*-состояния меди, хрома и *p*-состояния серы. Противоречия в сведениях литературных источников могут быть связаны с особенностями применяемых для квантово-химического моделирования подходов [41, 86, 87] и модельным характером интерпретации экспериментальных данных [23].

Крайняя ограниченность экспериментальных данных об электронном строении ванадийсодержащих слоистых дисульфидов меди-хрома подчеркивает актуальность проводимых в данной работе исследований, которые носят экспериментальный характер.

1.12. Цели проводимого исследования

Представленный выше литературный обзор показывает, что к настоящему моменту не было проведено полноценного экспериментального исследования электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), отражающего парциальные атомные вклады всех элементов в структуру валентной полосы и полосы проводимости изучаемых соединений. Даже на уровне оценки интегрального распределения электронной плотности между атомами, образующими дисульфиды дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ литературные источники имеют противоречия, отсутствуют экспериментальные работы, посвященные исследованию распределения электронной плотности на атомах всех элементов (Cu, Cr, V, S), образующих дисульфид. Во взаимном противоречии находятся данные о характере распределения атомов меди и ванадия по кристаллографическим позициям в межслоевых промежутках и дисульфидных слоях [-S-Cr-S-].

В этой связи **целью работы** является проведение комплексного экспериментального и теоретического исследования особенностей электронного и пространственного строения ванадийзамещенных слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии с привлечением современных теоретических методов расчета электронной структуры для интерпретации экспериментальных **РФЭС**-, **РЭС**-, **РАС**- спектров.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

- изучение распределения электронной плотности, локализованной на отдельных атомах ванадийзамещенных дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- определение энергетического положения занятых и свободных электронных состояний в ванадийзамещенных дисульфидах меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- изучение характера распределения парциальных атомных плотностей в пределах валентной зоны и зоны проводимости в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- исследование строения локального окружения атомов металлов в ванадийзамещенных дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ на основании изучения тонкой структуры рентгеновских К-спектров поглощения.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОПИСАНИЕ СИНТЕЗА ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА

2.1. Описание исследуемых образцов дисульфидов меди-хрома

В настоящей работе изучались образцы катион-замещенных ванадийсодержащих слоистых дисульфидов с общей формулой $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) синтезированные в виде тонко/среднедисперсных порошков (размер зерна $5\div 17$ мкм). Помимо того, были исследованы керамики CuCrS_2 и блочный кристалл CuCrS_2 , полученные из исходного порошкового образца CuCrS_2 .

Синтез изученных образцов был проведен в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН, в Лаборатории синтеза и роста монокристаллов РЗЭ, к.х.н. Соколовым В.В.

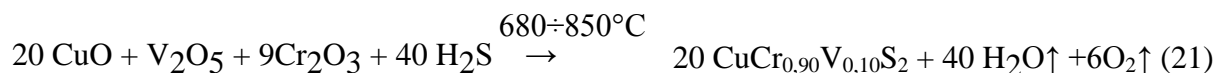
Как было показано в главе 1, свойства конкретных исследуемых образцов существенно зависят от технологии получения, контроля фазового, элементного состава изучаемых образцов. В связи с этим в данной главе были представлены результаты исследования изучаемых катион-замещенных твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с помощью наиболее часто используемых методов характеризации: **РФА**, **РСА** и оже-электронного анализа химического состава изучаемых образцов, сканирующего микронзондового анализа получаемых образцов, метода статической магнетохимии.

2.1.1. Синтез порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Порошковые дисульфиды меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) были получены твердофазным сульфидированием смеси из оксидов меди, ванадия, хрома в горизонтальной лодочке (в качестве сульфидирующего агента использовался NH_4CNS , газ-носитель – аргон высокой чистоты).

В качестве исходных материалов были взяты CuO , Cu_2O , Cr_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_5 , NH_4CNS .

Например, для образца с 10% замещением атомов хрома ванадием процесс сульфидирования может быть описан реакцией:



Для получения сероводорода использовалась реакция термического разложения роданида аммония:



Сульфидирование смеси оксидов проводилось в несколько этапов. Охлаждение реакционной смеси до комнатной температуры по завершении каждого этапа сульфидирования осуществлялось со скоростью $\sim 20\div 25^\circ/\text{мин}$. Полнота процесса сульфидирования реакционной смеси контролировалась с помощью взвешивания синтезируемого вещества. Процесс считался завершенным, когда масса реакционной смеси образца переставала увеличиваться (масса атомов серы больше массы кислорода,

поэтому в процессе синтеза масса реакционной смеси увеличивается). Также полнота сульфидирования оценивалась исходя из анализа дифрактограмм полученных образцов (дифрактометр ДРОН-3). Если в дифрактограмме образца наблюдались линии, соответствующие структуре исходных оксидов, то реакционная смесь вновь подвергалась сульфидированию при повышенной температуре. Процесс сульфидирования считался полностью завершенным, когда дифрактограмма получаемых дисульфидов соответствовала дифрактограмме CuCrS_2 из банка данных по неорганическим соединениям ICSD [90]. По завершении каждой стадии сульфидирования проводилась гомогенизация получаемых образцов. В табл. 4 приведены эмпирически подобранные условия синтеза порошковых образцов слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Т а б л и ц а 4

Условия синтеза порошковых образцов слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0\div 0,40$)

Состав	Исходные оксиды	Стадия сульфидирования, температура/время стадии сульфидирования
CuCrS_2	Cu_2O , Cr_2O_3	(I) $650^\circ\text{C}/5\text{ч}15'$; (II) $850^\circ\text{C}/38\text{ч}40'$; (III) $900^\circ\text{C}/9\text{ч}$; (IV) $950^\circ\text{C}/7\text{ч}$
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $650^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$; (II) $850^\circ\text{C}/44\text{ч}$
$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $650^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$; (II) $850^\circ\text{C}/44\text{ч}$
$\text{CuCr}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{S}_2$	Cu_2O , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $650^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$; (II) $850^\circ\text{C}/9\text{ч}55'$; (III) $900^\circ\text{C}/10\text{ч}35'$
$\text{CuCr}_{0,87}\text{V}_{0,13}\text{S}_2$	Cu_2O , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $650^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$; (II) $850^\circ\text{C}/9\text{ч}55'$; (III) $900^\circ\text{C}/10\text{ч}35'$
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	Cu_2O , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $650^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$; (II) $850^\circ\text{C}/3\text{ч}10'$
$\text{CuCr}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{S}_2$	CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $850^\circ\text{C}/4\text{ч}30'$
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $650^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$; (II) $700^\circ\text{C}/30'$; (III) $800^\circ\text{C}/2\text{ч}10'$; $850^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$
$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5	(I) $650^\circ\text{C}/2\text{ч}50'$; (II) $800^\circ\text{C}/1\text{ч}$; (III) $50^\circ\text{C}/24\text{ч}25'$; (IV) $50^\circ\text{C}/1\text{ч}30'$

2.1.2. Получение керамических и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2

Синтезированный в виде порошка образец дисульфида меди-хрома CuCrS_2 был использован для получения керамики и кристаллов.

Керамический образец дисульфида меди-хрома №1 был получен из порошка дисульфида CuCrS_2 прессованием на воздухе. Лабораторный пресс обеспечивал давление в процессе прессования $\sim 30 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$. После прессования полученный компакт был отожжен при $T = 800^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере в течение 8 часов.

Керамический образец CuCrS_2 №2 был получен методом вакуумного рекристаллизационного прессования. Камера с пресс-формой, заполненной приготовленным порошком дисульфида CuCrS_2 , откачивалась до 5×10^{-5} Торр, затем нагревалась до 800°C . Далее образец прессовался при давлении $2 \text{ т}/\text{см}^2$ в течение 30 мин. После снятия давления пресс-форма с образцом охлаждалась со скоростью $30^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Кристаллический образец CuCrS_2 был получен методом кристаллизации из расплава исходного порошкового образца в атмосфере паров серы. Кристаллизация расплава проводилась в стеклоглеродном контейнере, помещенном в горизонтальный кварцевый реактор. Данный реактор был оснащен камерой-шлифом для получения паров

серы. Нагрев стеклоглеродного контейнера осуществлялся многovitковым индуктором до плавления дисульфида (~1200°C). Мощность, подаваемая на индуктор, и величина температурного градиента вдоль контейнера были подобраны эмпирически.

Направленная кристаллизация расплава осуществлялась с помощью контролируемого снижения мощности на индукторе, что обеспечивало охлаждение расплава со скоростью ~0,5 С./мин. в течение 1.5-2 ч. до полного затвердевания. Интенсивное кипение серы в камере-шлифе поддерживалось вплоть до полного затвердевания расплава дисульфида. Дальнейшее охлаждение слитка до комнатной температуры осуществлялось со скоростью около ~50 С./мин. Из полученного кристаллического слитка вдоль максимальной ширины слитка и в направлении слоевого роста была вырезана пластинка размерами ~10x15x1 мм³. Поверхность пластинки была ошлифована сухим способом (толщина съема ~0,2-0,3 мм) и отполирована алмазной пастой. По завершении процесса полировки поверхность исследованной пластинки была обезжирена этиловым спиртом. После полировки на поверхности пластинок различных образцов были видны выделения в виде полос и пятен медного цвета.

2.2. Используемые методы исследования структуры и состава исследуемых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

2.2.1. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов дисульфидов меди-хрома

Метод РФА является основным методом первичной идентификации изучаемых соединений [17-22, 25-40,45].

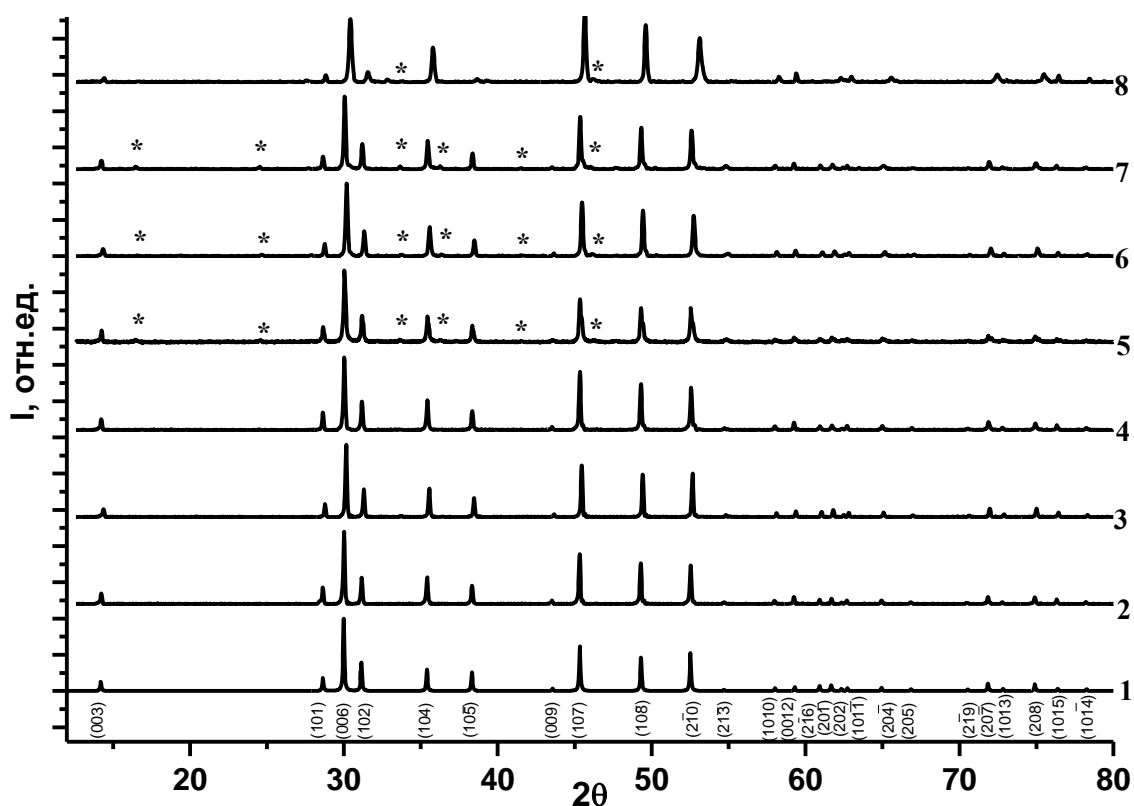


Рис.10. Диффрактограммы образцов слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученных в виде порошков: CuCrS_2 из банка данных ICSD [90](1), CuCrS_2 (2), $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (3), $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ (4), $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ (5), $\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$ (6), $\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$ (7), $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (8)
* - положение пиков примесных фаз

Представленные в данной работе дифрактограммы дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, синтезированных в виде порошков, получены на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с использованием монохроматизированного $\text{Cu}(K\alpha)$ -излучения в Институте металлургии УрО РАН (Екатеринбург). Соответствующие дифрактограммы предоставлены сотрудниками ИМЕТ УрО РАН к.х.н. Пряничниковым С.В., д.ф.-м.н. Титовой С.Г.

Дифрактограмма порошкового образца дисульфида меди-хрома CuCrS_2 соответствует эталонной дифрактограмме из Банка ICSD [90]. Сопоставление дифрактограмм $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ и исходного для них дисульфида CuCrS_2 (рис.10) показывает, что при замещении хрома ванадием сохраняются все характерные особенности дифрактограммы CuCrS_2 . Это свидетельствует о том, что изучаемые твердые растворы $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ являются изоморфными исходному соединению CuCrS_2 . При концентрации ванадия $x=0,15\div 0,40$ в дифрактограммах порошковых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ наблюдается появление слабоинтенсивных пиков, обусловленных примесными фазами Cu_3VS_4 , Cu_9S_5 . Содержание соответствующих фаз не превышает $3\div 5\%$ по массе.

Зависимости параметров a и c кристаллической решетки изучаемых соединений от содержания ванадия (см. рис. 11) подобны описанным в литературе (см.п.1.2): наблюдается плавное снижение параметра a и c в области концентраций ванадия до $x=0,20$, при больших содержаниях ванадия происходит резкое снижение параметров a и c .

Т а б л и ц а 5

Параметры кристаллической решетки дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, синтезированных в виде порошков ($x = 0\div 0,40$).

x	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,40
a , Å	3,480(7)	3,469(7)	3,478(7)	3,476(7)	3,464(7)	3,475(7)	3,439(7)
c , Å	18,70(1)	18,66(1)	18,70(1)	18,69(1)	18,66(1)	18,70(1)	18,63(1)

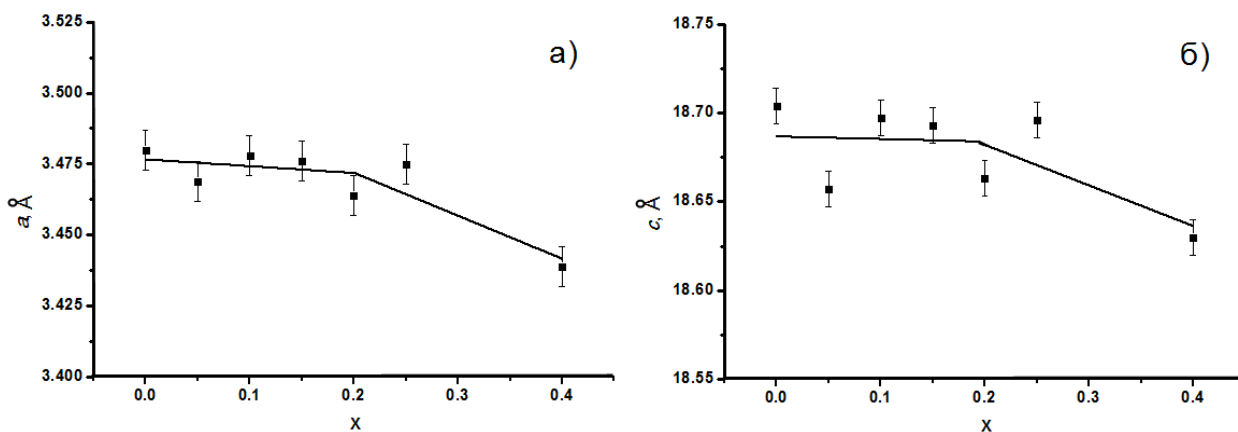


Рис. 11. Зависимости параметров a (а) и c (б) кристаллической решетки порошковых образцов слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ от концентрации ванадия

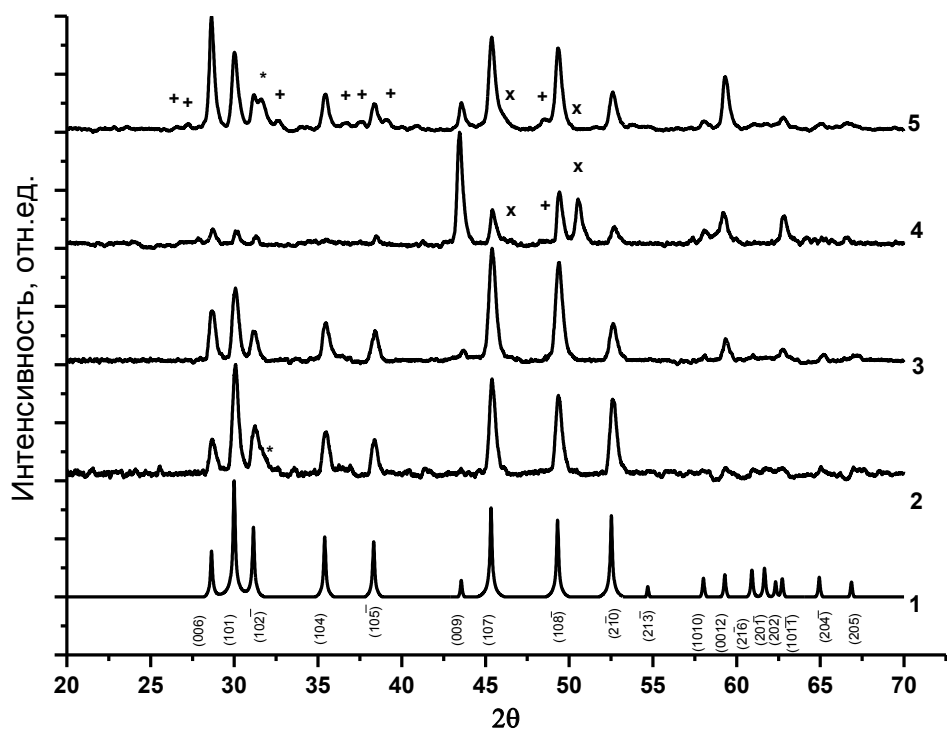


Рис. 12. Дифрактограммы, полученные с поверхности керамического и кристаллического образцов CuCrS_2 : CuCrS_2 из банка данных ICSD [90] (1), 2 - порошковый образец CuCrS_2 (2), керамический образец №2 CuCrS_2 (3), кристаллическая пластинка CuCrS_2 (4), измельченный осколок кристаллической пластинки CuCrS_2 (5)
 x - пики примеси типа металлической меди; + - пики примеси типа Cu_2S и Cr_3S_4

Дифрактограммы керамического и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2 были получены на дифрактометре ДРОН-3 в Лаборатории синтеза и роста монокристаллов РЗЭ ИХ СО РАН с использованием монохроматизированного $\text{Cu}(K\alpha)$ -излучения. Дифрактограммы предоставлены сотрудниками Лаборатории синтеза и роста монокристаллов РЗЭ к.х.н. Соколовым В.В., Матвеевым О.В.

Дифрактограмма с поверхности керамического образца №2, полученного вакуумным рекристаллизационным прессованием представлена на рис. 12. Ее сопоставление с дифрактограммой исходного порошкового дисульфида показывает, что в составе данной дифрактограммы не появляются дополнительных линий, которые бы свидетельствовали о разложении образца или появлении в процессе рекристаллизационного прессования дополнительных фаз.

Визуальный осмотр пластинки CuCrS_2 после процесса полировки позволил установить, что на поверхности полученного кристалла CuCrS_2 имеются области различного цвета, наличие которых свидетельствует о пространственной неоднородности полученного кристалла (см. рис. 13.а).

Дифрактограмма с поверхности исследуемой кристаллической пластинки CuCrS_2 представлена на рис. 12. В составе данной дифрактограммы наиболее интенсивные линии соответствуют структуре исходного порошкового дисульфида меди-хрома CuCrS_2 . Наличие или отсутствие тех или иных линий, характерных для CuCrS_2 соответствует разной ориентации кристаллических блоков в исследуемом кристалле. Наряду с линиями,

характерными для CuCrS_2 , в дифрактограмме присутствуют линии, соответствующие металлической меди. В силу того, что получаемые дифракционные картины, полученные с поверхности кристаллической пластинки, зависят от ориентации кристаллических блоков, был проведен анализ дифрактограммы порошка, полученного после измельчения осколка кристаллической пластины CuCrS_2 (рис. 12). Сопоставление дифрактограмм с поверхности кристаллической пластинки и измельченного осколка кристалла CuCrS_2 показывает, что в составе дифрактограммы измельченного осколка наблюдается увеличение вклада линий примесных фаз (металлической меди, а также примесей типа Cu_2S и Cr_3S_4). Однако, наибольшие по интенсивности линии соответствуют структуре CuCrS_2 . В таблице 6 представлены параметры кристаллической решетки, полученные для керамического и кристаллического образцов. Полученные значения a и c соответствуют значениям, рассчитанным для образца CuCrS_2 , синтезированного в виде порошка [91-94].

Т а б л и ц а 6

Параметры кристаллической решетки кристаллического и керамического образцов дисульфида CuCrS_2

Образец	Параметры решетки, Å	
	a	c
CuCrS_2 - порошковый образец	3,476(7)	18,68(1)
CuCrS_2 - керамика №2	3,476(7)	18,68(1)
CuCrS_2 - кристалл	3,462(7)	18,71(1)
CuCrS_2 - измельченный кристалл	3,479(7)	18,69(1)

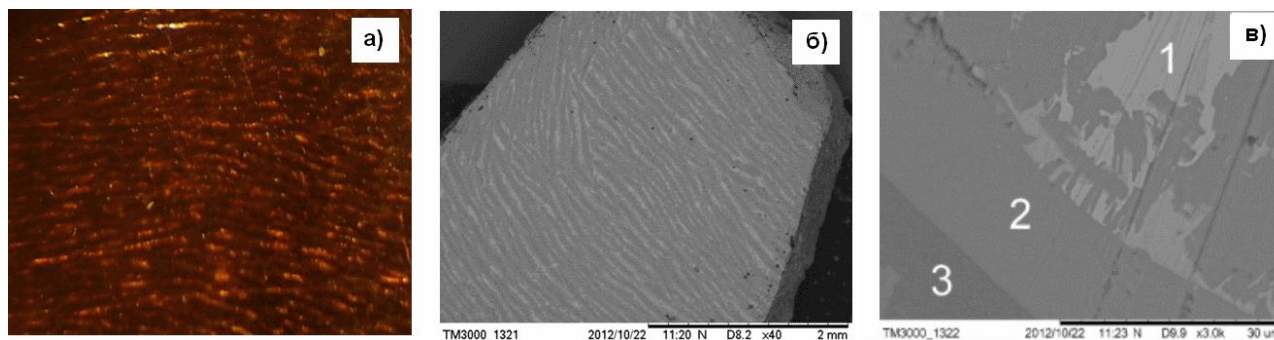


Рис. 13. Поверхность кристалла CuCrS_2 : а) фотография через оптический микроскоп со 100-кратным увеличением (а); изображение в отраженных электронах поверхности кристалла, полученная на электронном микроскопе «ТМ 3000» с 40-кратным увеличением (б); изображение в отраженных электронах с 3000-кратным увеличением участка поверхности кристалла, содержащий области различного контраста (в)

2.2.2. Рентгеноспектральный анализ (РСА) порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Соотношения элементов являются важным параметром при проведении исследований свойств химических соединений. В случае дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, авторы литературных источников не приводят данные по элементному составу изучаемых соединений. Результаты соответствующих исследований представлены только в литературных источниках [25, 26, 30, 31].

В данной главе представлены результаты рентгеноспектрального анализа образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, синтезированных в виде порошков и исследованных на спектрометре MISTRAL M1 фирмы Bruker, расположенном в Центре коллективного пользования ИХХ СО РАН. Результаты предоставлены сотрудниками Лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИХХ СОРАН к.х.н. Труновой В.А., к.х.н. Зверевой В.В., Сидориной А.В.

Данные рентгеноспектрального анализа об атомных концентрациях меди, серы, хрома и ванадия в порошковых дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) представлены в табл. 7. Полученные значения массовых концентраций близки к эталонным значениям, рассчитанным для исследуемых образцов.

Т а б л и ц а 7

Атомные концентрации элементов и стехиометрические коэффициенты для порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) по данным РСА

Состав по шихте	Атомные концентрации элементов, ат. %				Эталонные атомные концентрации, ат. %			
	Cu	Cr	V	S	Cu	Cr	V	S
CuCrS_2	25,1(6)	25,6(1)	0	49(1)	25	25	0	50
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	24,4(6)	24,9(3)	1,37(1)	49(1)	25	23,75	1,25	50
$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	24,1(7)	22,8(2)	2,65(7)	51(1)	25	22,5	2,5	50
$\text{CuCr}_{0,87}\text{V}_{0,13}\text{S}_2$	25,2(5)	22,3(5)	3,55(5)	49(1)	25	21,75	3,25	50
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	25,3(4)	21,7(7)	3,64(4)	49(1)	25	21,25	3,75	50
$\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$	27,5(4)	20,8(3)	5,42(5)	46(1)	25	20	5	50
$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	25,7(6)	14,4(1)	10,6(1)	49(1)	25	15	10	50
Стехиометрические коэффициенты для элементов								
CuCrS_2	1,00(2)	1,02(2)	0	1,96(4)	1	1	0	2
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	0,99(1)	1,01(1)	0,055(5)	2,00(2)	1	0,95	0,05	2
$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	0,98(2)	0,91(2)	0,106(2)	2,01(4)	1	0,90	0,10	2
$\text{CuCr}_{0,87}\text{V}_{0,13}\text{S}_2$	1,00(2)	0,89(2)	0,142(6)	1,95(5)	1	0,87	0,13	2
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	1,00(2)	0,86(2)	0,146(5)	1,96(4)	1	0,85	0,15	2
$\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$	1,08(9)	0,82(7)	0,21(2)	1,8(2)	1	0,80	0,20	2
$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	1,04(4)	0,59(2)	0,43(3)	2,00(7)	1	0,60	0,40	2

Для пересчета массовых концентраций элементов i в стехиометрические коэффициенты использовалась нормировка на каждый элемент с учетом предполагаемого стехиометрического коэффициента для выбранного элемента ε :

$$n_i = \frac{C_{a\varepsilon}}{C_{ai}} \cdot n_\varepsilon \quad (21),$$

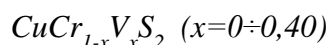
где n_i - стехиометрический коэффициент для каждого элемента соединения, $C_{a\varepsilon}$ и C_{ai} - содержания по массе для элемента на который производится нормировка и содержания

для всех элементов соединения, n_e - эталонный коэффициент для элемента э, на который производится нормировка (предполагаемый состав исходя из состава закладываемой шихты).

Для одного состава нормировку по соотношению (21) возможно провести по всем элементам (меди, хрому, ванадию и сере) и получить набор значений для каждого конкретного элемента. Например, для CuCrS_2 могут быть получены значения стехиометрических коэффициентов при нормировке на медь, нормировке на хром и на серу. На основании данного набора коэффициентов можно определить средний стехиометрический коэффициент и оценить соответствующий ему доверительный интервал.

Полученные значения стехиометрических коэффициентов с учетом погрешностей близки к эталонным стехиометрическим значениям, рассчитанным по химическим формулам соединений (см. табл.7).

2.2.3. Оже-электронный анализ состава поверхности порошковых образцов дисульфидов



Использование поверхностночувствительного метода **РФЭС** обуславливает интерес к исследованию состава приповерхностных слоев изучаемых соединений. Малая глубина выхода оже-электронов ($\sim 10 \text{ \AA}$ [95]) позволяет проводить анализ распределения элементов в приповерхностных слоях образцов исследуемых соединений. Используя локальное возбуждение вторичных оже-электронов электронным пучком, а также методики травления поверхности соединений можно получать данные о профиле распределения элементов по глубине.

Оже-электронные исследования состава поверхности ванадийзамещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), полученных в виде порошков, были выполнены в Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (Москва) на оже-спектрометре PHI 660 Scanning Auger Multiprobe. Результаты соответствующих исследований были предоставлены сотрудником ИГЕМ РАН д.г.-м.н. Диковым Ю.П.

Проведенные оже-электронные исследования состава поверхности показали, что на поверхности изучаемых соединений наряду с элементами, образующими ванадийзамещенные дисульфиды $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) присутствует значительное количество кислорода и углерода (табл. 8). На долю углерода до проведения ионно-лучевого травления поверхности приходится 60÷70 ат.%, а содержание кислорода превышает содержание серы. Это показывает, что в составе изучаемых фотоэлектронных спектров будут проявляться существенные вклады от кислород/углеродсодержащих соединений на поверхности. Ионно-лучевое травление поверхности существенно снижает содержание данных элементов, но доля их остается существенной.

Поскольку на спектрометре MISTRAL M1 невозможно исследовать содержания легких элементов, то для сопоставления данных оже-электронного и **РСА**-анализа вклады углерода и кислорода были удалены из данных оже-электронных исследований.

Атомные концентрации элементов в приповерхностном слое порошковых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,4$) по данным оже-электронного анализа

Состав по шихте	Атомные концентрации элементов, ат. %					
	Без травления поверхности					
	Cu	Cr	V	S	O	C
CuCrS_2	9,55	6,21	0	14,07	18,47	51,71
$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	8,13	2,81	0,704	0,588	14,75	73,02
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	5,57	3,23	0,83	5,52	10,06	74,79
$\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$	9,42	0	1,03	6,68	19,77	63,10
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	8,40	0	1,26	4,70	20,30	65,35
$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	10,37	0	3,02	4,95	19,06	62,60
Травление на 100 Å						
CuCrS_2	5,64	15,57	0	52,91	8,37	17,51
$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	9,38	9,04	1,94	26,24	17,64	35,76
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	6,81	6,55	1,66	27,78	9,98	47,21
$\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$	5,88	10,35	3,34	46,29	12,37	21,78
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	6,67	8,67	5,07	40,46	11,42	27,71
$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	10,34	5,07	5,98	39,27	13,77	25,57
Травление на 200 Å						
CuCrS_2	4,12	16,02	0	52,05	8,84	18,98
$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	9,45	13,42	2,23	39,99	13,62	21,29
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	7,02	11,28	2,80	43,54	9,31	26,05
$\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$	4,59	11,78	3,76	51,68	11,95	16,24
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	4,88	8,60	5,08	52,02	10,68	18,75
$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	7,57	7,37	5,91	46,71	13,15	19,30

Изучение распределения элементов в приповерхностном слое изучаемых соединений без проведения предварительного травления показало, что состав соответствующего слоя существенно отличается от состава объема частиц (табл. 7-8, рис. 14). Данный слой существенно обогащен по содержанию меди. Если результаты **РСА**-анализа и оценки эталонных концентраций показывают, что $C(\text{Cu}) \sim 25$ ат. %, то для поверхностного слоя содержание меди достигает $\sim 30\div 60$ ат. %. Это соответствует выводам работы [25] о наличии на поверхности поликристаллических дисульфидов выделений меди. Наименьшее содержание меди ~ 30 ат. % наблюдается для исходного дисульфида меди-хрома замещение хрома ванадием приводит к повышению содержания меди в данном приповерхностном слое. Это может быть обусловлено увеличением ионной проводимости соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) при замещении атомов хрома атомами ванадия, которое наблюдается по данным работ [20, 27, 34, 39]. Также поверхностный слой несколько обогащен по ванадию и обеднен по сере.

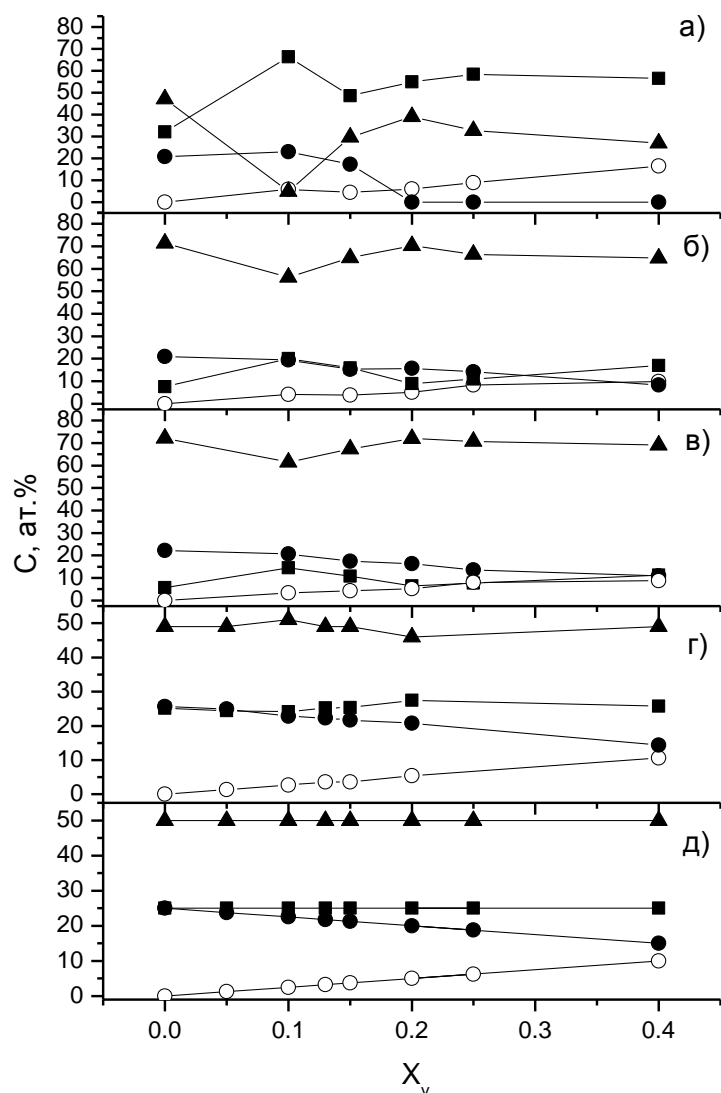


Рис. 14. Элементный состав приповерхностных слоев порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) по данным оже-электронного анализа: состав поверхности без проведения травления (а), состав поверхности после проведения травления на глубину 100 \AA (б), состав поверхности после проведения травления на глубину 200 \AA (в), состав изучаемых соединений по данным РСА-анализа (г), эталонные значения атомных концентраций, рассчитанные для дисульфидов (д)
 ■ - значения для Cu, ● - значения для Cr, ○ - значения для V, ▲ - значения для S

Для исследования распределения элементов в слоях, удаленных от поверхности было проведено травление изучаемых образцов на глубину $100\div 200 \text{ \AA}$. Распределение элементов в данных слоях также не соответствует эталонным значениям, оцененным по химическим формулам. Соответствующие слои обеднены по меди ($\sim 5\div 10$ ат. %) и обогащены по сере ($\sim 60\div 70$ ат.%). В случае хрома массовые концентрации близки по значениям к эталонным концентрациям ($\sim 25\div 10$ ат. %). Пониженное содержание меди в данных слоях может быть обусловлено ее повышенным содержанием в приповерхностном слое (без проведения травления), которое было отмечено ранее. Повышенное содержание серы может быть обусловлено ее осаждением из камеры установки. В целом можно заключить, что состав приповерхностных слоев отличен от состава объема

поликристаллических частиц изучаемых образцов: приповерхностные слои существенно обогащены по меди, что может быть обусловлено вкладом поверхностных дефектов в ионную проводимость [27, 39]. Слои изучаемых соединений, расположенные на удалении $100\div 200$ Å от поверхности являются обедненными по меди. Вероятно, атомы меди из данных приповерхностных слоев были захвачены поверхностными дефектами при охлаждении получаемых дисульфидов на конечной стадии синтеза. Вместе с тем, суммарный состав изучаемых соединений, определенный с помощью **РСА**, соответствует эталонным значениям, получаемых дисульфидов.

2.2.4. Рентгеновский микрозондовый анализ состава поверхности керамических и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2

В случае керамических и кристаллического образцов CuCrS_2 целесообразно исследовать характер распределения элементов по поверхности для оценки однородности распределения элементов в исследуемых образцах.

Исследования состава поверхности керамических образцов CuCrS_2 были проведены совместно с сотрудницей кафедры Полупроводниковых приборов и микроэлектроники Новосибирского государственного технического университета Топяковой М.В. при содействии к.т.н. Бердинского А.С., д.т.н. Величко А.А. на растровом электронном микроскопе Cross Beam 1540 EsB (Carl Zeiss), оснащенный системой микроанализа INCA Energy SEM.

Результаты исследований состава поверхности кристалла дисульфида CuCrS_2 , проведенные на растровом электронном микроскопе ТМ 3000 фирмы Hitachi с системой микроанализаторов EDS System QUANTAX 70 фирмы Bruker, были предоставлены сотрудником Лаборатории химии летучих и координационных соединений ИХХ СО РАН к.ф.-м.н. Кучумовым Б.М.

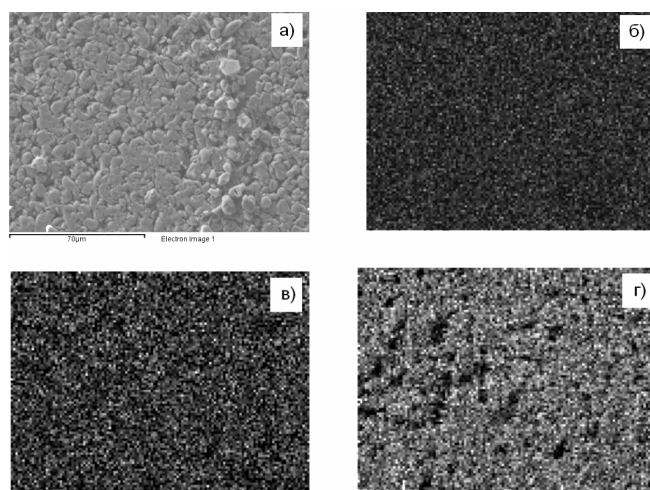


Рис. 15. Рентгеновские микрозондовые исследования состава поверхности керамического образца CuCrS_2 (керамика №1): изображение в отраженных электронах (а); распределение интенсивности $\text{Cu(K}\alpha)$ - излучения (б); $\text{Cr(K}\alpha)$ - излучения (в); $\text{S(K}\alpha)$ - излучения (г)

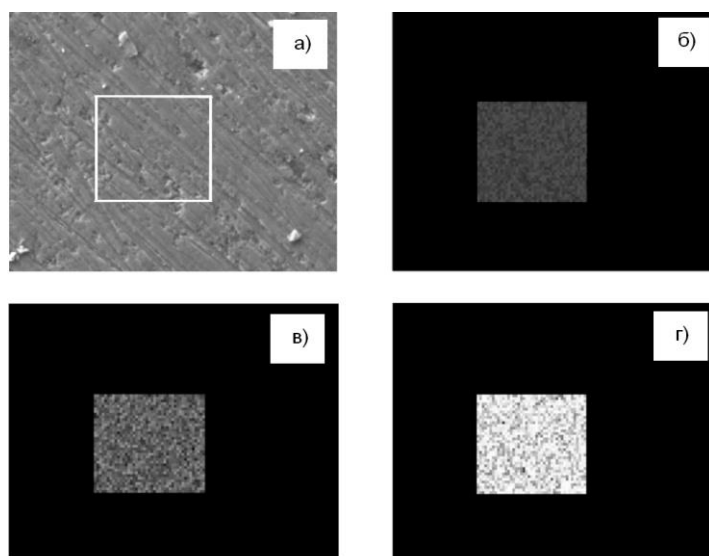


Рис. 16. Рентгеновские микрозондовые исследования состава поверхности керамического образца CuCrS_2 (керамика №2): а) изображение в отраженных электронах (а); распределение интенсивности $\text{Cu}(K\alpha)$ - излучения в области, обозначенной маркером (б); $\text{Cr}(K\alpha)$ – излучения (в); $\text{S}(K\alpha)$ – излучения (г)

Т а б л и ц а 9

Атомные концентрации элементов в керамических образцах CuCrS_2 по данным рентгеновского микрозондового анализа

Тип образца CuCrS_2	Атомные концентрации элементов, ат. %			Стехиометрические коэффициенты для элементов		
	Cu	Cr	S	Cu	Cr	S
Керамика №1	24,9(5)	24,5(5)	50,6(9)	1,00(2)	0,99(2)	2,03(3)
Керамика №2	25,4(5)	25,0(5)	49,6(9)	1,01(1)	1,00(1)	1,98(3)

Микрофотографии типичных участков поверхности исследуемых керамических образцов CuCrS_2 , совмещенные с картами распределения элементов представлены на рис. 15-16. На поверхности соответствующих образцов не удалось выявить явных неоднородностей в распределениях элементов по поверхности (для керамики №2 область, в пределах которой проводился анализ, выделена маркером на рис. 16.а). Для исследованных на предмет неоднородности распределения элементов участков был проведен анализ химического состава (сигнал был получен со всего участка одновременно). Данные о содержании элементов в составе керамических образцов приведены в табл. 9. Полученные процентные содержания элементов близки к эталонным значениям (см. табл. 7). Исходя из данных о процентном содержании элементов, была проведена оценка стехиометрических коэффициентов для керамических образцов на основании выражения (21). Полученные результаты хорошо согласуются с химической формулой дисульфида CuCrS_2 и значениями, полученными для исходного порошкового образца. Это свидетельствует о том, что полученные по двум технологиям керамические образцы (холодное прессование+отжиг и горячее вакуумное рекристаллизационное прессование соответственно) сохраняют элементный состав и кристаллическую

структуру, характерные для исходного образца CuCrS_2 , полученного в виде порошка (см. п.2.2.1).

Также было проведено исследование состава поверхности кристаллического образца дисульфида CuCrS_2 . Наличие на поверхности изучаемого кристалла CuCrS_2 участков различного цвета обуславливает интерес к изучению элементного состава соответствующих участков (рис. 13.а). Данные участки также отличаются по контрасту при их рассмотрении в электронный микроскоп (картина в отраженных электронах на рис. 13.б). Можно отметить, что вся поверхность исследованного кристалла представляет собой несколько областей, состоящих из чередующихся полос различного контраста (рис.13.в): светлых (1), промежуточного оттенка (2), темных (3). Данные области отличаются по ориентации полос, что свидетельствует о том, что они соответствуют различным кристаллическим блокам, а сам кристалл, таким образом, является блочным.

Т а б л и ц а 10

Атомные концентрации элементов для участков кристалла CuCrS_2 по данным рентгеновского микрозондового анализа

Участок/эталонный состав	Атомные концентрации элементов, ат. %			Стехиометрические коэффициенты для элементов		
	Cu	Cr	S	Cu	Cr	S
1/ CuCrS_2	71(1)	9,7(2)	19,0(4)	6(3)	0,8(4)	1,5(9)
1/ Cu_xCrS_2				7,4(1)	1,01(2)	1,97(3)
2/ CuCrS_2	25,0(5)	25,7(5)	49(1)	1,00(2)	1,02(2)	1,96(4)
3/ CuCrS_2	6,6(1)	36,4(6)	57(1)	0,5(5)	3(3)	4(4)
3/ $\text{Cu}_x\text{Cr}_{1,15}\text{S}_{1,8}$				0,210(1)	1,17(1)	1,81(2)
РСА-анализ измельченного осколка						
-	20,21	25,67	54,11	0,77(3)	0,98(5)	2,05(7)

Состав полос различного контраста был оценен на сканирующем микроскопе ТМ 3000 (см. табл. 10). Для полос светлого оттенка (1) наблюдается повышенное содержание меди (~70% ат.%), многочисленные исследования различных участков поверхности показали, что содержание меди для данного типа участков может достигать 99%. В случае полос промежуточного оттенка (2) наблюдаются атомные концентрации элементов, близкие к эталонным значениям для CuCrS_2 ($C(\text{Cu}) \sim 25$ ат.%, $C(\text{Cr}) \sim 26$ ат.%, $C(\text{S}) \sim 49$ ат. %). В случае полос темного оттенка (3) наблюдается пониженное содержание меди (~7 ат. %). Полученные стехиометрические коэффициенты для участка (2) с учетом погрешностей близки к эталонным для CuCrS_2 . Для оценки стехиометрических коэффициентов для участков (1) и (3) было принято, что отклонения от эталонного состава обусловлены исключительно медью, а эталонные коэффициенты соответствуют хрому и сере Cu_xCrS_2 . Полученные таким образом коэффициенты для участка (1) соответствовали составу с достаточной точностью составу $\text{Cu}_{7,4(1)}\text{Cr}_{1,01(2)}\text{S}_{1,97(3)}$. Данный состав может быть представлен как $\text{CuCrS}_2 + 6,4 \text{ Cu}$. Наличие 6 избыточных атомов меди

свидетельствует о наличии в пределах соответствующего участка металлической меди. Для участка (3) полученный после оценки по Cu_xCrS_2 и $\text{Cu}_{0,2}\text{Cr}_{1,15}\text{S}_{1,8}$ состав соответствовал $\text{Cu}_{0,21(1)}\text{Cr}_{1,17(1)}\text{S}_{1,81(2)}$ с достаточной точностью. Таким образом, участки темного контраста (3) не только обеднены по меди, а также обеднены по сере и обогащены по хрому.

РСА-анализ элементного состава измельченного осколка кристаллической пластины показал, что наблюдается хорошее соответствие соотношений хрома и серы эталонным соотношениям для CuCrS_2 , однако имеется дефицит по меди (~20%). Нестехиометрия по содержанию меди в данном случае может быть связана с неравномерным распределением атомов меди в исходном слитке, полученном из расплава CuCrS_2 .

Таким образом, исследованный кристаллический образец дисульфида CuCrS_2 представляет собой неоднородный по элементному составу блочный кристалл. Полученные результаты свидетельствуют о том, что данный кристалл содержит как области стехиометрического состава, так и области, обогащенные по меди, в пределах которых, очевидно имеются выделения металлической меди, а также обедненные по меди и сере. Это также подтверждается результатами проведенного **РФА**-исследования. Вместе с тем, приведенные результаты не подтвердили наличие примесей типа Cu_2S и Cr_3S_4 , о наличии которых свидетельствует **РФА**. Необходимо отметить, что детальное исследование всей поверхности кристалла с микронным разрешением и проведением удаления поверхности на всю его ширину представляет собой трудоемкую задачу. Поэтому можно предположить, что участки с составом, соответствующим данным фазам, присутствуют в изучаемом кристалле, но не были выявлены во время проведения исследований.

Формирование неоднородной структуры кристалла дисульфида CuCrS_2 , образованной полосами с различным составом, очевидно вызвано высокой подвижностью атомов меди в CuCrS_2 , в условиях, в которых была осуществлена кристаллизация расплава (~1200°C). Отсутствие подобной структуры в керамических образцах дисульфида CuCrS_2 , вероятно, обусловлено более низкой температурой (~800°C), при которой были получены керамические образцы [91-94].

2.2.5. Оценка размеров частиц порошкового образца дисульфида CuCrS_2

При исследовании свойств материалов, получаемых в виде порошков, обладающих большой удельной поверхностью (большим отношением полной поверхности образца к его полному объему или массе), наряду с идентификацией фаз, определении их морфологии (размеров и формы), химического состава, особое внимание необходимо уделять вопросу оценки геометрических размеров частиц.

В настоящее время понятие структуры детализируется введением триады «макро-микро-нано». Ниша между макроскопическими и микроскопическими состояниями вещества соответствует так называемым мезоскопическим состояниям. Соответствующий размерный диапазон (от долей миллиметра до единиц нанометров) охватывает большое количество разнообразных по своим проявлениям физических процессов и явлений. Для

мезоструктурной области характерна важная роль поверхности, а также зерен и границ раздела в неоднородных материалах [96-98].

Наличие свободных поверхностей, а также приповерхностных слоев может существенно сказываться на физико-химических свойствах изучаемых объектов. Доля атомов (α), находящихся в приповерхностном слое (~ 1 нм) растет с уменьшением размеров (R) частицы вещества:

$$\alpha \approx \frac{S}{V} \approx \frac{R^2}{R^3} \approx 1/R \quad (22),$$

где V - объем частицы, S - площадь поверхности.

Атомы, находящиеся на поверхности частицы, обладают свойствами,

отличающимися от «объемных», поскольку они связаны с окружающими их атомами по-иному, чем в объеме. В связи с этим на поверхности может происходить атомная реконструкция и появляться другой порядок расположения атомов. На свободных поверхностях мезочастиц могут находиться атомы и молекулы, адсорбированные из окружающей среды, оксидные пленки, примесные атомы и др. (см. рис. 17). Для атомов, расположенных на краях моноатомных террас, уступов, граней,

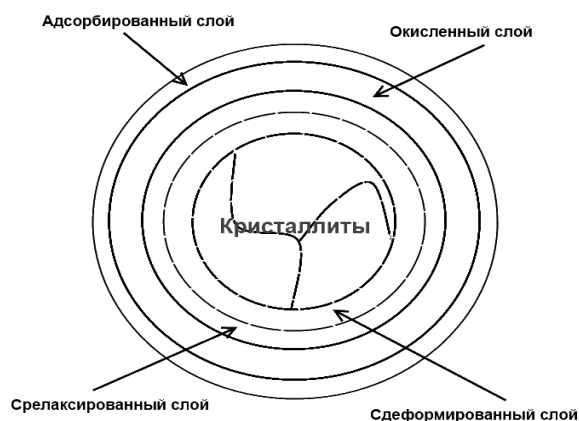


Рис. 17. Строение мезочастицы согласно [96–98]

характерны более низкие значения координационных чисел, чем в объеме или на главной поверхности. Наличие свободной поверхности и различных структурных дефектов (срелаксированный и деформированный слой) приводит к появлению специфических поверхностных электронных состояний, а также локальных электронных состояний.

Таким образом, в соответствующих областях электронное состояние атомов, входящих в состав изучаемых веществ могут отличаться от состояний атомов в объеме. Все вместе взятое дает основание рассматривать приповерхностный слой как особое состояние вещества.

Для описания систем, относящихся к мезоструктурным объемам, часто используется также параметр F (дисперсия), которым обозначается доля атомов на поверхности материала. В случае сферической частицы радиусом R зависимость дисперсии от размеров (r_0) и числа атомов определяется отношением объема оболочки толщиной $2r_0$ к общему объему (число атомов в частице $N = R^3/r_0^3$):

$$F = \frac{4\pi R^2(2r_0)}{4\pi R^3/3} = \frac{6r_0}{R} = \frac{6r_0}{r_0 \sqrt[3]{N}} = 6N^{-1/3} \quad (23).$$

Данное соотношение считается достаточно точным для оценки доли атомов на поверхности частицы [93]. Значения количества атомов, расположенных в сферической частице может быть оценено с помощью соотношения:

$$N = \frac{1}{3} \frac{\pi \cdot d^3 \cdot \rho}{M \cdot N_A} \quad (24),$$

где ρ - плотность вещества, M -его молярная масса, N_A - число Авогадро.

В случае частиц, размеры, которых лежат в микрометровом диапазоне доля атомов, расположенных на поверхности составляет $\sim 0,1 \div 0,01\%$ (см. табл. 11).

Т а б л и ц а 11

Оценка доли атомов, расположенных на поверхности сферических частиц дисульфида CuCrS_2 , при различных размерах частицы

Размер частицы, мкм	1	5	10	15	20	25
F	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Соотношения (23-24) наглядно показывают, что в приближении сферических частиц для описания геометрических размеров частицы достаточно одного параметра - радиуса (диаметра) сферы. Это делает соответствующее приближение наиболее распространенным при проведении анализа распределения частиц по размерам [99-101].

Для определения размеров частиц был использован седиментационный метод [99, 100, 102], основанный на различии скоростей оседания частиц в жидкой среде (дистиллированная вода).

Исследование распределения частиц порошкового образца дисульфида меди-хрома по размерам были проведены к.х.н. Соколовым В.В. в Лаборатории синтеза и роста монокристаллов РЗЭ, ИНХ СО РАН на установке для исследования размеров частиц седиментационным методом, изготовленной в данной лаборатории.

Полученное по данной методике распределение частиц по размерам представлены на рис. 18. На основании проведенных исследований можно заключить, что

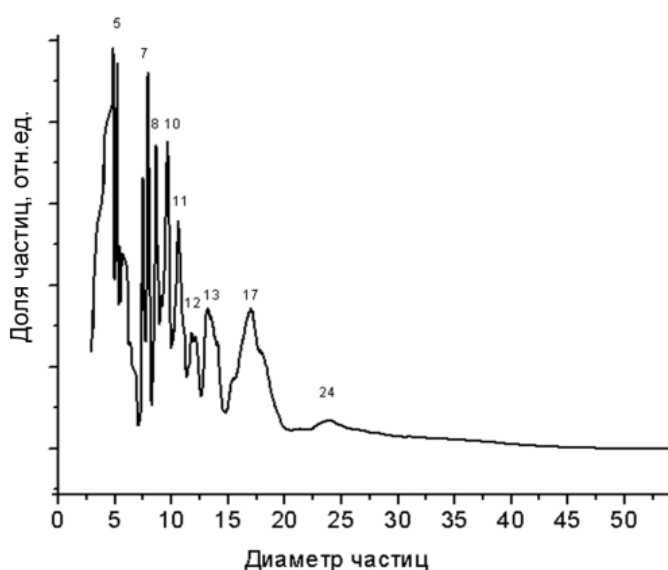


Рис. 18. Распределение частиц по размерам для CuCrS_2 , полученного в виде порошка

размеры частиц в порошках исследуемых дисульфидах лежат в пределах $5 \div 24$ мкм, наибольшее часто будут встречаться частицы, линейные размеры которых лежат в пределах $\sim 5 \div 17$ мкм.

В различных отраслях науки и промышленности нет единой классификации по размерам частиц порошковых материалов и порошки изучаемых материалов можно классифицировать несколькими способами [96-102]. По одной из классификации принятой в настоящее время, порошки с соответствующими размерами частиц

можно отнести к тонкодисперсным (размер частиц $0,1 \div 10$ мкм) и среднедисперсным порошкам ($10 \div 200$ мкм).

Оценки доли атомов, находящихся на поверхности частиц дисульфида CuCrS_2 для соответствующего интервала размеров представлены в табл. 11.

2.2.6 Магнетохимические исследования дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Магнетохимические исследования изучаемых дисульфидов широко используются в литературе для характеристики зарядового состояния элементов и индикации наличия примесей ферромагнитных соединений.

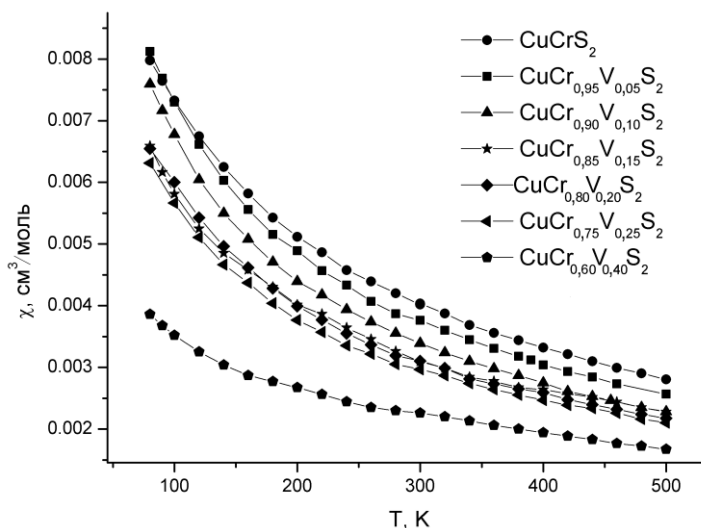


Рис. 19. Температурные зависимости магнитной восприимчивости порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($H=9090$ Э)

Исследования температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости по стандартной методике [103-106] были проведены автором лично при содействии сотрудницы ИНХ СО РАН Андреевой А.Ю. на установке типа «Весы Фарадея».

Т а б л и ц а 12

Магнитные свойства порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$) в диапазоне температур 80-500К

Образец	$\mu_{\text{эфф}}(300\text{К}),$ М.Б.	$C, \text{см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$	$\theta, \text{К}$	$\mu_{\text{эфф}}(\infty), \text{М.Б.}$
CuCrS_2	3,09(3)	1,79(2)	-148(3)	3,79(1)
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	2,96(3)	1,52(1)	-116(2)	3,49(1)
$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	2,84(3)	1,39(2)	-113(4)	3,34(2)
$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	2,67(3)	1,26(2)	-119(4)	3,17(1)
$\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$	2,73(3)	1,28(2)	-132(9)	3,20(2)
$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	2,62(3)	1,27(2)	-148(9)	3,18(3)
$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	2,07(1)	0,97(2)	-236(9)	2,78(2)
CuCrS_2 - измельченный кристалл	2,75(3)	1,72(2)	-210(4)	3,71(3)

Исследования магнитных свойств дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), синтезированных в виде порошков, были проведены в интервале температур 80–500К.

Результаты соответствующих исследований представлены на рис. 19-21 и в табл. 12. Поскольку в составе исследуемых соединений, исходя из литературных данных, могут присутствовать примеси ферромагнитного соединения CuCr_2S_4 (примеси, обнаруженные по данным РФА не являются ферромагнитными и поэтому при малых концентрациях не оказывают существенного влияния на полученные результаты), изучаемые образцы исследовались на наличие полевой зависимости магнитной восприимчивости $\chi(1/H)$ [104, 105]. Полевые зависимости магнитной восприимчивости были получены во всем исследованном температурном диапазоне 80–500К с шагом 60К. Напряженность магнитного поля при исследовании полевых зависимостей составляла 9090, 7460, 5800 и 4168 Э.

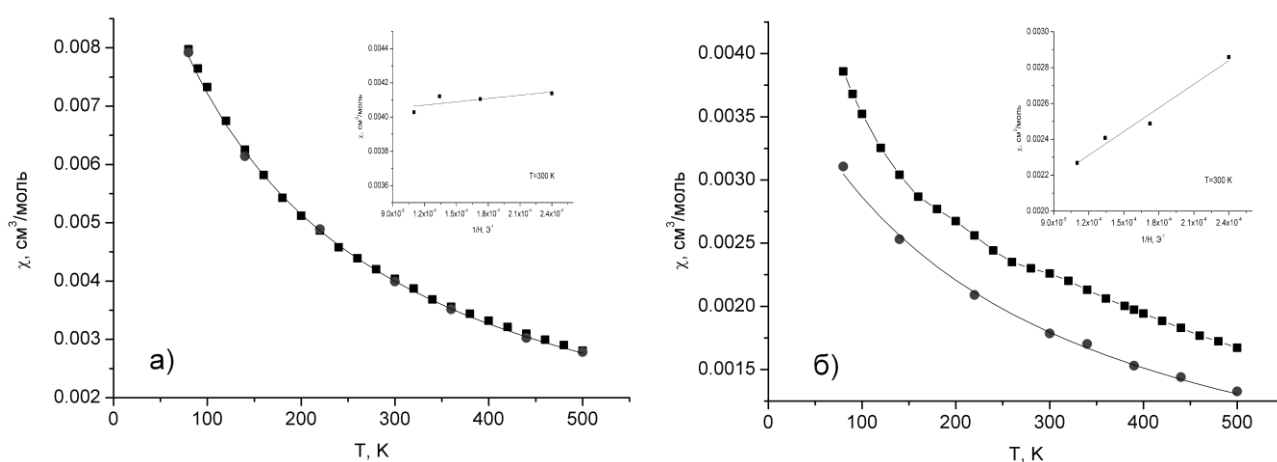


Рис. 20. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для дисульфидов CuCrS_2 (а) и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (б)

На вставке приведены зависимости χ от $1/H$ при $T=300\text{K}$

■- значения, полученные при напряженности магнитного поля $H=9090$ Э; ●- значения, полученные по полевым зависимостям $\chi(1/H)$

Анализ полевых зависимостей показал, что для исследованного набора порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при концентрациях ванадия $x=0\div 0,15$ не наблюдается наличия полевой зависимости магнитной восприимчивости. В случае составов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,20\div 0,40$) имеется зависимость магнитной восприимчивости от величины напряженности прикладываемого к образцу магнитного поля. Для образца дисульфида состава $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ вклад зависимой от величины напряженности магнитного поля является наибольшим. Соответствующая полевая зависимость для $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ наблюдается во всем исследованном диапазоне температур (см. рис.20). Наличие данной полевой зависимости для дисульфидов составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,20\div 0,40$) может быть обусловлено переходом соединения в состояние спинового стекла, что отмечено в литературных данных [19, 37].

Линейные зависимости обратных величин магнитной восприимчивости $1/\chi(T)=k\cdot T+b$ исследованных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) показывают, что в диапазоне температур 80–500К выполняется закон Кюри-Вейса ($\chi=C/(T-\theta)$) с

отрицательными значениями Θ , свидетельствующими об антиферромагнитном взаимодействии между атомами-носителями магнитного момента. Величина эффективного магнитного момента для дисульфида CuCrS_2 $\mu_{\text{эфф}}=3,79$ М.Б., определенная по величине постоянной Кюри $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{3k/(N_A \cdot \beta^2)} \cdot C \approx \sqrt{8 \cdot C}$ [90], согласуется с теоретическим значением эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}(\text{Cr}^{3+})=3,89$ М.Б.[103-105] и данными, полученными для дисульфида меди-хрома в [19, 37]. Замещение хрома ванадием в составе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ведет к снижению величины эффективного магнитного момента рассматриваемых соединений от 3,79 М.Б. для CuCrS_2 до 2,78 М.Б. для $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (рис. 21). В области содержания ванадия $x=0,2 \div 0,25$ наблюдается локальный максимум эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}} \sim 3,2$ М.Б., свидетельствующий об изменении зарядового/спинового момента на атомах хрома и ванадия. Поскольку величина магнитного момента соединения определяется зарядовым/спиновым состоянием всех элементов, образующих соединение, подробный анализ проведен в главе 4, в которой изучено зарядовое состояние атомов элементов, образующих дисульфид меди-хрома на основании сопоставления химических сдвигов рентгеновских эмиссионных и фотоэлектронных линий хрома, ванадия и меди. Величина константы Вейса Θ , полученная после аппроксимации экспериментальных значений с помощью закона Кюри-Вейса, при замещении хрома ванадием увеличивается от -148К для CuCrS_2 до ~ -116 К для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$). Дальнейший рост концентрации ванадия ведет к снижению величины Θ до -236К для $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$. Увеличение величины Θ при концентрации ванадия $x=0,05 \div 0,15$, свидетельствующее об уменьшении антиферромагнитного взаимодействия между парамагнитными центрами, отмечено также в литературном источнике [19], в котором данное увеличение связывается с переходом $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в состояние спинового стекла при низких температурах. Отсутствие полевой зависимости магнитной восприимчивости $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ для данной области концентраций может быть обусловлено проявлением соответствующей зависимости при $T < 80$ К.

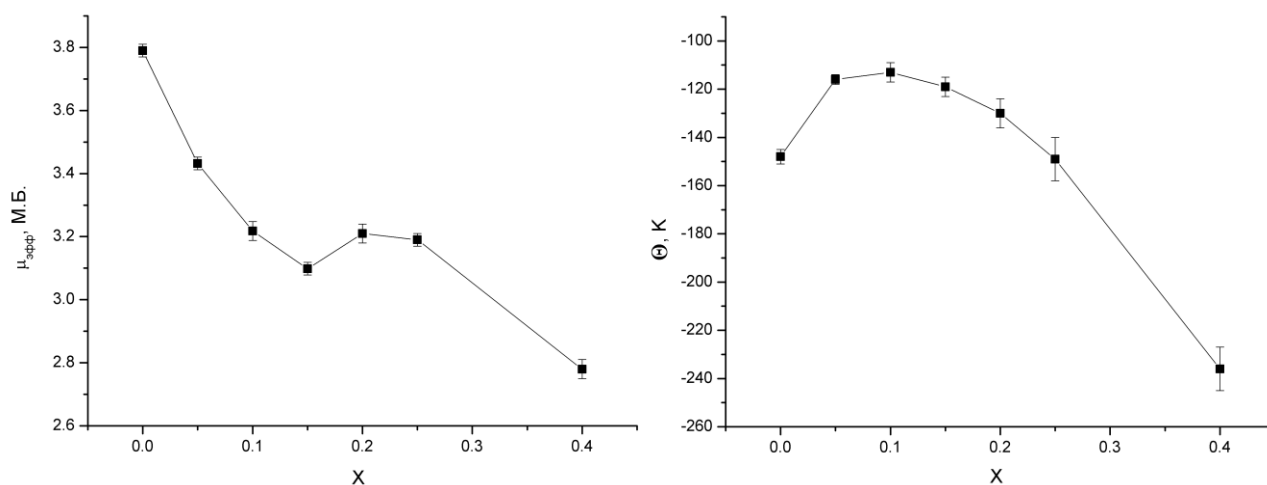


Рис. 21. Зависимость эффективного магнитного момента (а) и константы Вейса (б) для порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$)

В целом можно заключить, что полученные для исследованных порошковых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) результаты согласуются с данными литературных источников [19, 37]. Величины эффективного магнитного момента на уровне $5\div 6$ М.Б., полученные в работе [20], вероятно являются недостоверными и обусловленными наличием примесей ферромагнитных соединений.

Также были проведены исследования температурной и полевых зависимостей магнитной восприимчивости для полученного кристалла CuCrS_2 . Чтобы предотвратить влияние ориентационных зависимостей магнитной восприимчивости, наличие которых возможно в случае кристаллических образцов, исследования были выполнены на порошке, полученном после измельчения осколка кристалла.

Анализ полевых зависимостей магнитной восприимчивости порошка, полученного из кристалла CuCrS_2 , показал отсутствие ферромагнитной составляющей магнитной восприимчивости - отсутствие примесей ферромагнитных соединений.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости данного образца (см. рис. 22), как и в случае образца CuCrS_2 , синтезированного в виде порошка,

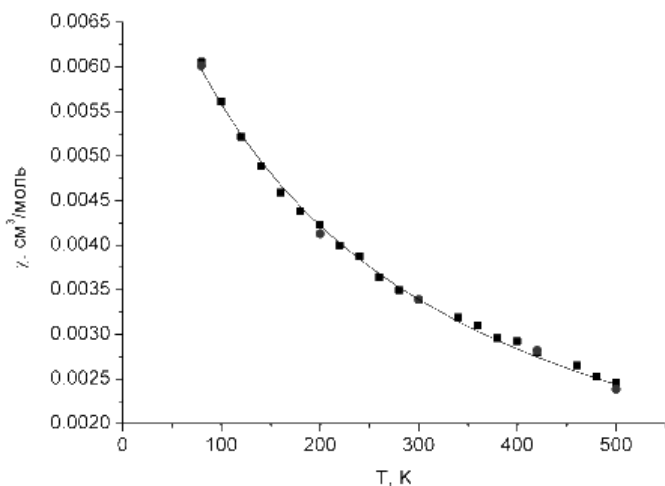


Рис. 22. Температурная зависимость магнитной восприимчивости измельченного кристалла CuCrS_2

соответствует закону Кюри-Вейса с отрицательной константой Θ . Величина эффективного магнитного момента для порошка, полученного при измельчении кристалла CuCrS_2 , составляет 3,71 М.Б., что несколько ниже, чем для исходного порошкового образца CuCrS_2 (3,78 М.Б.). Это свидетельствует об уменьшении неспаренной электронной плотности на атомах-носителях магнитного момента в составе кристаллического образца CuCrS_2 . Полученная для данного образца величина константы Вейса $\Theta = -279\text{K}$, ниже, чем для исходного порошкового образца дисульфида CuCrS_2 ($\Theta = -148\text{K}$). Меньшая величина Θ в случае кристалла дисульфида CuCrS_2 соответствует увеличению антиферромагнитных взаимодействий относительно взаимодействий, наблюдаемых в исходном порошковом образце.

2.3. Описание экспериментальных установок

2.3.1. Рентгеновские фотоэлектронные спектрометры

Исследуемые в данной работе рентгеноэлектронные спектры были получены на различных рентгеновских фотоэлектронных спектрометрах.

Рентгеновские фотоэлектронные $2p$ -спектры меди, хрома, ванадия, серы в порошковых образцах дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ были получены на приборе ESCA-5950В фирмы Hewlett-Packard (ИГЕМ РАН, Москва) при содействии д.г.-м.н. Дикова Ю.П. Для возбуждения эмиссии фотоэлектронов из исследуемых

образцов использовалось излучение алюминиевого анода. Вакуум в рабочей камере спектрометра при получении спектров поддерживался на уровне $(1\div 2)\cdot 10^{-9}$ Торр. Порошки образцов исследуемых соединений впрессовывались в индиевую подложку и полностью покрывали ее. Исследования были проведены при комнатной температуре. Зарядку образца компенсировали с помощью потока низкоэнергетических электронов (процедура flood-gun). Сглаживание, деконволюция, удаление фона и разложение спектров на индивидуальные спектральные составляющие были осуществлены с помощью программного обеспечения спектрометра.

Рентгеновские фотоэлектронные $2p$ -спектры меди, хрома, ванадия, серы в керамическом (керамика №1) и кристаллическом образцах дисульфида CuCrS_2 были сняты на рентгеноэлектронном спектрометре SPECS (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) при содействии к.х.н. Калинкина А.В. Вакуум в рабочей камере спектрометра при проведении исследований поддерживался 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 исследуемых образцов использовалось излучение магниевого анода.

РФЭС - спектры валентных полос порошковых слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ были записаны на установке ESCA-3 VG Scientific LTD (ИК СО РАН). Спектры были получены с использованием излучения магниевого анода. Образцы загружались в камеру спектрометра в виде порошка нанесенного на проводящий скотч. Вакуум в камере спектрометра при проведении исследований составлял $\sim 2\cdot 10^{-7}$ Торр. Спектры были предоставлены сотрудником ИК СО РАН к.х.н. Вовком Е.И.

Для калибровки энергетического положения фотоэлектронных линий использовался метод внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия $\text{C}(1s)$ с энергией связи 284,8 эВ. Точность определения энергетического положения линий на всех задействованных спектрометрах составляла $\pm 0,2$ эВ.

Полученные на спектрометре SPECS фотоэлектронные спектры обрабатывались с использованием специализированной программы XPSPeak 4.1, предоставляющей широкие возможности для обработки экспериментальных спектров [107].

Обработка фотоэлектронных спектров была проведена автором лично при содействии сотрудников ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Крючковой Н.А., Федоренко А.Д. и сотрудника ИГЕМ РАН д.г.-м.н. Дикова Ю.П.

2.3.2. Рентгеновский спектрометр Стеарат для спектральной области 1–100 Å

Рентгеновские эмиссионные $\text{K}\alpha_{1,2}$ -спектры хрома, ванадия, серы, $\text{K}\beta_{1,x}$ -спектры серы, $\text{K}\beta_{2,5}$ -спектры хрома, $\text{L}\alpha_{1,2}$ - спектры меди и ванадия были получены с помощью длинноволнового рентгеновского спектрометра Стеарат (производства опытного завода СО АН СССР [108]). В данном спектрометре используются изогнутые кристаллы-анализаторы, сфокусированные по Иоганну (рис. 23.а).

Сфокусированный по Иоганну кристалл-анализатор (КА) обладает радиусом изгиба $2R$. При расположении данного кристалла на круге Роуланда радиусом R он

фокусирует излучение точечного источника (И) на круге, в точке, где располагается мишень (М). В случае использования кристаллов-анализаторов в спектрометре Стеарат источником излучения является вторичный анод с нанесенным на него исследуемым веществом. Излучение от вторичного анода в данном случае также ограничивается тонкой входной щелью шириной $100 \div 200$ мкм. Перемещая источник рентгеновского излучения и мишень по кругу Роуланда (одновременно меняя угол падения и отражения $\pi - \alpha$) возможно сканировать излучение источника по спектру. В спектрометре Стеарат используется т.н. обращенная оптическая схема [108]: источник и кристалл-анализатор располагаются на круге Роуланда, а детектор размещен внутри круга Роуланда, на фиксированном расстоянии от кристалла-анализатора $R_1 = 150$ мм. Данная схема снижает оптический путь от источника до детектора, что вместе с увеличением входного окна детектора позволяет увеличить интенсивность получаемых спектров, а также уменьшить габариты спектрометра.

Конструктивно спектрометр Стеарат выполнен в виде двух соединенных камер: камера рентгеновской трубки и камера детектора (см. рис. 23.б). Откачка камеры детектора до $\sim 10^{-5}$ Торр позволяет устранить поглощение рентгеновского излучения атмосферой. Это обеспечивает возможность регистрации излучения в жесткой, мягкой и ультрамягкой областях спектра рентгеновского излучения. Система рычагов сохраняет взаимное расположение кристалла-анализатора, счетчика и спектроскопической щели в рамках обращенной оптической схемы (рис. 23).

Для возбуждения вторичного рентгеновского излучения вторичного анода (А2) используется тормозное излучение медного анода (А). Показания отсчетных лимбов при перемещении кристалла-анализатора вдоль главной оптической оси спектрометра связаны с длиной волны падающего излучения соотношением:

$$L = \frac{n\lambda}{2d} \cdot \frac{R}{2} = \sin(\theta) \cdot \frac{R}{2} \quad (25),$$

где n - порядок отражения от кристалла-анализатора, λ - длина волны падающего излучения, $2d$ - удвоенное межплоскостное расстояние для кристалла-анализатора, R - радиус изгиба кристалла-анализатора (500 мм).

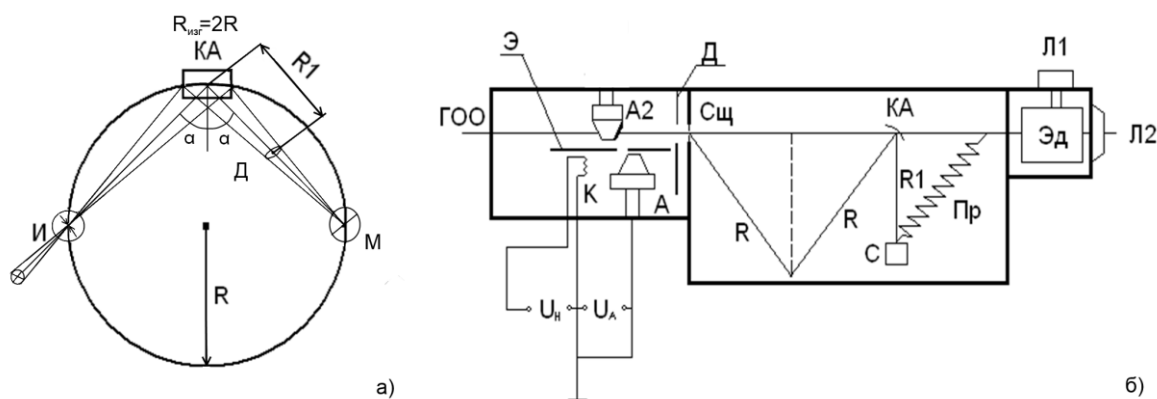


Рис. 23. Спектрометр Стеарат: фокусировка по Иоганну (а); схема спектрометра (б): главная оптическая ось (ГОО), катод (К), анод (А), экран (Э), напряжение накала катода (U_n), ускоряющее напряжение (U_A), -вторичный анод (А2), криостат (Кр), диафрагма (Д), спектроскопическая щель(Сщ), рычаги (R,R1), кристалл-анализатор (КА), проточный газоразрядный счетчик (СП), пружина (ПР), электродвигатель (Эд), лимбы спектрометра (Л1,Л2)

Для проведения исследований порошки изучаемых дисульфидов впрессовывались в рифленую титановую подложку, закрепленную на вторичном аноде, изготовленном из меди или нержавеющей стали (при исследовании $L\alpha$ -спектров меди). При проведении исследований керамических и кристаллического образцов, они закреплялись на вторичном аноде с помощью держателей из стальной либо медной фольги. Температура вторичного анода при проведении исследований составляла $20 \div 60^\circ\text{C}$. Вакуум в спектрометре поддерживался на уровне $2 \div 3 \cdot 10^{-5}$ Торр. Для возбуждения характеристического излучения исследуемых образцов использовалось тормозное излучение медного анода при ускоряющем напряжении 8 кВ, токе 400 мА.

В качестве кристалла-анализатора в жесткой рентгеновской области при получении $K\alpha$ -, $K\beta_{1,x}$ -спектров серы, $K\alpha$ -спектров хрома и ванадия использовался кварцевый кристалл-анализатор (плоскость ромбоэдра $(10\bar{1}0)$, $2d=6,68637 \text{ \AA}$, $R=\Delta E/E \sim 5 \cdot 10^{-4}$). Для получения $K\beta_{2,5}$ -спектров хрома также был использован кварцевый кристалл-анализатор (плоскость $(13\bar{4}0)$, $2d=2,36013 \text{ \AA}$, $R=\Delta E/E \sim 3 \cdot 10^{-4}$). При записи $L\alpha$ -спектров меди применялся кристалл-анализатор из слюды (плоскость спайности (001) , $2d=19,92672 \text{ \AA}$, $R=\Delta E/E \sim 4 \cdot 10^{-3}$), для получения $L\alpha/L\beta$ -спектров меди и $L\alpha$ -спектров ванадия использовался кристалл-анализатор из фталиевокислого рубидия ($RbAP$, плоскость (001) , $2d = 25,8 \text{ \AA}$, $R=\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-3}$).

В качестве детектора использовался газоразрядный проточный рентгеновский счетчик СРПП-10. Для регистрации излучения в «жесткой» области рентгеновского излучения была использована аргон-метановая смесь П-90 (90% Ar, 10 % CH_4), для регистрации спектров в «мягкой» области использовался метан высокой чистоты (99.999%). Спектры изучаемых соединений записывались в счетном режиме. Электрические импульсы счетчика, возникающие при ионизации рабочего газа детектора, усиливались с помощью импульсного предусилителя. Частота следования соответствующих импульсов определялась с помощью аналогового интегратора. Для получения спектров в цифровом формате регистрационный тракт спектрометра был оснащен электронным самописцем К8047 фирмы Velleman.

При изучении остовных $K\alpha$ -спектров элементов получаемые спектры обрабатывались с помощью специализированной программы XPSPeak 4.1. Полученные значения энергетического положения максимумов линий, а также полуширины на полувысоте статистически обрабатывались по результатам $5 \div 6$ измерений.

Спектры валентных электронных оболочек ($S(K\beta_{1,x})$, $Cr(K\beta_{2,5})$, $Cu(L\alpha)$, $V(L\alpha)$), полученные $5 \div 10$ раз, усреднялись, результат усреднения спектров для удаления статистического шума сглаживался с помощью быстрого Фурье-преобразования в программном пакете Origin 7.5 [105].

При анализе формы валентных линий для устранения аппаратного искажения ее формы (деконволюции) был применен т.н. «метод столбиков» [65, 110].

Анализ литературных источников [111, 112], посвященных рентгеноспектральному оборудованию, показывает, что при работе в «мягкой» рентгеновской области возникают существенные трудности, обусловленные увеличением поглощения входных окон

детекторов, изменением эффективности газоразрядных смесей, искажением электростатических потенциалов детекторов вблизи входного окна.

В этой связи для обеспечения уверенной регистрации рентгеновского излучения в «мягкой» рентгеновской области (13-25Å) была осуществлена комплексная оптимизация работы газоразрядного детектора СРПП-10:

1. Разработана методика получения субмикронных полиэтиленовых пленок (толщина 0,65(5) мкм) из промышленно выпускаемого упаковочного полиэтилена (толщина 7 мкм). Сопоставление пропускания данных пленок и наиболее тонких майларовых пленок толщиной 3 мкм представлено в табл. 13.

2. Исследован характер влияния искажений электростатического потенциала у входного окна детектора на эффективность регистрации при работе в «мягкой» рентгеновской области. Установлено, что в «мягкой» рентгеновской области носители заряда генерируются в непосредственной близости от входного окна детектора и искажение потенциала снижает эффективность регистрации рентгеновских квантов. Применение металлических сеток, выравнивающих электростатический потенциал вблизи входного окна детектора, позволяет повысить эффективность регистрации счетчика СРПП-10 в «мягкой» рентгеновской области в ~5÷6 раз.

3. Сопоставлена эффективность регистрации рентгеновского излучения при использовании смеси П-90 и метана высокой чистоты. Установлено, что эффективность регистрации «мягкого» рентгеновского излучения существенно не отличается для данных типов рабочих газов, однако в случае использования метана высокой чистоты выше соотношение сигнал/шум детектора.

С целью повышения стабильности работы спектрометра была проведена модернизация источника высокого напряжения ВИП-10. Высоковольтный выпрямитель на основе тиратронов Тр 6/15, включающий цепи, необходимые для формирования разрядов в тиратронах, был заменен выпрямителем, собранным на основе выпрямительных диодных столбиков КЦ201Е. Это позволило существенно снизить количество элементов и, соответственно, повысить стабильность работы высоковольтного источника ВИП-10.

Т а б л и ц а 13

Сопоставление пропускания полиэтиленовых и майларовых пленок в «мягкой» рентгеновской области

Материал	$\lambda=13\text{Å}$		$\lambda=25\text{Å}$		$\lambda=40\text{Å}$	
	Полиэтилен, 0,65 мкм	Майлар, 3 мкм	Полиэтилен, 0,65 мкм	Майлар, 3 мкм	Полиэтилен, 0,65 мкм	Майлар, 3 мкм
I/I_0	89,5	32,2	56,2	4,7	93,8	49,5

Часть работы, связанная с получением рентгеновских эмиссионных спектров на спектрометрах типа Стеарат, включая отладку, настройку спектрометров, получение и обработку экспериментальных спектров была выполнена автором лично при содействии

сотрудников ИНХ СО РАН Федоренко А.Д., к.ф.-м.н. Семушкиной Г.И., Перегудовой Н.Н., Сыроквашина М.М., Клыпина В.В., Парыгиной Г.К.

2.3.3. Рентгеновский спектрометр УРС-2И для спектральной области 1–10 Å

Спектрометр УРС-2И (производства опытного завода СО АН СССР) является лабораторным спектрометром для получения спектров поглощения [113]. Его кинематическая схема представлена на рис. 24. В спектрометре УРС-2И используются высококачественные изогнутые кристаллы-анализаторы, сфокусированные по Иоганну (кварц, плоскость $(13\bar{4}0)$, $2d = 2.36013 \text{ \AA}$, $R_{\text{изг}}=1000 \text{ мм}$, $R=\Delta E/E \sim 4 \cdot 10^{-4}$). При этом выходная щель спектрометра располагается на круге Роуланда. Сканирование по спектру осуществляется перемещением выходной щели спектрометра вдоль фокального круга за счет системы рычагов. Стандартно в качестве детектора выступает проточный газоразрядный счетчик СРПП-21, работающий в проточном режиме с аргон-метановой смесью.

Источником первичного ускоряющего напряжения является вольфрамовый анод. Стандартный режим работы трубки: 18 кВ, 20 мА.

Исследуемые вещества в виде поглотителей размещаются непосредственно перед детектором. Поглотители представляют собой либо тонкие фольги, либо порошки, расположенные между двумя слоями канцелярского скотча, представляющего собой майларовую пленку толщиной $\sim 20 \text{ мкм}$. Оптимальную поверхностную плотность поглотителя можно рассчитывать с помощью подхода, описанного в [65, 111]. Данные, необходимые для расчета были взяты из [65, 76]. Оптимальной поверхностной плотностью считается плотность, обеспечивающая контрастность $2(I_0/I)$. При нанесении порошка на скотч однородность его нанесения и отсутствие незаполненных участков поглотителя контролировалась визуально через микроскоп.

Кинематическая схема прибора одновременно перемещает выходную щель и детектор. Такой характер перемещения позволяет работать с неоднородными образцами, поскольку исследуется один и тот же участок вещества. Неоднородность изучаемых поглотителей сказывается в случае позиционно-чувствительных детекторов.

Регистрационные тракты спектрометров УРС-2И и Стеарат, подключаемые к газоразрядным детекторам, идентичны. В этой связи обработка спектров проводится аналогично.

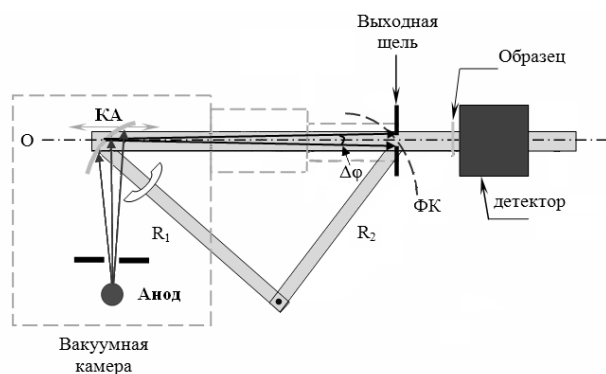


Рис. 24. Спектрометр УРС-2И: оптическая ось (O), кристалл анализатор (КА), фокальный круг (ФК), угловой интервал перемещения щели ($\Delta\phi$), рычаги (R_1, R_2)

Для проведения исследований рентгеновских эмиссионных $K\alpha$ -спектров меди на спектрометре УРС-2И была разработана специальная приставка, позволяющая получать флуоресцентные спектры. Исходная оптическая схема установки и схема, включающая флуоресцентную приставку, приведены на рис. 25. Условные обозначения на рисунке: (А)-анод, (К)-катод, (А2) - вторичный анод, (Э)-ограничительный экран, (КА)-кристалл-анализатор, (Щ)-выходная щель, (Д)-детектор, ($h\nu_1, h\nu_2, h\nu_i$) - первичное тормозное, вторичное характеристическое излучение и их компоненты соответственно.

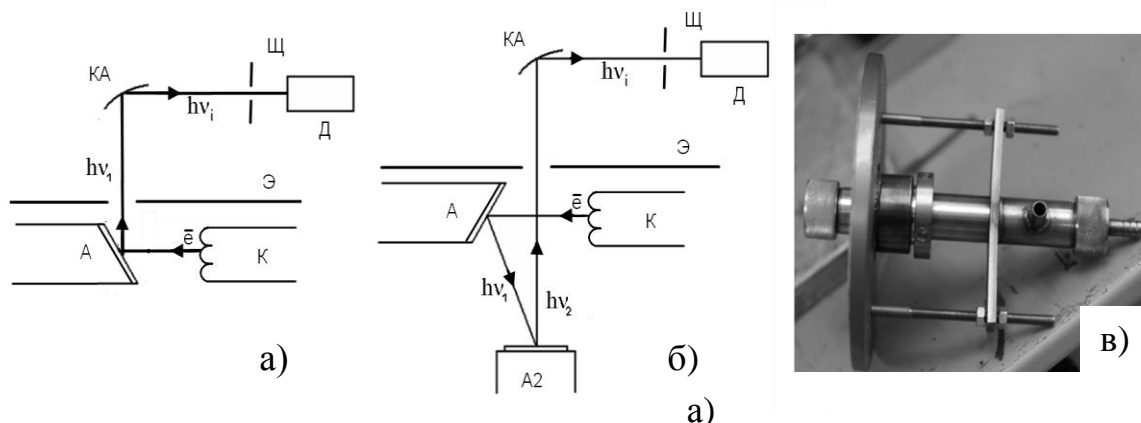


Рис. 25. Упрощенная оптическая схема УРС-2И: а) исходная оптическая схема (а); схема с флуоресцентной приставкой (б); фотография приставки (в)

В процессе эксплуатации спектрометра УРС-2И выходная щель спектрометра и рентгеновский счетчик движутся вдоль фокального круга. В каждой точке фокального круга щель задерживается некоторое время. При анализе тонкой структуры спектров поглощения необходимо проводить длительные экспозиции. Эти два обстоятельства требуют повышенной стабильности работы рентгеновской трубки.

В случае позиционно-чувствительного детектора его элементы, регистрирующие излучение, фиксируют интенсивность одновременно, поэтому флуктуации интенсивности рентгеновской трубки не влияют на получаемые спектры. Одновременная экспозиция по всем точкам спектра принципиально снижают общее время регистрации спектра.

Применение полупроводниковых детекторов для регистрации рентгеновского излучения позволяет повысить эффективность регистрации. Это обусловлено меньшей средней энергией ионизации атомов полупроводниковых материалов (~ 3 эВ) в сравнении с энергиями ионизации молекул рабочих газов газоразрядных детекторов (~ 30 эВ). Большая в сравнении с газом плотность твердого тела позволяет эффективно поглощать рентгеновское излучение. Данный фактор особенно важен при создании позиционно-чувствительных детекторов, поскольку излучение может быть эффективно поглощено меньшим объемом вещества [65, 114].

В качестве позиционно-чувствительного детектора использовался кремниевый линейный фотодиодный детектор БЛПП-369, выпускаемый предприятием «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск. Данный детектор широко применяется в составе многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС. Линейка БЛПП-369 содержит 2580 фотодиодов, с шагом размещения 12.5 мкм, динамический диапазон линейки 10^4 . Фотодиоды детектора чувствительны к рентгеновскому излучению

в области длины волны $\sim 1 \text{ \AA}$ и имеют достаточно низкий уровень взаимодействия, что позволяет их использовать БЛПП-369 для регистрации рентгеновских спектров [115, 116].

Диодная линейка БЛПП-369, а также схема регистрации спектров помещены в герметичный корпус, наполненный сухим азотом при избыточном давлении. Входное окно, обеспечивающее прохождение рентгеновских квантов до детектора, выполнено из вакуумно-плотного бериллия (рис. 26.а.). Для обеспечения лучшего соотношения сигнал/шум детектор охлаждается до $\sim 0^\circ\text{C}$ с помощью миниатюрного холодильника, дополнительная термостабилизация детектора осуществляется с помощью термоэлемента Пельтье, расположенного на одном кристалле с линейкой фотодиодов.

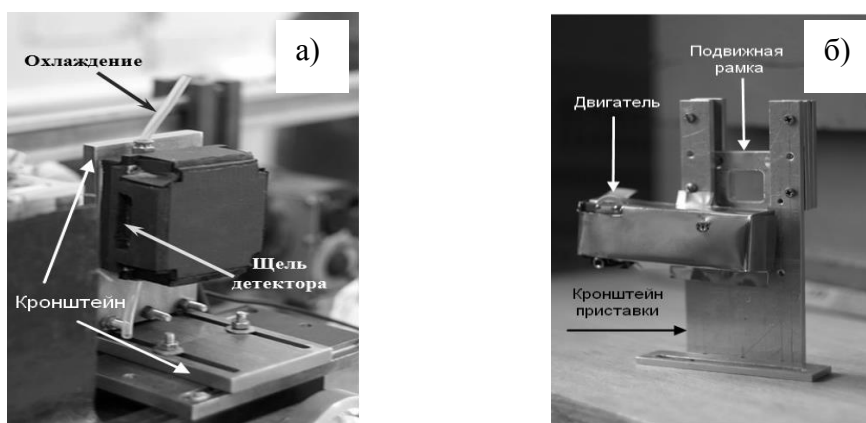


Рис. 26. Специальная оснастка, применяемая для использования БЛПП-369 в составе спектрометра УРС-2И: кронштейн (а); приставка для получения спектров поглощения (б)

Программное обеспечение, поставляемое с детектором (программа Атом 3.0), позволяет осуществлять калибровку диодов линейки, управлять длительностью экспозиции, изучать распределение интенсивности излучения в режиме реального времени и импортировать полученные зависимости в «*.txt» - файлы.

Опыт применения линейного детектора в составе спектрометра УРС-2И показал, что наличие системы охлаждения детектора требует применения кронштейна, изготовленного из материала с малым коэффициентом линейного термического расширения. На рис. 26.а представлен спроектированный для детектора БЛПП-369 кронштейн, изготовленный из нержавеющей стали.

Применение позиционно-чувствительного детектора для регистрации спектров поглощения требует высокой однородности исследуемых поглотителей. Неоднородность поглотителя вызывает появление в спектрах поглощения флуктуаций интенсивности регистрируемого излучения, обусловленных отличиями толщины поглотителя «вдоль» спектра. Скомпенсировать неоднородность исследуемых поглотителей позволила приставка, осуществляющая непрерывное перемещение поглотителя вдоль вертикальной оси рис. 26.б.

В данной работе детектор БЛПП-369 был применен для получения $\text{Cu}(K\alpha)$ - линий дисульфида CuCrS_2 в различных твердофазных состояниях ($R=\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$), а также аттестации поглотителей перед получением К-спектров поглощения на Станции

EXAFS-спектроскопии Сибирского центра синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). Прочие спектры меди регистрировались с помощью газоразрядных счетчиков.

За время отладки и работы детектора (~3 лет) не было отмечено процессов «старения» фотодиодов детектора. Это показывает высокую перспективность применения данного детектора в составе УРС-2И.

Часть работы, связанная с получением рентгеновских эмиссионных спектров на спектрометрах типа УРС-2И, включая отладку, настройку спектрометров, внедрение полупроводникового детектора, получение и обработку экспериментальных спектров была выполнена автором лично при содействии сотрудников ИНХ СО РАН Михеева А.В., Лаврухиной С.А., Федоренко А.Д., Сыроквашина М.М., Фоменко С.В.

2.3.4. Исследование рентгеновских спектров поглощения слоистых дисульфидов меди-хрома

Исследование особенностей тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения на лабораторном спектрометре требует значительных затрат времени даже при использовании позиционно-чувствительного детектора. В связи с этим рентгеновские спектры поглощения слоистых дисульфидов меди-хрома также были исследованы на станциях синхротронных источников излучения, позволяющих получить соотношение сигнал/шум для спектров исследуемых соединений на уровне 10^5 .

Главные К-края поглощения меди, хрома и ванадия слоистых дисульфидов меди-хрома были получены на Станции **EXAFS**-спектроскопии Сибирского центра синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). Спектры поглощения металлов в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) были получены автором совместно с к.ф.-м.н. Канажевским В.В. (ИК СОРАН, Новосибирск) при содействии д.ф.-м.н. Кочубея Д.И. (ИК СОРАН, Новосибирск).

Для регистрации спектров использовалась стандартная методика получения спектров «на пропускание». При проведении исследований были использованы поглотители с оптимальной поверхностной плотностью, аттестованные на лабораторном спектрометре УРС-2И. Для энергетической привязки спектров использовался край поглощения металлической меди (20-мкм медная фольга). Энергетический шаг составлял 0,4 эВ. Подробно с параметрами станции можно ознакомиться в [117].

Спектры поглощения серы были получены на станции ID12 Европейского центра синхротронного излучения (Гренобль, Франция). Регистрация спектров осуществлялась по флуоресцентному выходу. Энергетический шаг при получении спектров составлял 0,2 эВ. Подробно с параметрами станции можно ознакомиться в [118, 119].

Спектры поглощения серы были предоставлены сотрудницей Южного федерального университета (Ростов-на-Дону) к.ф.-м.н. Мазаловой В.Л.

Удаление фона из полученных спектров и определение энергетического положения краев было осуществлено с помощью стандартной программы Viper [120].

Обработка К-спектров поглощения изучаемых соединений была осуществлена автором лично.

2.3.5. Исправление рентгеновских спектров на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения

Искажения формы спектра, вносимые спектральной аппаратурой, обусловлены дифракционными искажениями спектра, возникающие в процессе образования спектра на атомной решетке кристалла-анализатора, а также геометрическими искажениями, возникающими вследствие неточной фокусировки изогнутого кристалла, косоугольного падения рентгеновских лучей на входные окна детекторов, конечных размеров выходных щелей спектрометров.

Одним из наиболее простых и точных методов исправления формы спектров является метод столбиков, предложенный Никифоровым И.Я. [65,110].

Метод основан на решении интегрального уравнения типа свертки:

$$F(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E)\varphi(E - E_0)dE \quad (26),$$

где E - энергия фотона, $F(E)$ - искаженная аппаратурой экспериментальная кривая, $f(z)$ - истинная форма кривой, $\varphi(E-E_0)$ - функция искажения, E_0 - спектральное положение предельно узкой линии, результатом искажения которой является $\varphi(E-E_0)$.

В «методе столбиков» предполагается, что форма функции аппаратного искажения описывается функцией Лоренца:

$$\varphi(E - E_0) = \frac{1}{\pi\beta} \frac{1}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\beta}\right)^2} \quad (27),$$

где $\beta = \gamma/2$ - полуширина на полувысоте функции искажения, $\gamma = \gamma_1 - \gamma_0$ - ее полная ширина, γ_1 - экспериментальную ширину исследуемой линии, γ_0 - естественная ширина исследуемой линии.

Для нахождения исправленной формы кривой в «методе столбиков» проводится разбиение экспериментальной кривой на участки шириной $\delta E = \beta/2$ (см. рис. 27).

Для единичного столбика (шириной δE и высотой 1) решение 2.29 описывается:

$$f_n(z) = \frac{1}{\pi} \sum_{m=1}^n (-1)^{m-1} \frac{n!}{m!(n-m)!} \left[\arctg \frac{z + \beta/4}{m-1} - \arctg \frac{z - \beta/4}{m-1} \right] \quad (28),$$

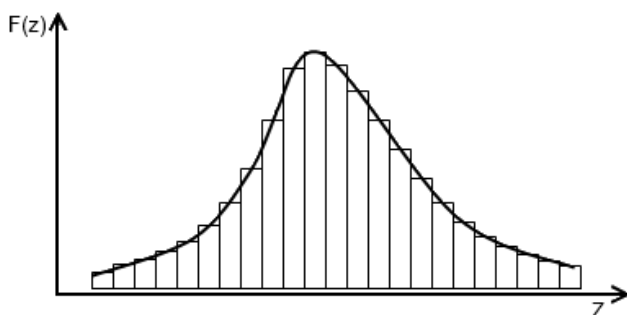


Рис. 27. Аппроксимация экспериментальной кривой столбиками прямоугольной формы [62]

где $z = (E - E_0)/\beta$, n - порядок приближения.

С увеличением n ряд расходится, а экспериментальные ошибки многократно увеличиваются. Однако существует оптимальное приближение, лежащее между $n=10$ и $n=15$ в зависимости от формы спектра. В данной диссертации в качестве оптимального приближения использовалось $f_{15}(z)$.

«Метод столбиков» также может быть использован для исправления формы рентгеновских спектров на ширину внутреннего уровня, что особенно важно при сопоставлении экспериментальных

рентгеновских эмиссионных спектров валентной полосы с распределениями парциальных атомных плотностей занятых состояний, полученных при проведении квантово-химических расчетов. Значения ширин внутренних уровней, использованные в настоящей работе при проведении исправления формы экспериментальных спектров, были взяты из [76].

Для удобства проведения исправления был написан соответствующий программный код на языке C++ - программа «Столбики.exe». Программа была написана, отлажена и протестирована на тестовых примерах из [65] автором лично.

2.3.6. Оценка глубины выхода рентгеновского излучения и фотоэлектронов

Для проведения оценки глубины выхода фотоэлектронов и рентгеновских квантов были использованы стандартные методики расчета длины свободного пробега фотоэлектронов λ (универсальная кривая зависимости длины свободного пробега фотоэлектронов от энергии [91, 121]) и толщины слоя половинного ослабления рентгеновского излучения h [65, 111]. Данные величины соответствуют слою вещества, ослабляющему поток фотоэлектронов или квантов рентгеновского излучения в e раз. Оценки вкладов слоев вещества, кратных λ , представленные в табл.14, показывают, что при рассмотрении интенсивности излучения с достаточной точностью можно пренебречь вкладом атомов вещества наводящихся на глубине более 2λ .

Т а б л и ц а 14

Оценка вкладов слоев вещества кратных λ в интенсивность фотоэлектронных линий

Толщина слоя	λ	2λ	3λ	4λ	5λ
I/I_0	0,368	0,135	0,050	0,018	0,007
вклад	0,657	0,883	0,953	0,981	0,994

Сопоставление величин λ и h , представленных в табл. 15-16 наглядно показывают, что глубина выхода фотоэлектронов и оже-электронов (2λ) составляет $10\div 34 \text{ \AA}$, тогда как для рентгеновских квантов, даже в случае наиболее «мягкого» $V(L\alpha)$ -излучения, полезный сигнал формируется слоем ($2h$) в $0,4 \text{ мкм}$.

Т а б л и ц а 15

Оценка средней длины свободного пробега фотоэлектронов в CuCrS_2 для РФЭС- и оже-электронных линий

Линия	Cu	Cr	V	S
Фотоэлектронные 2p-линии				
$E_{св}, \text{эВ}$	930	578	516	160
$\lambda, \text{ \AA}$	$11\div 13$	$15\div 16$	$15\div 16$	$16\div 17$
Оже LMM-линии				
$T, \text{эВ}$	918	527	471	152
$\lambda, \text{ \AA}$	15	12	12	7

Оценка толщины слоя половинного ослабления CuCrS₂ для характеристических рентгеновских линий

Линия	Cu(K α)	Cr(K α)	V(K α)	S(K α)	Cu(L α)	V(L α)
Длина волны, Å	1,52	2,29	2,5	5,37	13,3	24,25
h , мкм	19,9	12,5	11,0	2,7	1,3	0,21

Для оценки доли атомов, формирующих полезный сигнал можно использовать модель двуслойной сферы (рис. 28). Для сферической частицы радиусом $R=r+d$ доля атомов находящихся в приповерхностном слое толщиной d может быть определена из соотношения:

$$\frac{N^{Vs}}{N^{Vv}} = \frac{V_s}{V_v} = 3\frac{d}{R} - 3\frac{d^2}{R^2} + \frac{d^3}{R^3} \approx 3\frac{d}{R} \quad (29).$$

В случае частиц с линейным размером $d=5\div 15$ мкм доля атомов в приповерхностном слое частицы толщиной порядка двух длин свободного пробега рентгеновских фотоэлектронов ($2\lambda=22\div 34$ Å) составляет $\sim 0,132\div 0,204$ % для частиц размером 5 мкм и $\sim 0,044\div 0,068$ % для частиц размером 15 мкм.

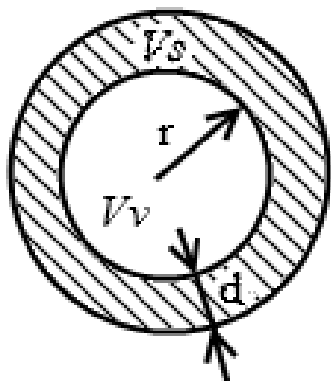


Рис. 28. Модель двуслойной сферы

Аналогичные расчеты, выполненные для рентгеновских оже-электронных линий, показывают, что в приповерхностном слое, соответствующем двум длинам свободного пробега фотоэлектронов ($2\lambda=14\div 30$ Å), сосредоточено $\sim 0,084\div 0,18$ % атомов в случае частиц размером 5 мкм и $\sim 0,028\div 0,06$ %

атомов в случае частиц размером 15 мкм.

Таким образом, при проведении исследований с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии доля атомов, расположенных в исследуемом слое вещества для частиц с размером $5\div 15$ мкм, не превышает 0,3 % от полного числа атомов. В случае оже-электронных линий соответствующая доля не превышает 0,2% .

Оценка доли атомов CuCr_{1-x}V_xS₂ в слое толщиной 2·h

Линия	Cu(K α)	Cr(K α)	V(K α)	S(K α)	Cu(L α)	V(L α)
2·h, мкм	39,8	25	22,0	5,4	2,6	0,42
$d=5$ мкм						
N^{Vs}/N^{Vv} , %	100	100	100	100	88,42	23,14
$d=15$ мкм						
N^{Vs}/N^{Vv} , %	100	100	100	73,79	43,51	8,17

Рентгеновское характеристическое излучение обладает намного большей проникающей способностью, сопоставимой с размерами частиц. Результаты расчетов, проведенных для оценки доли атомов, расположенных в пределах слоя толщиной два слоя половинного ослабления представлены в табл. 17. Соответствующие результаты показывают, что для наиболее «мягкого» $V(L\alpha)$ - излучения наблюдается наименьшая доля атомов в рабочем слое (8-23% от общего числа атомов в частице). Однако даже в этом случае доля атомов в исследуемом слое примерно на три порядка превышает соответствующую долю атомов в случае рентгеновских фотоэлектронных и оже-электронных спектров.

2.4. Квантово-химические программные пакеты для исследования электронной структуры дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

2.4.1 Моделирование структуры спектров поглощения в программном пакете FDMNES

Для моделирования структуры спектров поглощения элементов в данной работе был использован свободно распространяемый программный пакет FDMNES [68, 77-79, 122].

Данный программный пакет основан на применении приближения локальной электронной плотности (LDA) [68, 77, 78, 123, 124], поскольку оно достаточно хорошо описывает процесс поглощения рентгеновского излучения - атомы сохраняют свои индивидуальные особенности.

Отличительной особенностью данного пакета является применение метода конечных разностей для решения уравнения Шредингера в точках пространства, соответствующих узлам кристаллической решетки. Для узла кристаллической решетки

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{4/3\psi_{100} + 4/3\psi_{100}^- - 1/12\psi_{200} - 1/12\psi_{200}^- - 5/2\psi_{000}}{h^2} \quad (30),$$

где ψ_{100} , ψ_{200} , ψ_{000} - значения волновых функций для 1-го, 2-го и текущего узлов решетки соответственно, индексы «+» и «-» соответствуют направлению, h - шаг сетки разбиения пространства.

В общем случае оператор Лапласа может быть представлен как

$$\Delta \psi_i = \sum_j l_{ij} \psi_j \quad (31),$$

$$l_{ij} = -\sum_{i \neq j} l_{ij} \quad (32).$$

Уравнение Шредингера может быть записано в форме:

$$(-l_{ii} + V_i - E)\psi_i - \sum_j l_{ij} \psi_j = 0 \quad (33).$$

Уменьшение шага разбиения пространства h позволяет повысить точность вычислений, но приводит к увеличению затрат времени на расчет. Поэтому в FDMNES пространство в пределах рассматриваемого кластера атомов разбивается на внутриаомные и межатомные области. Волновая функция раскладывается по сферическим гармоникам и рассчитывается для внутриаомных областей (размер $0,5 \div 0,7 \text{ \AA}$), межатомных областей,

где происходит разбиение пространства на сетку, а также внешней области, расположенной вне рассматриваемого кластера атомов.

Внутри рассматриваемого кластера потенциал, создаваемый атомами описывается в рамках **LDA**-приближения. Атомы, расположенные за пределами кластера не вносят вклад в решение уравнения Шредингера, поэтому потенциал считается постоянным. В качестве обменно-корреляционного потенциала используется потенциал Хедина-Ланквиста.

При построении спектра поглощения рассматривается состояние атома с вакансией на соответствующей начальным состояниям орбитали и дополнительным электроном на нижней свободной орбитали. Сечение поглощения может быть рассчитано в дипольном или квадрупольном приближении. Для учета наличия аппаратурных искажений, вносимых оборудованием, имеются специальные алгоритмы.

При проведении расчетов использовались, кристаллографические данные из структурно банка данных ICSD, а также данные, полученные после оптимизации геометрии в BAND (см.п.2.4.2).

Размер кластера, включающего поглощающий атом, при проведении расчетов составлял 6 Å. Расчеты сечения поглощения выполнены в дипольном приближении.

Все остальные параметры расчетов были использованы «по умолчанию».

2.4.2. Моделирование электронной структуры $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в программном пакете ADF 2013

Программный пакет ADF [125] является одним из наиболее часто используемых программных пакетов, основанных на теории функционала электронной плотности (**DFT**) [123, 124]. Модуль BAND включен в пакет ADF 2013 и является его расширением для случая периодических структур - кристаллов, слоев, цепей и др. Необходимо отметить, что в силу специфики расчетов для периодических структур не все возможности, доступные в ADF, реализованы в BAND. Например, существенно меньше количество обменно-корреляционных потенциалов, отсутствуют расширение базиса TZP для переходных элементов и др. [126].

Расчеты, проводимые по стандартной процедуре с помощью BAND, включали в себя оптимизацию геометрии, анализ частот колебания, построение полной и парциальных плотностей состояний.

Для $CuCrS_2$ кристаллографические данные были взяты из банка ICSD [90]. В случае ванадийзамещенного дисульфида $CuCr_{1-x}V_xS_2$ один из трех атомов хрома в элементарной ячейке был заменен на атом ванадия, для параметров a и c кристаллической решетки использовались данные **РФА** с учетом, что $x \sim 0,33$. При проведении расчетов $CuCrS_2$, в случае, когда атомы меди или ванадия расположены в октаэдрических позициях, данные о положении атомов меди были взяты из работы [25].

Представленные в данной работе результаты квантовохимических расчетов были выполнены в обобщенном градиентном приближении (**GGA**). При проведении расчетов использовался базис типа TZP, поскольку не удалось провести расчетов для всех моделированных соединений с использованием более сложных базисов TZ2P, QZ4P. В качестве обменно-корреляционного потенциала использовался потенциал типа PBEsol

(Пердью-Бурка-Эрзенхоффа для твердых тел), который является наиболее часто используемым при моделировании физических свойств твердых тел. Использование обменно-корреляционных потенциалов PB86, PW и др. при проведении расчетов CuCrS_2 приводило к изменению энергетического положения уровня Ферми (смещение в валентную зону или зону проводимости смещению) без существенного изменения характера распределения парциальных вкладов элементов.

ГЛАВА 3. РЕНТГЕНОВСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА, ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ

3.1. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры меди

3.1.1. Спектры порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является одним из наиболее распространенных при исследовании зарядового состояния атомов в химических соединениях. Поверхностная чувствительность метода обусловлена ограниченной длиной свободного пробега рентгеновских фотоэлектронов, возникающих под действием монохроматического рентгеновского излучения в твердом теле. Малая глубина выхода фотоэлектронов (не более 10 нм) позволяет использовать данный метод для исследования зарядового состояния атомов, расположенных непосредственно на поверхности.

Систематическое исследование свойств поверхности сульфидных материалов (PbS , ZnS , $Fe_{1-x}S$, $CuFeS_2$), проведенное в работах [127-132] показывает, что поверхность тонкодисперсных поликристаллических сульфидных материалов природного и искусственного происхождения является существенно разрушенной. Это приводит к тому, что данные о зарядовом состоянии атомов, полученные на основании РФЭС-исследований в данном случае не соответствуют объему материалов. Однако, в случаях, когда свойства поверхностного слоя тем или иным образом существенно влияют на свойства материалов, получаемая информация является ценной.

В случае среднedisперсных слоистых дисульфидов меди-хрома $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в работах [27, 39] с помощью метода мультифрактального анализа было показано, что при содержании ванадия $x=0,05\div 0,10$ наблюдается повышенный вклад поверхностных дефектов в ионную проводимость данных материалов. В связи с этим исследование зарядового состояния атомов, расположенных на поверхности образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$, полученных в виде порошков представляет особый интерес.

Зарядовое состояние атомов, расположенных на поверхности поликристаллических частиц, может существенно влиять на магниторезистивные свойства материалов, обладающих колоссальным магнетосопротивлением. Это может быть обусловлено различными магнитными свойствами атомов, расположенных на поверхности и в объеме материалов. Существуют специальные технологии получения так называемых гранулированных материалов, обладающих гигантским магнетосопротивлением (явление аналогичное колоссальному магнетосопротивлению, но наблюдаемое в искусственно созданных многослойных структурах). Соответствующие поликристаллические материалы, полученные из сплавов «магнитных» и «немагнитных» металлов с помощью специальной технологии термообработки, включают либо диамагнитные гранулы с ферромагнитными включениями, либо ферромагнитные гранулы, окруженные диамагнитной оболочкой [48]. Поскольку зарядовое состояние атомов $3d$ -элементов связано с магнитными свойствами соответствующих химических соединений, то

исследование зарядового состояния атомов, расположенных на поверхности магниторезистивных материалов представляет интерес.

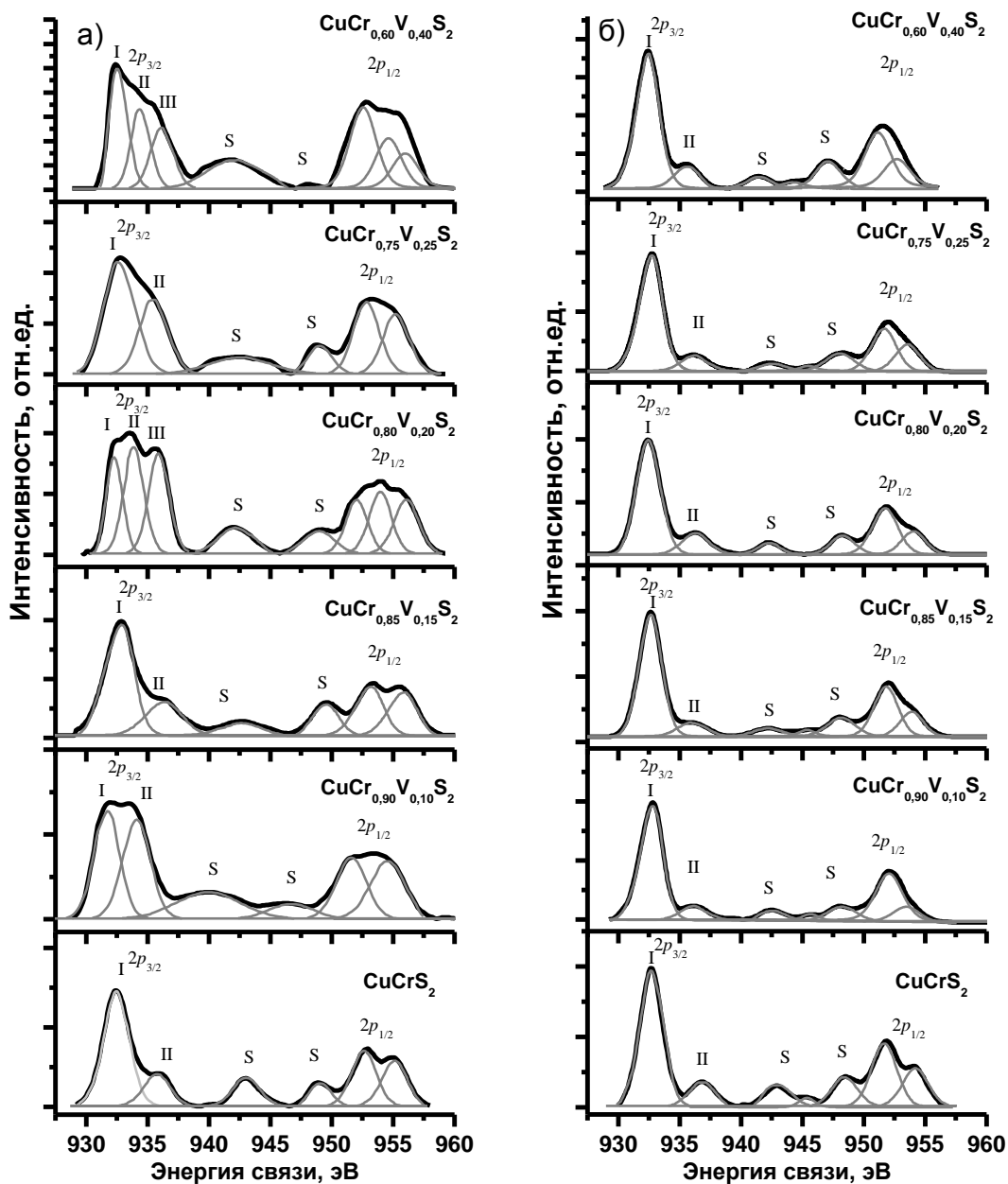


Рис. 29. Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ - спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) до (а) и после (б) проведения ионно-лучевого травления - экспериментальные спектры; - составляющие компонент экспериментальных спектров, фон

Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), полученные на спектрометре HP ESCA-5950B, представлены на рис 29.а. В составе данных спектров наблюдаются компоненты спин-дублета $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ с энергиями ~ 932 эВ и ~ 952 эВ соответственно. В структуре $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ наряду с компонентами спин-дублета присутствуют сателлитные линии (S) с энергией ~ 942 эВ и ~ 948 эВ. Наличие сателлитных линий в составе $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров обусловлено влиянием процесса переноса зарядов (СТ-модель) и является характерным для соединений, в которых атомы меди

находятся в состоянии Cu^{2+} . Компоненты спин-дублета $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ также обладают сложной структурой, обусловленной наличием на поверхности исследуемых соединений атомов меди, находящихся в различном зарядовом состоянии. При проведении рентгеноэлектронных исследований наиболее часто осуществляется анализ только лишь одного из компонентов спин-дублета - $\text{Cu}(2p_{3/2})$, поскольку он является более интенсивным. В связи с этим в данной главе проводится анализ только для компонента $2p_{3/2}$ рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров изучаемых соединений [133-140].

Компоненты спин-дублета $\text{Cu}(2p_{3/2})$ исследуемых соединений обладают асимметрией, в этой связи проведено их разложение на индивидуальные составляющие. Разложение компонента $2p_{3/2}$ на индивидуальные спектральные составляющие было осуществлено с помощью программного обеспечения спектрометра HP ESCA-5950B (функциональные возможности соответствующего программного обеспечения аналогичны XPSpeak 4.1.). Полученные после проведенного разложения низкоэнергетическая (I) и высокоэнергетическая (II) составляющие $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров соответствуют атомам меди на поверхности исследуемых соединений, которые находятся в различном зарядовом состоянии (табл. 18-19).

Низкоэнергетические составляющие (I) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров по своим энергетическим положениям (табл. 18). могут быть соотнесены с положением максимумов компонента $2p_{3/2}$ рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров в таких реперных соединениях как Cu_2S , Cu_2O , в которых атомы меди находятся в состоянии Cu^+ (см. табл. 19).

Т а б л и ц а 18

Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2})$ - спектров порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

x	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,40
Энергетическое положение (I), эВ	932,5(2)	931,4(2)	932,7(2)	932,20(2)	932,3(2)	932,5(2)
Энергетическое положение (II), эВ	935,7(2)	933,7(2)	936,1(2)	935,7(2)	935,9(2)	935,9(2)
Энергетическое положение (III), эВ	-	-	-	933,7(2)	-	934,3(2)
Соотношение площадей (II+III)/(I)	0,287	0,926	0,371	2,583	0,692	1,293
-/-, нормировка (0÷1)	0	0,683	0,081	0,382	0,881	1
Соотношение O:S [ат. %:ат. %]	1,31	25,0	1,82	8,07	4,31	3,85
-/-, нормировка (0÷1)	0	1	0,0215	0,285	0,127	0,107

Высокоэнергетические составляющие (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров по энергетическому положению максимума компонента $2p_{3/2}$ соответствуют спектрам таких соединений как CuO , CuCl_2 , CuSO_4 , в которых атомы меди находятся в состоянии Cu^{2+} [31,53,141-143]. Для состава $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ наблюдаются наименьшие значения энергий связи составляющих (I) и (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -линий (см. рис.30.а). Соответствующие минимальные

значения свидетельствуют о том, что для данного состава наблюдается наибольшая электронная плотность на атомах меди.

Т а б л и ц а 19

Энергетическое положение максимумов компонентов $2p_{3/2}$ рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров реперных соединений по данным [31, 53,141-143]

Соединение	Энергия связи, эВ	Соединение	Энергия связи, эВ
Cu(мет.)	932,6(2)	CuCl ₂	933,7(7)
Cu ₂ O	932,4(3)	CuSO ₄	935,4(5)
Cu ₂ S	932,3(2)	CuF ₂	936,4(5)
CuCl	932,3(2)	CuCrS ₂	932,1(2)
CuS	932,2(2)	CuCrSe ₂	932,0(2)
CuSe	932,0(2)	CuCr ₂ Se ₄	932,0(2)
CuO	933,7(4)		

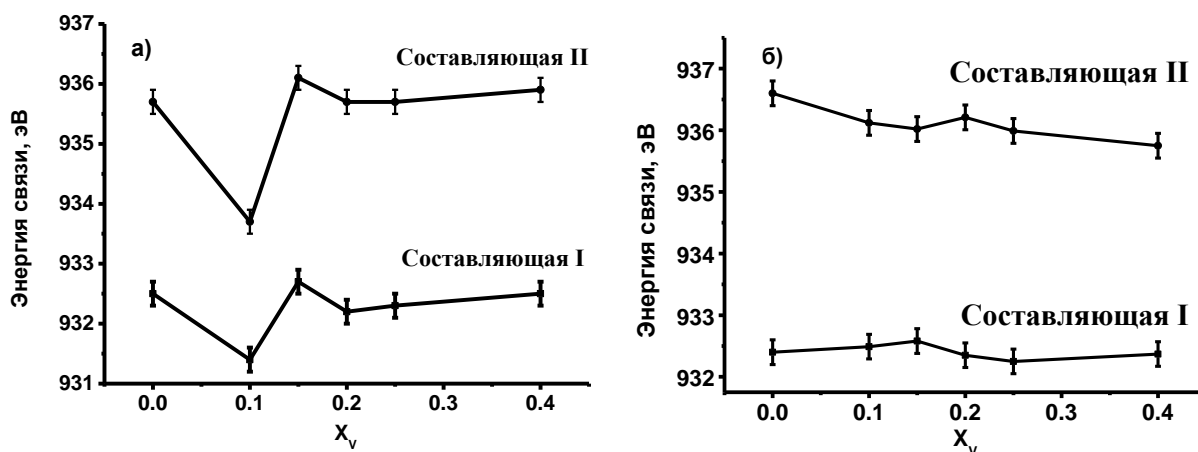


Рис. 30. Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ до (а) и после (б) ионно-лучевого травления поверхности

В случае составов $\text{CuCr}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ в $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектрах наблюдается наличие дополнительных составляющих (III), которые по энергетическому положению максимумов также могут быть соотнесены с линиями реперных соединений, в которых медь находится в состоянии Cu^{2+} .

В рамках модельных представлений о стабилизации CrS_2 -матрицы интеркалированными атомами меди ($\text{Cu}^+[\text{CrS}_2]^-$) наличие составляющих (II) не находит объяснения. Аналогичные результаты о структуре $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -линий $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) были получены ранее в работе [144], проведенной в нашей лаборатории. В данной работе также было сделано предположение, что наличие соответствующих компонент в РФЭС-спектрах обусловлено изменением характера ближнего локального окружения атомов меди в межслоевых промежутках с тетраэдрического (4 атома серы в вершинах тетраэдра) на октаэдрическое (6 атомов серы в вершинах октаэдра). По литературным данным для CuCrS_2 в октаэдрических позициях могут находиться до 10% атомов меди [25]. Отношение площадей составляющих S(II)/S(I) для CuCrS_2 соответствует $\sim 1:3$,

что существенно больше соотношения 1:9, которое наблюдалось бы в случае, если вклад Cu^{2+} соответствовал бы 10% атомов меди в октаэдрических позициях. Таким образом, данное предположение не позволяет объяснить наблюдаемое соотношение площадей составляющих S(II)/S(I). Вместе с тем, наличие составляющих (II) и (III) Cu($2p_{3/2}$)-спектров можно также объяснить с точки зрения наличия на поверхности исследуемых тонко/среднедисперсных поликристаллических дисульфидов измененного поверхностного слоя, присутствие которого является характерным для сульфидных материалов [127-132].

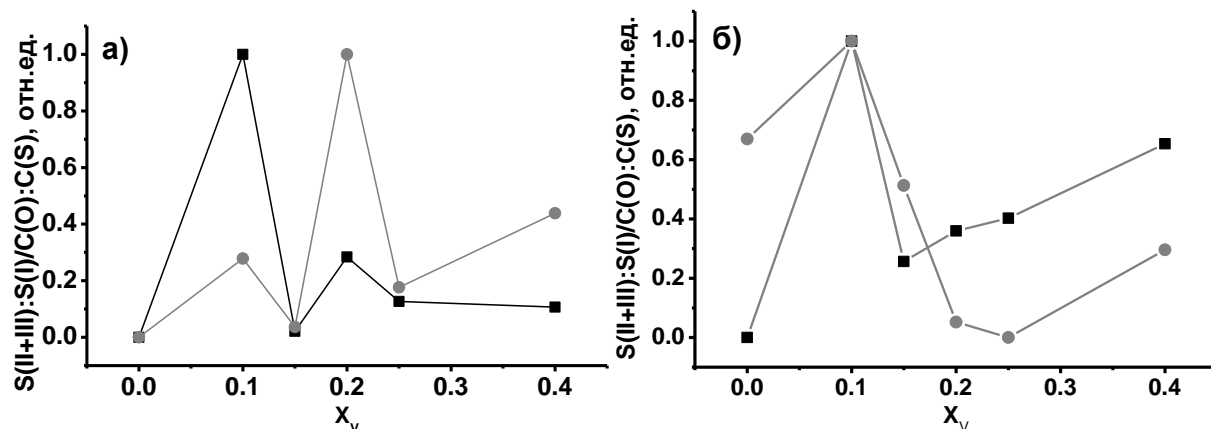


Рис. 31. Отношение площадей S(II+III):S(I) (■) и отношение концентраций C(O):C(S) (●) для порошковых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ до (а) и после (б) ионно-лучевого травления

Представленные в гл.2. результаты оже-спектральных исследований поверхности дисульфидов меди-хрома показывают, что поверхностный слой обогащен атомами меди. Также данные исследований показали, что концентрация атомов кислорода на поверхности изучаемых соединений может превышать концентрацию атомов серы. В рамках данных представлений о составе поверхности дисульфидов можно предположить, что составляющие (II) и (III) Cu($2p_{3/2}$)-спектров обусловлены окисленным поверхностным слоем дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Составляющие (I) Cu($2p_{3/2}$)-спектров в данном случае могут быть обусловлена как атомами меди, входящими в состав дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, так и окислами, в которых медь находится в состоянии Cu^+ , а также наличием на поверхности изучаемых соединений металлической меди Cu^0 . Возможность наличия металлической меди необходимо учитывать, поскольку неизвестно расположена ли избыточная медь в виде отдельных областей сконцентрированных у поверхности в кристаллической решетке дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, либо она представляет собой металлическую пленку, покрывающую поверхность дисульфидов. Отношения площадей, отвечающих составляющим (III), (II) и (I) Cu($2p_{3/2}$)-спектров $S(II+III)/S(I)$ и отношения концентраций атомов кислорода и серы $C(O):(S)$, нормированные от 0 до 1, представлены на рис.31.а. На данном рисунке нулю соответствует минимальное отношений, единице - максимальное значение отношений для площадей спектральных линий и концентраций серы и кислорода на поверхности $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Для составов $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$ наблюдаются локальные максимумы соответствующих зависимостей. Необходимо отметить, что наличие кислорода на поверхности исследуемых соединений не означает, что соответствующие атомы кислорода химически связаны с атомами

металлов (адсорбированный кислород). Это также не означает, что соответствующие атомы кислорода связаны непосредственно только с атомами меди на поверхности $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. По этой причине не наблюдается полного подобия представленных на рис.31.а зависимостей. Вместе с тем, имеется корреляция концентрации кислорода на поверхности изучаемых соединений и вкладов составляющих (II) и (III) в структуру $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров. Данная корреляция указывает на то, что зарядовое состояние атомов меди Cu^{2+} , обуславливающих наличие спектральных составляющих (II) и (III) связано с наличием кислородсодержащих соединений меди на поверхности порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Т а б л и ц а 20

Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, подвергнутых ионно-лучевому травлению

x	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,4
Энергетическое положение (I), эВ	932,5(2)	932,5(2)	932,4(2)	932,5(2)	932,4(2)	932,4(2)
Энергетическое положение (II), эВ	936,7(2)	936,1(2)	936,2(2)	936,3(2)	936,2(2)	935,0(2)
Соотношение площадей (II)/(I)	0,218	0,256	0,147	0,200	0,141	0,175
-/-, нормировка (0-1)	0,670	1	0,513	0,0522	0	0,296
Соотношение O:S, ат.%	0,169	0,34	0,213	0,231	0,238	0,281
-/-, нормировка (0-1)	0	1	0,257	0,36	0,403	0,653

Для удаления приповерхностных окисленных слоев вещества исследуемые образцы тонко/среднедисерсных порошков дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) были подвергнуты ионно-лучевому травлению поверхности ионами аргона. Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, подвергнутых травлению, приведены на рис. 29.б. В структуре данных спектров наблюдается уменьшение вклада сателлитных линий (S) в структуру $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров, а также снижение вклада составляющей (II) компонента спин-дублета $\text{Cu}(2p_{3/2})$, по отношению к вкладу спектральной составляющей (I). Данное изменение отношений составляющих $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра подтверждает, что наличие спектральных составляющих (II), (III) и сателлитных линий (S), обусловлено присутствием приповерхностного окисленного слоя в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Сохранение вклада составляющей (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра связано с присутствием атомов кислорода в исследуемом слое вещества после проведения травления (см. гл.2.). На рис. 31.б представлены зависимости отношения площадей составляющих $S(II+III)/S(I)$ $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра и отношения концентраций кислорода и серы $C(O):(S)$, после проведения ионно-лучевого травления поверхности. По-прежнему сохраняется корреляция между количеством кислорода и вкладом составляющей (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра. После удаления поверхностных окисленных слоев наблюдается отсутствие химических сдвигов составляющих (I) и (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра при изменении концентрации ванадия (см. рис. 30.б, табл. 20). В данном случае больше не наблюдается составляющих спектра с минимальным значением энергии связи для состава

$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$, которые наблюдались для соответствующих зависимостей до проведения ионно-лучевого травления (см. рис. 30.б). Это может быть связано с тем, что минимумы энергии связи составляющих (I) и (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра до проведения ионно-лучевого травления поверхности были обусловлены поверхностными слоями вещества.

3.1.2. Спектры дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях

Систематические исследования сульфидных материалов с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, проведенные в работах [127-132], показали, что в случае «массивных» образцов сульфидных материалов поверхность является более стабильной, чем образцов, получаемых в виде порошков. Под «массивными» в данных работах понимаются образцы с меньшим удельным вкладом поверхности – это образцы кристаллов и керамики соответствующих сульфидов. Процессы окисления поверхности «массивных» образцов идут медленнее, чем в случае порошков. Это обусловлено процессом «самопассивации» поверхности, механизм которой в настоящее время обсуждается [127-132].

Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошкового, керамического (керамика №1) и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2 , полученные на спектрометре SPECS, представлены на рис. 32. Полученные спектры были разложены на индивидуальные составляющие компонент спектра в программе XPSPeak 4.1. Сопоставление структуры соответствующих спектров показывает, что в случае порошкового образца дисульфида CuCrS_2 наблюдается наибольший вклад составляющей (II) компонента $2p_{3/2}$ в структуру $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектра [145, 146].

Для образцов керамического и кристаллического дисульфидов, которые могут быть отнесены к «массивным» образцам вклад спектральной составляющей (II) меньше, чем в случае $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра образца CuCrS_2 , исследованного в виде порошка (см. табл. 21). Структура рентгеновского фотоэлектронного $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра керамического образца подобна структуре спектров порошковых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) подвергнутых ионно-лучевому травлению. Данный спектр представляет собой узкую линию с энергией связи $\sim 932,4$ эВ и практически полностью соответствует вкладу составляющей (I) в $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектр. Наличие вклада от составляющей (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра в данном случае может быть обусловлено наличием в исследуемом образце небольшого количества кислорода ($\sim 5\%$ от общего количества атомов серы и кислорода). В энергетической области сателлитной структуры (S) $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектра, наблюдаемой в случае порошкового образца можно отметить увеличение уровня интенсивности фона. Данное увеличение интенсивности уровня фона может быть обусловлено наличием сателлитной структуры, соответствующей составляющей (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра.

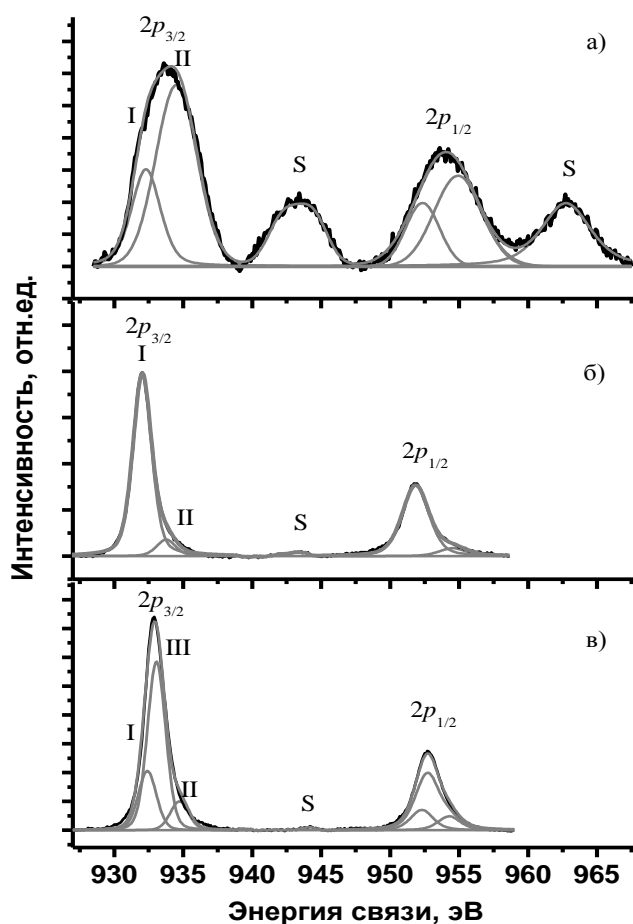


Рис. 32. Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ - спектры CuCrS_2 находящегося в различных твердофазных состояниях: порошок (а); керамика №1 (б); кристалл CuCrS_2 (в)
 - экспериментальные спектры; - составляющие компонент экспериментальных спектров, фон

Т а б л и ц а 21

Энергетическое положение рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -линий дисульфида CuCrS_2 в различных твердофазных состояниях

Образец	CuCrS_2 - порошок	CuCrS_2 - керамика №1	CuCrS_2 - кристалл
Энергетическое положение (I), эВ	932,4(2)	932,4(2)	932,4(2)
Энергетическое положение (II), эВ	933,9(2)	934,1(2)	934,4(2)
Энергетическое положение (III), эВ	-	-	933,0(2)
Соотношение площадей (I+III)/II	0,421	0,117	0,127

Структура $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра кристаллического образца дисульфида CuCrS_2 подобна структуре спектра керамического образца. Наличие в составе данного образца областей с составом, близким к стехиометрическому, а также примесей металлической меди и сульфида Cu_2S (см.гл.2) обуславливает наличие в составе $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра спектральной составляющей (I). Небольшое увеличение интенсивности фона в области, в которой для образцов дисульфидов в виде порошков наблюдается наличие сателлитных структур (S), свидетельствует о присутствии на поверхности кристаллического дисульфида атомов

меди в состоянии Cu^{2+} . Вклад данных атомов в структуру $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра соответствует спектральной составляющей (II). В связи с наличием в исследуемом кристаллическом образце областей, обедненных по меди, в структуре $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра наблюдается составляющая (III). Энергетическое положение максимумов составляющих (I) и (II) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра кристаллического образца дисульфида CuCrS_2 соответствует энергетическому положению максимумов для аналогичных спектральных составляющих в $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектрах порошкового и керамического образцов. Для составляющей (III) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра кристаллического образца CuCrS_2 энергетическое положение максимума относительно энергии связи для спектральной составляющей (I), свидетельствует о том, что дефицит меди в областях темного оттенка вызывает уменьшение электронной плотности на соответствующих атомах. В рамках модельного представления о стабилизации дисульфидных слоев атомами меди ($\text{Cu}^+[\text{CrS}_2]^-$) дефицит количества атомов меди требует уменьшение электронной плотности на атомах меди для стабилизации хромовых слоев ($[\text{Cu}_{1-y}]^{1+y}[\text{CrS}_2]^-$).

Таким образом, проведенные исследования CuCrS_2 в различных твердофазных состояниях подтверждают вывод о том, что основным зарядовым состоянием атомов меди в изучаемых слоистых дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), является Cu^+ . Наличие значительного вклада составляющих (II) в структуры $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров исследуемых соединений связано с разрушенными поверхностными дефектными слоями изучаемых образцов и обусловлено наличием на поверхности дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ кислородсодержащих соединений, в которых атомы меди находятся в состоянии Cu^{2+} .

Вывод о том, что основным состоянием атомов меди в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) является Cu^+ , согласуется с данными литературных источников [31,143], в которых были проведены РФЭС-исследования дисульфида меди-хрома CuCrS_2 . Энергетическому положению максимума компонента $2p_{3/2}$ рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров образцов дисульфида CuCrS_2 , исследованных в работах [31,143], соответствует энергия связи 932,1 эВ. Данная величина с учетом точности измерения энергетического положения максимумов рентгеноэлектронных линий ($\pm 0,2$ эВ) может быть соотнесена с энергетическим положением составляющей (I) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров CuCrS_2 , полученных в данной главе. Рентгеновский фотоэлектронный $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектр, приведенный в [31], не позволяет судить о наличии сателлитных линий (S). В работе [143] CuCrS_2 рассматривался в качестве реперного соединения и его спектр не приведен. Однако, в $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектре диселенида меди-хрома CuCrSe_2 -соединения, подобного CuCrS_2 , отсутствуют интенсивные сателлитные линии (S). Это свидетельствует о том, что основным зарядовым состоянием меди в CuCrSe_2 является Cu^+ . Примечательно, что в $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектре шпинели CuCr_2Se_4 , в которой атомы меди должны находиться в состоянии Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+}(\text{Cr}^{3+})_2(\text{Se}^{2-})_4$), сателлитные структуры (S) также отсутствуют. Авторы работы [143] связывают отсутствие сателлитных структур (S) в $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектре с наличием в соединении CuCr_2Se_4 суперпозиции состояний хрома $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ ($\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}(\text{Se}^{2-})_4$). В обзорах [74-75], показано, что в случае сульфидных/селенидных соединений меди основным зарядовым состоянием атомов меди является состояние Cu^+ . В этой связи необходимо отметить, что даже в таких соединениях как CuS , CuSe ,

рентгеновские фотоэлектронные, рентгеновские эмиссионные спектры, а также данные магнитных измерений показывают, что основным зарядовым состоянием является Cu^+ . Доля атомов в меди в состоянии Cu^{2+} , оцененная для CuS , CuSe в [74-75], составляет несколько процентов. Авторы соответствующих обзоров используют несколько моделей для интерпретации данного обстоятельства:

- 1) Образование сложных анионов $2\text{X}^{2-} \rightarrow \text{X}_2^{2-}$;
- 2) Переменная валентность в анионной подрешетке X^-/X^{2-} ;
- 3) Переменная валентность в катионной подрешетке $\text{M}^y/\text{M}^{y+1}$ в случае сложных соединений CuM_yX_z ;
- 4) Ковалентный характер связи Cu-X , обусловленный меньшей, чем в случае кислорода электроотрицательностью серы и селена.

В обзоре [62], посвященном исследованию сателлитов переноса зарядов в $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектрах соединений $3d$ -металлов, также отмечается, что в случае CuS , CuSe сателлиты переноса зарядов отсутствуют.

Таким образом, данные о зарядовом состоянии атомов меди в составе сульфидных/селенидных соединений показывают, что основным состоянием атомов меди является Cu^+ . Это согласуется с приведенными в данной главе результатами для дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

3.2. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры хрома

3.2.1 Спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученные на спектрометре HP ESCA-5950B, представлены на рис.33.

В отличие от $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров спин-дублетное расщепление $2p$ -уровня хрома на компоненты спин-дублета $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ (9,21 эВ [76]) сопоставимо с величиной расщепления, обусловленной процессом переноса зарядов (11÷11,5 эВ [60-63, 147]). В силу этого обстоятельства сателлиты переноса зарядов расположены в высокоэнергетической области $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектра. Сателлитная линия компонента спин-дублета $2p_{3/2}$ расположена в области «хвоста» компонента $2p_{1/2}$. В случае компонента $2p_{1/2}$ сателлитная линия расположена за пределами $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектра. Учет вклада соответствующих сателлитных линий важен при рассмотрении структуры $\text{Cr}(2p_{1/2})$ -спектра, однако, сателлитные линии не сказываются на структуре компонента $2p_{3/2}$ в $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектре. Аналогичная ситуация наблюдается и для $2p_{3/2,1/2}$ -спектров ванадия.

Как и в случае спектров меди, анализ зарядового состояния атомов хрома был проведен на основании исследования структуры компонента $2p_{3/2}$ рентгеновского фотоэлектронного $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектра. В структуре данных компонентов можно выделить две спектральные составляющие, соответствующие различным зарядовым состояниям атомов хрома [133-140].

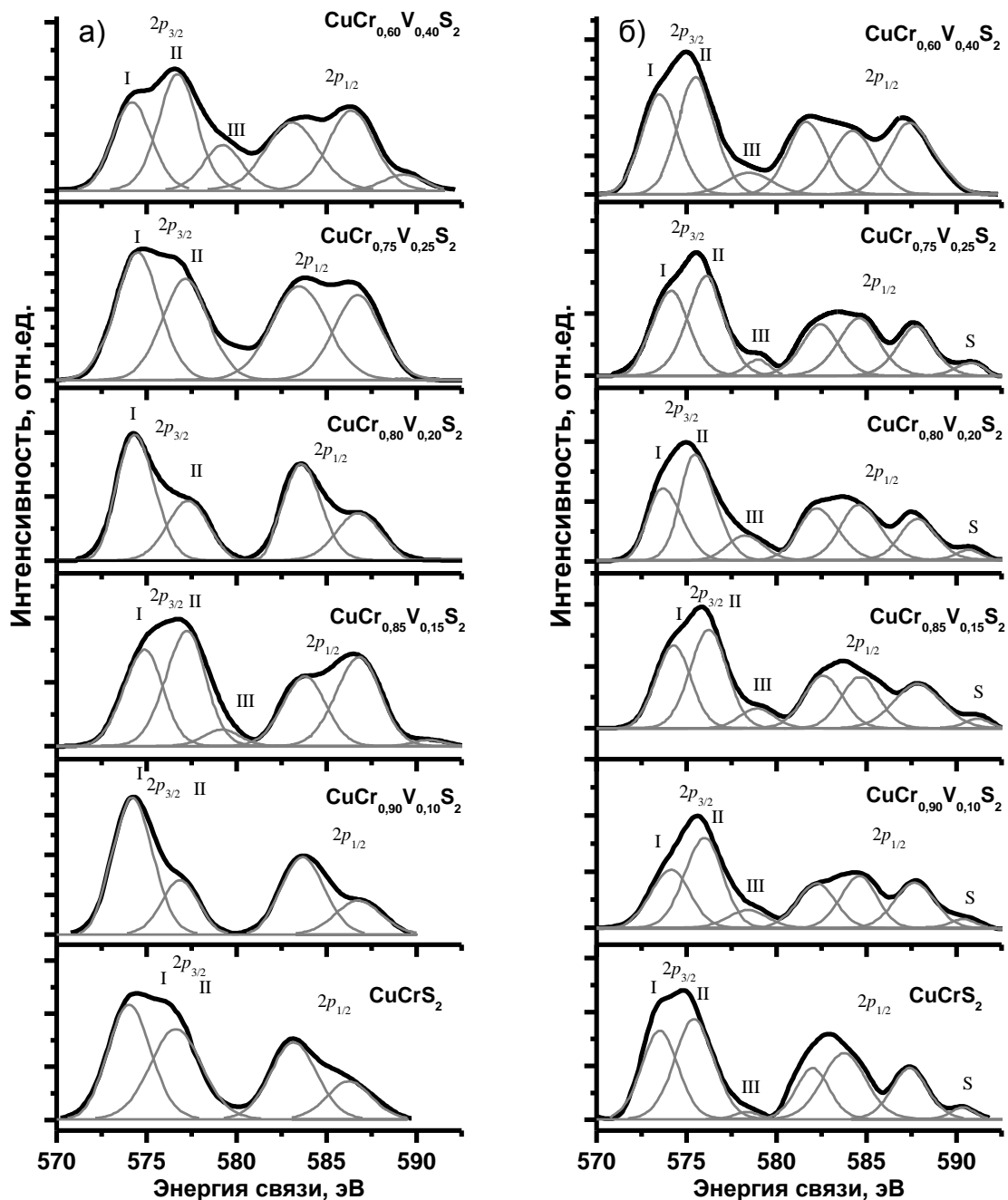


Рис. 33. Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошковых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, до (а) и после (б) проведения ионно-лучевого травления поверхности
 - экспериментальные спектры; - составляющие компонент экспериментальных спектров, фон

Для оценки зарядового состояния атомов хрома в порошковых образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ было проведено сопоставление энергетического положения максимумов составляющих $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров изучаемых соединений со значениями энергетического положения максимумов компонента $2p_{3/2}$ в $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектрах для набора реперных соединений хрома по данным источников [53,141-143] (см. табл. 22-23). По энергетическому положению составляющие (I) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров могут быть соотнесены со спектрами металлического хрома Cr^0 и спектрами соединений, в которых атомы хрома

Энергетическое положение максимумов составляющих рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

x	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,4
Энергетическое положение (I), эВ	574,1(2)	574,3(2)	574,7 (2)	574,3(2)	574,4(2)	574,5(2)
Энергетическое положение (II), эВ	576,7(2)	576,9(2)	576,9(2)	577,2(2)	577,0(2)	576,8(2)
Энергетическое положение (III), эВ	-	-	579,1(2)	-	-	579,3(2)
Соотношение площадей (I+III)/II	1,078	2,724	0,959	1,931	1,21	1,125
-/-, нормировка (0-1)	0,0679	1	0	0,551		0,0942
Соотношение C(O):C(S) [ат.:%:ат.:%]	1,31	25,0	1,82	8,04	0,238	3,85
-/-, нормировка (0-1)	0	1	0,0215	0,284	0,403	0,107

Энергетическое положение максимумов компонентов $2p_{3/2}$ рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров реперных соединений по данным [53,141-143]

Соединение	Энергия связи, эВ	Соединение	Энергия связи, эВ
Cr (мет.)	574,2(3)	CrN	575,8(2)
CrB_2	574,2(3)	CrO_2	576,2 (2)
Cr_2Se_3	574,3(2)	Cr_2O_3	576,5(3)
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)$	574,6(2)	CrCl_3	577,3(3)
CuCr_2Se_4	574,5(2)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	577,3(2)
CuCrS_2	574,8(2)	CrF_3	579,6(5)
CuCrSe_2	574,7(2)	CrO_3	579,1(7)
Cr_2S_3	575,2(3)	-	-

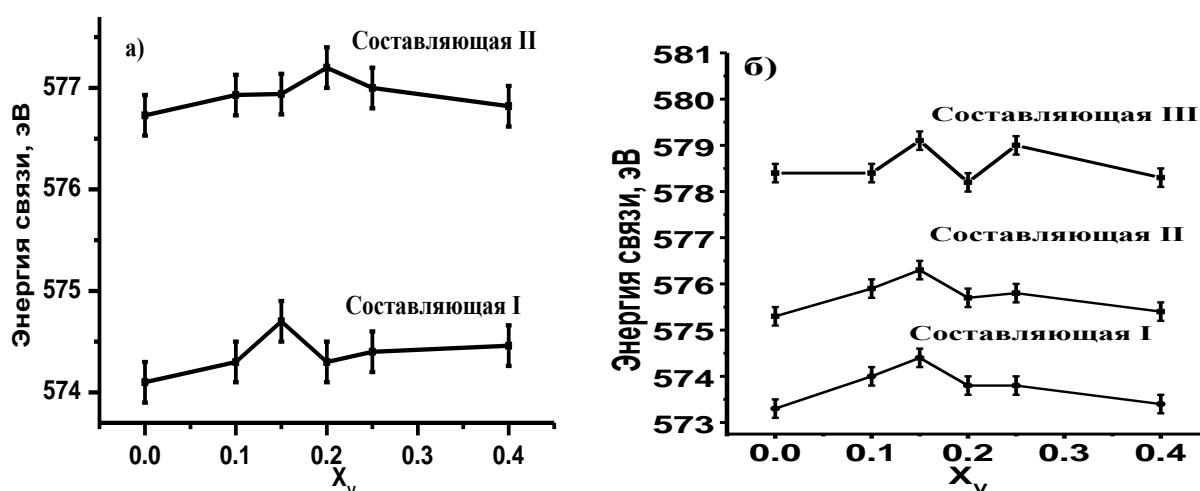


Рис. 34. Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ до (а) и после (б) ионно-лучевого травления поверхности

находятся в состояниях Cr^+ , Cr^{2+} ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)$, CrB_2). Составляющие (II) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров по энергетическому положению максимумов линии соответствуют $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектрам соединений, в которых атомы хрома находятся в состоянии Cr^{3+} (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, CrI_3 , CrCl_3). Для изучаемых составов $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ наблюдается появление дополнительных составляющих (III) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров, которые могут быть соотнесены со спектрами соединений, в которых хром находится в состоянии Cr^{6+} (CrO_3). Введение ванадия в состав дисульфидной матрицы $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05\div 0,15$) приводит к смещению энергетического положения максимумов составляющих (I) и (II) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектра в область бóльших энергий связи (см. рис. 34.а). Максимальные значения энергетического положения максимумов линий, соответствующих составляющим (I) и (II) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектра наблюдаются для составов $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$ соответственно. Данное смещение энергетического положения максимумов спектральных составляющих (I) и (II) показывает, что при замещении атомов хрома атомами ванадия происходит уменьшение электронной плотности на атомах хрома. Дальнейшее увеличение концентрации ванадия приводит к смещению максимумов составляющих (I) и (II) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектра в область энергий, соответствующую энергетическому положению максимумов для исходной матрицы CuCrS_2 .

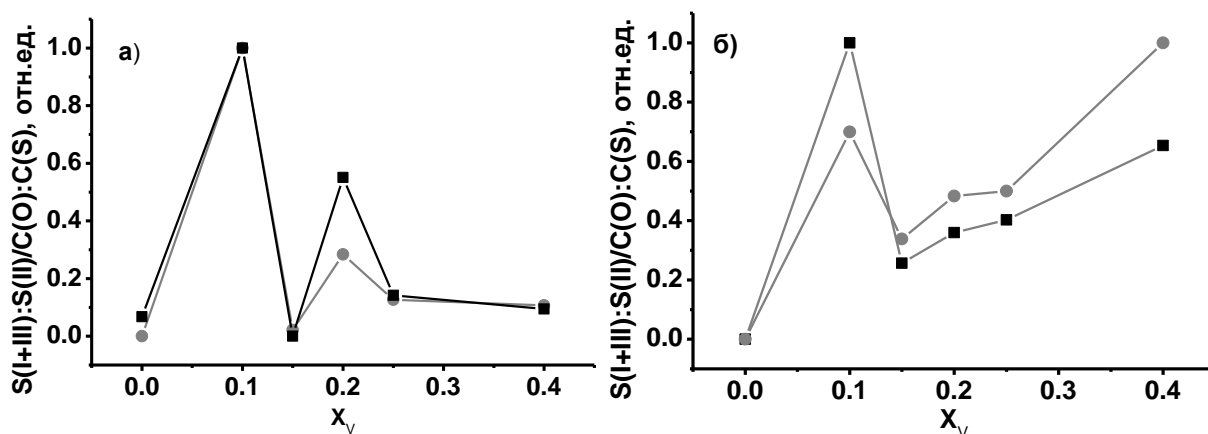


Рис. 35. Отношение площадей $S(\text{II+III}):S(\text{I})$ (■) и отношение концентраций $C(\text{O}):C(\text{S})$ (●) для порошковых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ до (а) и после (б) ионно-лучевого травления поверхности

Сопоставление отношений площадей спектральных составляющих (I) и (III) к площадям составляющих (II) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров с данными о отношении концентраций атомов кислорода и серы на поверхности изучаемых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, показывает что количество кислорода, присутствующего на поверхности, коррелирует с вкладом составляющих (I) и (III) в структуру $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектра (см. рис. 35.а). Это позволяет сделать вывод, что наличие составляющих спектра (I) и (III) в структуре $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров обусловлено окисленными состояниями атомов хрома на поверхности исследуемых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Составляющие (II) и $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров, таким образом, непосредственно связаны с серосодержащими соединениями на поверхности $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

**Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных
Cr(2p_{3/2})- спектров порошковых образцов дисульфидов CuCr_{1-x}V_xS₂, подвергнутых
ионно-лучевому травлению**

<i>x</i>	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,40
Энергетическое положение (I), эВ	573,3(2)	574,0(2)	574,4(2)	573,8(2)	573,8(2)	573,4(2)
Энергетическое положение (II), эВ	575,3(2)	575,8(2)	576,3(2)	575,7(2)	575,8(2)	575,4(2)
Энергетическое положение (III), эВ	578,4(2)	578,4(2)	579,1(2)	578,2(2)	579,0(2)	578,3(2)
Соотношение площадей (I+III)/II	0,817	0,99	0,9	0,936	0,94	1,06
-/-, нормировка (0-1)	0	0,7	0,338	0,483	0,499	1
Соотношение C(O):C(S) [ат. %:ат. %]	0,169	0,34	0,213	0,231	0,238	0,281
-/-, нормировка (0-1)	0	1	0,257	0,36	0,403	0,653

Рентгеновские фотоэлектронные Cr(2p_{3/2,1/2})-спектры порошковых образцов CuCr_{1-x}V_xS₂ ($x=0\div 0,40$), подвергнутых ионно-лучевому травлению ($\sim 200\text{\AA}$), представлены на рис.33.б. Удаление поверхностных слоев вещества привело к изменению структуры Cr(2p_{3/2,1/2})-спектров дисульфидов CuCr_{1-x}V_xS₂ ($x=0\div 0,40$). В составе Cr(2p_{3/2})-спектров для всех изучаемых соединений наблюдается наличие трех спектральных составляющих (см. табл. 24). Составляющие (I) Cr(2p_{3/2})-спектров, как и до проведения ионно-лучевого травления, могут быть соотнесены с Cr(2p_{3/2})-спектрами реперных соединений, в которых атомы хрома находятся в состояниях Cr⁰, Cr⁺, Cr²⁺ (см. табл. 23). Составляющие (II) Cr(2p_{3/2})-спектров дисульфидов CuCr_{1-x}V_xS₂, подвергнутых ионно-лучевому травлению, по энергетическому положению максимумов соответствуют Cr(2p_{3/2})-спектрам сульфидных соединений, в которых атомы хрома находятся в состоянии Cr³⁺, Cr⁴⁺ (Cr₂S₃, CrO₂, CrN). Составляющие (III) Cr(2p_{3/2})-спектров спектра по энергетическому положению максимумов могут быть сопоставлены с Cr(2p_{3/2})-спектрами соединений, в которых атомы хрома находятся в состоянии Cr⁶⁺.

Замещение хрома ванадием в дисульфидах CuCr_{1-x}V_xS₂ приводит к смещению энергетического положения максимумов составляющих (I), (II) и (III) Cr(2p_{3/2})-спектров, в область больших энергий относительно энергетического положения составляющих Cr(2p_{3/2})-спектра CuCrS₂ при содержании ванадия $x=0\div 0,15$ (см. рис.34.б). Дальнейшее увеличение содержания ванадия ведет к уменьшению соответствующего сдвига. Энергетические положения составляющих (I), (II) и (III) Cr(2p_{3/2})-спектров CuCr_{1-x}V_xS₂ ($x=0,20\div 0,40$) близки к энергетическому положению соответствующих составляющих в матрице CuCrS₂. Таким образом, характер химических сдвигов составляющих Cr(2p_{3/2})-спектров дисульфидов меди-хрома CuCr_{1-x}V_xS₂, подвергнутых ионно-лучевому травлению поверхности соответствует характеру химических сдвигов составляющих (I), (II) 2p_{3/2}-спектров хрома в CuCr_{1-x}V_xS₂ до проведения ионно-лучевого травления.

Сопоставление отношений концентраций атомов кислорода и серы на поверхности дисульфидов CuCr_{1-x}V_xS₂ C(O):C(S) с отношениями площадей спектральных

составляющих $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров ($S(I)+S(III)$): $S(II)$, показывает, что концентрации атомов кислорода в приповерхностных областях изучаемых соединений после проведения ионно-лучевого травления коррелируют (см. рис. 35.б) с суммарным вкладом составляющих (I) и (III) в структуру $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров. Это позволяет заключить, что наличие соответствующих составляющих в составе $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров изучаемых дисульфидов обусловлено наличием на поверхности $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) кислородсодержащих соединений хрома.

3.2.2. Спектры дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях

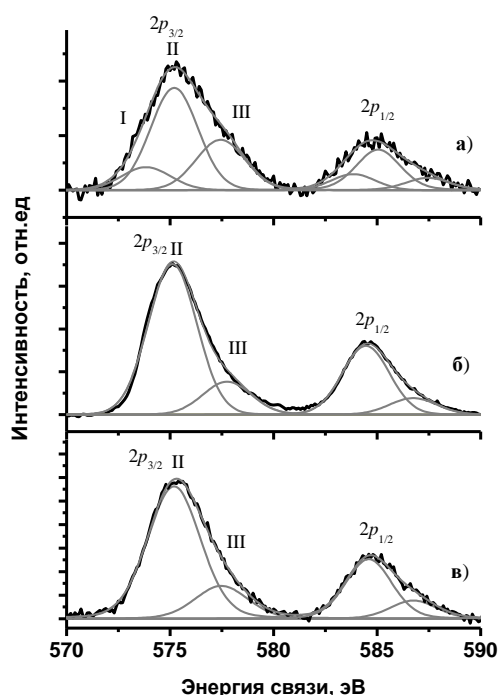


Рис. 36. Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ - спектры дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях: порошок (а); керамика №1(б); кристалл CuCrS_2 (в) - экспериментальные спектры, - составляющие компонент экспериментальных спектров, фон

Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошкового, керамического (керамика №1) и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2 , полученные на спектрометре SPECS, представлены на рис. 36. Сопоставление структуры $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров показывает, что в случае порошкового образца дисульфида наблюдается наибольший вклад спектральных составляющих (I) и (III) (см. табл. 25). В составе $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров керамического и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2 не наблюдается существенного вклада спектральной составляющей (I). Данная составляющая $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектра наблюдается в случае порошкового образца CuCrS_2 и может быть соотнесена с $\text{Cr}(2p_{3/2})$ - спектрами металлического хрома Cr^0 и спектрами соединений, в которых атомы хрома находятся в состоянии Cr^+ , Cr^{2+} . Составляющая (III) $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектра по энергетическому положению максимума может быть соотнесена с

Cr($2p_{3/2}$)-спектрами соединений, в которых атомы хрома находятся в состоянии Cr³⁺: Cr₂O₃, Cr(OH)₃, CrI₃, CrCl₃. Составляющая (II) Cr($2p_{3/2}$)-спектров образцов CuCrS₂ в различном твердофазном состоянии по энергетическому положению соответствует сульфидным соединениям, в которых атомы хрома находятся в состоянии Cr³⁺ (Cr₂S₃, Cr₂Se₃).

Т а б л и ц а 25

Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных Cr($2p_{3/2}$)-спектров дисульфида CuCrS₂, находящегося в различных твердофазных состояниях

Образец	CuCrS ₂ - порошок	CuCrS ₂ - керамика №1	CuCrS ₂ - кристалл
Энергетическое положение (I)	573,8(2)	-	-
Энергетическое положение (II)	575,2(2)	575,1(2)	575,2(2)
Энергетическое положение (III)	577,8(2)	577,7(2)	577,8(2)
Соотношение площадей (I+III)/II	0,739	0,215	0,248

В случае образцов кристаллического дисульфида меди-хрома CuCrS₂ не происходит значительных изменений в структуре Cr($2p_{3/2}$)-спектра относительно структуры спектра исследованного керамического образца CuCrS₂. Это указывает на то, что атомы хрома, расположенные в областях различного оттенка, которые наблюдаются на поверхности данного кристалла, находятся в близких зарядовых состояниях, соответствующих зарядовому состоянию атомов в керамическом дисульфиде CuCrS₂.

Таким образом, проведенные исследования образцов CuCrS₂, находящихся в различных твердофазовых состояниях, показывает, что в случае порошковых образцов поверхностные разрушенные/окисленные слои вещества содержат атомы хрома в состоянии Cr⁰, Cr⁺, Cr²⁺, Cr⁶⁺, соответствующие кислородсодержащим соединениям хрома на поверхности CuCrS₂. Основным зарядовым состоянием, соответствующим дисульфиду меди-хрома CuCrS₂ является Cr³⁺.

Данные об энергетическом положении составляющей (II) Cr($2p_{3/2}$)-спектра CuCrS₂ (575,2÷575,3 эВ) хорошо согласуются с данными литературного источника [143] (574,8 эВ). Авторы работы [31] выделяют три составляющие Cr($2p_{3/2}$)-спектра CuCrS₂: высокоэнергетическую составляющую Cr($2p_{3/2}$)-спектров, соответствующую окисленной поверхности исследуемых образцов; составляющую (I) Cr($2p_{3/2}$)-спектров, которую авторы соотносят с атомами хрома, входящих в состав дисульфидных слоев [CrS₂]; спектральную составляющую (II), наличие которой авторы связывают с атомами хрома, расположенными в межслоевых промежутках. Выделение составляющих (I) и (II) проведено авторами на основании рентгеноструктурных исследований образцов. Наличие соответствующих составляющих в составе Cr($2p_{3/2}$)-спектра может быть связано с особенностями технологии получения исследуемых в работе [31] образцов (амульный синтез из смеси сульфидов CuS и Cr₂S₃).

3.3. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры ванадия порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Рентгеновские фотоэлектронные $V(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученные на спектрометре HP ESCA-5950В, представлены на рис.37.а. В составе компонент спин-дублета $2p_{3/2}$ для $V(2p_{3/2,1/2})$ -спектров изучаемых соединений, как и в случае спектров меди и хрома, можно выделить две спектральные составляющие [133-140]. Сопоставление энергетического положения максимумов спектральных составляющих (см. табл. 26) с энергетическим положением максимумов $V(2p_{3/2})$ -спектров реперных соединений ванадия (см. табл. 27) позволяет соотнести составляющие (I) $V(2p_{3/2})$ -спектров со спектром металлического ванадия V^0 , а также со спектрами соединений, в которых атомы ванадия находятся в состоянии V^+ , V^{2+} (VS , VB , $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Составляющие (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров по энергетическому положению максимумов могут быть сопоставлены со спектрами реперных соединений, в которых атомы ванадия находятся в состоянии V^{3+} , V^{4+} ($\text{V}(\text{OH})_3$, V_2O_3 , VO_2).

Энергетическое положение максимумов составляющих (I) сохраняется для всех изученных составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (см. рис. 38.а).

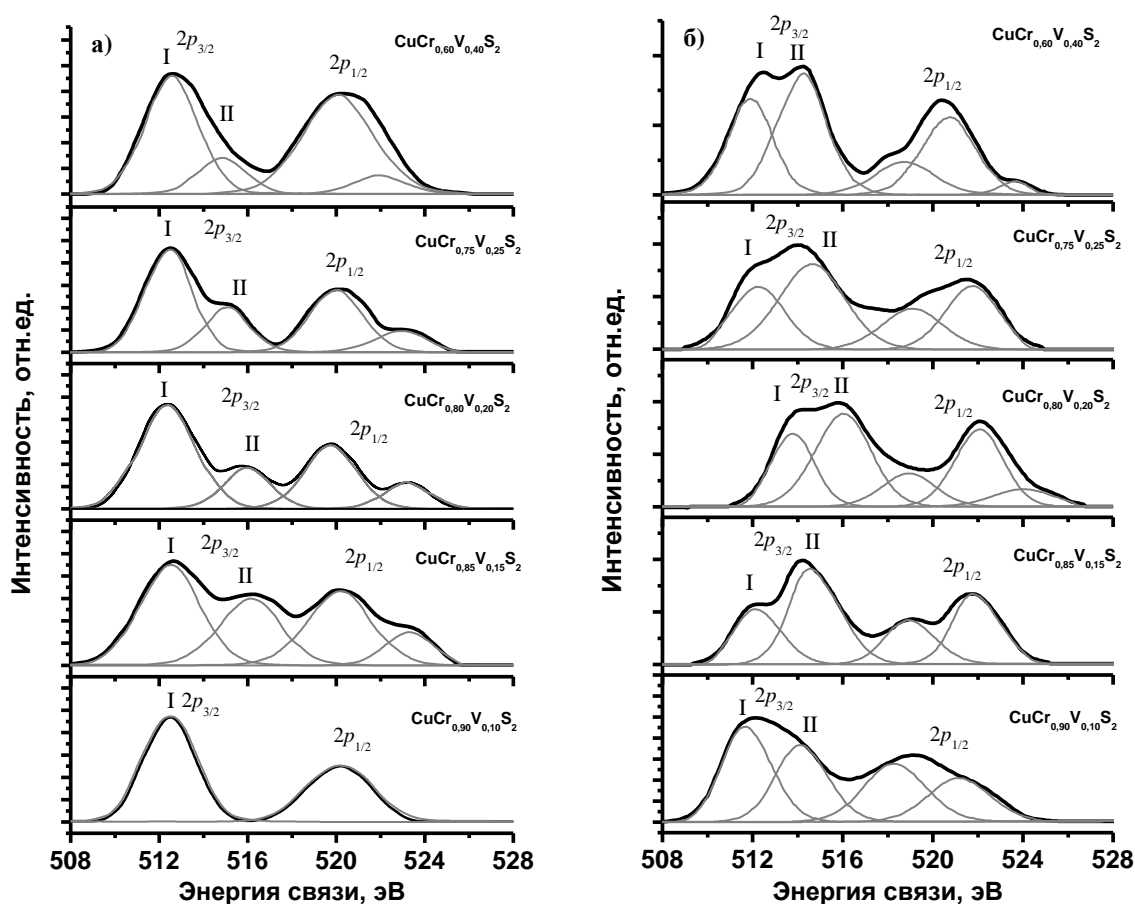


Рис. 37. Рентгеновские фотоэлектронные $V(2p_{3/2,1/2})$ - спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) до (а) и после (б) проведения ионно-лучевого травления поверхности - экспериментальные спектры; - составляющие компонент экспериментальных спектров, фон

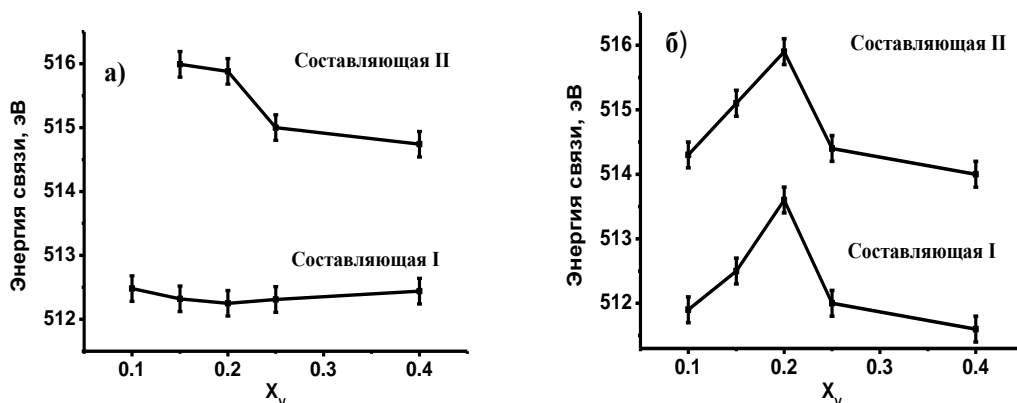


Рис. 38. Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных $V(2p_{3/2})$ -спектров образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в виде порошков, до (а) и после (б) ионно-лучевого травления поверхности

Т а б л и ц а 26

Энергетическое положение максимумов линий, являющихся составляющими рентгеновских фотоэлектронных $V(2p_{3/2})$ - спектров порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

x	0,10	0,15	0,20	0,25	0,40
Энергетическое положение (I), эВ	512,5(2)	512,3(2)	512,3(2)	512,3(2)	512,4(2)
Энергетическое положение (II) эВ	-	516,0(2)	515,9(2)	515,0(2)	514,7(2)
Соотношение площадей (I/II)	∞	1,44	3,27	2,55	3,73
-/-, нормировка (0-1)	∞	0	0,801	0,482	1
Соотношение O:S [ат.:%:ат.:%]	25,0	1,82	8,05	4,31	3,85
-/-, нормировка (0-1)	1	0	0,268	0,107	0,0874

Т а б л и ц а 27

Энергетическое положение максимумов компонентов $2p_{3/2}$ рентгеновских фотоэлектронных $V(2p_{3/2,1/2})$ -спектров реперных соединений по данным [53,141-143]

Соединение	Энергия связи, эВ	Соединение	Энергия связи, эВ
V(мет.)	512,4(2)	VN	514,1(2)
VS	512,6(2)	VCl ₃	515,0(2)
VB ₂	512,9(2)	V ₂ O ₃	515,7(2)
V(C ₂ H ₅) ₂	5212,7(2)	VO ₂	515,8(3)
V(acac) ₃	514,3(4)	V ₂ O ₅	517,4(4)
V(OH) ₃	514,1(2)		

В области концентраций ванадия $x=0,15 \div 0,25$ происходит смещение максимума составляющих (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров в энергетическую область, соответствующую меньшим энергиям связи. Это свидетельствует о том, что в данной области концентраций ванадия наблюдается увеличение электронной плотности на атомах ванадия. Дальнейшее увеличение содержания ванадия до $x=0,25 \div 0,40$ не приводит к

существенному изменению энергетического положения составляющих (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров.

Сопоставление отношения площадей составляющих (I) и (II) $V(2p_{3/2})$ - спектров $S(I)/S(II)$ с данными об отношении концентраций атомов кислорода и серы на поверхности $CuCr_{1-x}V_xS_2$ $C(O):C(S)$ показывает, что вклад составляющих (I) в структуру $V(2p_{3/2})$ -спектров $CuCr_{1-x}V_xS_2$, коррелирует с содержанием кислорода на поверхности (рис. 39.а). Это позволяет заключить, что составляющие (I) $V(2p_{3/2})$ -спектров изучаемых соединений связаны с кислородсодержащими соединениями ванадия, расположенными на поверхности $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$).

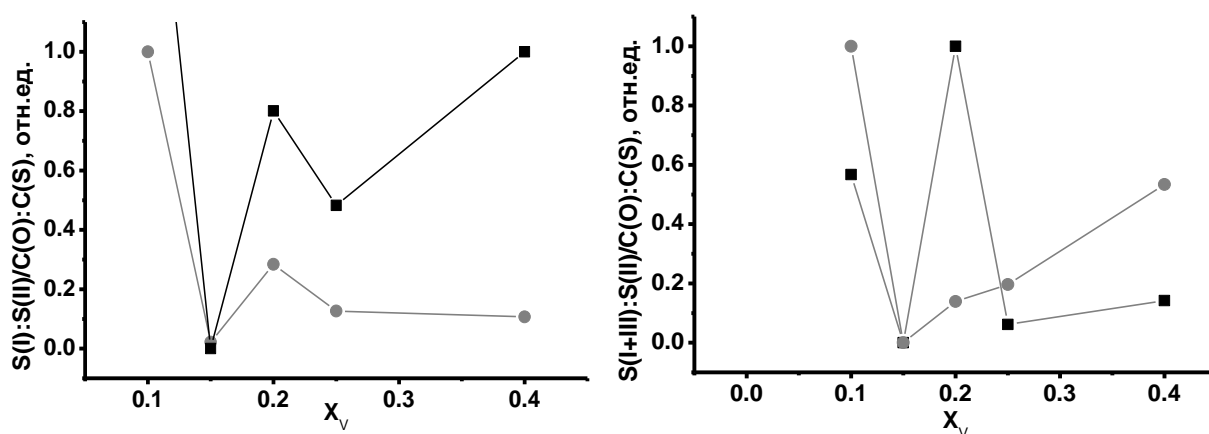


Рис. 39. Отношение площадей $S(II):S(I)$ (■) и отношение концентраций $C(O):C(S)$ (●) для порошковых образцов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ до (а) и после (б) ионно-лучевого травления поверхности

Рентгеновские фотоэлектронные $V(2p_{3/2,1/2})$ -спектры $CuCr_{1-x}V_xS_2$, подвергнутых ионно-лучевому травлению ($\sim 200\text{\AA}$), представлены на рис.37.б. Удаление поверхностного слоя привело к изменению соотношения составляющих (I) и (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров. Энергетическое положение максимумов составляющих (I) $V(2p_{3/2})$ -спектров, как и до проведения ионно-лучевого травления, может быть соотнесено с $V(2p_{3/2})$ -спектрами реперных соединений, в которых атомы ванадия находятся в состоянии V^0 , V^+ , V^{2+} (VS , VB , $V(C_2H_5)_2$). Составляющие (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров по энергетическому положению могут быть соотнесены с $V(2p_{3/2})$ -спектрами реперных соединений, в которых атомы ванадия находятся в состоянии V^{3+} , V^{4+} ($V(асас)_3$, $V(OH)_3$, V_2O_3 , VO_2 , VN).

После проведения ионно-лучевого травления характер зависимости энергетического положения составляющих $V(2p_{3/2})$ -спектров от содержания ванадия в дисульфидах $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,10\div 0,40$) изменился (см. рис. 38.б, табл. 28). Для области концентраций ванадия $x=0,10\div 0,25$ наблюдается смещение энергетического положения максимумов составляющих (I) и (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в область, соответствующую большим энергиям связи. Это свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атомах ванадия для данной области концентраций ванадия. Увеличение концентрации ванадия до $x=0,25$ приводит к смещению энергетического положения максимумов составляющих (I) и (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в область, соответствующую энергетическим положениям спектральных составляющих для состава с наименьшим содержанием ванадия $CuCr_{0,90}V_{0,10}S_2$.

Сопоставление отношений площадей составляющих (I) и (II) $V(2p_{3/2})$ -спектров $S(I):S(II)$ и отношений концентраций атомов серы и кислорода $C(O):C(S)$ на поверхности $CuCr_{1-x}V_xS_2$ после проведения ионно-лучевого травления показывает, что сохраняется корреляция вклада составляющих (I) в структуру $V(2p_{3/2})$ -линий и количества кислорода на поверхности изучаемых соединений (см. рис. 39.б). Необходимо отметить, что для состава $CuCr_{0,80}V_{0,20}S_2$ из набора исследованных дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ наблюдается наибольший вклад составляющей (I) в структуру $V(2p_{3/2})$ -спектров. На зависимости соотношения $C(O):C(S)$ также наблюдается небольшой локальный максимум для состава $CuCr_{0,80}V_{0,20}S_2$.

В литературных источниках не удалось обнаружить данных о энергетическом положении и структуре $V(2p_{3/2})$ -спектров ванадийзамещенных дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$, поэтому сопоставление полученных результатов с данными литературных источников не было проведено.

Т а б л и ц а 28

Энергетическое положение максимумов составляющих рентгеновских фотоэлектронных $V(2p_{3/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$, подвергнутых ионно-лучевому травлению

x	0,10	0,15	0,20	0,25	0,40
Энергетическое положение (I), эВ	511,9(2)	512,5(2)	513,6(2)	512,0(2)	511,6(2)
Энергетическое положение (II), эВ	514,3(2)	515,1(2)	515,9(2)	514,4(2)	513,9(2)
Соотношение площадей (I)/(II)	1,18	0,552	1,66	0,62	0,709
-/-, нормировка (0-1)	0,567	0	1	0,0617	0,142
Соотношение O:S [ат.%.ат.%]	0,34	0,213	0,231	0,238	0,281
-/-, нормировка (0-1)	1	0,257	0,36	0,403	0,653

3.4. Рентгеновские фотоэлектронные $2p_{3/2,1/2}$ -спектры серы

3.4.1. Спектры порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

Рентгеновские фотоэлектронные $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$, полученные на спектрометре HP ESCA-5950B, представлены на рис. 40. Детальный анализ состава соответствующих линий показывает, что в составе $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$, наряду с компонентами спин-дублета $S(2p_{3/2})$ и $S(2p_{1/2})$, соответствующими спектральным составляющим (I) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров, присутствуют высокоэнергетические составляющие (II) [133-140]. Компоненты спин-дублетов $S(2p_{3/2})$, относящиеся к составляющим (I) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров, по энергетическому положению максимумов могут быть сопоставлены с $S(2p_{3/2})$ -спектрами сульфидов переходных металлов, в которых атомы серы находятся в состоянии S^{2-} (см. табл. 29-30). Высокоэнергетические составляющие (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров в случае дисульфидов $CuCr_{0,90}V_{0,10}S_2$ по энергетическому положению максимума могут быть соотнесены с $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектрами элементарной серы S^0 . Для порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0, 0,15, 0,20, 0,40$) составляющие (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров соответствуют спектрам соединений серы, в которых атомы серы находятся в состоянии S^{2+} , S^{4+} (группы $(SO_3)^{2-}$, $(SO_2)^{2-}$ и $(SO)^{\cdot}$).

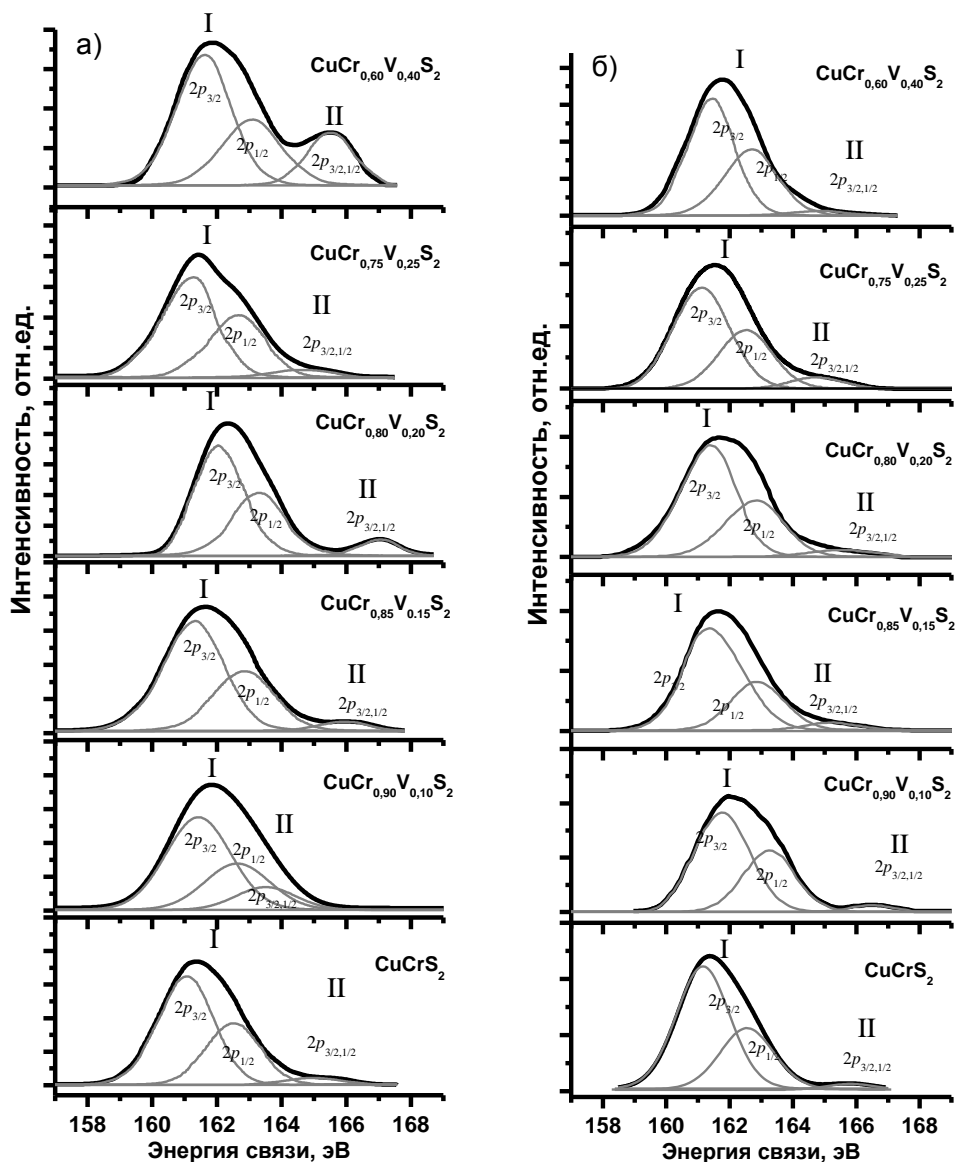


Рис. 40. Рентгеновские фотоэлектронные $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) до (а) и после (б) проведения ионно-лучевого травления поверхности - экспериментальные спектры; - составляющие компонент экспериментальных спектров, фон

Для компонентов $2p_{3/2}$ относящихся к спектрам $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров (I) можно отметить увеличение энергии связи при концентрации ванадия $x = 0,20$ относительно энергетического положения спектральных составляющих (II) для дисульфидов прочих составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (см. рис. 41.а). Это свидетельствует о том, что для состава $\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$ наблюдается уменьшение электронной плотности на атомах серы, обуславливающих наличие составляющих (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров, относительно дисульфидов прочих составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

В случае составляющих $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров (II) максимальные значения энергии связи также наблюдается при $x=0,20$.

Энергетическое положение максимумов составляющих рентгеновских фотоэлектронных $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров образцов порошковых дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

x	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,4
Энергетическое положение (I), эВ ($2p_{3/2}$)	161,2(2)	161,0(2)	161,2(2)	161,8(2)	161,0(2)	161,5(2)
Энергетическое положение (II), эВ ($2p_{3/2,1/2}$)	165,0(2)	163,5(2)	165,9(2)	167,0(2)	164,6(2)	165,8(2)
Соотношение площадей (II)/(I)	0,0632	0,246	0,0612	0,164	0,0712	0,348
-/-, нормировка (0-1)	0,005	0,643	0	0,357	0,0357	1
Соотношение O:S [ат. %:ат. %]	0,169	0,34	0,213	0,231	0,238	0,281
-/-, нормировка (0-1)	0	1	0,257	0,36	0,403	0,653

Энергетическое положение максимумов компонентов $2p_{3/2}$ рентгеновских фотоэлектронных $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров реперных соединений по данным [31, 53,141-143]

Соединение	Энергия связи, эВ		Соединение	Энергия связи, эВ	
	$2p_{3/2}$	$2p_{3/2,1/2}$		$2p_{3/2}$	$2p_{3/2,1/2}$
CuFeS ₂	161,5(2)	161,8(3)	(CH ₃) ₂ S0	165,7(3)	166,0(4)
TiS ₂	-	161,7(4)	(CH ₃) ₂ SO ₂	169,0(3)	169,4(3)
MoS ₂	-	161,9(4)	NaSO ₃	167,7(4)	167,4(8)
Cu ₂ S	161,8(3)	162,3(4)	CuSO ₄	169,0(6)	-
S эл.	163,9(6)	164,2(4)	NaSO ₄	-	169,0(4)
CuS	162,6(2)	163,2(3)	SF ₆	174,2(5)	-

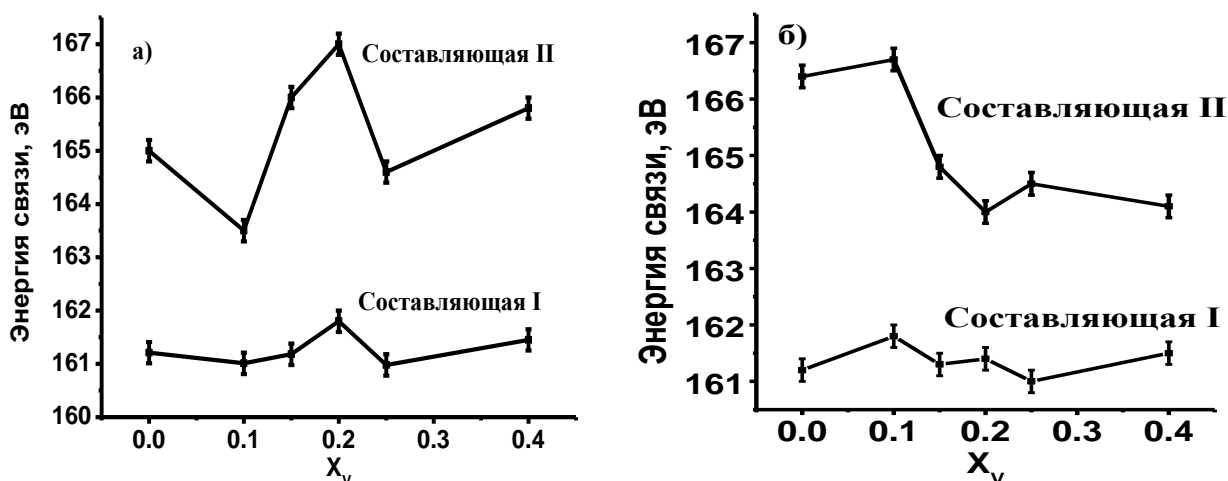


Рис. 41. Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных $S(2p_{3/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$) до (а) и после (б) проведения ионно-лучевого травления поверхности

Анализ отношений составляющих (I) и (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров в изучаемых соединениях S(II):S(I) и отношений концентраций атомов кислорода и серы C(O):C(S) показывает, что на вклад составляющих (I) в структуру $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров коррелирует с концентрацией кислорода на поверхности $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,25$). Данная

корреляция (см. рис. 42.а) указывает на то, что на поверхности изучаемых дисульфидов присутствуют кислородсодержащие соединения, в состав которых входит сера.

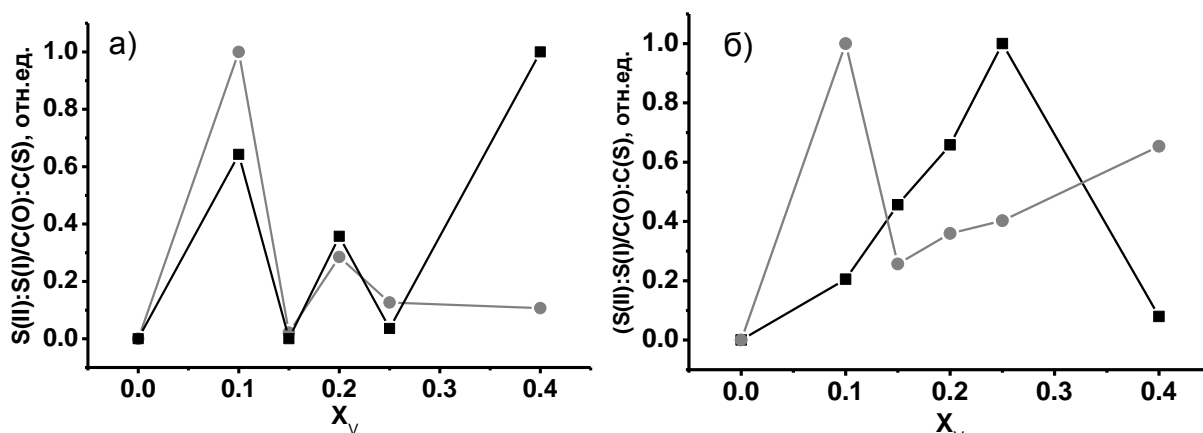


Рис. 42. Отношение площадей $S(II):S(I)$ (■) и отношение концентраций $C(O):C(S)$ (●) для порошковых образцов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ до (а) и после (б) ионно-лучевого травления поверхности

Спектры $2p_{3/2,1/2}$ серы дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$), подвергнутых ионному травлению представлены на рис. 40.б. После удаления поверхностного окисленного слоя сохраняется наличие в составе $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектра компонентов спин-дублета $S(2p_{3/2})$ и $S(2p_{1/2})$, относящихся к спектральной составляющей (I), и составляющей (II).

Для компонентов $2p_{3/2}$, относящихся к составляющим (I) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров можно отметить увеличение энергии связи при концентрации ванадия $x=0,10$ относительно энергетического положения спектральных составляющих (I) для дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ прочих составов (см. рис. 41.б, табл. 31).

Т а б л и ц а 31

Энергетическое положение максимумов составляющих рентгеновских фотоэлектронных $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$, подвергнутых ионно-лучевому травлению

x	0	0,10	0,15	0,20	0,25	0,4
Энергетическое положение (I), эВ	161,2(2)	161,8(2)	161,3(2)	161,4(2)	161,0(2)	161,6(2)
Энергетическое положение (II), эВ	166,4(2)	166,7(2)	164,8(2)	164,0(2)	164,5(2)	164,1(2)
Соотношение площадей (II)/(I)	0,0313	0,0462	0,0644	0,0791	0,104	0,037
-/-, нормировка (0-1)	0	0,205	0,456	0,658	1	0,0796
Соотношение O:S [ат.%.ат.%]	0,34	0,213	0,231	0,238	0,281	0,34
-/-, нормировка (0-1)	1	0,257	0,36	0,403	0,653	1

В случае составляющих (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров наблюдаются уменьшение энергии связи, соответствующей максимуму линии, при увеличении концентрации ванадия в составе $CuCr_{1-x}V_xS_2$ до $x=0,15\div 0,40$. Это свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах серы, обуславливающих наличие составляющей (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров при $x=0,15\div 0,40$.

Сопоставление данных об отношении площадей спектральных составляющих $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров $S(II):S(I)$ с с отношением концентраций кислорода и серы $C(O):C(S)$ на поверхности изучаемого слоя вещества после проведения ионно-лучевого травления показывает, что не наблюдается корреляции количества кислорода на поверхности и вклада составляющей (II) (рис. 42). Однако, для составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,15\div 0,25$) наблюдается увеличение вклада составляющей (II) в структуру $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектра. Для соответствующих составов наблюдается также увеличение количества кислорода на поверхности изучаемых соединений. Отличия «поведения» данных зависимостей для составов $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ может быть связано с особенностями взаимодействия атомов серы с кислородом на поверхности исследуемых соединений.

3.4.2. Спектры дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях

На рис. 43 представлены спектры $S(2p_{3/2,1/2})$ порошкового, керамического и кристаллического образцов CuCrS_2 , полученные на спектрометре SPECS. Для всего данного набора образцов в структуре $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров возможно выделить составляющие (I) и (II). Компоненты спин-дублета $2p_{3/2}$ для составляющих (I) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров по энергетическому положению максимумов (табл. 32) могут быть соотнесены со спектрами сульфидов $3d$ -металлов, в которых атомы серы находятся в состоянии S^{2-} . Это согласуется с данными об энергетическом положении компонентов $2p_{3/2}$, относящихся к составляющим (I) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров, полученных на спектрометре HP ESCA-5950B для порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Составляющие (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектров по энергетическому положению максимумов компонентов спин-дублета $2p_{3/2}$ могут быть сопоставлены с $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектрами элементарной серы. Следует отметить, что в случае порошкового образца дисульфида CuCrS_2 составляющая (II) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектра является наиболее интенсивной в сравнении со спектральными составляющими (II) для керамического и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2 . В спектре образца CuCrS_2 в виде порошка наблюдается наличие дополнительной высокоэнергетической составляющей (III) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектра, которая отсутствует в спектрах керамического и кристаллического образцов. По энергетическому положению максимума компонент спин-дублета $2p_{3/2}$ составляющей (III) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектра соответствует спектрам сульфатов $3d$ -металлов, в которых сера находится в состоянии S^{6+} .

Суммарный вклад составляющих (II) и (III) $S(2p_{3/2,1/2})$ -спектра, в случае порошкового образца CuCrS_2 превышает вклад спектральной составляющей (I). Это соответствует отраженным в литературных источниках [127-132] представлениям о наиболее разрушенной и окисленной поверхности порошковых образцов сульфидов по отношению к «массивным» образцам.

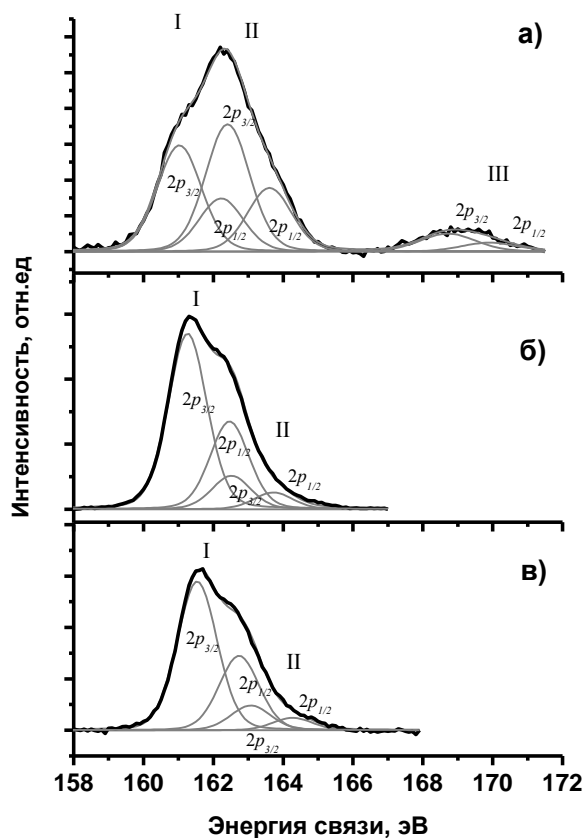


Рис. 43. Рентгеновские фотоэлектронные $S(2p_{3/2,1/2})$ - спектры образцов слоистых дисульфидов CuCrS_2 , находящихся в различных твердофазных состояниях: порошковый образец (а); керамика №1(б); кристаллический образец CuCrS_2 (в)
- экспериментальные спектры; - составляющие компонент экспериментальных спектров, фон

Т а б л и ц а 32

Энергетическое положение составляющих рентгеновских фотоэлектронных $S(2p_{3/2})$ -спектров дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях

Образец	CuCrS_2 - порошок	CuCrS_2 - керамика №1	CuCrS_2 - кристалл
Энергетическое положение (I), эВ	161,1(2)	161,3(2)	161,5(2)
Энергетическое положение (II),эВ	162,4(2)	162,5(2)	163,2(2)
Энергетическое положение (III),эВ	168,7(2)	-	-
Соотношение площадей (II+III)/(I)	1,12	0,202	0,233

Таким образом, проведенные исследования дисульфида CuCrS_2 , находящегося в различных твердофазных состояниях показывают, что основной составляющей $S(2p_{3/2,1/2})$ - спектра является составляющая (I), соответствующая состоянию атомов серы S^{2-} .

Для рентгеновских фотоэлектронных спектров серы $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в литературных источниках не удалось найти данные о структуре и энергетическом положении $S(2p_{3/2,1/2})$.

3.5. Основные результаты изучения $2p_{3/2,1/2}$ -спектров исследуемых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Проведенные исследования показывают, что на поверхности исследуемых соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ присутствуют различные зарядовые состояния атомов меди, хрома, ванадия и серы. Основными зарядовыми состояниями элементов являются Cu^+ , $\text{Cr}^{3+/4+}$, $\text{V}^{3+/4+}$, S^{2-} . Вклад прочих зарядовых состояний атомов коррелирует с количеством кислорода на поверхности изучаемых соединений, что позволяет их рассматривать как поверхностные состояния. Соответствующий вклад является наибольшим в случае порошковых образцов дисульфидов, обладающих наибольшей удельной поверхностью по отношению к «массивным» кристаллическим и керамическим образцам.

Полученные результаты наглядно показывают, что различие в оценках зарядовых состояний атомов элементов в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), которое наблюдается при рассмотрении различных литературных источников ($(\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$), может быть обусловлено существенными вкладами поверхностных зарядовых состояний атомов, обусловленными присутствием на поверхности изучаемых дисульфидов кислородсодержащих соединений.

Поскольку после проведения ионно-лучевого травления на поверхности наблюдается дефицит по меди (см. гл.2), то полученные результаты о характере химических сдвигов могут не соответствовать объему изучаемых соединений [133-140, 145, 146]. В связи с этим в следующей главе будет проведено исследование рассматриваемого набора с помощью метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Результаты, полученные с помощью данных методов, будут сопоставлены.

ГЛАВА 4. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА

Малая глубина выхода фотоэлектронов при проведении РФЭС-исследований изучаемых образцов приводит к тому, что в составе рентгеновских фотоэлектронных спектров проявляются дополнительные линии, обусловленные наличием приповерхностных измененных слоев вещества. Проведенные РФЭС-исследования слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) показали наличие различных зарядовых состояний атомов меди, хрома, ванадия и серы.

В связи с этим целесообразным является проведение исследований соответствующих соединений с помощью метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии основных $K\alpha$ -линий. Как было показано в гл.2 получаемые с помощью данного метода спектры соответствуют микронным глубинам выхода рентгеновских квантов и отвечают зарядовому состоянию атомов в «объеме» исследуемого вещества.

4.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры меди в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

4.1.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры меди порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Рентгеновские эмиссионные $\text{Cu}(K\alpha_{1,2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов, полученные на рентгеновском универсальном спектрометре УРС-2И представлены на рис. 44.

Сопоставление данных об энергетическом положении и ширине соответствующих $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий (табл. 33) с данными, полученными для реперных соединений (табл. 34) показывает, что в случае исходного дисульфида CuCrS_2 зарядовое состояние может быть соотнесено с Cu^+ . Это подтверждает вывод о том, что вклад высокоэнергетической составляющей (II), которая соотносится с Cu^{2+} , в $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектр обусловлен вкладом приповерхностных измененных слоев, а зарядовое состояние меди в CuCrS_2 соответствует Cu^+ . Введение ванадия в состав дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) приводит к смещению максимумов $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий в область меньших энергий относительно энергетического положения максимума исходного образца CuCrS_2 (см. рис. 45). При этом наблюдается уширение $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий, которое может быть объяснено с точки зрения увеличения количества зарядовых форм атомов меди в изучаемых соединениях. Данное уширение, вероятно, связано с появлением в исследуемых образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ вклада от областей, в которых атомы ванадия заместили атомы хрома. Соответствующие области сосуществуют с областями образцов, в которых атомы ванадия отсутствуют. Эти две составляющие, присутствующие в составе $K\alpha$ -линий $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05\div 0,40$) обуславливают увеличение полуширины $K\alpha_1$ -линий относительно ее полуширины для исходного CuCrS_2 , в котором нет областей, содержащих ванадий.

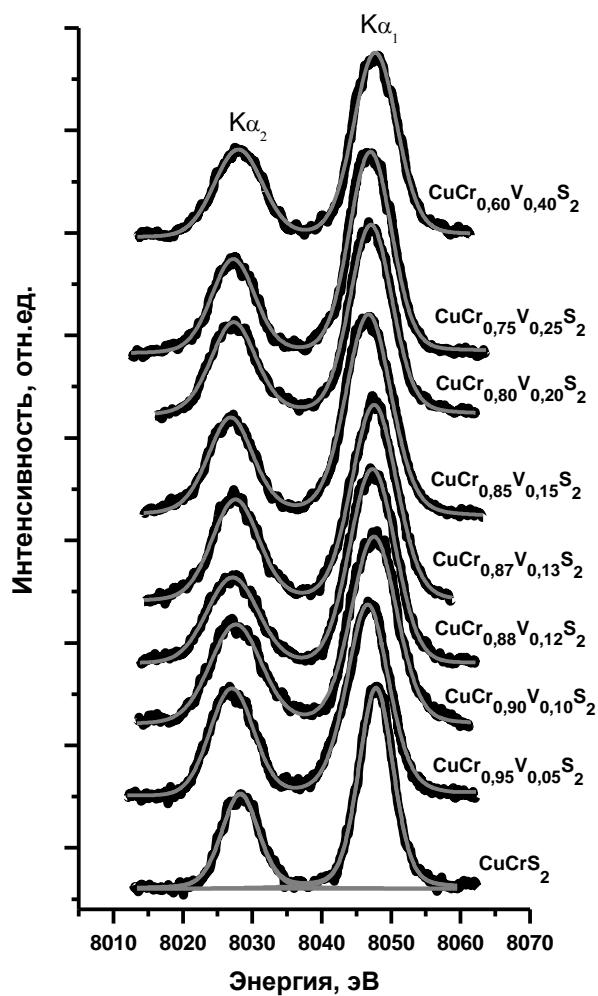


Рис. 44. Cu(K α)-спектры порошковых образцов дисульфидов CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ ($x=0\div 0,40$) - экспериментальная линия; - аппроксимация в XPSpeak 4.1

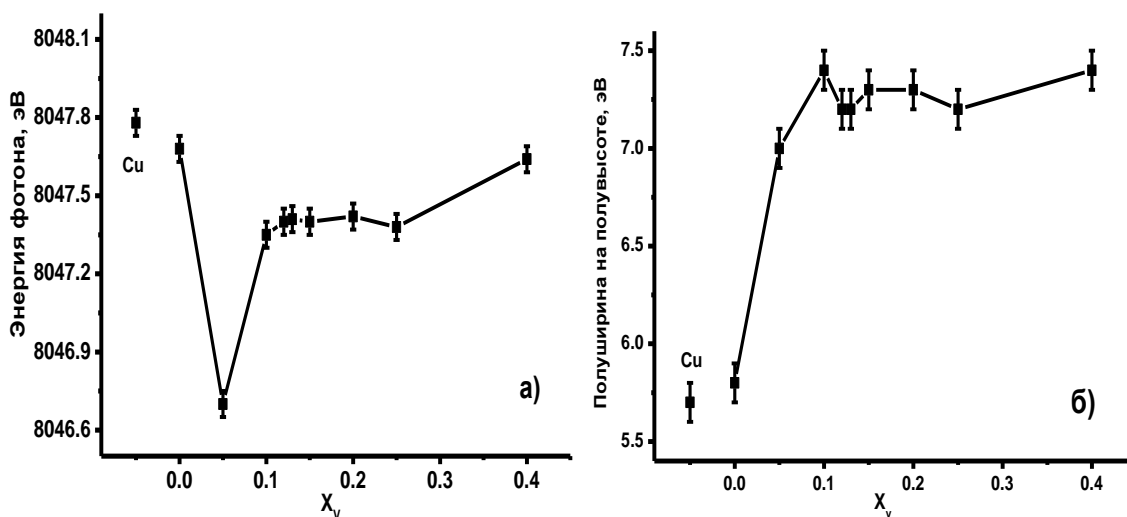


Рис. 45. Энергетическое положение (а) и полуширина (б) Cu(K α)-линий порошковых образцов дисульфидов CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ ($x=0\div 0,40$)

Энергетическое положение максимума и полуширина на полувысоте Cu(K α_1)-линий для порошковых образцов дисульфидов CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ (x=0÷0,40)

Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ	Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ
Cu	8047,78(5)	5,6(1)	CuCr $_{0,87}$ V $_{0,13}$ S $_2$	8047,41(5)	7,2(1)
CuCrS $_2$	8047,68(5)	5,8(1)	CuCr $_{0,85}$ V $_{0,15}$ S $_2$	8047,40(5)	7,3(1)
CuCr $_{0,95}$ V $_{0,05}$ S $_2$	8046,70(5)	7,0(1)	CuCr $_{0,80}$ V $_{0,20}$ S $_2$	8047,42(5)	7,3(1)
CuCr $_{0,9}$ V $_{0,1}$ S $_2$	8047,35(5)	7,4(1)	CuCr $_{0,75}$ V $_{0,25}$ S $_2$	8047,38(5)	7,2(1)
CuCr $_{0,88}$ V $_{0,12}$ S $_2$	8047,40(5)	7,2(1)	CuCr $_{0,60}$ V $_{0,40}$ S $_2$	8047,64(5)	7,4(1)

Энергетическое положение максимума и полуширина на полувысоте Cu(K α_1)-линий для ряда реперных соединений

Соединение	Энергетическое положение, эВ	Ширина, эВ	Соединение	Энергетическое положение, эВ	Ширина, эВ
Cu	8047,78(3)	5,6(1)	CuS	8048,04(5)	5,7(1)
Cu $_2$ O	8048,23(2)	5,7(1)	CuO	8048,30(3)	6,2(1)
Cu $_2$ S	8047,92(3)	5,7(1)	CuSO $_4$	8048,37(2)	6,2(1)

Для дисульфида состава CuCr $_{0,95}$ V $_{0,05}$ S $_2$ из набора порошковых образцов CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ (x=0÷0,40) наблюдается наименьшее значение энергетического положения максимума Cu(K α_1)-линии, свидетельствующее о наибольшей электронной плотности на атомах меди (наименьший положительный заряд) в случае образца данного состава. По энергетическому положению максимум Cu(K α_1)-линии в CuCr $_{0,95}$ V $_{0,05}$ S $_2$ расположен в области меньших энергий по сравнению с энергетическим положением максимума для металлической меди. В рамках простой ионной модели это соответствует иону меди с большей электронной плотностью. В обзорах [74-75], посвященных исследованию зарядового состояния меди в высокотемпературных сверхпроводниках и халькогенидах меди, указывается, что меньшая в сравнении с атомами кислорода электроотрицательность серы может обуславливать существенную ковалентную составляющую связи медь-сера. Существенный сдвиг максимума Cu(K α_1)-линий CuCr $_{0,95}$ V $_{0,05}$ S $_2$ в область, соответствующую меньшим энергиям, чем в случае исходного дисульфида меди-хрома CuCrS $_2$, может быть связан с увеличением вклада ковалентной составляющей химической связи медь-сера. Также в обзорах [74-75] при обсуждении зарядового состояния атомов меди широко используется методика, основанная на исследовании отношения интенсивностей линий L-серии Cu(L β)/Cu(L α)(переход 3d \rightarrow 2p $_{3/2,1/2}$). Детально соответствующая методика была рассмотрена в работе [73]. В настоящей главе был применен широко распространенный в рентгеноспектральной

практике подход, основанный на сопоставлении соотношений площадей линий $\text{Cu}(L\beta)/\text{Cu}(L\alpha)$ с соотношениями, полученными для набора реперных соединений. Для реперного соединения CuO (Cu^{2+}) в [74-75] приводится соотношение интенсивностей линий $\text{Cu}(L\beta)/\text{Cu}(L\alpha)$, равное $\sim 0,26$, для соединения Cu_2O (Cu^+) данное соотношение составляет $\sim 0,18$. На рис. 46 представлены $\text{Cu}(L\alpha, L\beta)$ -спектры реперных соединений меди и слоистых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученные на спектрометре Стеарат (кристалл-анализатор RbAp , $2d=25,8 \text{ \AA}$). Можно отметить, что в случае реперного соединения CuO наблюдается наиболее интенсивная $\text{Cu}(L\beta)$ -линия.

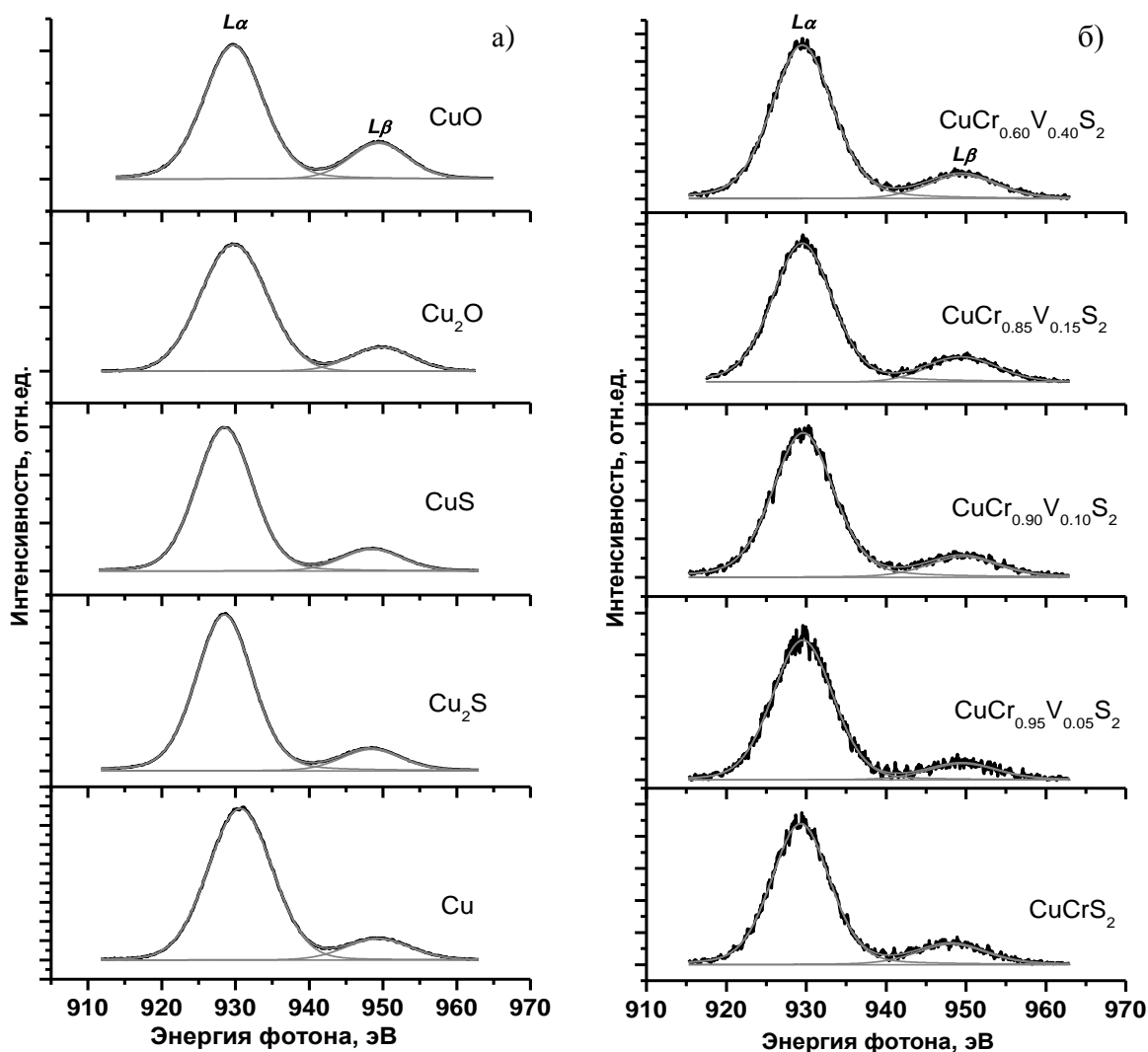


Рис. 46. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha, L\beta$ -спектры реперных соединений меди (а) и порошковых образцов слоистых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) (б)
 - экспериментальные линии, - результаты разложения в XPSPeak 4.1

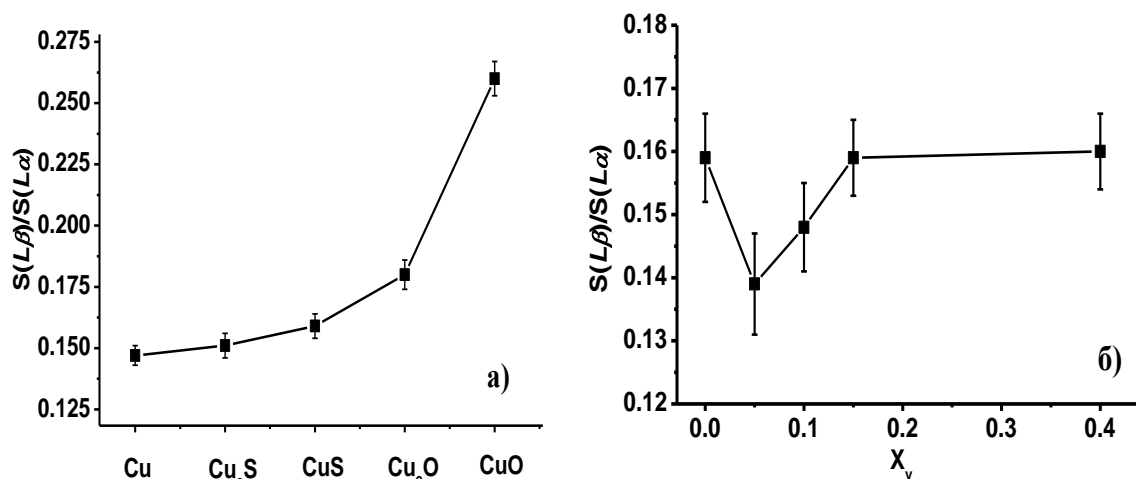


Рис. 47. Соотношение площадей линий $\text{Cu}(L\beta)/\text{Cu}(L\alpha)$ для набора реперных соединений меди (а) и порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) (б)

Т а б л и ц а 35

Отношение площадей линий $\text{Cu}(L\beta)/\text{Cu}(L\alpha)$ для набора реперных соединений меди и порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)

Соединение	$\frac{S(\text{Cu}(L\beta))}{S(\text{Cu}(L\alpha))}$	Соединение	$\frac{S(\text{Cu}(L\beta))}{S(\text{Cu}(L\alpha))}$
Cu мет.	0,147(4)	CuCrS_2	0,159(7)
Cu_2S	0,151(5)	$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	0,139(8)
CuS	0,159(5)	$\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$	0,148(7)
Cu_2O	0,180(6)	$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	0,159(6)
CuO	0,262(6)	$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	0,160(6)

Разложение $\text{Cu}(L\alpha, L\beta)$ -спектра на индивидуальные составляющие $\text{Cu}(L\alpha)$ -, $\text{Cu}(L\beta)$ -линии в программном пакете XPSPeak 4.1 позволило оценить соотношения площадей $S(\text{Cu}(L\beta))/S(\text{Cu}(L\alpha))$. Результаты проведенной оценки показали хорошее соответствие с данными [74-75]: для соединения Cu_2O отношение составляет $\sim 0,18$, для CuO $\sim 0,25$ (см. табл. 35, рис. 47). В случае исследуемого набора образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) минимальная величина отношения площадей $\sim 0,14$ наблюдается для $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$. Это, с учетом погрешностей измерения, соответствует значению для металлической меди Cu^0 $\sim 0,15$. Отношение площадей $S(\text{Cu}(L\beta))/S(\text{Cu}(L\alpha))$ для составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,15, 0,40$) составляет $\sim 0,16$. Данная величина соответствует реперным соединениям CuS , Cu_2S , Cu_2O и свидетельствует о зарядовом состоянии атомов меди, соответствующем состоянию Cu^+ . Для состава $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ рассматриваемое отношение составляет $\sim 0,15$, что является промежуточным значением между величинами, наблюдаемыми для $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ и прочими составами.

Таким образом, анализ зарядового состояния атомов меди в составе порошковых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) на основании энергетического положения $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий и отношения площадей линий $\text{Cu}(L\beta)/\text{Cu}(L\alpha)$ показывает, что для составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0; 0,15\div 0,40$) зарядовое состояние меди соответствует состоянию Cu^+ , в

случае соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05, 0,10$) зарядовое состояние атомов меди может быть соотнесено с Cu^0 , характерным для металлической меди [133-137, 139, 140, 146, 148-153].

4.1.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры меди дисульфида CuCrS_2 в различных твердофазных состояниях

Проведенные РФЭС-исследования $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров дисульфида меди-хрома в различных твердофазных состояниях показали, что в случае «массивных» керамического (керамика №1) и кристаллических образцов, структура $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -линий существенно отличается от структуры линий порошкового образца. В данном случае в рентгеноэлектронных спектрах (см.гл.3) существенно уменьшается вклад составляющей (II), соответствующей состоянию атомов меди Cu^{2+} . Аналогичные исследования были проведены и для $\text{Cu}(K\alpha_{1,2})$ - спектров (для регистрации использован позиционночувствительный детектор).

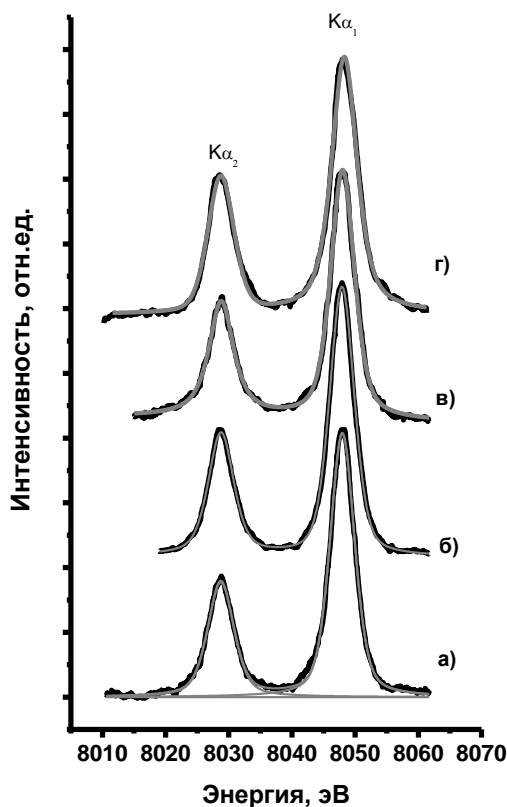


Рис. 48. $\text{Cu}(K\alpha)$ -спектры дисульфида CuCrS_2 в различных твердофазных состояниях: порошок (а); керамика №1(б); керамика №2 (в); кристалл (г)
- экспериментальные линии; - аппроксимация в XPSPeak 4.1

Полученные на рентгеновском универсальном спектрометре УРС-2И $\text{Cu}(K\alpha)$ -спектры керамических (керамика №1 и керамика №2), кристаллического и порошкового образцов CuCrS_2 представлены на рис. 48. По энергетическому положению максимума и полуширине на полувысоте $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линия порошкового образца соответствуют линиям керамических образцов CuCrS_2 . Это свидетельствует о том, что

зарядовое состояние атомов меди в составе порошковых образцов соответствует зарядовому состоянию в случае керамических образцов. Отличия, наблюдаемые в случае $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -линий данных типов образцов обусловлены наибольшим вкладом дефектных окисленных приповерхностных слоев для порошковых образцов дисульфидов.

Т а б л и ц а 36

Энергетическое положение максимума и полуширина на полувысоте $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий различных типов CuCrS_2

Вид CuCrS_2	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ	Вид CuCrS_2	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ
Порошок	8047,75(5)	4,1(1)	Кристалл	8048,21(5)	4,5(1)
Керамика №1	8047,83(5)	4,2(1)	Cu мет. (репер.)	8047,78(5)	4,1(1)
Керамика №2	8047,80(5)	4,0(2)			

Для кристаллического образца CuCrS_2 наблюдается сдвиг максимума $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линии в область бóльших энергий относительно энергетического положения максимума порошкового образца, а также увеличение полуширины на полувысоте данной линии (см. табл. 36). В случае $\text{Cu}(2p_{3/2})$ РФЭС-спектра кристаллического образца CuCrS_2 наблюдается появление дополнительной составляющей (III), которая была проинтерпретирована как вклад от областей кристалла, обедненных по меди (см.гл.3). Энергетическое положение максимума составляющей (III) $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра, соответствует области бóльших энергий относительно энергетического положения составляющих (I) для порошкового и керамического образцов CuCrS_2 . Соответственно, сдвиг $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линии связан с областями темного оттенка кристалла CuCrS_2 и свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атомах меди, входящих в состав кристаллического образца. По энергетическому положению максимума $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линии кристаллический дисульфид может быть соотнесен с реперным соединением Cu_2O и формальным зарядовым состоянием меди Cu^+ . Уширение $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линии для кристаллического образца CuCrS_2 относительно линий порошкового и керамических образцов дисульфидов обусловлено наличием в составе кристаллического образца областей различного состава. Атомы меди, расположенные в соответствующих областях, дают вклад в структуру «суммарной» $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линии, что приводит к ее уширению.

Проведенное исследование подтверждает, что существенные отличия в структуре $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра, наблюдаемые для керамического и порошкового образцов CuCrS_2 , обусловлены измененными приповерхностными слоями, которые в случае порошковых образцов являются наиболее разрушенными и дефектными. В случае $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров исследуются слои вещества, содержащие не более 0,3 % от полного числа атомов в поликристаллической частице (см. гл.2), для случая $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий исследуется вся поликристаллическая частица. Таким образом, наблюдаемые отличия в структуре $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектра обусловлены незначительной частью вещества (<0,3%),

расположенной на поверхности поликристаллических частиц. Зарядовое состояние атомов, расположенных на большем удалении от поверхности, чем толщина нарушенного слоя в поликристаллических частицах CuCrS_2 , соответствует зарядовому состоянию атомов меди Cu^+ в массивных образцах.

4.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры хрома в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

4.2.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры хрома порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Рентгеновские эмиссионные $\text{Cr}(K\alpha)$ -спектры, полученные на рентгеновском спектрометре Стеарат (кристалл-кварц, плоскость ромбоэдра) представлены на рис.49. Соответствующие линии представляют собой перекрывающиеся составляющие спин-дублета. В связи с этим $\text{Cr}(K\alpha_{1,2})$ -спектры были разложены на составляющие спин-дублета $\text{Cr}(K\alpha_1)$ и $\text{Cr}(K\alpha_2)$. Пример соответствующего разложения для CuCrS_2 представлен на рис. 49.

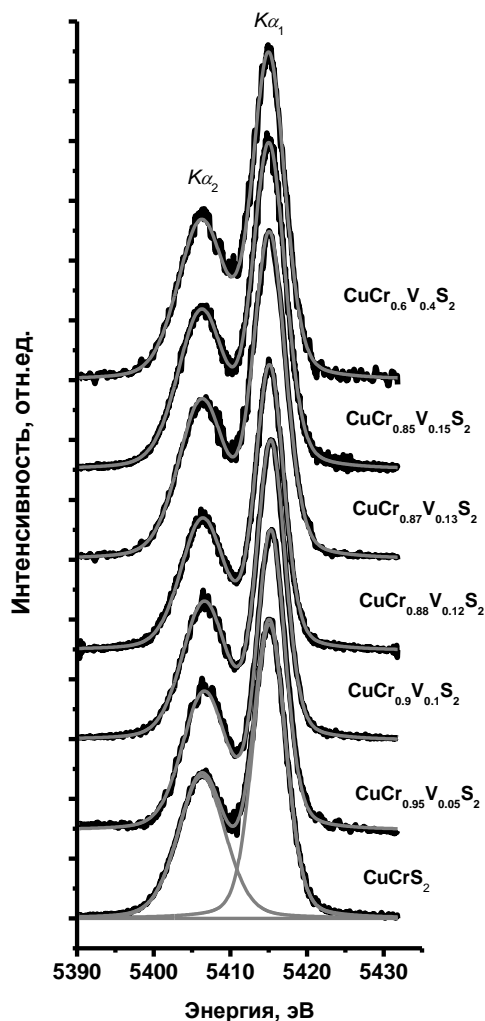


Рис. 49. $\text{Cr}(K\alpha)$ -линии порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)
 - экспериментальные линии; - аппроксимация в XPSPeak 4.1

Данные об энергетическом положении максимума линии и полуширине на полувысоте $\text{Cr}(K\alpha_1)$ -линии представлены на рис. 50. и в табл. 37. По энергетическому положению максимума $\text{Cr}(K\alpha_1)$ -линии CuCrS_2 , $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ могут быть сопоставлены с реперным соединением Cr_2O_3 , в котором атомы хрома находятся в состоянии Cr^{3+} . При введении ванадия для составов $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ наблюдается сдвиг максимума $\text{Cr}(K\alpha_1)$ -линии в область больших энергий фотонов, чем для исходного дисульфида хрома-меди. Соответствующий сдвиг свидетельствует о уменьшении электронной плотности на атомах хрома, входящих в состав образцов рассматриваемых составов, при замещении хрома ванадием. Анализ значений полуширины на полувысоте для соответствующих соединений показывает, что для составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05\div 0,12$) наблюдаются наименьшие значения полуширины линий ($\sim 4,5$ эВ) по отношению к полуширинам для прочих составов (~ 5 эВ).

Т а б л и ц а 37

Энергетическое положение максимума и полуширина $\text{Cr}(K\alpha_1)$ -линий в ряду порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)

Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ	Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ
Cr	5414,72(3)	5,20(6)	$\text{CuCr}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{S}_2$	5415,11(4)	4,5(1)
Cr_2O_3	5414,94(4)	4,99(6)	$\text{CuCr}_{0,87}\text{V}_{0,13}\text{S}_2$	5415,12(4)	4,9(1)
CuCrS_2	5414,94(6)	5,0(1)	$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	5415,05(4)	4,9(1)
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	5415,30(5)	4,5(1)	$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	5414,93(5)	5,0(1)
$\text{CuCr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{S}_2$	5415,28(5)	4,5(1)			

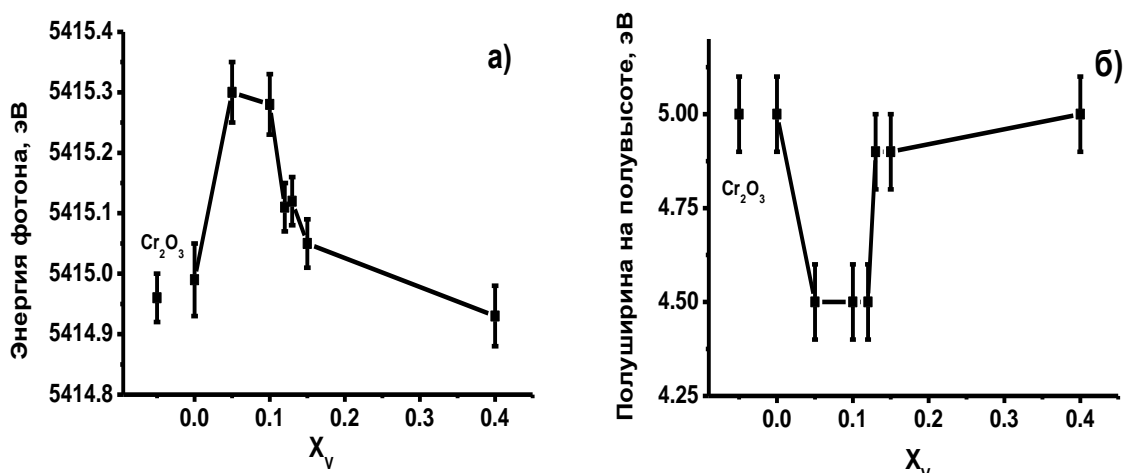


Рис. 50. Энергетическое положение (а) и полуширина на полувысоте (б) $\text{Cr}(K\alpha_1)$ -линии порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)

Соответствующее уменьшение полуширины на полувысоте линий может быть проинтерпретировано на основании данных [64]. Результаты расчетов, проведенных в [64], показывают, что ширина $K\alpha_1$ -линий пропорциональна количеству неспаренных

d-электронов. Таким образом, уменьшение полуширины на полувысоте $K\alpha_1$ -линий, наблюдаемое для $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,05\div 0,12$), как и химический сдвиг линии, связан с уменьшением электронной плотности на атомах хрома для данных составов изучаемых дисульфидов. Учитывая, что в рассматриваемой области концентраций ванадия наблюдается увеличение электронной плотности на атомах меди можно предположить, что для соблюдения баланса зарядов часть атомов хрома находится в состоянии Cr^{4+} [133-137, 139, 140, 148-153].

4.2.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры хрома дисульфида $CuCrS_2$ в различных твердофазных состояниях

Сложный состав $Cr(2p_{3/2})$ -спектров порошковых образцов дисульфидов обусловил интерес к исследованию $Cr(K\alpha_1)$ -линий слоистого дисульфида меди-хрома в виде керамических и кристаллических образцов. Полученные на рентгеновском спектрометре Стеарат рентгеновские эмиссионные $Cr(K\alpha_{1,2})$ -спектры представлены на рис. 51. Как и в случае рентгеновских эмиссионных $Cr(K\alpha_1)$ -линий, наблюдается соответствие энергетического положения и полуширины на полувысоте для порошкового и керамических образцов $CuCrS_2$ (см. табл. 38). Это свидетельствует о том, что вклад составляющей (I) в форму рентгеноэлектронных $Cr(2p_{3/2})$ -линий, существенный в случае порошковых образцов, не вносит значимого вклада в рентгеновские эмиссионные $Cr(K\alpha_1)$ -линии. Также не наблюдается существенных отличий в энергетическом положении максимумов и значениях полуширин $Cr(K\alpha_1)$ -линий для кристаллического и керамических, а также порошкового образцов дисульфида $CuCrS_2$. Таким образом,

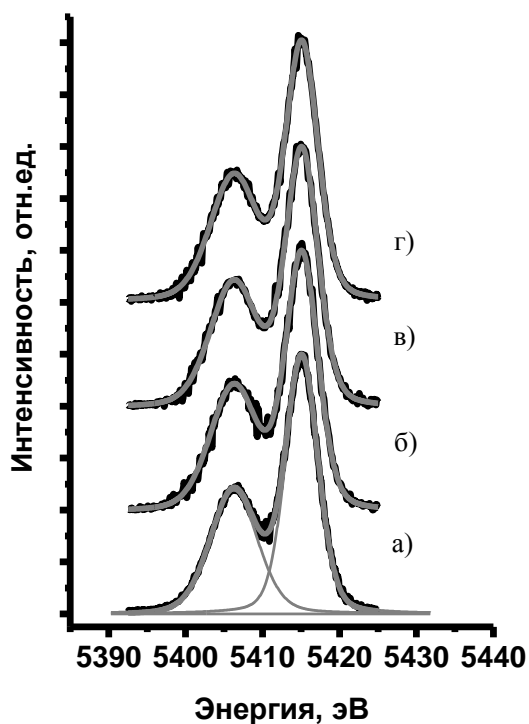


Рис. 51. $Cr(K\alpha_{1,2})$ -спектры дисульфида $CuCrS_2$ в различных твердофазных состояниях: порошок (а); керамика №1(б); керамика №2 (в); кристалл (г)
- экспериментальные линии; - результаты аппроксимации в XPSPeak 4.1

можно заключить, что зарядовое состояние атомов хрома в областях различного оттенка, которые можно наблюдать на поверхности кристалла CuCrS_2 , по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии соответствует зарядовому состоянию атомов хрома Cr^{3+} , характерному для керамических и порошковых образцов.

Т а б л и ц а 38

Энергетическое положение максимума и полуширина на полувысоте $\text{Cr}(K\alpha_1)$ -линий дисульфида CuCrS_2 в различных твердофазных состояниях

Тип CuCrS_2	Энергетическое положение, эВ	Полуширина а, эВ	Тип CuCrS_2	Энергетическое положение, эВ	Полуширина а, эВ
Порошок	5414,94(5)	5,0(1)	Керамика №2	5415,05(6)	5,1(1)
Керамика №1	5415,02(6)	5,0(1)	Кристалл	5414,98(5)	5,0(1)

4.3. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры ванадия порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Рентгеновские эмиссионные $V(K\alpha)$ -спектры, полученные на спектрометре Стеарат, представлены на рис. 52. Как и в случае $K\alpha$ -линий хрома для проведения исследований энергетического положения максимумов и значений полуширин на

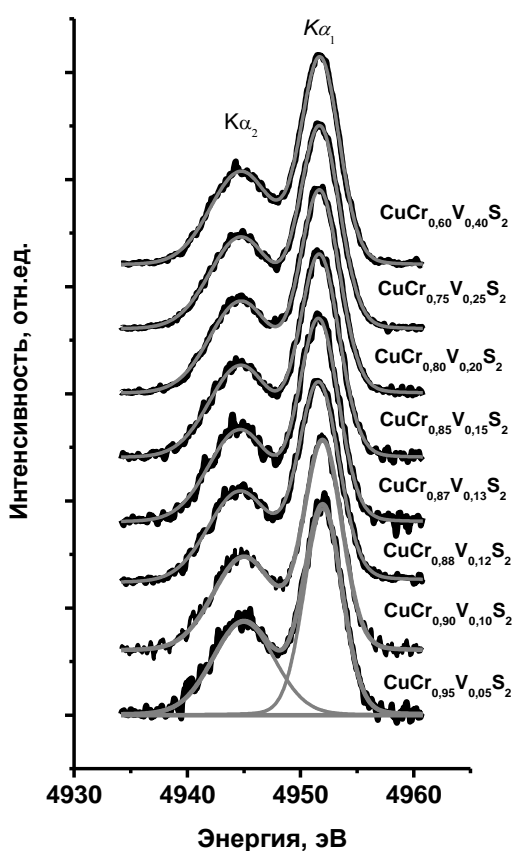


Рис. 52. $V(K\alpha)$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)

- экспериментальные линии; - результаты аппроксимации в XPSPeak 4.1

полувысоте $V(K\alpha_1)$ -линий было проведено разложение экспериментальных $V(K\alpha_{1,2})$ -спектров на составляющие спин-дублета $V(K\alpha_1)$ и $V(K\alpha_2)$. Соответствующие данные для составляющих $V(K\alpha_1)$ в случае порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$) и реперных соединений ванадия представлены в табл. 39.

Т а б л и ц а 39

Энергетическое положение максимума (а) и полуширина на полувысоте $V(K\alpha_1)$ -линий порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,05\div 0,40$)

Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ	Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ
V	4952,20(4)	4,38(7)	$CuCr_{0,88}V_{0,12}S_2$	4951,62(5)	4,2(1)
V_2O_3	4951,91(5)	4,29(8)	$CuCr_{0,87}V_{0,13}S_2$	4951,60(4)	4,1(1)
VO_2	4951,78(5)	4,07(8)	$CuCr_{0,85}V_{0,15}S_2$	4951,67(5)	4,1(1)
V_2O_5	4951,60(5)	3,93(8)	$CuCr_{0,8}V_{0,2}S_2$	4951,69(5)	4,1(1)
$CuCr_{0,95}V_{0,05}S_2$	4951,90 (7)	4,3(1)	$CuCr_{0,75}V_{0,25}S_2$	4951,71(5)	4,1(1)
$CuCr_{0,90}V_{0,10}S_2$	4952,91 (6)	4,3(1)	$CuCr_{0,60}V_{0,40}S_2$	4951,72(5)	4,1(1)

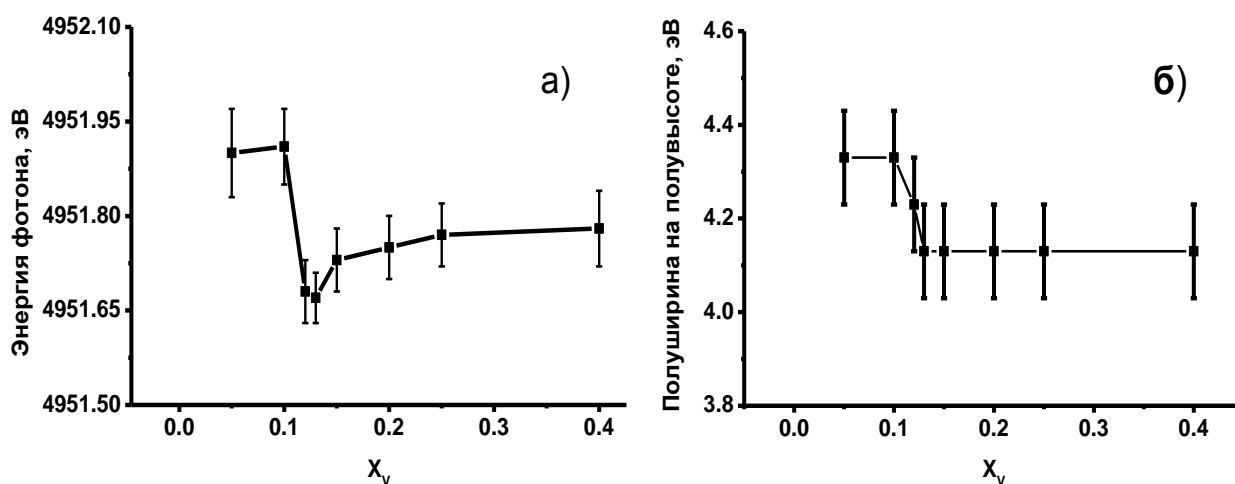


Рис. 53. Энергетическое положение максимума (а) и полуширина на полувысоте (б) $V(K\alpha_1)$ -линии порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,05\div 0,40$)

Сопоставление энергетического положения максимума и значений полуширины на полувысоте $V(K\alpha_1)$ -линий с данными для реперных соединений, позволяет соотнести составы дисульфидов $CuCr_{0,95}V_{0,05}S_2$ и $CuCr_{0,9}V_{0,1}S_2$ с реперным соединением VO_2 , соответствующим зарядовому состоянию ванадия V^{4+} , (см. табл. 39). Это свидетельствует о том, что наличие составляющих (I), проявляющихся в рентгеновских фотоэлектронных $V(2p_{3/2})$ - линиях, соотнесенных с V^0 , V^+ , V^{2+} , обусловлено поверхностными слоями вещества. Дальнейшее увеличение концентрации ванадия в $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,12\div 0,40$) приводит к смещению энергетического положения $V(K\alpha_1)$ -линий в область меньших энергий (см. рис. 53). В источнике [64] указывается, что сдвиг $K\alpha_1$ -линий для соединений переходных d -элементов складывается из двух составляющих: составляющей, обусловленной изменением электронной плотности на валентных оболочках атомов, и составляющей, обусловленной мультиплетным расщеплением. Первая составляющая, в

случае увеличения формального заряда атома, обуславливает положительные сдвиги $K\alpha_1$ -линий. Вторая составляющая соответствует положительным сдвигам $K\alpha_1$ -линий в случае увеличения количества неспаренных электронов. Для соединений ванадия по данным [64] преобладает вторая составляющая (см. табл. 40). В рамках данного подхода сдвиг максимума $V(K\alpha_1)$ -линий в область меньших энергий для составов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,12\div 0,40$) может свидетельствовать об уменьшении количества неспаренных d -электронов-уменьшении электронной плотности на атомах ванадия. Величина полуширины на полувысоте $V(K\alpha_1)$ - линии для исследуемого набора дисульфидов, с учетом погрешности измерения, практически не изменяется.

Т а б л и ц а 40

Энергетическое положение максимумов $V(K\alpha_1)$ -линий для реперных соединений по данным [64]

Соединение	V (металл)	V_2O_3	V_2O_5
E, эВ	4952,2	4951,88	4951,66

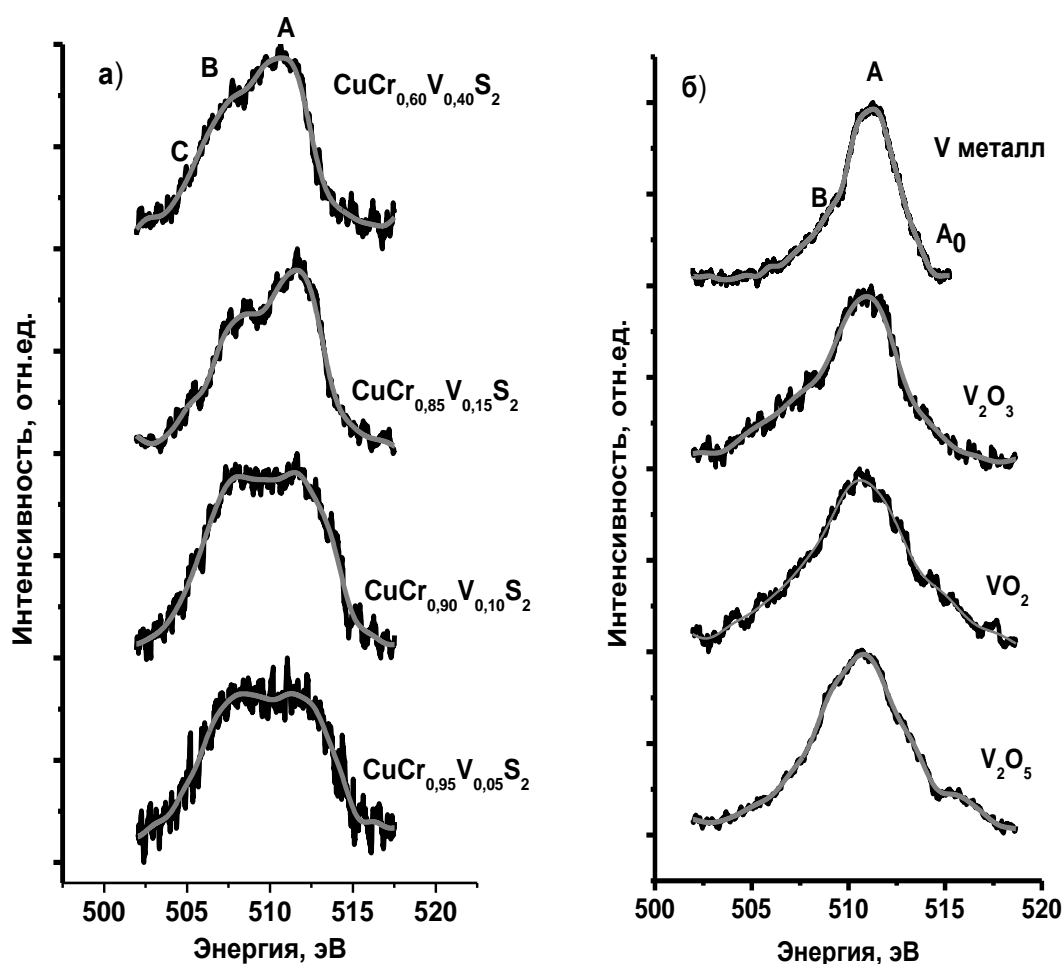


Рис. 54. $V(L\alpha)$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,05\div 0,40$) (а) и реперных соединений ванадия (б)

Наряду с $K\alpha_1$ -линиями информацию о зарядовом состоянии атомов переходных металлов несут валентные ($L\alpha$)-линии металлов. В работах [66, 75-76] указывается, что структура $V(L\alpha)$ -линии также может быть связана с зарядовым состоянием ванадия. Высокоэнергетическая область (А) $V(L\alpha)$ -линии (см. рис. 54.) соответствует вкладу электронной плотности, локализованной «непосредственно» на атомах ванадия. Низкоэнергетическая составляющая $V(L\alpha)$ -спектров (области (В), (С)) обусловлена взаимодействием атомов ванадия с их окружением. Рентгеновские эмиссионные $V(L\alpha)$ -линии $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,05\div 0,40$) представлены на рис.54. Увеличение относительной интенсивности особенности (А), наблюдаемое при переходе от составов $CuCr_{0,95}V_{0,05}S_2$ и $CuCr_{0,90}V_{0,10}S_2$ к составам $CuCr_{0,85}V_{0,15}S_2$ и $CuCr_{0,60}V_{0,40}S_2$ указывает на увеличение электронной плотности на атомах ванадия. Соответственно, наблюдаемый при этом длинноволновый сдвиг максимумов $V(K\alpha_1)$ -линий также обусловлен увеличением электронной плотности на атомах ванадия [133-137, 139, 140, 148-153].

4.4. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры серы дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

4.4.1. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры серы порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

При обсуждении распределения электронной плотности в $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в литературе изменение электронной плотности на атомах серы, как правило, не рассматривается, основное внимание обычно уделяется атомам переходных металлов. Вместе с тем, сера, являясь по сути «каркасом» системы $CuCr_{1-x}V_xS_2$ не может не принимать участие в перераспределении электронной плотности.

Рентгеновские эмиссионные $S(K\alpha_{1,2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов меди-хрома $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$), полученные на рентгеновском универсальном спектрометре Стеарат, представлены на рис. 55. Сопоставление энергетического положения $S(K\alpha_1)$ -линий $CuCr_{1-x}V_xS_2$ (табл. 41) с энергетическим положением линий реперных соединений (табл. 42) позволяет сделать заключение о том, что сера в соединениях $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$) находится в зарядовом состоянии S^{2-} .

Таким образом, наличие в $S(2p_{3/2})$ РФЭС-спектрах составляющих (II) и (III), соответствующих элементарной сере S^0 и группам $(SO_x)^-$ обусловлено атомами серы, расположенными в приповерхностных слоях изучаемых соединений. Для составов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,12\div 0,13$) наблюдается смещение энергетического положения $S(K\alpha_1)$ -линий в область бóльших энергий, относительно энергетического положения прочих изученных составов (см. рис.56). Это свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атомах серы для дисульфидов состава $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,12\div 0,13$) относительно прочих изученных составов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$. Полуширина на полувысоте $S(K\alpha_1)$ -линий дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,10$) увеличивается с увеличением концентрации ванадия. Дальнейшее увеличение концентрации ванадия в составе $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,10\div 0,40$) не приводит к существенным изменениям полуширины линий исследуемых составов [137-140, 142, 143, 150-156].

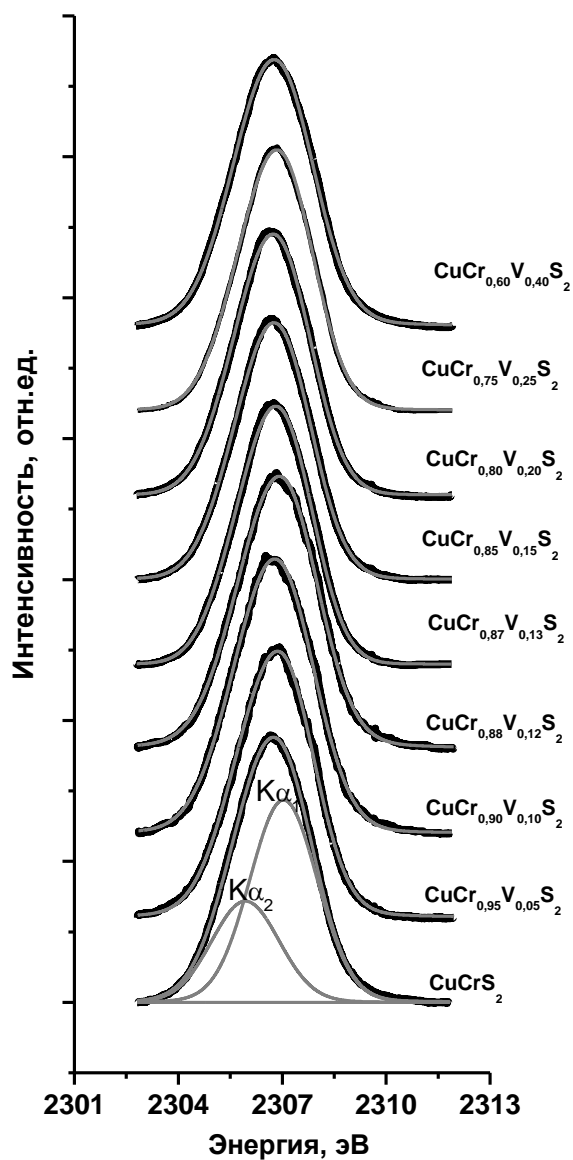


Рис. 55. S(K α)-спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)
 - экспериментальные линии; - аппроксимация в XPSPeak 4.1

Т а б л и ц а 41

Энергетическое положение максимума и полуширина на полувысоте S(K α_1)-линий в ряду порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)

Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ	Соединение	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ
CuCrS_2	2307,29(2)	2,29(3)	$\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$	2307,31(2)	2,37(3)
$\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$	2307,31(2)	2,34(3)	$\text{CuCr}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{S}_2$	2307,30(2)	2,39(3)
$\text{CuCr}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{S}_2$	2307,31(2)	2,41(3)	$\text{CuCr}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{S}_2$	2307,31(2)	2,44(3)
$\text{CuCr}_{0,88}\text{V}_{0,12}\text{S}_2$	2307,40(2)	2,42(3)	$\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$	2307,33(2)	2,44(3)
$\text{CuCr}_{0,87}\text{V}_{0,13}\text{S}_2$	2307,35(2)	2,42(3)			

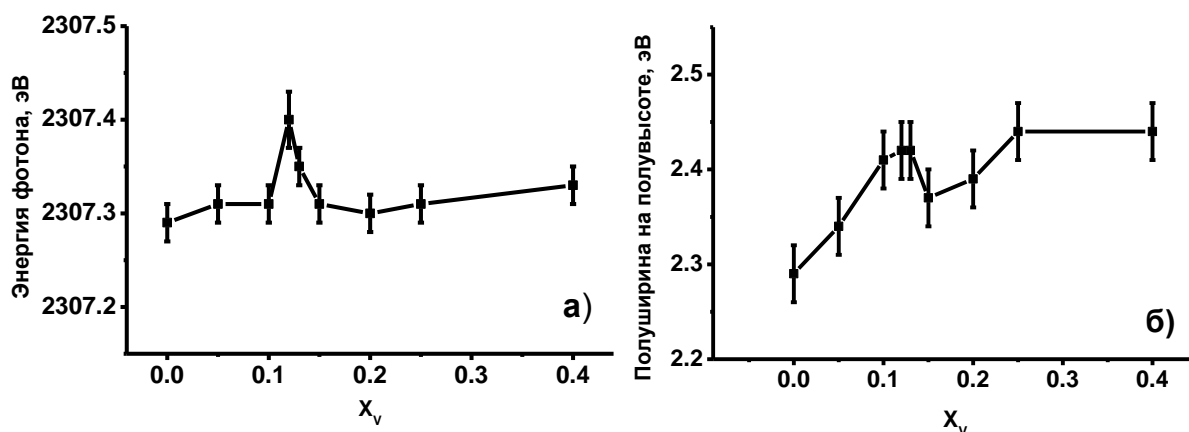


Рис. 56. Энергетическое положение максимума (а) и полуширина на полувысоте (б) $S(K\alpha_1)$ -линий порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0-0,40$)

Т а б л и ц а 42

Энергетическое положение максимума $S(K\alpha_1)$ -линий в ряду реперных соединений серы

Соединение	Энергетическое положение, эВ	Соединение	Энергетическое положение, эВ	Соединение	Энергетическое положение, эВ
KSCN	2307,63(2)	$(NH_2)_2CS$	2307,80(2)	$(C_8H_{17})_2SO_2$	2308,27(2)
$(C_{10}H_{21})_2S$	2307,61(2)	$(C_5H_{11})_2SO$	2307,84(3)	$(C_4H_9)_2SO_2$	2308,33(3)
S элементарная	2307,75(2)	$(C_6H_{13})_2SO$	2307,86(3)	Na_2SO_4	2308,65(3)
$(C_8H_{17})_2SO$	2307,78(2)	$(C_6H_{13})_2SO_2$	2308,23(2)		

4.4.2. Рентгеновские эмиссионные $K\alpha$ -спектры серы дисульфида $CuCrS_2$ в различных твердофазных состояниях

Рентгеновские эмиссионные $S(K\alpha)$ -спектры порошкового, керамических и кристаллического образцов $CuCrS_2$ представлены на рис. 57. Сопоставление энергетического положения максимумов и полуширин на полувысоте $S(K\alpha_1)$ -линий данных образцов показывает, что атомы серы в исследуемом наборе образцов $CuCrS_2$ находятся в близком зарядовом состоянии (см. табл. 43.). Это согласуется с данными, полученными по результатам исследований $Cr(K\alpha)$ -спектров данного набора образцов.

Т а б л и ц а 43

Энергетическое положение максимума и полуширина на полувысоте $S(K\alpha_1)$ -линий $CuCrS_2$, исследованного в различных твердофазных состояниях

Тип $CuCrS_2$	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ	Тип $CuCrS_2$	Энергетическое положение, эВ	Полуширина, эВ
Порошок	2307,29(2)	2,29(3)	Керамика №2	2307,32(3)	2,27(4)
Керамика №1	2307,30(3)	2,26(4)	Кристалл	2307,27(3)	2,26(4)

Таким образом, проведенные исследования показывают, что зарядовое состояние атомов хрома и серы в «массивных» и тонко/среднедисперсных образцах дисульфида $CuCrS_2$ близки. При этом исследование $Cu(K\alpha_1)$ - спектров показало, что в случае

кристаллического образца CuCrS_2 наблюдается уменьшение электронной плотности на атомах меди относительно керамических и порошкового образцов. Это связано с наличием в кристаллическом образце областей, дефицитных по меди (см. гл.3).

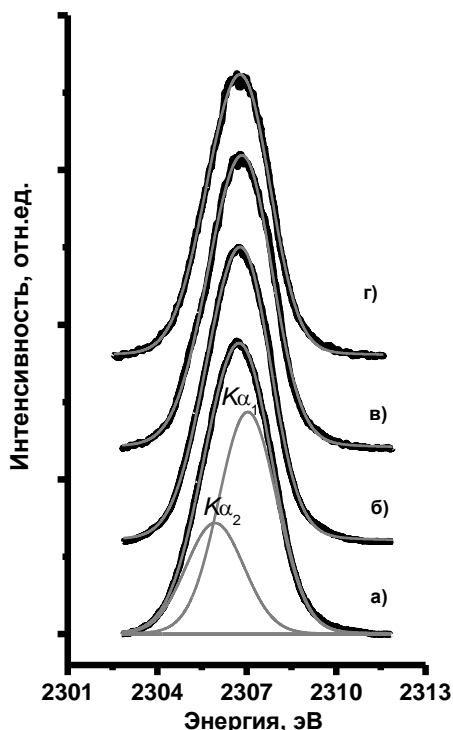


Рис. 57. S(Kα)- спектры дисульфида CuCrS_2 в различных твердофазных состояниях: порошок (а); керамика №1 (б); керамика №2 (в); кристалл (г)
- экспериментальные линии; - аппроксимация в XPSPeak 4.1

4.5. Основные результаты изучения Kα-спектров исследуемых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Комплексное исследование ванадийзамещенных дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,0\div 0,40$) с помощью РЭС-спектроскопии позволило изучить особенности распределения электронной плотности в изучаемых соединениях при замещении атомов хрома атомами ванадия. Согласно полученным результатам, зарядовое состояние атомов в исходном дисульфиде меди-хрома CuCrS_2 описывается зарядовым распределением $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$. В области содержания ванадия $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,10$) наблюдается сдвиг максимумов рентгеновских эмиссионных Cr(Kα₁)-линий в область, соответствующую большим энергиям по сравнению с исходным дисульфидом CuCrS_2 (см. рис. 58). Это свидетельствует об изменении зарядового состояния атомов хрома $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$. Одновременно наблюдаются наибольшие значения энергетического положения максимумов для V(Kα₁)-линий, отвечающее состоянию V^{4+} (VO_2). Можно предположить, что атомы ванадия, замещая атомы хрома в слоях $-\text{[CrS}_2\text{]}-$, находятся в состоянии V^{4+} .

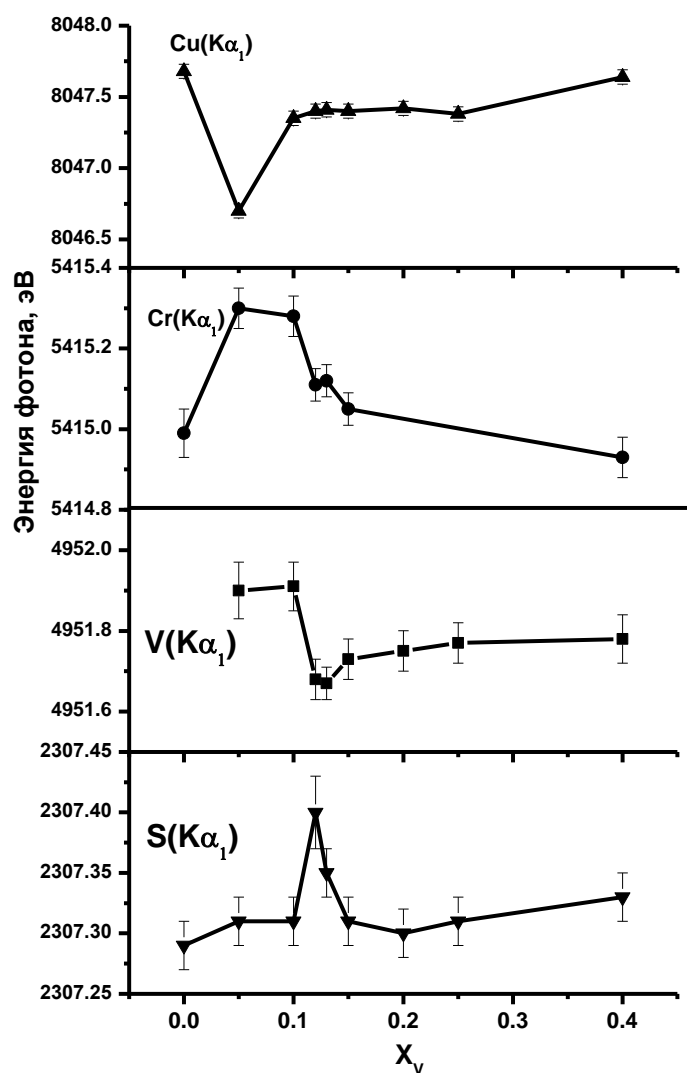


Рис. 58. Энергетическое положение максимумов рентгеновских эмиссионных $K\alpha_1$ -линий элементов для порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)

Также в данной области концентраций ванадия наблюдается минимум энергетического положения $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах меди. Поскольку атомы меди в исходном дисульфиде находятся в состоянии Cu^+ , то соответствующее изменение энергии $\text{Cu}(K\alpha)$ -линий связано с переходом части атомов меди, в состояние, близкое к Cu^0 . Атомы серы в данной области концентраций сохраняют зарядовое состояние S^{2-} . Таким образом, замещение хрома ванадием в рассматриваемой области концентраций приводит к изменению распределения зарядов для части атомов от $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$ к $\text{Cu}^{(0+\delta)}\text{Cr}^{(4-\delta)+}_{1-x}\text{V}^{(4-\delta)+}_x(\text{S}^{2-})_2$ ($\delta \rightarrow 0$), т.е. хром проявляет донорные свойства, медь-акцепторные.

Дальнейшее увеличение содержания ванадия ($x > 0,10$) приводит к изменению распределения зарядов к $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}_{1-x}\text{V}^{3+}_x(\text{S}^{2-})_2$. В области концентраций ванадия $x=0,12\div 0,40$ хром и ванадий проявляют акцепторные свойства, медь-донорные. Наиболее интенсивно обратное перераспределение зарядов идет в области $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,12\div 0,15$). При $x=0,12\div 0,13$ также наблюдается смещение максимумов $\text{S}(K\alpha_1)$ -линий в область больших

энергий. Это свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атомах серы в данной области концентраций ванадия и, однако зарядовое состояние атомов серы остается близким к S^{2-} .

Результаты, полученные на основании анализа химических сдвигов внутренних $Cu(K\alpha_1)$ -, $Cr(K\alpha_1)$ -, $V(K\alpha_1)$ - и $S(K\alpha_1)$ -линий дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$, согласуются с данными о характере зависимости эффективного магнитного момента исследуемых соединений (рис. 59).

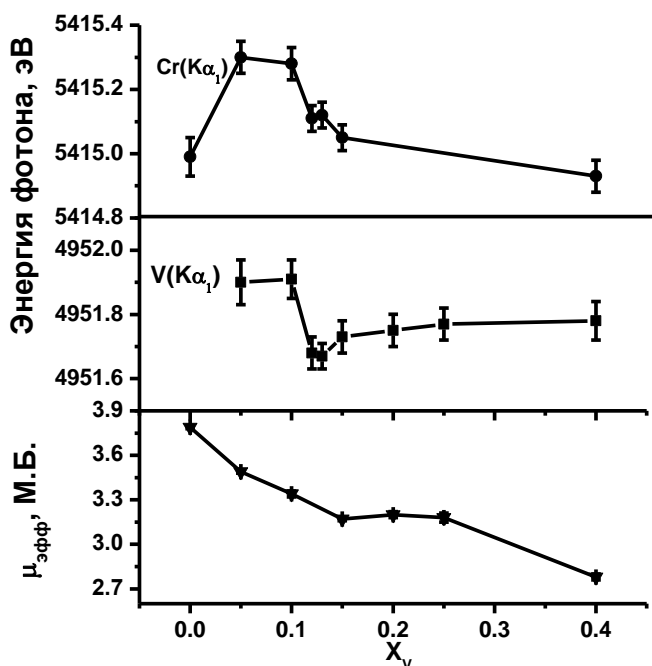


Рис. 59. Энергетическое положение максимумов $Cr(K\alpha_1)$ -, $V(K\alpha_1)$ -линий и эффективный магнитный момент для порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$)

Проведенные с помощью метода статической магнетохимии исследования позволяют также заключить, что исходный дисульфид меди-хрома описывается распределением зарядов $Cu^+Cr^{3+}(S^{2-})_2$. Это подтверждается величиной эффективного магнитного момента $CuCrS_2$, равной 3,79(1) М.Б., что хорошо согласуется с теоретическим эффективным магнитным моментом свободного иона Cr^{3+} , составляющим 3,87 М.Б. Для всего температурного диапазона 80÷500К не наблюдается отклонений температурной зависимости магнитной восприимчивости от закона Кюри-Вейса, которое свидетельствовало бы об изменении зарядового состояния атомов. В области концентрации ванадия $x=0,05\div 0,10$, соответствующей переходу части атомов в составе изучаемых дисульфидов к распределению $Cu^{(0+\delta)}Cr^{(4-\delta)+}_{1-x}V^{(4-\delta)+}_x(S^{2-})_2$ ($\delta\rightarrow 0$) наблюдается смещение зависимости эффективного магнитного момента $CuCr_{1-x}V_xS_2$ в область, соответствующую меньшим значениям $\mu_{эфф}$. Данное смещение обусловлено тем, что атомы хрома и ванадия в состояниях Cr^{4+} , V^{4+} (конфигурации $3d^2$ и $3d^1$ соответственно) обладают меньшим эффективным магнитным моментом (см. табл. 44) в сравнении с магнитным моментом для состояний Cr^{3+} , V^{3+} (конфигурации $3d^3$ и $3d^2$ соответственно).

Таким образом, данные, полученные с помощью методов РЭС и статической магнетохимии, находятся в хорошем взаимном согласии.

Т а б л и ц а 44

Эффективные магнитные моменты ионов 3d-элементов (М.Б.) [102-105]

Ион	Электронная конфигурация	Терм	μ_s	$\mu_s^{эксп}$	μ_{s+l}
$V^{2+}(Cr^{3+})$	d^3	$^4F_{3/2}$	3,87	3,7-3,9	5,00
$V^{3+}(Cr^{4+})$	d^2	3F_2	2,83	2,7-2,9	4,47
$Cr^{2+}(V^{3+})$	d^4	5D_0	4,90	4,8-5,0	5,48
V^{4+}	d^1	$^4F_{3/2}$	1,73	1,6-1,8	3,00
Cu^{2+}	d^9	$^2D_{5/2}$	1,73	1,8-2,2	3,00
Cu^{1+}	d^{10}	1S_0	0	0	0

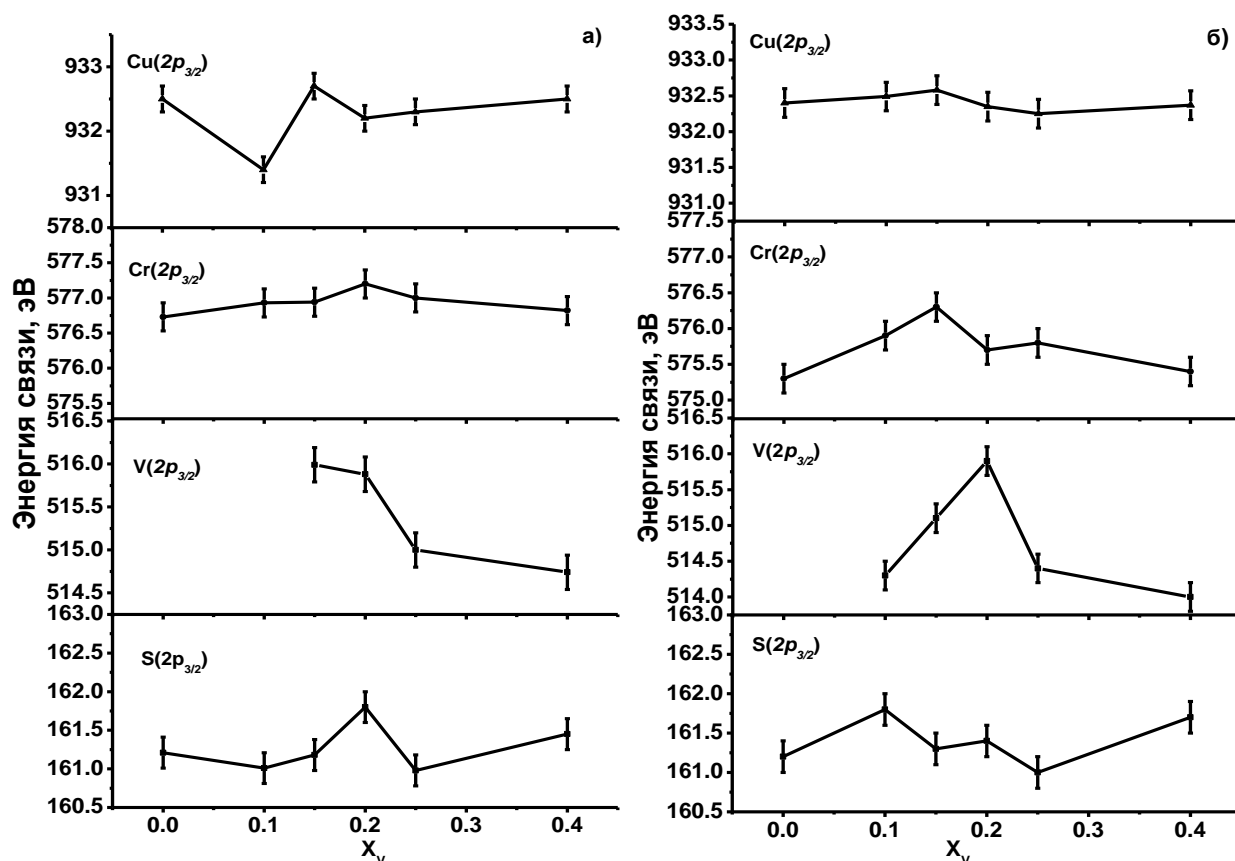


Рис. 60. Энергетическое положение максимумов главных составляющих рентгеновских фотоэлектронных $2p_{3/2}$ -спектров элементов для порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$) до (а) и после (б) проведения ионно-лучевого травления поверхности ионами аргона

Проведенные с помощью метода РФЭС исследования $2p_{3/2,1/2}$ -спектров меди, хрома, ванадия и серы, входящих в состав дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$) показали, что на поверхности соответствующих материалов, полученных в виде порошков, присутствуют различные зарядовые формы элементов, входящих в состав изучаемых

объектов (см.гл.3). Основными зарядовыми состояниями атомов элементов на поверхности образцов изучаемых соединений являются Cu^+ , $\text{Cr}^{3+/4+}$, $\text{V}^{3+/4+}$, S^{2-} . На поверхности исследованных образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ также присутствуют атомы элементов в состояниях Cu^{2+} , $\text{Cr}^0/\text{Cr}^+/\text{Cr}^{2+}$, Cr^{6+} , $\text{V}^0/\text{V}^+/\text{V}^{2+}$, S^0 , S^{4+} , S^{6+} , наличие которых связано с кислородсодержащими соединениями меди, хром, ванадия, серы, расположенными на поверхности образцов изучаемых соединений.

Зависимости энергетического положения главных составляющих $2p_{3/2}$ -спектров элементов (см. гл.3.), входящих в состав порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), представлены на рис.60.а.

Для главных составляющих $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров в области концентраций ванадия $x=0\div 0,10$ наблюдается смещение энергетического положения данных спектральных составляющих в энергетическую область, соответствующую меньшим энергиям связи. Это согласуется с предложенной на основании исследования рентгеновских эмиссионных линий моделью, согласно которой внедрение атомов ванадия в исходную дисульфидную матрицу CuCrS_2 приводит к изменению зарядового состояния атомов меди $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. При дальнейшем увеличении концентрации ванадия энергетическое положение главных составляющих $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -спектров может быть соотнесено с энергетическим положением главной спектральной составляющей для исходного дисульфида CuCrS_2 .

Для главной составляющей $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров (рис. 60.а) не наблюдается явного смещения энергетического положения в область больших энергий, что свидетельствовало бы об изменении зарядового состояния части атомов хрома $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$. Наблюдается лишь слабая тенденция к увеличению энергии связи, соответствующей максимуму главной спектральной составляющей $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров при концентрациях ванадия $x=0\div 0,20$.

Энергетического положение максимумов главных составляющих $\text{V}(2p_{3/2})$ -спектров свидетельствует о том, что атомы ванадия в области концентраций $x=0,15\div 0,20$ находятся в состоянии V^{4+} . Увеличение концентрации ванадия в составе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при $x=0,25\div 0,40$ приводит к смещению энергетического максимумов главных составляющих $\text{V}(2p_{3/2})$ -спектров в энергетическую область меньших энергий связи (рис. 60.а). Это, в рамках предложенной модели, соответствует изменению зарядового состояния атомов ванадия $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$.

Энергетического положение максимумов главных составляющих $\text{S}(2p_{3/2})$ -спектров свидетельствует о том, что атомы серы в изученных образцах дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) находятся в состоянии S^{2-} . При $x=0,20$ наблюдается смещение энергетического положения максимума главной составляющей $\text{S}(2p_{3/2})$ -спектра в энергетическую область, соответствующую большим энергиям связи (рис. 60.а), однако атомы серы сохраняют зарядовое состояние, близкое к S^{2-} .

Зависимости энергетического положения главных составляющих $2p_{3/2}$ -спектров элементов, входящих в состав порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$),

подвергнутых ионно-лучевому травлению поверхности ионами аргона, представлены на рис. 60.б.

Для главных составляющих $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров после проведения ионно-лучевого травления поверхности не наблюдается существенных изменений энергетического положения $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -линий при замещении атомов хрома атомами ванадия в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (рис. 60.б).

В случае главных составляющих $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -спектров образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ после проведения ионно-лучевого травления поверхности в области концентраций ванадия $x=0\div 0,20$ происходит смещение энергетического положения $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -линий в область бóльших энергий связи (рис. 60.б). Наблюдаемое смещение $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -линий согласуется с представлением об изменении зарядового состояния атомов хрома $\text{Cr}^{3+}\rightarrow\text{Cr}^{4+}$ в ряду исследуемых соединений, сформулированным при исследовании РЭС-спектров и магнетохимических измерениях, проведенных на образцах порошковых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. При увеличении концентрации ванадия до $x=0,25\div 0,40$ энергетическое положение максимумов главных составляющих $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -спектров смещается в энергетическую область, соответствующую исходному дисульфиду CuCrS_2 .

Энергетическое положение максимумов главной составляющей $\text{V}(2p_{3/2})$ -спектра для дисульфида состава $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ после проведения ионно-лучевого травления поверхности свидетельствует о том, что атомы ванадия в данном образце находятся в состоянии V^{3+} . Увеличение концентрации ванадия в составе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при $x=0,15\div 0,25$ приводит к смещению энергетического положения максимумов главных составляющих $\text{V}(2p_{3/2})$ -спектров в энергетическую область бóльших энергий связи (рис. 60.б). Данные результаты показывают, что в рассматриваемой области концентраций наблюдается изменение зарядового состояния атомов ванадия $\text{V}^{3+}\rightarrow\text{V}^{4+}$. Дальнейшее увеличение концентрации ванадия $x=0,25\div 0,40$ приводит к смещению энергетического положения главной составляющей $\text{V}(2p_{3/2})$ -спектра в область энергий, соответствующую дисульфиду состава $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$, что свидетельствует об изменении зарядового состояния атомов ванадия $\text{V}^{4+}\rightarrow\text{V}^{3+}$ при $x=0,25\div 0,40$.

Энергетическое положение максимумов главных составляющих $\text{S}(2p_{3/2})$ -спектров после проведения ионно-лучевого травления поверхности соответствует тому, что атомы серы в изученных образцах дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) находятся в состоянии, близком к S^{2-} .

Таким образом, проведенные РФЭС-исследования порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) показывают, что не наблюдается полного соответствия характера перераспределения электронной плотности на поверхности и в объеме изученных образцов. Исходя из элементного состава приповерхностных слоев можно заключить, что данное неполное соответствие в характере перераспределения электронной плотности между атомами элементов, расположенных на поверхности и в объеме изученных образцов, обусловлено, прежде всего, отклонениями состава приповерхностных слоев от состава объема слоев как до, так и после проведения ионно-лучевого травления.

Результаты проведенных РЭС- и РФЭС-исследований могут быть использованы для интерпретации некоторых свойств дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Для составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05\div 0,10$) наблюдается локальные максимумы ионной проводимости, которые были интерпретированы с точки зрения повышенного вклада поверхностных дефектов поликристаллических образцов в ионную проводимость соединений [27, 39]. С точки зрения зарядового состояния катионов, ионная проводимость согласно [154] может быть описана как:

$$\sigma = \frac{vr_0^2 q^2 N[V]}{kT} \quad (34),$$

где N , q - концентрация и заряд подвижных носителей, $[V]$ -доля вакантных позиций, v - частота «перескоков», r_0 - расстояние между соседними равновесными положениями ионов, U - энергия активации проводимости.

С другой стороны согласно [155] энергия взаимодействия катиона с решеткой описывается как:

$$E = \sum_a \frac{qq_a}{R_{ka}} - 1/2 \sum_a \frac{\alpha q_a}{R_{ka}^4} + \sum_a \beta_{ka} \exp\left(\frac{R_k + R_a + R_{ka}}{\rho}\right) \quad (35),$$

где q , q_a - заряды катиона и аниона, R_{ka} - расстояние между катионами и анионами, R_k, R_a - радиусы катиона и аниона, α -дипольная поляризуемость решетки, ρ , β_{ka} - эмпирические параметры.

Таким образом, наблюдается сложная зависимость ионной проводимости от заряда катиона, с помощью которого осуществляется проводимость: с одной стороны с увеличением заряда увеличивается предэкспоненциальный множитель в соотношении (34), с другой стороны, согласно соотношению (35), с увеличением заряда увеличивается взаимодействие катиона с решеткой, входящая в показатель экспоненты.

Отмеченный минимум энергетического положения максимума $\text{Cu}(K\alpha_1)$ -линий и минимум отношения $S(L\beta)/S(L\alpha)$ для области $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05\div 0,10$) указывают на увеличение электронной плотности на атомах меди. Это соответствует уменьшению положительного заряда на атомах меди q , что, согласно выражению (35), может обуславливать уменьшение энергии взаимодействия катионов меди с анионами решетки, и, следовательно, приводить к увеличению ионной проводимости при данных концентрациях ванадия. Необходимо отметить, что увеличение электронной плотности на атомах меди в данной области концентраций ванадия также наблюдается и по результатам исследования $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -линий $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, до проведения ионно-лучевого травления, что может быть одной из причин увеличения вклада поверхностных дефектов в ионную проводимость.

Наличие дополнительный компонент в составе $2p_{3/2}$ - линий свидетельствует о наличии на поверхности исследуемых соединений зарядовых состояний $3d$ -элементов, несущих больший, чем ионы Cu^+ , Cr^{3+} , V^{3+} и Cu^0 , Cr^{4+} , V^{4+} магнитный момент. К этим состояниям относятся Cu^{2+} , Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , V^0 , V^+ , V^{2+} . Наличие соответствующих

состояний на поверхности поликристаллических частиц исследуемых дисульфидов делает данные частицы подобными искусственно получаемым гранулированным образцам, обладающим ГМС. Это, в свою очередь, может вносить дополнительный вклад в магниторезистивные свойства исследуемых материалов.

ГЛАВА 5. РЕНТГЕНОВСКИЕ АБСОРБЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ МЕДИ-ХРОМА

5.1. Рентгеновские К-спектры поглощения меди

На рис. 61 представлены рентгеновские К-спектры поглощения порошковых образцов дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), полученные на Станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Для проведения детального анализа структуры спектров было осуществлено их исправление с помощью «метода столбиков» на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения. Исправленные спектры приведены на рис. 61.б.

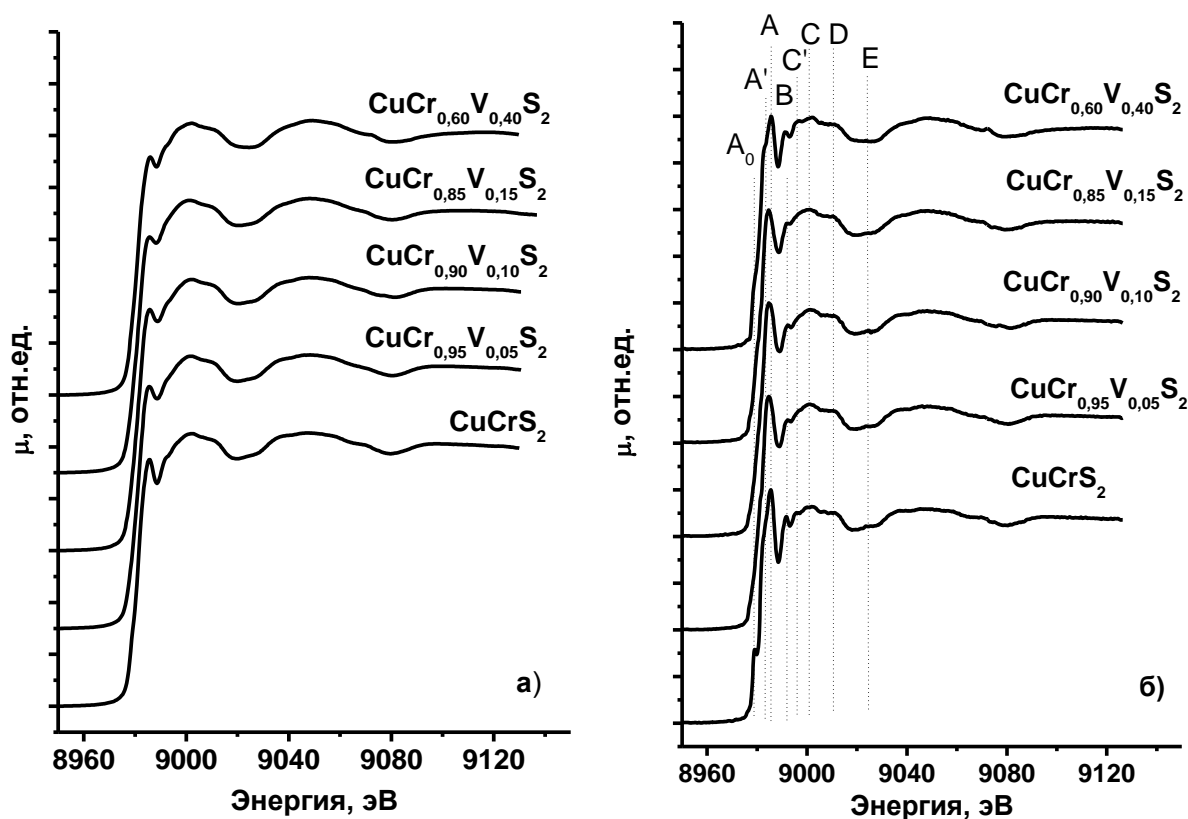


Рис. 61. Рентгеновские К-спектры поглощения меди порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: полученные экспериментальные спектры (а), исправленные с помощью «метода столбиков» спектры (б)

Введение атомов ванадия в состав $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) приводит к изменениям в «начальной» структуре К-спектров поглощения меди, расположенной в энергетической области до пика (А). Для составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05\div 0,15$) в структуре спектров наблюдается отсутствие предкраевого максимумов (A_0), а также особенностей (A') и (C'), которые имеются в структуре спектров для CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$. Поскольку структура спектров поглощения включает особенности, обусловленные наличием свободных состояний, то отсутствие особенностей (A') и (C'), может быть связано с увеличением электронной плотности на атомах меди и соответствующим ему уменьшением плотности

свободных состояний. Данное увеличение было показано с помощью метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии (см. гл.4.).

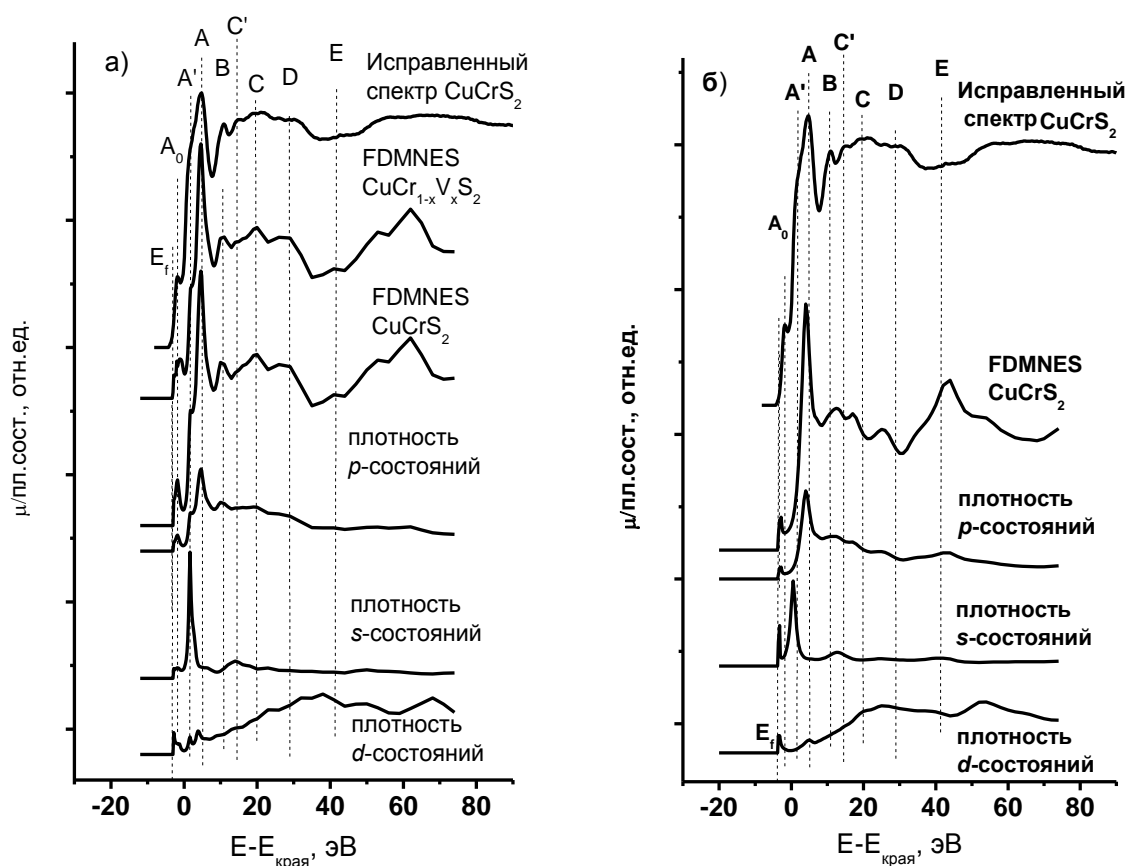


Рис. 62. Сопоставление структуры исправленного К-спектра поглощения меди CuCrS_2 и сечений поглощения CuCrS_2 , $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ рассчитанных в FDMNES с плотностью свободных s -, p -, d - состояний меди для CuCrS_2 в случае расположения атомов меди в α -тетраэдрических (а), o -октаэдрических (б) позициях межслоевых промежутков

Для проверки соответствующего предположения было проведено моделирование структуры К-спектров поглощения меди с помощью квантово-химического программного пакета FDMNES. На рис. 62.а представлены полученные с помощью FDMNES сечения поглощения для CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \sim 0,33$). Структуры исправленных К-спектров поглощения и сечений поглощения демонстрируют соответствие наблюдаемых особенностей. Подобие структур сечений поглощения для CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \sim 0,33$) согласуется с подобием структур, отмеченным для CuCrS_2 и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$. Сопоставление сечения поглощения с плотностью свободных s -, p -, d - состояний для CuCrS_2 наглядно показывает, что все основные особенности К-спектра поглощения меди соответствуют особенностям, наблюдаемым для плотности свободных p - состояний (дипольный переход $1s \rightarrow 4p$). При этом предкраевой максимум (A_0) соответствует особенности, наблюдаемой в структуре свободных p -состояний. Плотность d -состояний мала и ее основные составляющие расположены в высокоэнергетической области спектра, однако можно отметить наличие малоинтенсивных максимумов вблизи особенностей (A_0), (A'), (A). Учитывая, что переход $1s \rightarrow 4d$ является квадрупольным и его вероятность намного меньше вероятности дипольных переходов, можно заключить, что свободные d -состояния не вносят существенного вклада в структуру К-спектров

поглощения меди. Корреляция в энергетическом положении малоинтенсивных максимумов плотности свободных d -состояний может быть обусловлена гибридизацией свободных p - и d - состояний меди. Свободные s -состояния непосредственно не вносят вклада в структуру К-спектров поглощения меди, однако, необходимо отметить, что энергетическое положение своеобразного «плеча» (A') и особенности (C') в структуре свободных p -состояний совпадает с энергетическим положением основного максимума, а также следующего за ним менее интенсивного максимума свободных s -состояний. С этой точки зрения отсутствие соответствующих особенностей для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \sim 0,05 \div 0,15$) может быть связано с уменьшением плотности свободных s -состояний меди.

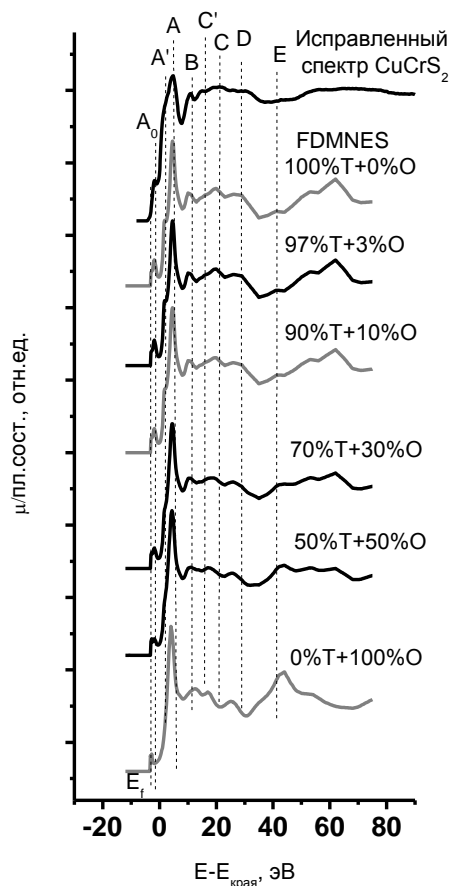


Рис. 63. Сопоставление структуры исправленного К-спектра поглощения меди CuCrS_2 с сечениями поглощения, рассчитанными в FDMNES для случаев расположения атомов меди в α -тетраэдрических (Т) и октаэдрических (О) позициях

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что природа особенностей (A_0), (A), (A'), (C') может быть частично связана с гибридизацией свободных s -, p - и d -состояний меди.

Анализ литературных данных о характере распределения атомов меди в дисульфиде CuCrS_2 по различным типам кристаллографических позиций (α -, β -тетраэдрические и o -октаэдрические позиции), показывает, что в области комнатных температур 90÷100 % атомов меди расположены в α -тетраэдрических позициях, 0÷10% атомов меди занимают o -октаэдрические позиции, 0% β -тетраэдрические позиции. В области температур ~670К, соответствующей проявлению CuCrS_2 суперионных свойств 15÷30% атомов меди располагаются в октаэдрических позициях [20, 25]. Высокая

чувствительность структуры К-спектров поглощения к характеру ближнего локального окружения атомов позволяет исследовать зависимость структуры К-спектров поглощения меди от характера распределения атомов меди по соответствующим типам кристаллографических позиций.

Приведенные выше модельные К-спектры поглощения меди были основаны на структуре, взятой из банка данных ISCD, в которой все атомы меди расположены в α -тетраэдрических позициях. Соответствие структурных особенностей структур полученных сечений поглощения структурным особенностям экспериментальных спектров свидетельствует о том, что доля атомов меди в о-октаэдрических позициях мала по отношению к доле атомов в α -тетраэдрических позициях (см. рис. 62). Для исследования зависимости структуры спектров поглощения от доли атомов меди в октаэдрических позициях было проведено моделирование структуры CuCrS_2 с расположением 100% атомов меди в о-октаэдрических позициях (предельный гипотетический случай). Расположение особенностей структуры сечения поглощения не согласуется с расположением особенностей для экспериментальных спектров поглощения (см. рис. 62-63.). На основании модельных сечений поглощения для расположения атомов меди только в α -тетраэдрических (Т) и о-октаэдрических (О) позициях были получены сечения фотопоглощения в случае различных вероятностей распределения атомов по соответствующим типам позиций. Для этого спектры поглощения для двух предельных случаев складывались с различными весовыми коэффициентами. Полученные в рамках данного подхода структуры сечений поглощения свидетельствуют о том, что существенные изменения в структурах спектров относительно спектров, соответствующих расположению 100% атомов меди в α -тетраэдрических позициях, происходят в случае, когда значительная доля атомов меди расположена в о-октаэдрических позициях (30 %). Это показывает, что структура экспериментальных К-спектров поглощения меди не противоречит возможности расположения небольшой доли атомов меди (до ~10 %) в о-октаэдрических позициях, однако определяющим характером распределения атомов меди является расположение в α -тетраэдрических позициях [94,149,156-159].

5.2. Рентгеновские К-спектры поглощения хрома

Рентгеновские К-спектры поглощения хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), полученные на Станции EXAFS-спектроскопии (ИЯФ СО РАН), представлены на рис. 64. Как и в случае К-спектров меди было проведено исправление структуры спектров с помощью «метода столбиков». Анализ структуры спектров поглощения хрома показывает, что все основные особенности структуры спектров сохраняются для всего набора исследованных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Необходимо отметить, что для составов $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ наблюдается увеличение интенсивности предкраевых максимумов (A_0). Данное увеличение интенсивности может быть связано с уменьшением электронной плотности на атомах хрома, наблюдаемое для данной области концентраций ванадия.

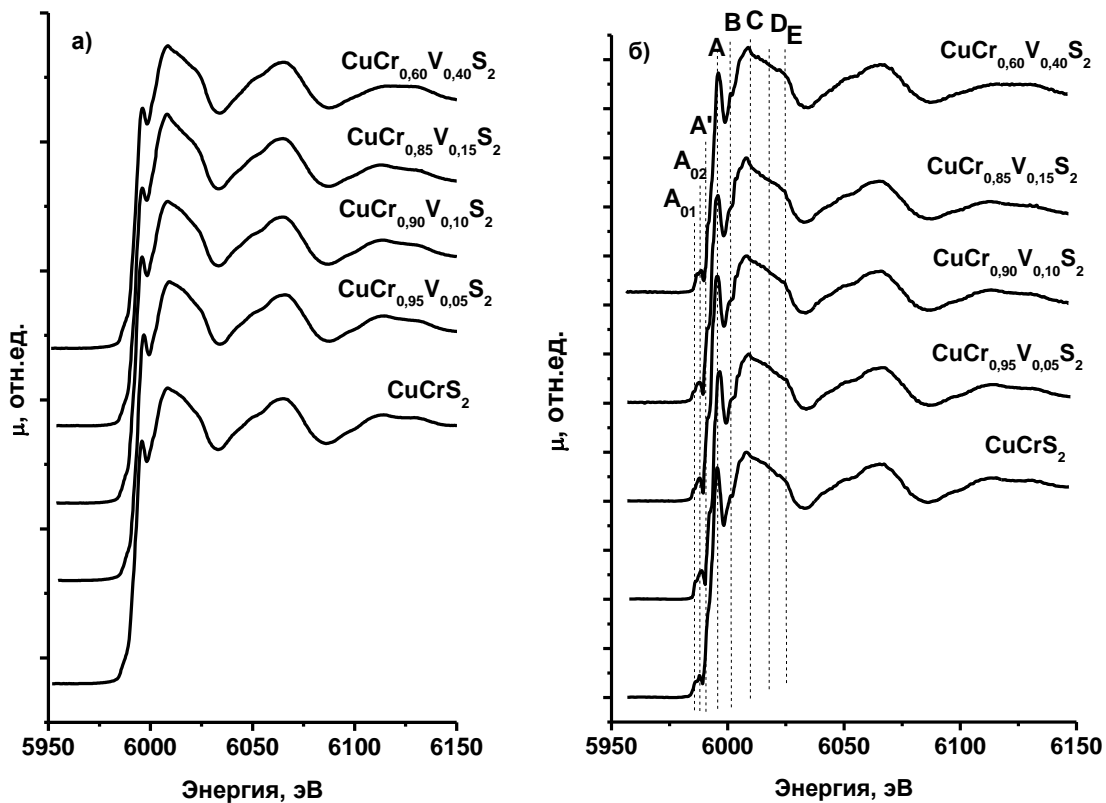


Рис. 64. Рентгеновские К-спектры поглощения хрома порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: полученные экспериментальные спектры (а), исправленные с помощью метода столбиков спектры (б)

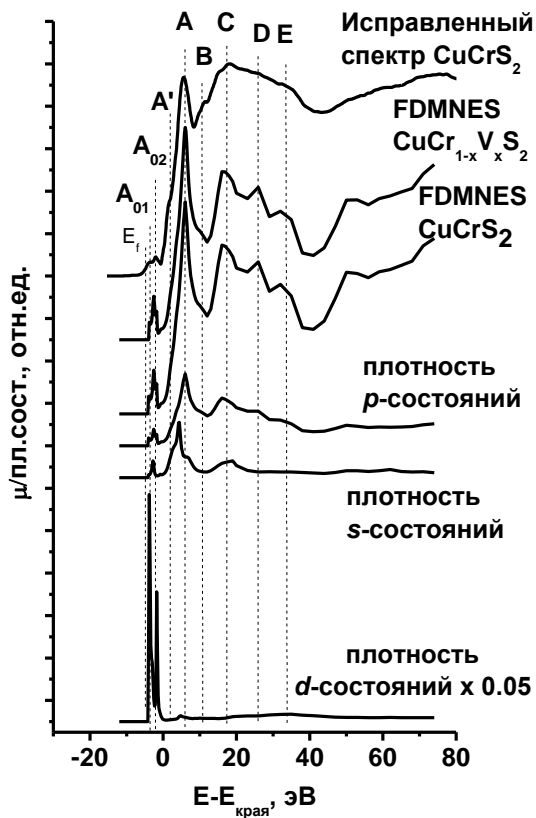


Рис. 65. Сопоставление структуры исправленного К-спектра поглощения хрома CuCrS_2 , сечений поглощения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ рассчитанных в FDMNES с плотностью свободных s -, p -, d - состояний хрома для CuCrS_2

Для детального анализа XANES-структуры К-спектров поглощения хрома было проведено моделирование структуры спектров в FDMNES. Результаты проведенного моделирования представлены на рис.65. Структуры сечений поглощения, полученные для дисульфидов CuCrS_2 , $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, согласуются со структурами экспериментального К-спектра поглощения хрома в дисульфиде CuCrS_2 . Необходимо отметить, что в случае исправленных спектров хрома особенности (C), (D), (E) менее выражены, чем в случае сечений поглощения, рассчитанных в FDMNES. Соответствие структур сечения поглощения для CuCrS_2 , $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ подтверждает сохранение структуры экспериментальных К-спектров поглощения CuCrS_2 , $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при замещении атомов хрома атомами ванадия в октаэдрических позициях дисульфидных слоев $[\text{CrS}_2]$.

Сопоставление сечения поглощения для CuCrS_2 с плотностями свободных *s*-, *p*-, *d*-состояний показывает, что структура спектров поглощения определяется в основном плотность *p*-состояний. В отличие от свободных *d*-состояний меди для свободных *d*-состояний хрома наблюдается наличие интенсивных максимумов в области, соответствующей предкраевым максимумам (A_{01}) и (A_{02}). Поскольку плотность свободных *d*-состояний в данной энергетической области существенно превышает плотность свободных *p*-состояний, то можно предположить, что квадрупольный $1s \rightarrow 3d$ переход вносит вклад в интенсивность предкраевых максимумов (A_{01}) и (A_{02}). Это подтверждается увеличением интенсивности соответствующего максимума для составов $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$, которое, таким образом, связано с увеличением плотности свободных *d*-состояний хрома, соответствующей уменьшению электронной плотности на атомах хрома в области составов $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$. Также можно отметить, что энергетическое положение особенности спектра (A) коррелирует с энергетическим положением максимума плотности свободных *d*-состояний. Для плотности свободных *s*-состояний хрома наблюдается корреляция энергетического положения максимумов с энергетическим положением особенностей спектра (A') и (C). Особенность (A') в данном случае является менее выраженной, чем в случае К-спектров поглощения меди. Соответствующие корреляции свидетельствуют о том, что в области особенностей спектра (A_{01}), (A_{02}), (A), (A'), (C) возможно наблюдается гибридизация свободных *s*-, *p*- и *p*-, *d*-состояний хрома [94, 149, 156-159].

5.3. Рентгеновские К-спектры поглощения ванадия

Рентгеновские К-спектры поглощения ванадия $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$), полученные на Станции EXAFS-спектроскопии (ИЯФ СО РАН), представлены на рис. 66. Для исправленных по «методу столбиков» К-спектров поглощения ванадия наблюдается сохранение основных особенностей структуры спектров по мере увеличения содержания ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$). Необходимо отметить, что структура К-спектров поглощения ванадия подобна структуре К-спектров поглощения хрома. Это может быть объяснено с точки зрения соответствия характера ближнего локального окружения атомов хрома и ванадия при катионом замещении в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Для составов $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ наблюдается уширение предкраевых максимумов (A_0), которые, как и в случае К-спектров поглощения хрома, можно представить в виде двух максимумов (A_{01})

и (A_{02}). Данное уширение может быть связано с локализацией плотности свободных состояний ванадия вблизи дна зоны проводимости.

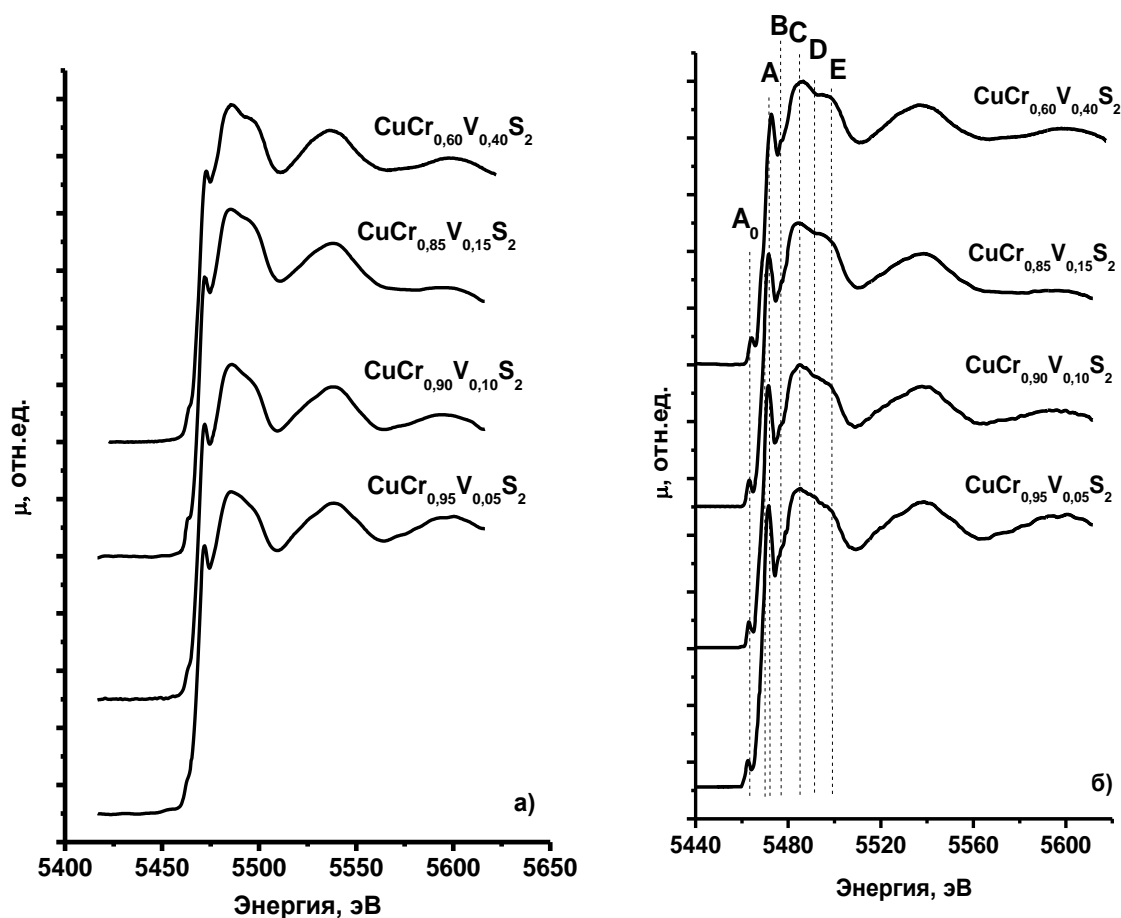


Рис. 66. Рентгеновские К-спектры поглощения ванадия порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: полученные экспериментальные спектры (а), исправленные с помощью «метода столбиков» спектры (б)

Проведенное в FDMNES моделирование структуры К-спектра поглощения ванадийзамещенного дисульфида $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ подтверждает подобие спектров поглощения ванадия и хрома. Полученная структура сечения К-спектра поглощения для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \sim 0,33$) находится в хорошем соответствии со структурой спектра поглощения ванадия для $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (см. рис. 67). Сопоставление структуры сечения поглощения со структурой плотностей свободных s -, p -, d -состояний ванадия показывает, что структура спектров поглощения определяется структурой свободных p -состояний. Как и в случае К-спектров поглощения хрома для спектров поглощения ванадия в области предкраевых максимумов (A_{01}) и (A_{02}) наблюдается значительная плотность d -состояний ванадия, которые, таким образом, могут давать вклад в структуру данных предкраевых максимумов. В энергетических областях, соответствующих особенностям (А) и (С), наблюдается наличие максимумов плотности свободных s -состояний, а для плотности d -состояний наблюдается наличие максимума в энергетической области особенности (А). Это, как и в случае К-спектров поглощения хрома, может свидетельствовать о гибридизации свободных s -, p - и p -, d - состояний в областях данных особенностей.

Вопрос о характере расположения атомов ванадия в структуре $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ является одним из ключевых в понимании свойств слоистых дисульфидов хрома меди. Данные

литературных источников противоречивы. Исходя из данных [20] атомы ванадия

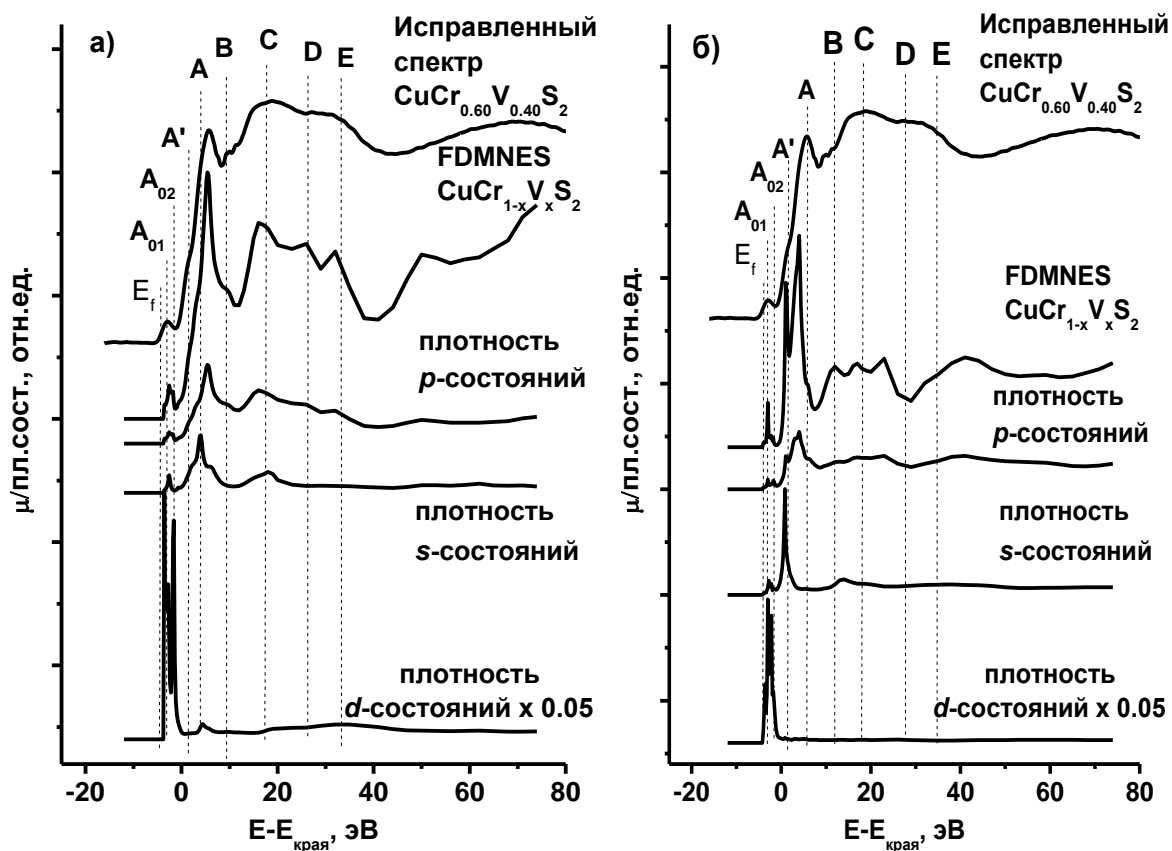


Рис. 67. Сопоставление структуры исправленного К-спектра поглощения ванадия $\text{CuCr}_{0.60}\text{V}_{0.40}\text{S}_2$, сечения поглощения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ рассчитанного в FDMNES, с плотностью свободных s -, p -, d - состояний меди для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в случае замещения хрома ванадием (а) и расположения атомов ванадия в о-октаэдрических позициях межслоевых промежутков (б)

замещают атомы хрома. В работе [26] на основании данных EXAFS-спектроскопии указывается, что часть атомов ванадия локализуются в нерегулярных октаэдрических позициях межслоевых промежутков. Исходя из полученных в настоящей работе данных, можно утверждать, что атомы ванадия замещают атомы хрома. Об этом свидетельствует сопоставление XANES-структур К-спектров поглощения хрома и ванадия. Аргументом, свидетельствующим в пользу замещения атомов хрома атомами ванадия, является также соответствие структуры экспериментального К-спектра поглощения ванадия в $\text{CuCr}_{0.60}\text{V}_{0.40}\text{S}_2$ структуре сечения поглощения К-спектра, полученной методом конечных разностей (программный пакет FDMNES). Аналогичные выводы были сделаны в работе [160], выполненной совместно с группой исследователей из Южного федерального университета (Ростов-на-Дону).

В соответствующей работе было рассмотрено 2 случая расположения атомов ванадия: замещение атомов хрома, а также расположение атомов ванадия в междоузлии (см. рис. 68). На основании проведенных в данной работе расчетов в программном пакете FEFF 8.4 (метод многократного рассеяния) было показано, что структура спектров поглощения ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) согласуется со

структурой теоретических спектров поглощения в случае замещения хрома ванадием (рис. 67.а). В работе [26] не указывается, конкретный тип нерегулярных октаэдрических позиций, однако указывается, что структура К-спектров поглощения ванадия сохраняется для всех изученных составов. Можно предположить, что в октаэдрическом окружении атомов ванадия в межслоевых промежутках структура К-спектра поглощения ванадия будет соответствовать структуре спектров в случае замещения атомов хрома ванадием, поскольку характер ближнего локального окружения атомов ванадия в данном случае сохраняется. Для проверки данного предположения был промоделирован К-спектр поглощения ванадия в случае расположения атома ванадия в о-октаэдрической позиции межслоевых промежутков (вакансия в хромовой подрешетке, как указано в [26]). На рис. 67.б представлена структура сечения поглощения, соответствующая К-спектру поглощения атома ванадия в о-октаэдрической позиции. Структуры сечения поглощения в данном случае не согласуется со структурой экспериментальных спектров.

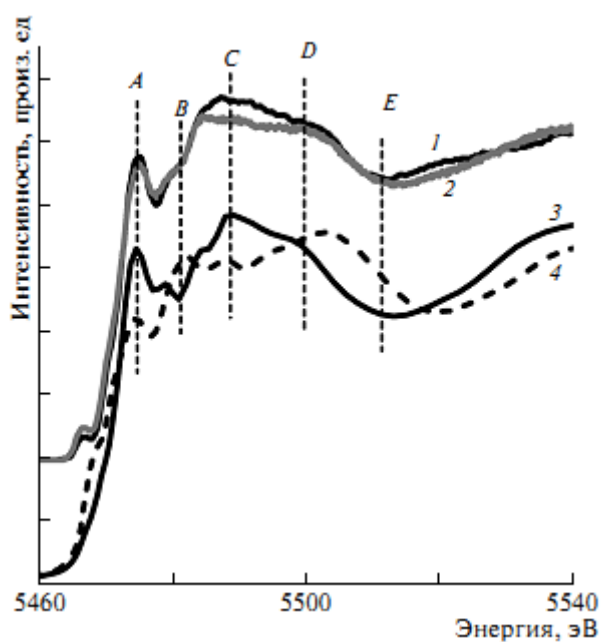


Рис. 68. Экспериментальные и теоретические К-спектры поглощения ванадия в катионзамещенных дисульфидах меди-хрома. Сверху: экспериментальный спектр К-спектры поглощения ванадия в $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (1) и $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (2). Снизу: рассчитанные XANES-структуры спектров $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ для случая замещения атомов хрома атомами ванадия (3) и внедрения атомов ванадия в междоузлия (4) [163]

Проведенный анализ показывает, что подобие структур К-спектров поглощения хрома и ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ соответствует случаю замещения атомов хрома атомами ванадия. В прочих рассмотренных случаях промоделированная структура К-спектров ванадия не согласуется со структурой экспериментальных спектров. Это является значимым для практического применения результатом, поскольку на основании структуры поглощения атома, замещающего хром, можно судить действительно ли данный тип атомов замещает атомы хрома. Для проверки данного предположения было

проведено моделирование структуры спектров поглощения железа, в случае замещения атомов хрома ($\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$). Проведенные расчеты наглядно показывают, что структуры К-спектров поглощения хрома в CuCrS_2 , ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ и железа в $\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ подобны (см. рис. 69).

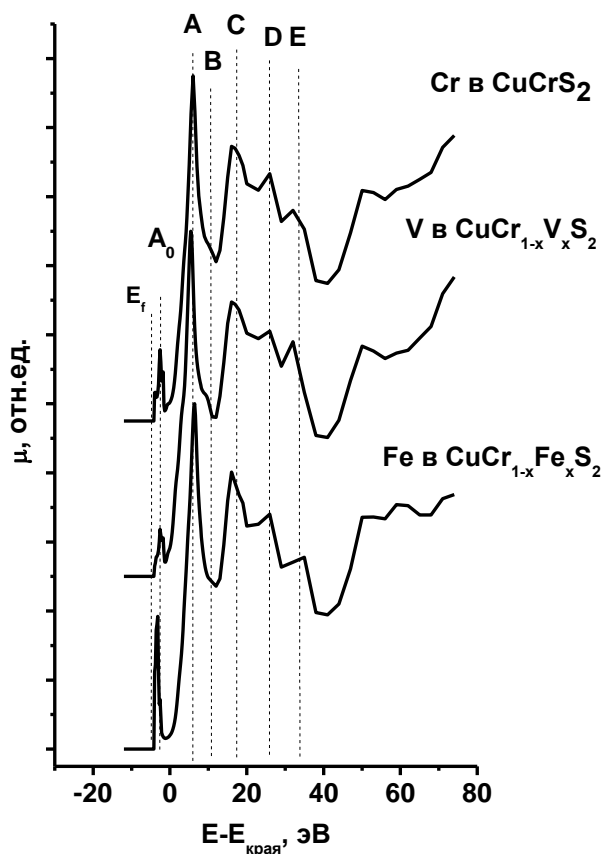


Рис. 69. Сопоставление структуры сечений поглощения для К-спектров поглощения, рассчитанных в FDMNES, в случае хрома (CuCrS_2), ванадия ($\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$) и железа ($\text{CuCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$)

Таким образом, на основании анализа спектров поглощения ванадия можно заключить, что атомы хрома в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) замещают атомы ванадия [94,152,159-163].

5.4. Рентгеновские К-спектры поглощения серы

Рентгеновские К-спектры поглощения серы для исследованных порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученные на станции ID12, Европейского синхротронного центра (Гренобль), представлены на рис. 70. Сопоставление структуры исправленных с помощью метода столбиков К-спектров поглощения серы в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,10$) показывает, что основные особенности спектра сохраняются для всех изученных составов. Отсутствие изменения в структуре предкраевого максимума (A_0) указывает на то, что электронная плотность на атомах серы для рассмотренных составов существенно не изменяется. Это согласуется с данными об отсутствии сдвигов $S(K\alpha_1)$ -линий для данных составов (см. гл.4.).

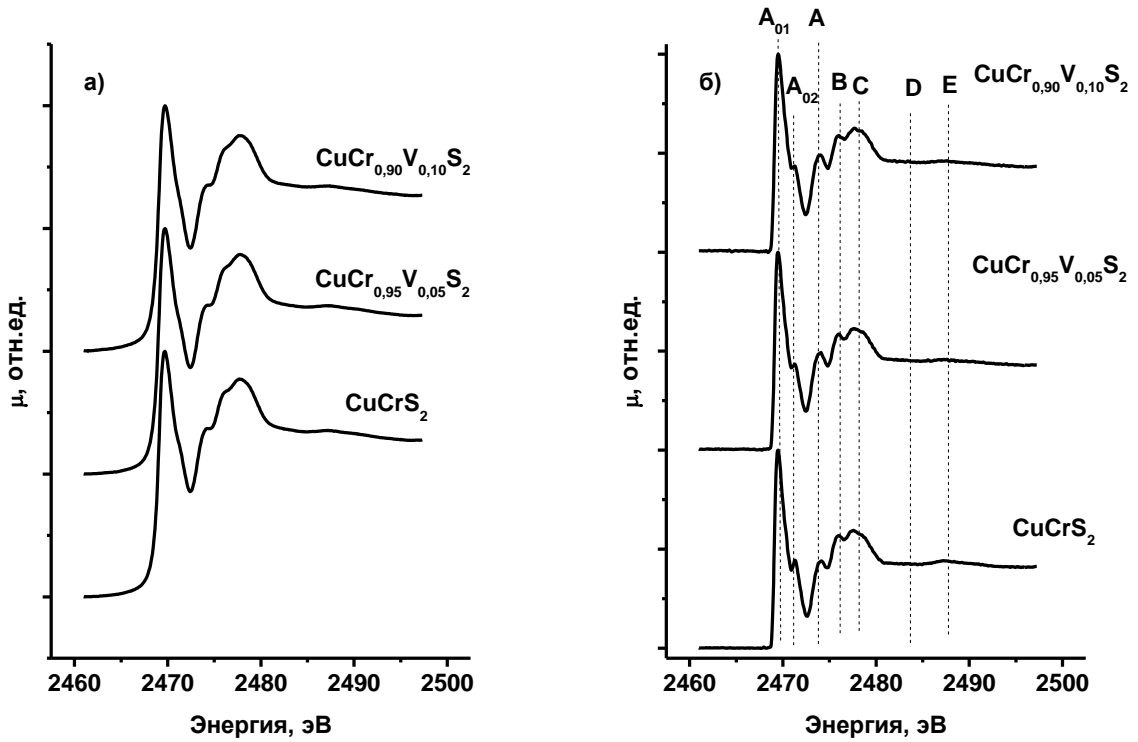


Рис. 70. Рентгеновские К-спектры поглощения серы порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: полученные экспериментальные спектры (а), б) исправленные с помощью «метода столбиков» спектры

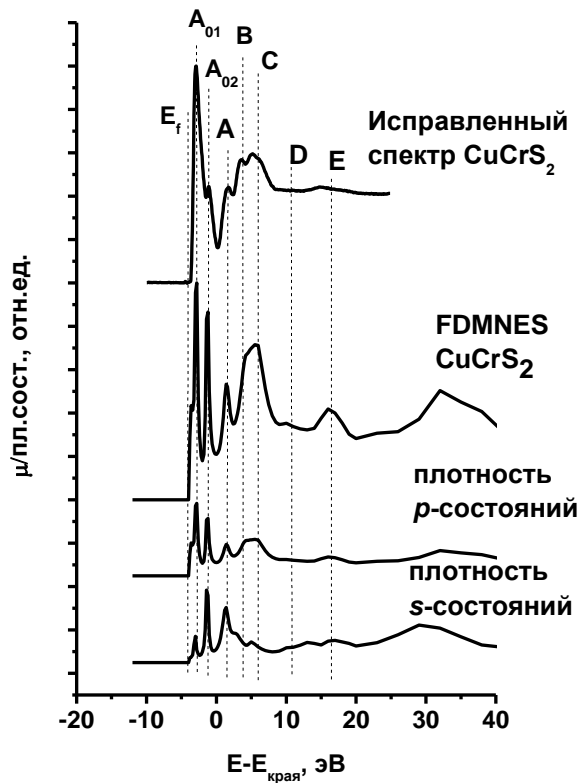


Рис. 71. Сопоставление структуры исправленного К-спектра поглощения серы CuCrS_2 , сечения поглощения CuCrS_2 рассчитанного в FDMNES с плотностью свободных s -, p - состояний хрома для CuCrS_2

Энергетическое положение максимумов в структуре сечения К-спектра поглощения, рассчитанного в программном пакете FDMNES для случая CuCrS_2 , соответствует энергетическому положению максимумов для экспериментального спектра (см. рис. 71). Отличия в областях особенностей (D) и (E), наблюдаемые для экспериментальных и теоретических спектров могут быть обусловлены отличием структуры реальных исследованных образцов от «идеальной» структуры, использованной для моделирования спектров (возможно, дефекты в кристаллической структуре). Проведенные расчеты также показывают, что основные особенности в структуре сечения поглощения для К-спектров поглощения серы в CuCrS_2 сохраняются в структуре К-спектров поглощения при замещении хрома ванадием для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \approx 0,33$). Сопоставление структуры сечения поглощения для К-спектра серы с плотностью свободных состояний показывает, что в энергетической области, соответствующей предкраевым максимумам (A_{01}), (A_{02}), а также особенностям (A) и (C) наблюдаются максимумы для плотности свободных s -состояний серы (см. рис. 71). Это может свидетельствовать о гибридизации свободных s - и p -состояний серы в энергетической области, соответствующей особенностям (A_{01}), (A_{02}), (A), (C) [94, 149, 157-159].

5.5. Основные результаты изучения К-спектров поглощения исследуемых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Проведенные в данной главе с помощью метода РАС-спектроскопии исследования порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$) позволяют заключить, что перераспределение электронной плотности в исследуемых соединениях $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2 \rightarrow \text{Cu}^{(0+\delta)}\text{Cr}^{(4-\delta)+}_{1-x}\text{V}^{(4-\delta)+}_x(\text{S}^{2-})_2$ ($\delta \rightarrow 0$), показанное по данным исследований рентгеновских эмиссионных линий, сопровождается изменениями в структуре К-спектров поглощения меди и хрома. Для К-спектров поглощения меди изменение зарядового состояния меди $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ сопровождается уменьшением вклада особенностей (A_0), (A') и (C') в структуру спектров поглощения меди. В случае К-спектров поглощения хрома изменение зарядового состояния $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$ сопровождается уменьшением вклада предкраевых особенностей (A_{01}) и (A_{01}).

Проведенные расчеты структуры К-спектров поглощения показывают, что структура данных спектров определяется плотностью свободных p -состояний, однако изменения плотностей d -состояний и s -состояний атомов при замещении атомов хрома атомами ванадия могут оказывать косвенное влияние на структуру К-спектров поглощения за счет гибридизации s - p - и p - d - состояний в энергетических областях, соответствующих особенностям спектров (A_{01}), (A_{02}), (A), (C).

На основании анализа структур экспериментальных и теоретических К-спектров поглощения показано, что атомы меди в изученных образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в области комнатных температур расположены в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков, а атомы ванадия замещают атомы хрома в октаэдрических позициях дисульфидных слоев $[\text{CrS}_2]^-$.

Значимым для практического использования результатом является подобие спектров поглощения внедряемого атома спектру поглощения хрома в случае замещения атомов хрома. Соответствующее подобие может быть использовано для экспресс-контроля замещения атомов при получении замещенных твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Fe}$) [94, 157].

ГЛАВА 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДИСУЛЬФИДОВ ХРОМА-МЕДИ

6.1. Привязка рентгеновских эмиссионных спектров и спектров поглощения к единой энергетической шкале

Основные физико-химические свойства твердых тел определяются особенностями электронного строения.

Как было указано в гл.1, одними из эффективных методов изучения электронного строения кристаллов и поликристаллов являются методы рентгеновской эмиссионной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Рентгеновские эмиссионные спектры валентных полос дают информацию об электронном строении валентной зоны. Рентгеновские спектры поглощения позволяют получить сведения о строении зоны проводимости.

Для изучения электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома в настоящей работе получены рентгеновские эмиссионные линии различных серий ($\text{Cu(L}\alpha\text{)}$ -, $\text{Cr(K}\beta_{2,5}\text{)}$ -, $\text{V(L}\alpha\text{)}$ -, $\text{S(K}\beta_{1,x}\text{)}$ -линии), а также рентгеновские К-спектры поглощения элементов (Cu(K) -, Cr(K) -, V(K) -, S(K) -спектры), входящих в состав изучаемых дисульфидов хрома-меди [137, 13942, 140, 149-153, 157, 158].

Используя методики привязки соответствующих спектров к единой шкале энергий связи можно исследовать энергетическое положение занятых и свободных состояний, и характер распределения атомных парциальных вкладов в валентной полосе и зоне проводимости исследуемых соединений. Ключевым моментом при осуществлении привязки рентгеновских линий различных серий к единой энергетической шкале является получение потенциалов ионизации внутренних уровней элементов (см. рис. 8).

Наиболее «прямым» методом, позволяющим экспериментально получить значения потенциалов ионизации, является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Исходя из данных, приведенных в главах 3 и 4, полученные значения энергий связи рентгеновских фотоэлектронных $2p_{3/2}$ -уровней относятся к приповерхностным слоям вещества, для которого наблюдается отклонение от стехиометрического состава $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Потенциалы ионизации внутренних уровней могут быть также определены из спектров поглощения элементов. В данном случае получаемые величины потенциалов ионизации соответствуют объему поликристаллических частиц исследуемых соединений, поскольку рентгеновские кванты обладают значительно большей глубиной проникновения, чем фотоэлектроны (см. гл.2). Однако в данном случае возникает проблема выделения в спектре поглощения границ непрерывного поглощения.

При проведении привязки спектров с использованием энергетического положения главных К-спектров поглощения меди, хрома и ванадия для оценки потенциала ионизации $1s$ -уровня данных элементов были использованы как значения, соответствующие энергетическому положению точки перегиба спектра, так и значения, полученные на

основании анализа РФЭС-спектров (гл.3), а также данные, полученные из расчетов структур К-спектров поглощения методом конечных разностей (программный пакет FDMNES). Привязанные к единой энергетической шкале спектры были сопоставлены с результатами проведенных теоретических DFT-расчетов распределения парциальных плотностей состояний $N(E)$ для элементов, образующих изученные образцы дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (программный пакет ADF2013, модуль BAND).

6.2. Рентгеновские эмиссионные спектры валентных полос

6.2.1. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha$ -спектры меди

Для исследования вклада $3d$ -состояний меди в структуру валентной полосы были получены рентгеновские эмиссионные $\text{Cu}(L\alpha)$ -спектры дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), соответствующие спектральному переходу $2p \leftarrow 3d, ns$ [63].

Форма полученных спектров была исправлена на ширину функции аппаратного искажения и ширину внутреннего уровня с помощью «метода столбиков» (см. рис. 72), что позволило наблюдать тонкую структуру соответствующих спектров, в которых условно можно выделить три области (A), (B), (C) [157, 158].

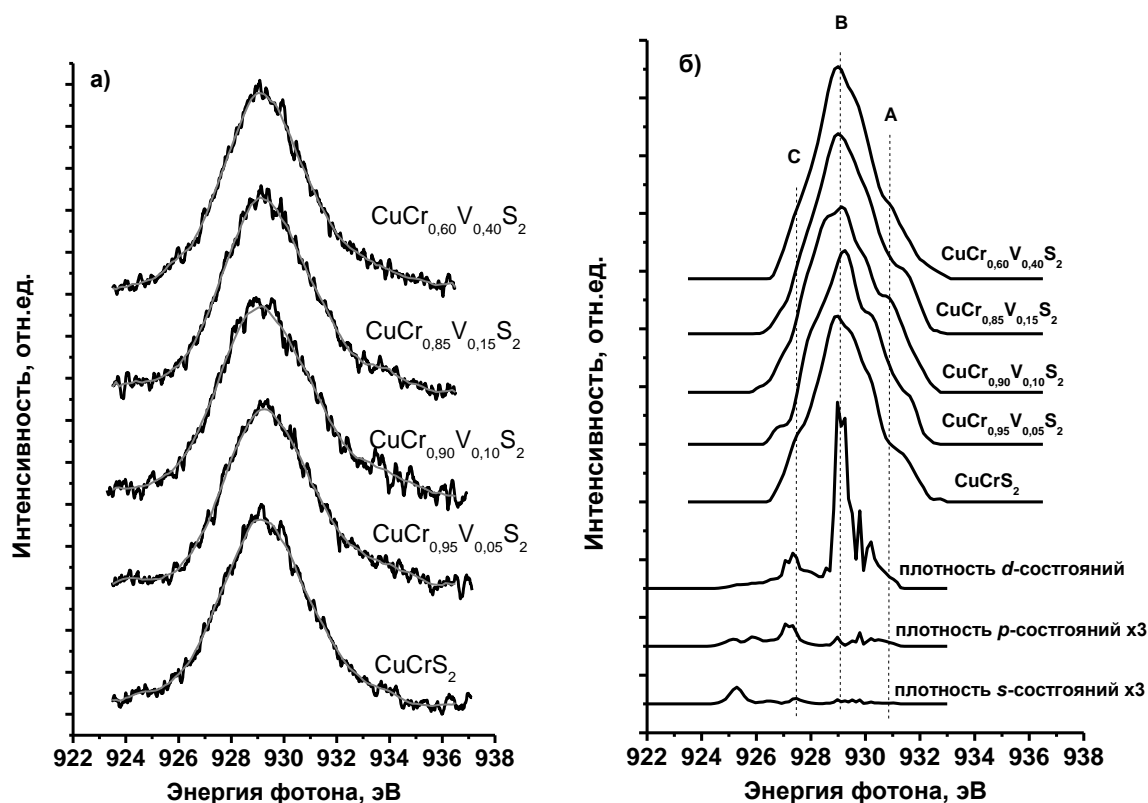


Рис. 72. Рентгеновские эмиссионные $\text{Cu}(L\alpha)$ -линии до (а) и после проведения исправления с помощью «метода столбиков» (б)

Для анализа тонкой структуры спектров были проведены квантово-химические расчеты плотностей занятых состояний меди в программном пакете ADF 2013 (модуль BAND). Сопоставление структуры исправленной $L\alpha$ -спектров дисульфида CuCrS_2 с распределениями свободных d -, p -, s - состояний меди позволяет заключить, что особенности линий (B) и (A) и соответствуют главному максимуму плотности

d-состояний меди, а также «наплыву», расположенному в области больших энергий относительно главного максимума *d*-состояний. Особенность линии (С), расположенной в низкоэнергетической области относительно максимума $L\alpha$ -линии, может быть сопоставлена с локальными максимумами плотности *d*- и *s*-состояний. Переходы типа $2p \leftarrow np$ являются запрещенными, поэтому плотность *p*-состояний не вносит вклада в структуру $L\alpha$ -спектра. В энергетической области $L\alpha$ -спектра расположен максимум плотности *s*-состояний, который принципиально может вносить вклад в структуру «хвоста» $L\alpha$ -спектра меди. Величина данного максимума значительно уступает величине максимумов плотности занятых *d*-состояний и соответствующий вклад мал (на рис.6.1. относительная величины *p*- и *d*-состояний увеличены в три раза).

Таким образом, форма $L\alpha$ -спектров, в основном, определяется распределением плотности занятых *d*-состояний меди. При этом вклад занятых *s*-состояний, локализованных на меди, в структуру $L\alpha$ -линии мал.

6.2.2. Рентгеновские эмиссионные $K\beta_{2,5}$ - спектры хрома

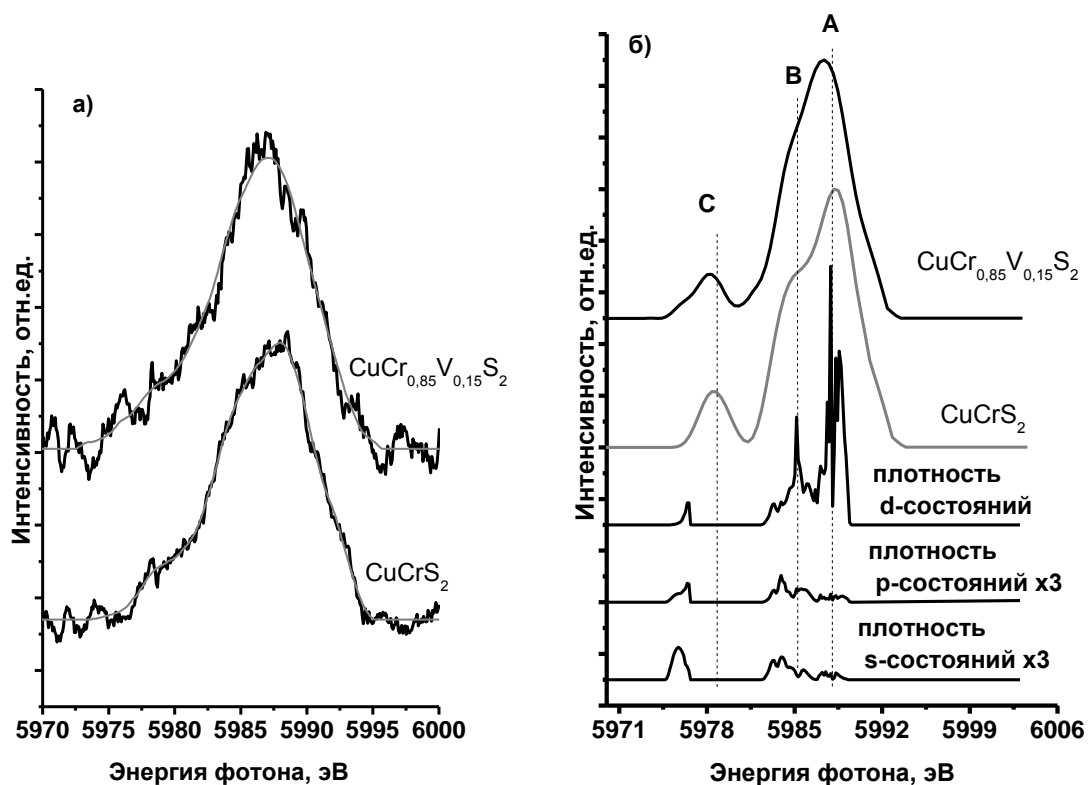


Рис. 73. Рентгеновские эмиссионные $Cr(K\beta_{2,5})$ -спектры порошковых дисульфидов $CuCrS_2$ и $CuCr_{0.85}V_{0.15}S_2$ до (а) и после (б) проведения исправления с помощью «метода столбиков»

Рентгеновские эмиссионные $K\beta_{2,5}$ -спектры хрома (переход $1s \leftarrow 3d$ [63]) $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0, 0,15$), полученные на спектрометре Стеарат, представлены на рис. 73. Исправление формы спектров на ширину функции аппаратного искажения и ширину внутреннего $1s$ -уровня позволило наблюдать спектральные особенности тонкой структуры $K\beta_{2,5}$ -спектра. Сопоставление формы исправленного $K\beta_{2,5}$ -спектра $CuCrS_2$ с распределениями плотностей занятых *d*-, *p*-, *s*-состояний хрома показывает, что особенности (А) и (В) могут быть соотнесены с наиболее интенсивными максимумами

распределения плотности d -состояний хрома. Максимальное значение плотности занятых d -состояний хрома соответствует энергетической области максимума $K\beta_{2,5}$ -спектра (особенность (А)), второй по величине максимум распределения плотности d -состояний расположен в области спектрального «наплыва» (В). В структуре распределения плотности занятых p -состояний хрома ($N_p(E)$) также имеются малоинтенсивные максимумы, которые могут быть сопоставлены с особенностями $K\beta_{2,5}$ -спектра (А) и (В). Соответствующие малоинтенсивные максимумы распределения плотности занятых p -состояний расположены в области (А-В) особенностей спектра. Переход $1s \leftarrow ns$ является запрещенным, поэтому плотность занятых s -состояний не вносит вклада в структуру $K\beta_{2,5}$ -спектра.

Особенность $K\beta_{2,5}$ -спектра (С) может быть соотнесена с областью распределения плотностей занятых состояний, в которой располагаются локальные максимумы распределения плотностей занятых d - и p -состояний.

Таким образом, форма полученных $K\beta_{2,5}$ -спектров хрома в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0, 0,15$) определяется распределением плотности занятых d -состояний. Плотность занятых p -состояний может также вносить вклад в низкоэнергетическую область $K\beta_{2,5}$ -спектра.

6.2.3. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha$ - спектры ванадия

Рентгеновские эмиссионные $V(L\alpha)$ -спектры, полученные для изучения характера распределения d -состояний ванадия в валентной полосе соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05 \div 0,40$), представлены на рис.74. Для исследования тонкой структуры $V(L\alpha)$ -спектров было проведено исправление формы спектров с помощью «метода столбиков».

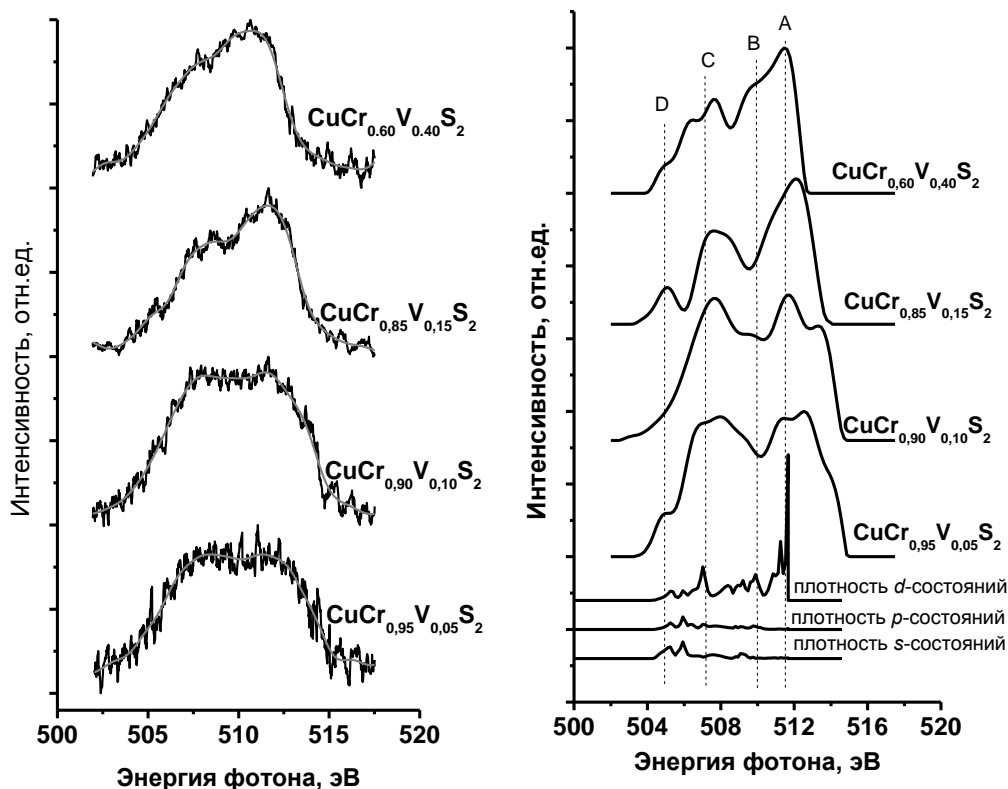


Рис. 74. Рентгеновские эмиссионные $V(L\alpha)$ - спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ до (а) и после (б) исправления с помощью «метода столбиков»

В настоящей работе квантово-химический расчет плотностей занятых состояний ванадия был проведен только для ванадийзамещенного дисульфида состава $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \sim 0,33$, ADF 2013, модуль BAND). Наилучшее соответствие формы $V(L\alpha)$ -спектра и распределения плотности свободных d -состояний ванадия наблюдается для дисульфида состава $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$. Сопоставление тонкой структуры $V(L\alpha)$ -спектра $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ с плотностями занятых состояний показывает, что особенности линии (A), (B), (C) соответствуют максимумам распределения плотности d -состояний. Наиболее интенсивный максимум $V(L\alpha)$ -спектра по энергетическому положению может быть соотнесен с главным максимумом распределения плотности занятых d -состояний. Низкоэнергетическая особенность $V(L\alpha)$ -спектра (D) может быть сопоставлена с локальными максимумами распределений плотностей занятых d - и s -состояний. Вклад занятых s -состояний ванадия в структуру $V(L\alpha)$ -спектра локализован в низкоэнергетической области спектра (область особенности (D)). Поскольку переход $2p \leftarrow np$ является запрещенным, наличие занятых p -состояний ванадия в валентной полосе исследуемых соединений не вносит вклада в структуру в $V(L\alpha)$ -спектров.

Таким образом, формы полученных $V(L\alpha)$ -спектров в $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ определяются, в основном, распределением плотности занятых d -состояний ванадия. Занятые s -состояния вносят незначительный вклад в низкоэнергетическую часть $V(L\alpha)$ -спектров [157-158].

В случае $V(L\alpha)$ -спектров для дисульфидов состава $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05, 0,10$) интенсивность спектра в высокоэнергетической области, соответствующей особенностям (A) и (B) ниже относительно низкоэнергетической области спектра (особенности (C) и (D)), чем наблюдается для составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,15, 0,40$). Соответствующее увеличение интенсивности, наблюдаемое при переходе от составов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05, 0,10$) к составам $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,15, 0,40$), может быть связано с изменением зарядового состояния части атомов ванадия в составе изучаемых образцов ($\text{V}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+}$). В этой связи можно ожидать, что в состав атомных состояний, участвующих в формировании вершины валентной полосы участвуют $3d$ -состояния вкладов ванадия (V^{3+}) с меньшей энергией связи.

6.2.4. Рентгеновские эмиссионные $K\beta_{1,x}$ - спектры серы

Для исследования характера вклада занятых состояний серы в строение вершины валентной зоны были получены рентгеновские эмиссионные $K\beta_{1,x}$ -спектры (переход $1s \leftarrow 3p$) серы в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,0 \div 0,40$), представленные на рис. 75.

Проведенное исправление формы спектра позволило выявить в структуре $K\beta_{1,x}$ -линий серы особенности (A), (B), (C). Сопоставление структуры $S(K\beta_{1,x})$ -спектров CuCrS_2 с распределениями плотности занятых s -, p -, d -состояний серы (ADF 2013, модуль BAND) показывает, что особенности тонкой структуры (A), (B) и (C) спектра по взаимному расположению соответствуют максимумам распределения занятых p -состояний. С особенностями (B) и (C) спектра также могут быть сопоставлены максимумы распределения занятых d -состояний серы в CuCrS_2 . Величины плотности

занятых d -состояний серы значительно уступают величинам плотности занятых p -состояний. Кроме того, поскольку переход $1s \leftarrow nd$ является квадрупольным, вероятность данного перехода значительно меньше вероятности дипольного перехода $1s \leftarrow 3p$. Таким образом, вклад занятых d -состояний серы в структуру $K\beta_{1,x}$ -спектров серы пренебрежимо мал по отношению к вкладу занятых p -состояний серы. Поскольку переход $1s \leftarrow ns$ является запрещенным, то наличие плотности s -состояний серы в составе валентной полосы не вносит вклада в структуру $S(K\beta_{1,x})$ -спектра.

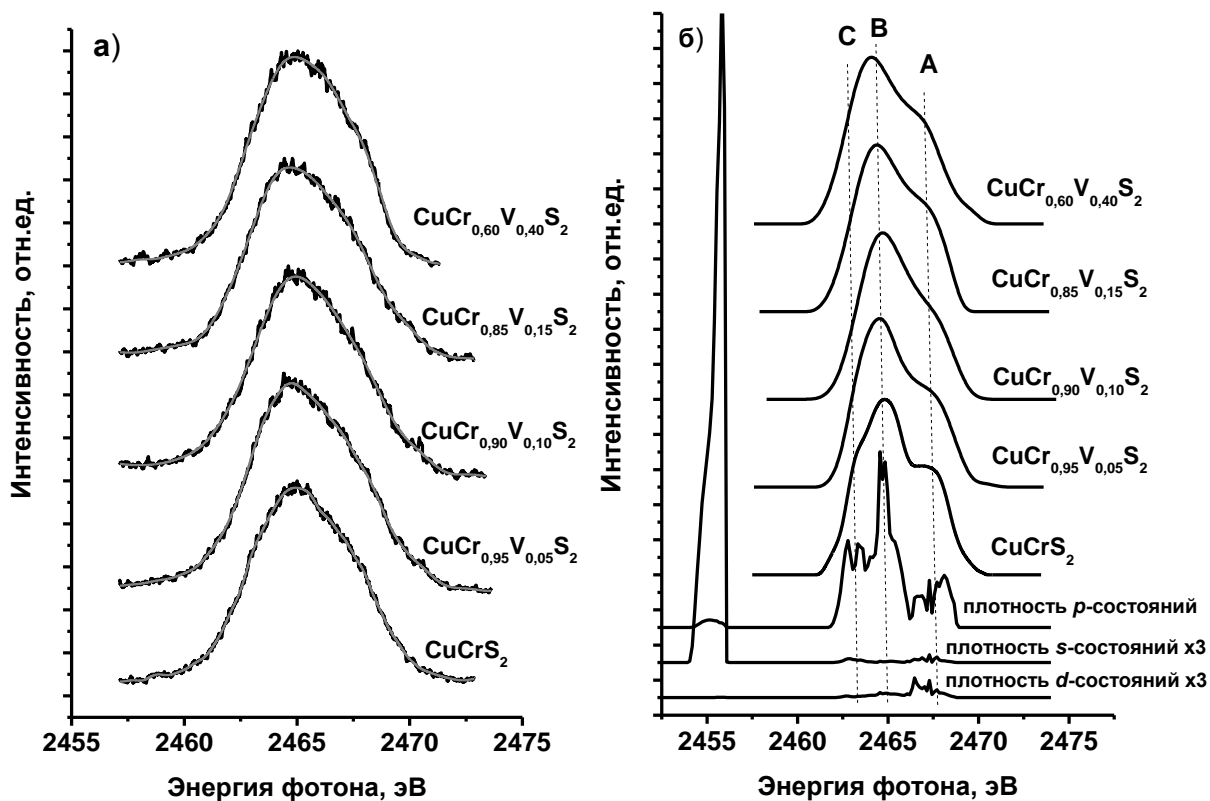


Рис. 75. Рентгеновские эмиссионные $S(K\beta_{1,x})$ -спектры порошковых дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,0\div 0,40$) до (а) и после (б) проведения исправления с помощью «метода столбиков»

Таким образом структуры $S(K\beta_{1,x})$ -спектров $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$) определяются распределением плотности занятых p -состояний серы в валентной полосе, вклад занятых d -состояний серы в структуру спектра пренебрежимо мал [157, 158].

6.3. Экспериментальное и теоретическое исследование электронного строения дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

6.3.1. Строение валентной полосы дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

На рис. 76. представлены привязанные к единой энергетической шкале выше рассмотренные спектры валентных полос для исследуемых соединений $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$). Проведенные с использованием энергетического положения К-краев поглощения привязки показывают, что максимумы вкладов занятых d -состояний меди, хрома ванадия «прилегают» к «потолку» валентной зоны исследуемых соединений (особенности (А) и (В) $L\alpha$ -спектра меди (см. рис. 72, рис. 76.а-д);

особенности (А) $K\beta_{2,5}$ -спектров хрома (см. рис. 73, рис. 76.а, г.); особенности (А) и (В) $L\alpha$ - спектров ванадия (см. рис. 74, рис. 76.б, рис. 76.г)). Основные максимумы вкладов плотности $3p$ -состояний серы (особенности (В) и (С) $S(K\beta_{1,x})$ -спектров (см. рис. 75, рис. 76.а-д.)) локализованы в глубине валентной зоны. Однако в области, соответствующей максимумам плотностей состояния металлов (особенности (А) и (В) $L\alpha$ -спектра меди (см. рис. 72, рис.76.а-д); особенность (А) $K\beta_{2,5}$ -спектра хрома (см. рис. 73, рис. 76.а, рис. 76.а, г.); особенности (А) и (В) $L\alpha$ -спектра ванадия (см. рис. 74, рис. 76.б-д)), также наблюдается локальный максимум плотности $3p$ -состояний серы (особенности (А) $S(K\beta_{1,x})$ -спектров см. рис. 75, рис. 76.а-д.).

Таким образом, особенности строения валентной зоны в исследуемых соединениях $CuCr_{1-x}V_xS_2$ определяется взаимодействием занятых d -состояний металлов со свободными p -состояниями серы.

Вклад плотности состояний ванадия в случае малых концентраций $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,05, 0,10$) представляет собой полосу, которая существенно перекрывается с вкладами $3d$ -состояний меди и хрома, а также с $3p$ -состояниями серы на всей протяженности валентной полосы соответствующих соединений. Для составов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,15, 0,40$) структура $V(L\alpha)$ -спектров изменяется, и основной вклад состояний ванадия располагается у «потолка» валентной зоны (особенности (А) и (В) $L\alpha$ -спектра ванадия (см. рис. 74, рис. 76.б-д)), замещая вклад d -состояний хрома (особенность (А) $K\beta_{2,5}$ - спектра хрома (см. рис. 73, рис. 76.а, рис. 76.г.)).

6.3.2. Строение полосы проводимости дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$

Структура главных K -краев поглощения изучаемых соединений была детально рассмотрена в гл.5., поэтому в данной главе обсуждаться не будет. Проведенная привязка главных K -краев поглощения элементов к единой энергетической шкале позволяет рассмотреть характер распределения свободных состояний в зоне проводимости (см. рис.77). В случае исходного для $CuCr_{1-x}V_xS_2$ дисульфида меди-хрома для $CuCrS_2$ (рис. 77.а) нижние свободные состояния в зоне проводимости соединений соответствуют np -, nd -состояниям хрома (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ K -спектров поглощения хрома (см. рис. 65, рис.77.а)). В области больших энергий располагаются np -состояния серы (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ K -спектров поглощения серы (см. рис. 71, рис. 77.а)) и меди (особенность (A_0) K -спектров поглощения меди (см. рис.62, рис.77.а-д)). Введение ванадия в матрицу $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0,05-0,15$) приводит к уменьшению вклада свободных состояний меди в структуру «дна» зоны проводимости, что проявляется отсутствием предкраевого максимума (A_0) в структуре K -спектров поглощения меди для данных составов (рис.77.б-г). Для всех рассмотренных составов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ вклад свободных np -, nd -состояний ванадия (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ K -спектров поглощения ванадия (см. рис.67, рис. 77.б-д)) локализуется в энергетической области, соответствующей вкладу свободных np -, nd -состояний хрома (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ K -спектров поглощения хрома (см. рис. 77.б-д)). Это свидетельствует о замещении состояний хрома у «дна» зоны проводимости свободными состояниями ванадия.

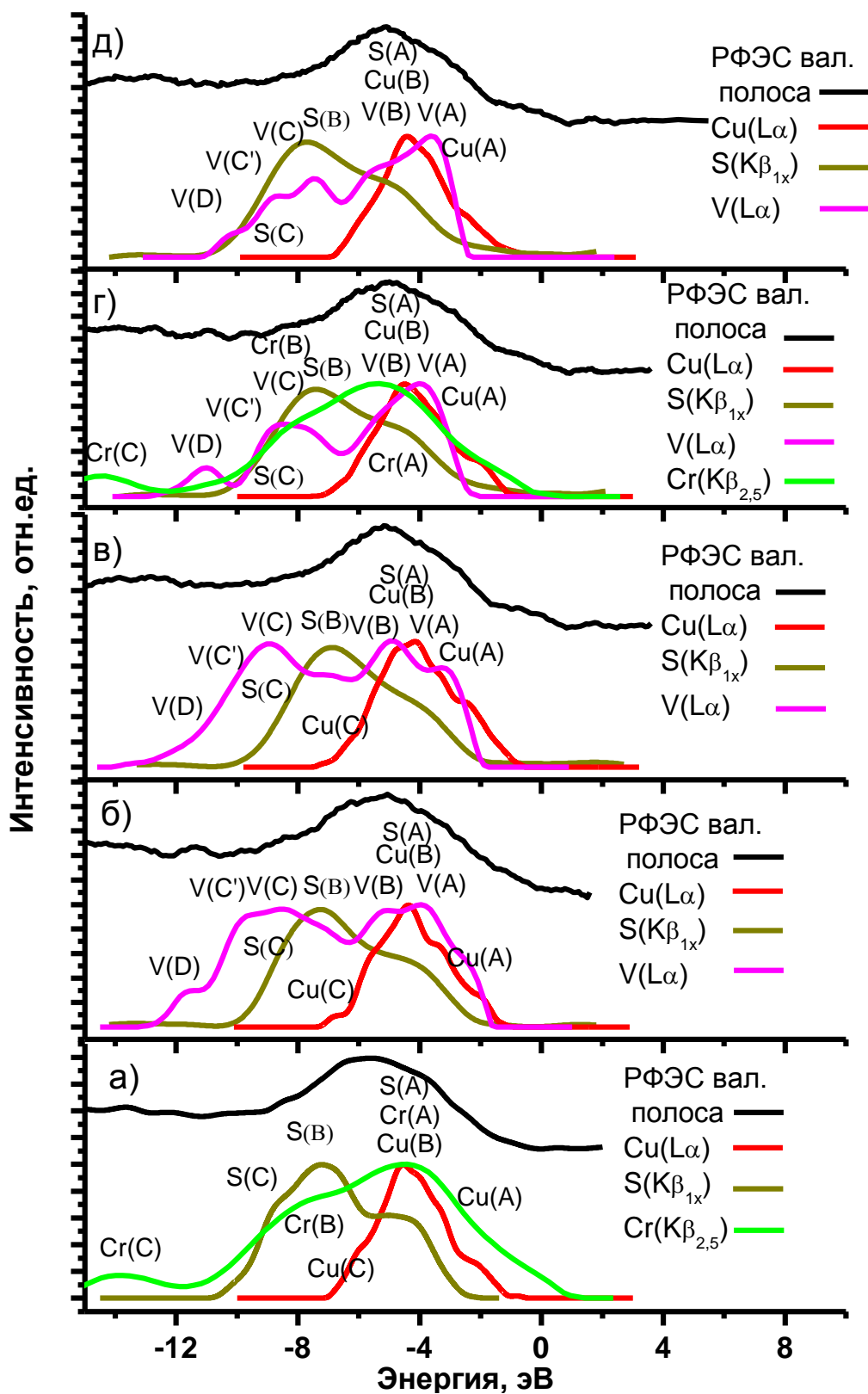


Рис. 76. Привязка рентгеновских эмиссионных спектров $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) к единой энергетической шкале: CuCrS_2 (а); $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (б); $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ (в); $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ (г); $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (д)
 Особенности линий элементов обозначены как Э(X), где Э=Cu, Cr, V, S, X=A, B, C, C', D
 Спектры привязаны относительно уровня вакуума с использованием энергетического положения К-краев поглощения

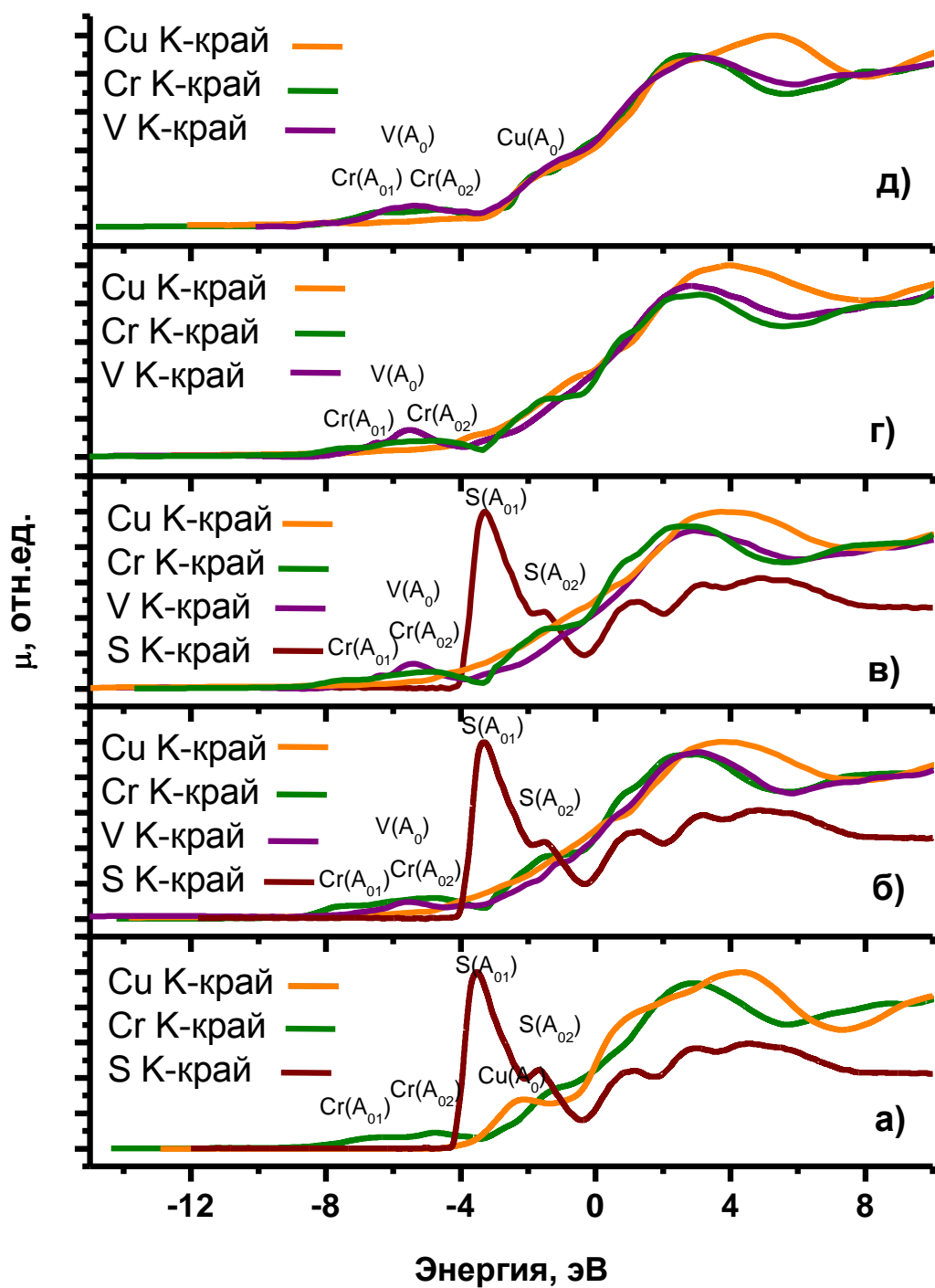


Рис. 77. Привязка рентгеновских спектров поглощения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) к единой энергетической шкале: CuCrS_2 (а); $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (б); $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ (в); $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ (г); $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (д)
 Особенности К-краев элементов обозначены как Э(X), где Э=Cu, Cr, V, S, X=A₀, A₀₁, A₀₂
 Спектры привязаны относительно уровня вакуума с использованием энергетического положения К-краев поглощения

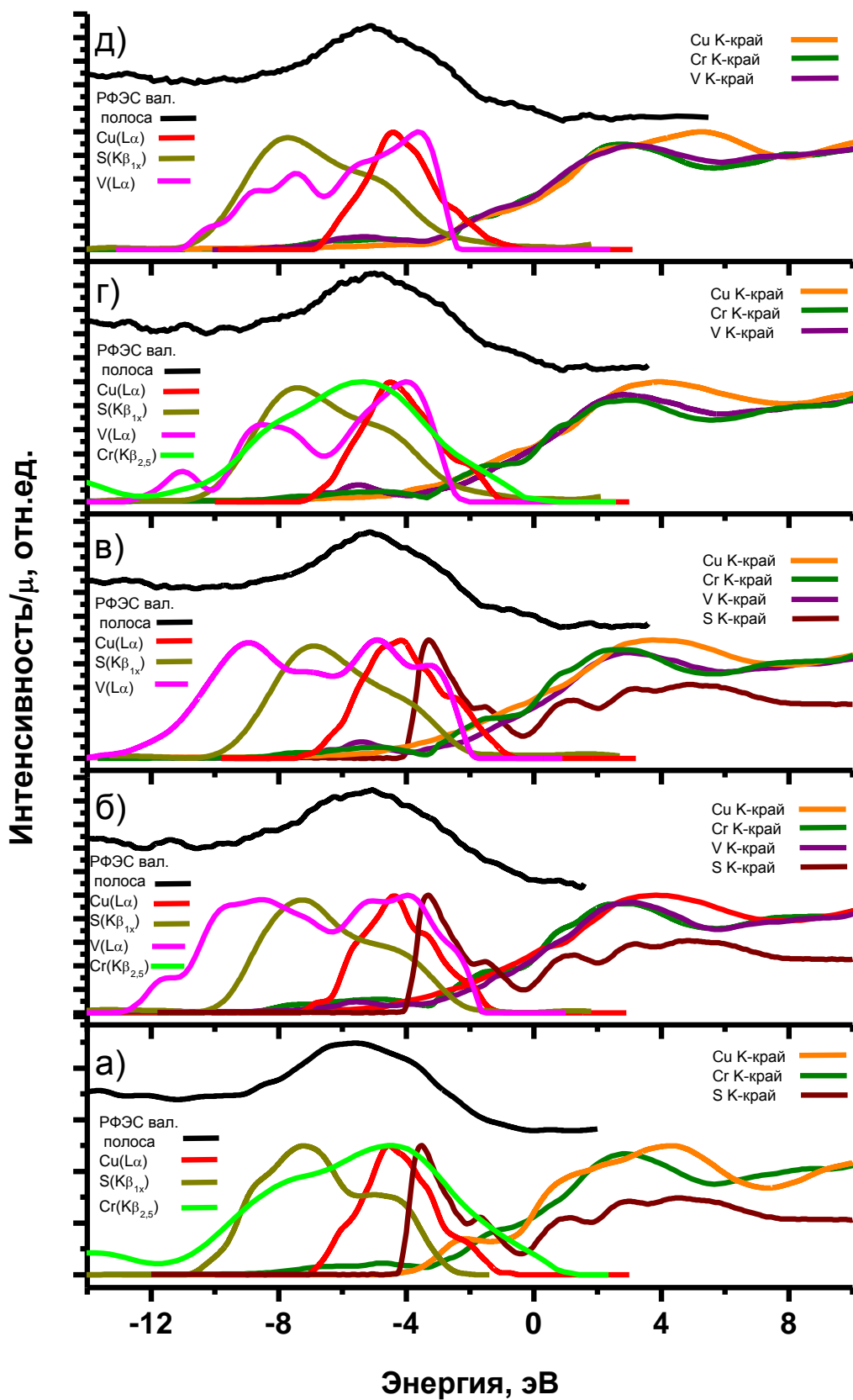


Рис. 78. Привязка рентгеновских эмиссионных спектров и спектров поглощения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) к единой энергетической шкале: CuCrS_2 (а); $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (б); $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ (в); $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ (г); $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (д)

Спектры привязаны относительно уровня вакуума с использованием энергетического положения К-краев поглощения

Таким образом, свободные состояния хрома у «дна» зоны проводимости замещается вкладом ванадия, одновременно увеличивается вклад состояний ванадия в области «потолка» валентной зоны $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (см. рис.76.а-д, 77.а-д.). Это свидетельствует о том, что при замещении атомов хрома атомами ванадия занятые и свободные состояния ванадия вносят существенный вклад в электронную проводимость соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Расположение свободных и занятых состояний ванадия у «дна» зоны проводимости и «потолка» валентной зоны также должно обуславливать существенную роль состояний ванадия для термоэлектрических свойств дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Совмещение рентгеновских эмиссионных спектров, соответствующих занятой валентной полосе, и рентгеновских спектров поглощения, характеризующих зону проводимости, в единой шкале энергий связи представлено на рис. 78. Однако, как видно из рис. 78, совмещение рентгеновских эмиссионных спектров и спектров поглощения не позволяет оценить ширину энергетической щели между электронными уровнями, соответствующими занятым и свободным состояниям изучаемых соединений (ширину запрещенной зоны).

Как было отмечено в п.6.1. для осуществления энергетической привязки рентгеновских эмиссионных и рентгеновских спектров поглощения возможны были использованы три способа: с использованием энергетического положения К-краев поглощения (см. рис.76-78), с использованием потенциалов ионизации внутренних $2p_{3/2}$ -уровней (см. рис.79.) и с использованием теоретических расчетов структуры К-спектров поглощения в FDMNES (см. рис. 62, рис. 65, рис.67., рис. 71, рис. 80).

Все три способа привязки позволяют получить подобный характер распределения парциальных вкладов занятых и свободных состояний. В случае привязки с использованием потенциалов ионизации внутренних $2p_{3/2}$ -уровней наблюдается наибольшая степень перекрытия занятых состояний серы и меди (см. рис. 79). Ни один из способов привязки не позволил оценить энергетическую щель между занятыми и свободными состояниями.

Как было указано в п.1.10, изучение рентгеновских спектров различных серий позволяет делать заключение об энергетическом положении занятых и свободных электронных состояний вещества и о распределении плотности состояний в валентной полосе и полосе проводимости сложных химических соединений. Однако, наряду с основными преимуществами метода рентгеновской спектроскопии, существуют определенные трудности, ограничивающие возможности метода [54, 65-67, 84].

К данным трудностям можно отнести наличие аппаратных искажений, эффектов самопоглощения в изучаемом образце, присутствие остаточного фона и т.д.

Все эти нежелательные факторы, в той или иной мере устраняются при проведении конкретных экспериментов. Однако, даже после тщательного исправления спектров, непосредственное сопоставление экспериментальных кривых с данными теоретических расчетов электронной структуры затруднено.

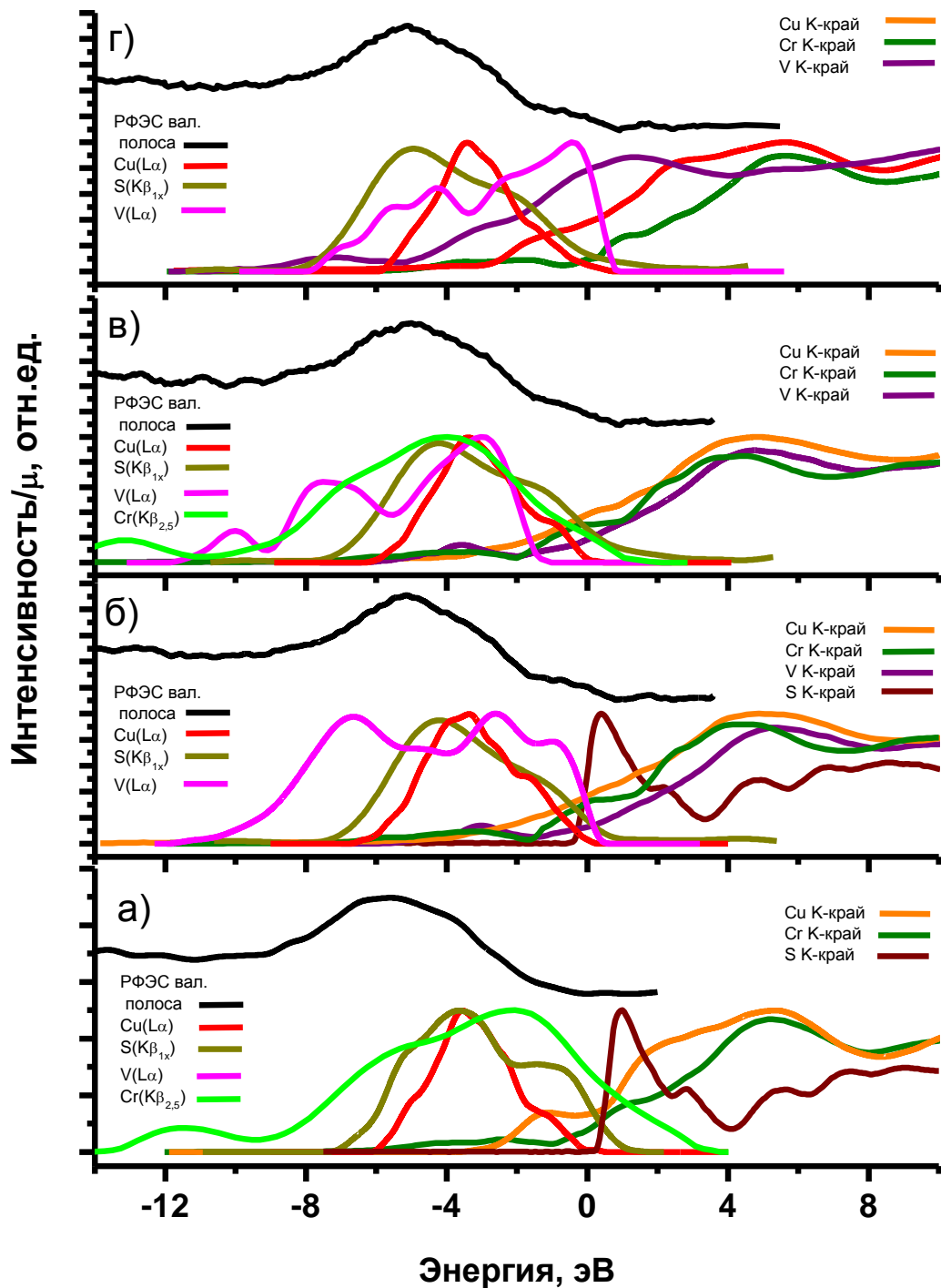


Рис. 79. Привязка рентгеновских эмиссионных спектров и спектров поглощения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) к единой энергетической шкале: CuCrS_2 (а); $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ (б); $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ (г); $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (д) Спектры привязаны с использованием потенциалов ионизации $2p_{3/2}$ -уровней

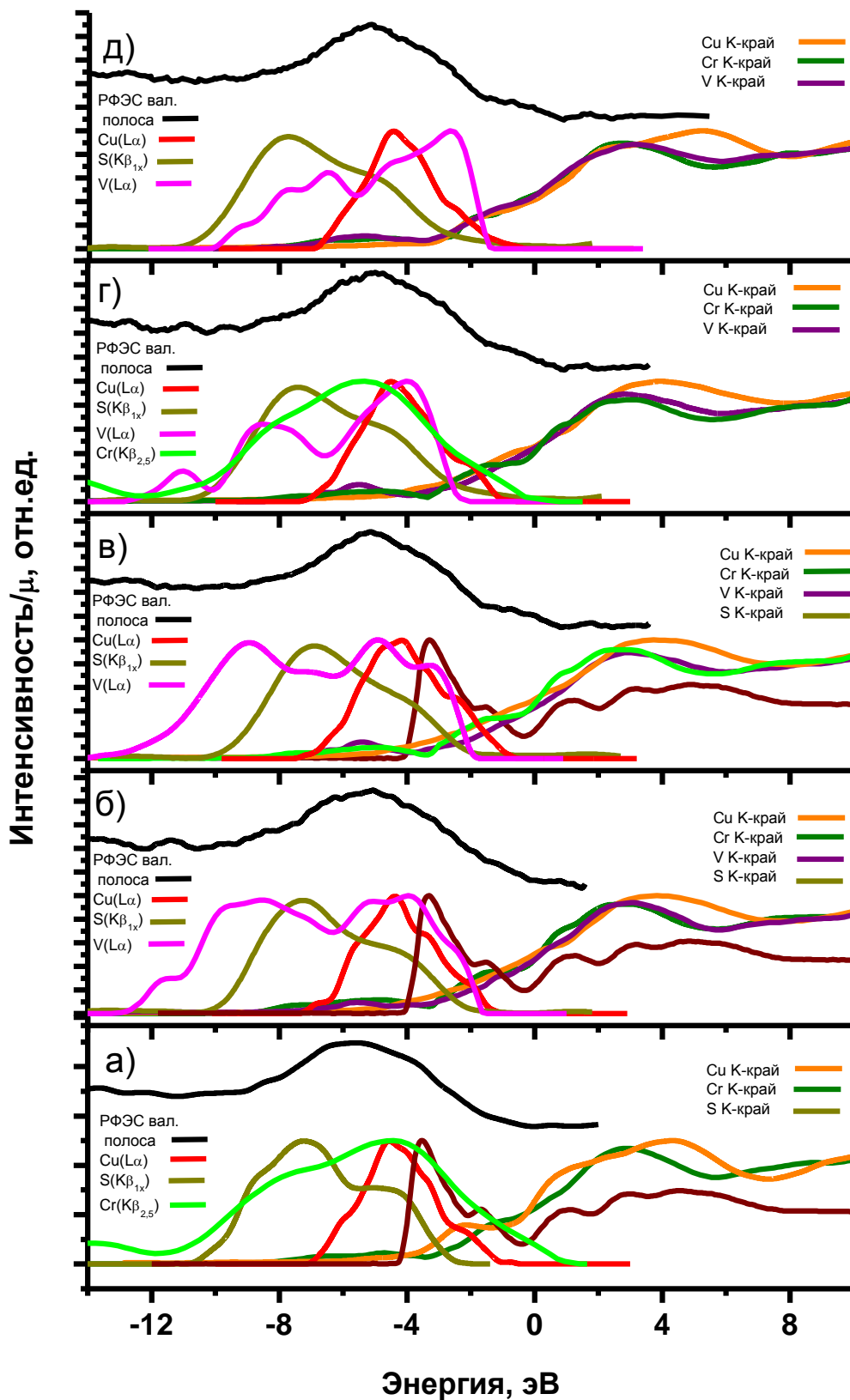


Рис. 80. Привязка рентгеновских эмиссионных спектров и спектров поглощения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) к единой энергетической шкале: CuCrS_2 (а); $\text{CuCr}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{S}_2$ (б); $\text{CuCr}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{S}_2$ (в); $\text{CuCr}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{S}_2$ (г); $\text{CuCr}_{0,60}\text{V}_{0,40}\text{S}_2$ (д)

Спектры привязаны относительно уровня вакуума с использованием результатов теоретических расчетов структуры К-спектров поглощения в FDMNES

В связи с этим определение таких важных параметров как ширина энергетической щели между электронными уровнями, соответствующим занятым и свободным состояниям изучаемых соединений непосредственно из сопоставления экспериментальных спектров эмиссии и поглощения затруднено.

Причина данных трудностей состоит, прежде всего, в искажении спектров шириной внутреннего уровня перехода ($\Delta E_k(Cu)=1,3$ эВ, $\Delta E_k(Cr)=0,84$ эВ, $\Delta E_k(V)=0,79$ эВ, $\Delta E_k(S)=0,57$ эВ [76]) и наличием проблемы правильного учета вероятности перехода. Кроме того, в рентгеновских спектрах проявляются эффекты, обусловленные многоэлектронными возбуждениями (оже-эффект, shake-up, shake-off - процессы), не учитывающиеся в рамках одноэлектронной модели.

Особенно сложно это осуществить в случае многокомпонентных соединений, для которых характерна небольшая ширина запрещенной зоны. В случае изучаемых соединений дисульфида меди-хрома $CuCrS_2$ эта величина составляет $\sim 0,3$ эВ.

При этом совмещение рентгеновских эмиссионных (рис. 76), а также соответствующих спектров поглощения (рис. 77.) и их взаимная привязка к единой энергетической шкале (рис. 78-80) осуществлена с точностью $\sim 0,5 \div 1$ эВ.

Исправление на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения в настоящей работе проведено в приближении, что функция аппаратного искажения спектрометрического оборудования описывается дисперсионной формой, т.е. соответствует функции Лоренца. Вместе с тем, форма функции аппаратного искажения может отличаться от дисперсионной, что оказывает влияние на результаты проводимого исправления.

Помимо того, при интерпретации полученных в настоящей работе рентгеновских спектров использовалось соотношение (20):

$$I(E) \sim P(E) \cdot N(E).$$

В данном соотношении предполагается, что $P(E)$ является средней вероятностью перехода, монотонно (линейно) зависящей от энергии, что позволяет рассматривать общую плотность состояний как суперпозицию вкладов s -, p -, d - состояний. В этом случае большинство максимумов кривых плотностей состояний проявляется в тех или иных спектрах с различным характером внутреннего уровня перехода ($1s, 2p \dots$). При этом наиболее характерные особенности экспериментальных спектров, полученных в настоящей работе, по энергетическому положению согласуются с особенностями Ван Хофа (см. рис. 72-75), для которых функции плотности состояний $N(E)$ имеют максимальные значения [54, 65-67, 70, 84].

В тоже время более сложная зависимость функции плотности вероятности $P(E, \bar{k})$ от энергии (E) и волнового вектора (\bar{k}) может быть одной из причин отличия тонкой структуры экспериментальных спектров от формы кривых плотности состояний $N(E)$.

В этой связи для проверки корректности получаемых экспериментальных данных об энергетическом строении $CuCr_{1-x}V_xS_2$ были проведены квантово-химические расчеты их электронной структуры.

6.3.3. Квантово-химические расчеты электронного строения дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

Для проверки корректности проведенных привязок в настоящей работе были проведены квантово-химические расчеты электронной структуры с помощью пакета ADF 2013, модуль BAND. На рис. 81.а представлены результаты расчета плотности парциальных состояний в валентной зоне и зоне проводимости для CuCrS_2 . Характер распределения парциальных плотностей состояний аналогичен характеру распределения, полученному в работах [41,86, 87].

Проведенные расчеты показывают, что основные вклады парциальных состояний металлов в CuCrS_2 (соответствуют особенности (А) $K\beta_{2,5}$ -спектра хрома (см. рис. 73, рис. 76.а, рис. 76.г.); особенностям (А) и (В) $L\alpha$ -спектра меди (см. рис. 72, рис. 76.а-д.)) локализованы в вершине валентной полосы соединения (рис. 81.а). Основной вклад занятых состояний серы (особенности (В) и (С) $S(K\beta_{1,x})$ -спектров (см. рис. 75, рис. 76.а-д.)) локализован в глубине валентной зоны. Анализ парциальных вкладов на границе запрещенной зоны (0,287 эВ) показывает, следующий порядок чередования занятых состояний: состояния серы, состояния меди, состояния хрома (см. вставку рис. 81.а). На этом же рисунке показан порядок чередования свободных состояний в структуре «дна» зоны проводимости CuCrS_2 : состояния хрома, состояния меди, состояния серы.

На рис. 81.б представлены результаты квантово-химических расчетов плотностей занятых и свободных состояний для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \sim 0,33$). Для ванадийзамещенного соединения ($x \sim 0,33$) характер распределения свободных состояний меди, хрома и серы в валентной зоне и зоне проводимости аналогичен CuCrS_2 (рис. 81.а). Максимумы вкладов занятых (особенности (А) и (В) $L\alpha$ -линий ванадия (см. рис. 74, рис. 76.б-д)) и свободных состояний ванадия (особенности (A_{01}) и (A_{02}) К-краев поглощения ванадия (см. рис. 67, рис.77.б-д)) локализуется в энергетических областях, соответствующих расположению основных максимумов состояний хрома: в окрестностях вершины валентной полосы (особенность (А) $K\beta_{2,5}$ -спектра хрома (см. рис. 73)) и «дна» зоны проводимости (особенности (A_{01}) и (A_{02}) К-спектров поглощения хрома (см. рис.65, рис. 76.а-д)).

Таким образом, происходит замещение вклада хрома вкладом ванадия. Проведенные расчеты показывают, что наибольшее перекрытие занятых и свободных состояний наблюдается для состояний ванадия (см. вставку рис.81.б.).

Проведенные квантово-химические расчеты подтверждают закономерности строения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученные при осуществлении привязки рентгеновских спектров к единой энергетической шкале.

Поскольку в литературе имеются данные о возможности расположения атомов меди не только в α -тетраэдрических, но и о-октаэдрических позициях межслоевых промежутков [20, 25], целесообразным является исследование влияния характера расположения атомов меди в соответствующих типах позиций на электронную структуру CuCrS_2 . В литературе отсутствуют данные об электронном строении изучаемых соединений в предельном гипотетическом случае расположения атомов меди

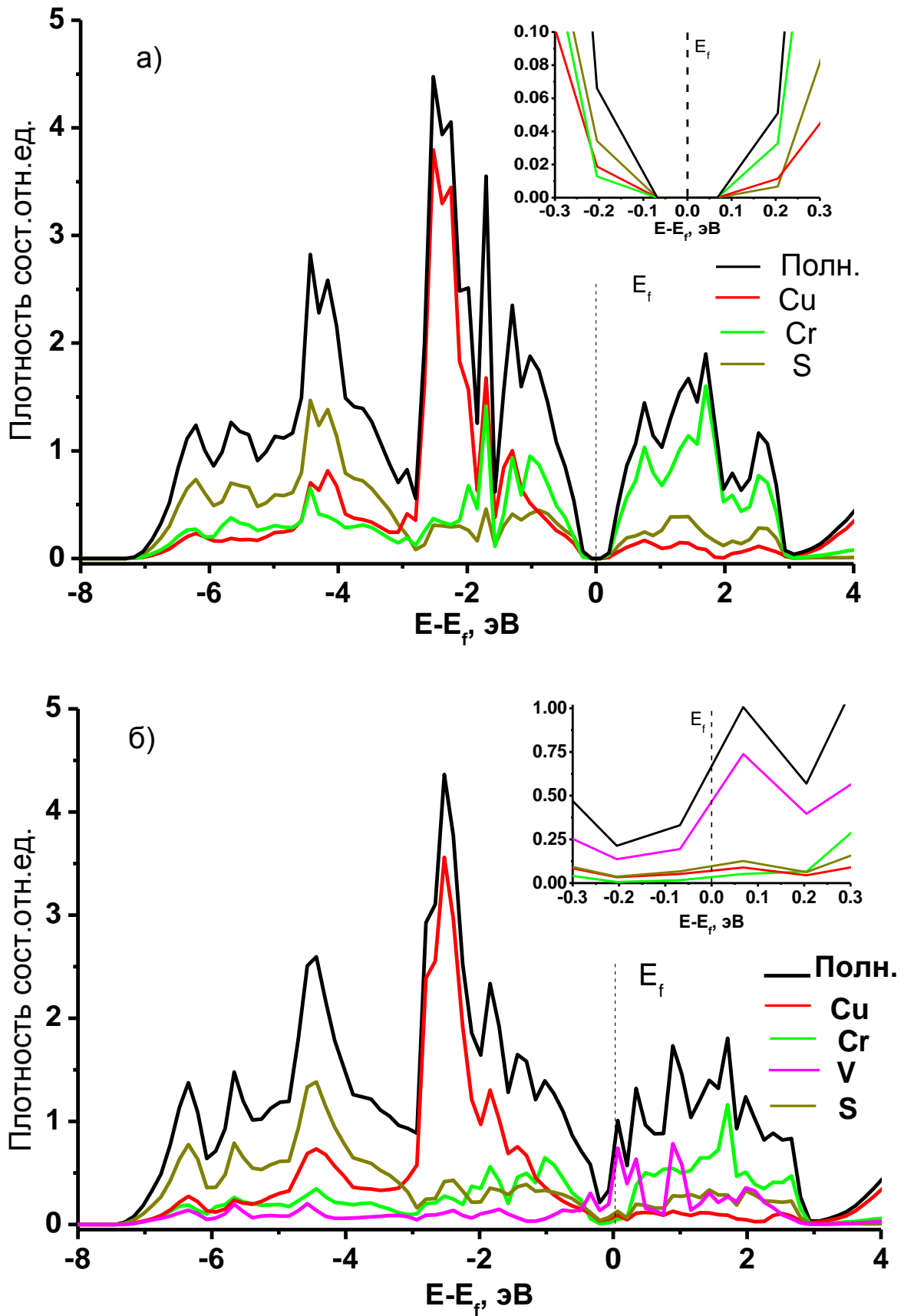


Рис. 81. Распределение парциальных атомных плотностей в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0, \sim 0,33$):
 CuCrS_2 (а), $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (б)

На вставках представлены плотности состояний вблизи уровня Ферми

в о-октаэдрических позициях. Проведенные в ADF BAND расчеты показывают, что характер распределения электронной плотности в валентной зоне и зоне проводимости при расположении атомов меди в о-октаэдрических позициях сохраняет все основные особенности, соответствующие расположению атомов меди в α -тетраэдрических позициях (см. рис.82). Однако щель между занятыми и свободными состояниями в данном случае отсутствует. Т.о. CuCrS_2 при расположении атомов меди в о-октаэдрических позициях межслоевых промежутков должен обладать металлическим характером электронной проводимости [158-159].

6.4. Основные результаты

В данной главе был исследован характер распределения парциальных атомных плотностей в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). С помощью методов рентгеновской спектроскопии и кантовой химии показано:

1. Основной вклад занятых состояний металлов в валентной зоне $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ сосредоточен в области, соответствующей «потолку» валентной зоны. В данной энергетической области расположен локальный максимум состояний серы.
2. Основной вклад занятых состояний серы расположен в глубине валентной зоны.
3. «Дно» зоны проводимости образовано состояниями хрома, выше располагаются состояния серы и меди.
4. Вклад ванадия в окрестностях «потолка» валентной зоны и «дна» зоны проводимости замещает вклад хрома.
5. Расположение атомов меди в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков соответствует наличию щели (0,287 эВ) между занятыми и свободными состояниями и полупроводниковым свойствам CuCrS_2 , расположение атомов меди в о-октаэдрических позициях соответствует металлическим свойствам CuCrS_2 .

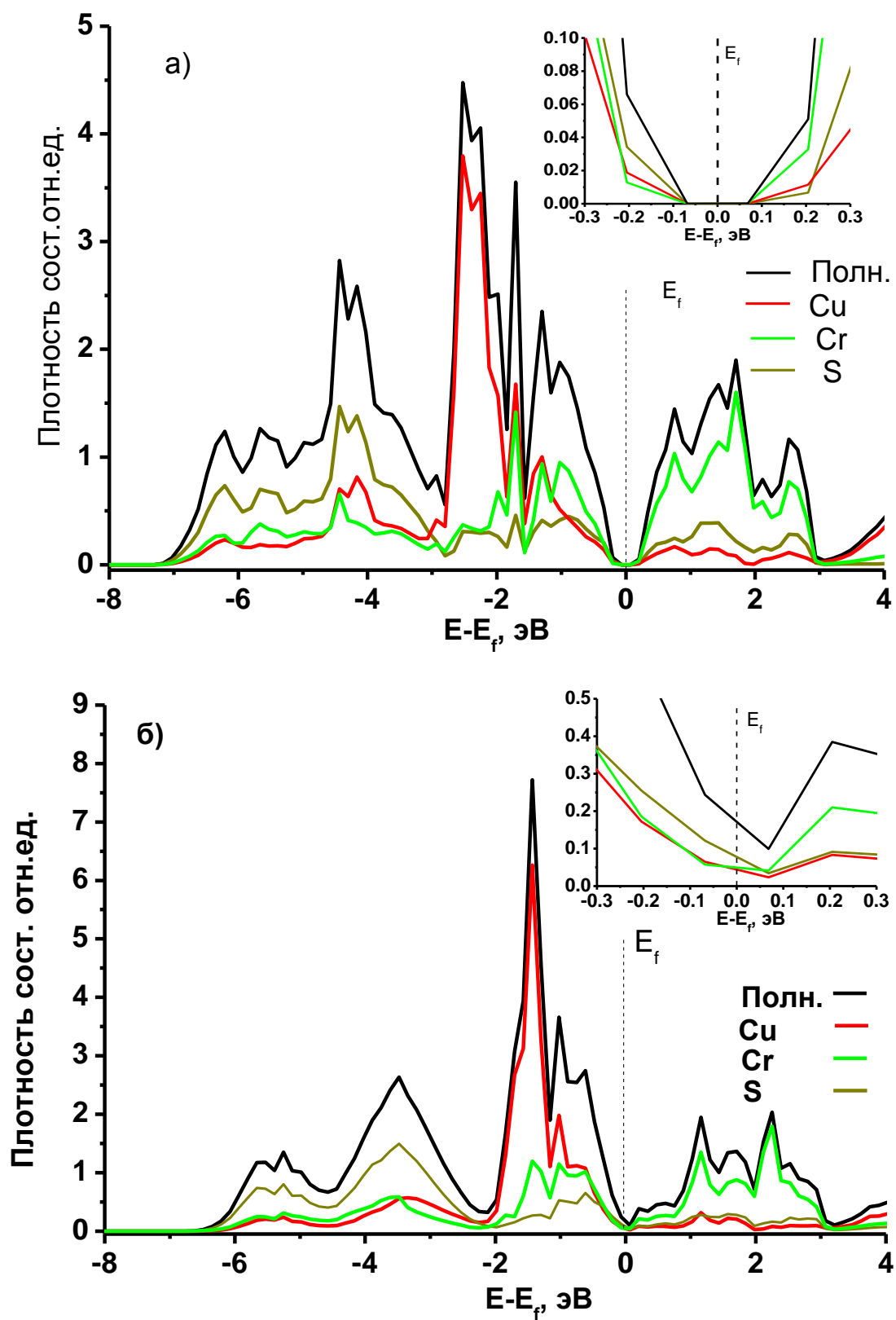


Рис. 82. Распределение парциальных атомных плотностей в CuCrS_2 : атомы меди в α -тетраэдрических позициях (а); атомы меди в о-октаэдрических позициях (б)

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. С помощью методов **РФЭС**, **РЭС** и статической магнетохимии показано, что в случае исходного дисульфида хрома меди CuCrS_2 распределение зарядов на атомах соединения описывается зарядовой конфигурацией $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$. Введение ванадия в исходную матрицу приводит к появлению зарядовой конфигурации $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x=0,05\div 0,10$, $\delta\rightarrow 0$). При увеличении концентрации ванадия до $x=0,15\div 0,40$ распределение зарядов описывается $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$.

2. На основании энергетической привязки рентгеновских эмиссионных спектров валентной полосы ($\text{Cu}(\text{L}\alpha)$, $\text{Cr}(\text{K}\beta_{2,5})$) и К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия, серы к единой энергетической шкале и квантово-химических расчетов атомных парциальных плотностей методом **DFT** показано, что максимумы распределения плотностей занятых $3d$ -состояний металлов в валентной зоне $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) сосредоточены в области вершины валентной зоны. Максимум распределения плотности занятых $3p$ -состояний серы расположен в глубине валентной зоны. «Дно» зоны проводимости матрицы CuCrS_2 образовано $3d$ -состояниями хрома, в более высокоэнергетической области располагаются состояния np -состояния серы и ns -, np -состояния меди. При замещении хрома ванадием вклад занятых и свободных $3d$ -состояний ванадия в ванадийзамещенных дисульфидах локализуется в области вершины валентной зоны и «дна» зоны проводимости.

3. Анализ структуры экспериментальных К-спектров поглощения меди и ванадия, проведенный на основе использования результатов численного моделирования структуры спектров поглощения методом конечных разностей (программный пакет **FDMNES**) показал, что распределение атомов меди в межслоевом промежутке в изучаемом наборе образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) соответствует расположению атомов меди в α -тетраэдрических позициях, а внедренные атомы ванадия замещают атомы хрома в октаэдрических позициях дисульфидных слоев $[\text{CrS}_2]^-$.

4. Квантово-химические расчеты, осуществленные методом **DFT** (программный пакет **ADF2013**, модуль **BAND**) показывают, что расположение атомов меди в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков приводит к наличию щели между занятыми и свободными состояниями (0,287 эВ), и, следовательно дисульфид меди-хрома CuCrS_2 имеет полупроводниковый характер проводимости. Расположение атомов меди в o -октаэдрических позициях приводит к отсутствию щели между занятыми и свободными состояниями и к металлическому характеру проводимости CuCrS_2 .

5. Сопоставление данных **РФЭС**, **РЭС**, оже-спектроскопии и магнетохимических измерений показывает, что на поверхности $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ присутствуют атомы меди в состоянии Cu^{2+} , атомы ванадия в состоянии V^0 , V^+ , V^{2+} , атомы хрома в состоянии Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , Cr^{6+} атомы серы в состоянии S^0 , S^+ , S^{4+} , S^{6+} , что обусловлено присутствием на поверхности дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ кислородсодержащих соединений меди, хрома, ванадия, серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное экспериментальное исследование особенностей электронного строения ванадийзамещенных слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, статической магнетохимии, а также квантово-химических расчетов.

Впервые с помощью комплекса независимых физико-химических методов исследования и квантово-химических расчетов изучено распределение электронной плотности в объеме на поверхности поликристаллических частиц $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$); получены данные о взаимном расположении и структуре валентной зоны и зоны проводимости; исследовано влияние локального окружения атомов меди и ванадия на структуру К-спектров поглощения меди и ванадия, определены типы локального окружения атомов меди и ванадия в исследуемых соединениях, полученных с помощью использованной технологии синтеза.

Полученная информация о распределении электронной плотности в объеме и на поверхности поликристаллических частиц порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) и особенностях формирования электронной структуры исследуемых соединений может быть использована для интерпретации физико-химических свойств (ионная проводимость, **КМС**, термоэлектрические свойства и др.).

Данные о характере влияния распределения атомов меди и ванадия по различным типам позиций в межслоевых промежутках на структуру К-спектров поглощения меди и ванадия дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) могут послужить основой для разработки методики контроля распределения атомов меди и ванадия по различным типам кристаллографических позиций в синтезируемых образцах исследуемых соединений.

Поскольку свойства исследуемых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) существенно зависят от применяемой технологии синтеза, то в дальнейшем целесообразным является привлечение методик планирования эксперимента к исследованию влияния условий синтеза на зарядовое состояние атомов меди, хрома, ванадия, серы в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) и электронное строение изучаемых соединений. Это позволит, опираясь на полученные в настоящей работе результаты и отработанные подходы, целенаправленно модифицировать физико-химические свойства получаемых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. профессору Льву Николаевичу Мазалову.

Отдельная благодарность к.х.н. Соколову В.В. за предоставленные для исследования образцы.

Автор также благодарит к.ф.-м.н. Крючкову Н.А., Перегудову Н.Н., Федоренко А.Д., к.ф.-м.н. Семушкину Г.И., Лаврухину С.А., Сыроквашина М.М., Михеева А.В., Фоменко С.В., Парыгину Г.К., Клыпина В.В., д.г.-м.н. Дикова Ю.П., к.х.н. Калинкина А.В., к.х.н. Вовка Е.И., к.ф.-м.н. Канажевского В.В., д.ф.-м.н. Кочубея Д.И., к.ф.-м.н. Мазалову В.Л., к.х.н. Пряничникова С.В., д.ф.-м.н. Титову С.Г., Матвеева О.В., к.х.н. Трунову В.А., к.х.н. Звереву В.В., Сидорину А.В., к.ф.-м.н. Кучумова Б.М., Топякову М.В., к.т.н. Бердинского А.С., д.т.н. Величко А.А., Андрееву А.Ю. за содействие в проведении рентгеноспектральных, рентгеноэлектронных, магнетохимических исследований, обработке экспериментальных данных и характеристизации исследованных в настоящей работе образцов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васьковский В.О. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов. – Екатеринбург: УГУ, 2007. – 265с.
2. Кравченко А.Ф. Магнитная электроника. – Новосибирск: Издательство СОРАН, 2002. – 398с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов. – М. Химия, 2001. – 624с.
4. Муковский Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнитосопротивлением // Журнал Рос. хим. общ.ва им. Д.И. Менделеева.– 2001. – Т. 55, № 5-6. – С. 32-41.
5. Шкварин А.С., Ярмошенко Ю.М., Скориков Н.А., Меренцов А.И., Титов А.Н. Исследование электронной структуры $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ методами резонансной фотоэмиссии и абсорбционной спектроскопии // Журн. структур. химии. – 2011. – Т.52, №7. – С. 73-78.
6. Titov A. N., Kuranov A. V., Pleschev V. G., Yarmoshenko Yu. M., Yablonskikh M. V., Postnikov A. V., Plogmann S., Neumann M., Ezhov, A. V., Kurmaev E. Z. Electronic structure of Co_xTiSe_2 and Cr_xTiSe_2 // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 63, № 3. – P. 035106.
7. Merentsov A.I., Yarmoshenko Yu.M., Skorikov N.A., Titov A.N., Buling A., Rakers M., Neumann M., Slepuhin P.A. Electronic structure of $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{X}_2$, X=S, Se solid solutions // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2010, – V. 182. – P. 70-75.
8. Дунаевский С.М. Взаимосвязь электронной и магнитной структур манганитов в приближении сильной связи // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, №12. – С. 2179-2182.
9. Солин Н.И., Устинов В.В., Наумов С.В., Колоссальное магнитосопротивление неоднородного ферромагнитного полупроводника HgCr_2Se_4 //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 864-870,
10. Лосева Г.В., Рябинкина Л.И., Балаев А.Д. Ферромагнетизм и переходы металл-диэлектрик в системе магнитных полупроводников $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 276-277.
11. Петраковский Г.А, Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М, Киселев Н.И., Великанов Д.А., Бовина А.Ф. Колоссальное магнитосопротивление магнитных полупроводников $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69, № 12. – С. 895-899.
12. Петраковский Г.А, Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М, Балаев А.Д., Балаев Д.А., Бовина А.Ф. Явление колоссального магнетосопротивления в сульфидах $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ (Me = Fe, Cr) // Письма в ЖЭТФ. – 2000, – Т. 72, № 2. – С. 99-102.
13. Петраковский Г.А, Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М, Балаев А.Д., Романова О.Б., Маковецкий Г.И., Янушкевич К.И., Галяс А.И. Магнитные свойства $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, обладающих магниторезистивным эффектом // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 10, – С. 1836-1839.

14. Аплеснин С.С, Рябинкина Л.И., Абрамова Г.М., Романова О.Б., Киселев Н.И., Бовина А.Ф. Спин-зависимый транспорт в монокристалле α -MnS // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 11. – С. 2000-2005.
15. Абрамова Г.М, Петраковский Г.А, Втюрин А.Н., Баюков О.А., Варнек В.А., Соколов В.В., Бовина А.Ф. Мессбауревские исследования монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 2. – С. 229-232.
16. Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Шкумат П.Н., Кулагин Б.Б., Никифоров И.Я. Влияние магнитного упорядочения на электронно–энергетическую структуру CuFeS_2 // Журн. структ. химии. – 2010, – Т. 52, № 7. – С.65–69.
17. Варнек В.А., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Петров С.А.. Мессбаурские спектры сульфидов CuCrS_2 , допированных железом // Журн. структ. химии.–2009. – Т. 50, № 2. – С. 365–368.
18. Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V. et al. Structural properties and ionic conductivities of solid solutions $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // Phys. Stat. Sol.B. – 2003. – V. 236, № 1. – P. 29-33.
19. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А. Переход металл–диэлектрик, магнетосопротивление и магнитные свойства сульфидов 3d–элементов // Физика низких температур. – 2006. – Т. 32, № 8/9. – С. 954-967.
20. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдулин А.Р. Изучение фазового перехода в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ рентгенографическими и магнитными данными // Физика твердого тела. – 2000, – Т. 42, № 8. – С. 1465-1468.
21. Engelsman F.M.R., Wiegers G.A., Jellinek F. and B. Van Laar. Crystal structures and magnetic structures of some metal (I) Chromium (III) sulfides and selenides // J. Solid-State Circuits. – 1973. – V. 6, № 4. – P. 574-582.
22. Nagard N.L., Collin G. et Gorochov O. Etude structural et properietes physiques de CuCrS_2 // Mat. Res. Bull.– 1979. – V. 14.– P. 1411-1417.
23. Khumalo F.S., Huges H.P. Vacuum-ultraviolet reflectivity of some α - Na_2FeO_2 layer-type compounds // Phys.Rew. B. – 1980, – V. 22, № 8. – P. 4066-4072.
24. Ushakov A.V., Kukusta D.A., A.N. Yareshko, Khomskii D.I. Unusual magnetism of layered sulfides MCrS_2 (M=Li, Na, K, Ag, and Au): A first– principles study // Phys. Rev. B. – 2013.– V. 87. – P. 014418.
25. Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В. Фазовые переходы CuCrS_2 : структурное и химическое исследование // Жун. структ. химии. – 2009.– Т. 50, № 2. – С. 302-310,
26. Васильева И.Г., Кривенцов В.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010, – № 8. – С. 25-30,
27. Горбенко А.П., Титов С.В., Якшибаев Р.А., Резниченко Л.А., Альмухаметов Р.Ф., Титов В.В., Шилкина Л.А. Мультифрактальные свойства межзеренных границ и особенности структуры в суперионных проводниках $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2007.– Т. 1, № 7. – С. 1-3.
28. Abramova G., Pankrats A., Petrakovskii G. et al. Electron spin resonance in CuCrS_2 chrome-copper disulphides syntheses by different methods // J. of Appl. Phys. – V. 107. – P. 093914.1-3.

29. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Втюрин А.Н. и др. Магнитные свойства, магнитосопротивление и спектры комбинационного рассеяния $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // Физика твердого тела. – 2009.– Т. 51, № 3. – С. 500-504.
30. Tewari G.C., Tripathi T.S., Rastogi A.K. Effect of chromium disorder on thermoelectric properties of layered antiferromagnet CuCrS_2 // Z.Kristallographie. – 2010, – V. 225, № 11. – P. 471-474.
31. Tewari G.C., Tripathi T.S., Kumar P., Rastogi A.K., Pasha S.K., Gupta G. Increase in the thermoelectric efficiency of the disordered phase of layered antiferromagnetic CuCrS_2 // J. of electronic materials. – 2011. – V. 40, № 12. – P. 2368-2373.
32. Абрамова Г.М., Петраковский Г.А., Воротынов А.М. и др. Фазовые переходы и колоссальное магнетосопротивление в слоистых дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 83, № 3. – С. 148-151.
33. Абрамова Г.М., Воротынов А.М., Петраковский Г.А. и др. – Электронный переход в интеркалированном дисульфиде CuCrS_2 // Физика твердого тела. – 2004.– Т. 46, № 12.– С. 2151-2154.
34. Альмухаметов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В.. Магнитные и транспортные свойства соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 8.– С. 1450-1451.
35. Tewari G.C., Triathi T.S., Rastogi A.K. Transport properties of layer-antiferromagnet CuCrS_2 : A possible thermoelectric material // J. of electronic materials. – 2010, – V. 39, № 8. – P. 1133-1139.
36. Abramova G., Pankrats A., Petrakovskii G. et al. Electron spin resonance in CuCrS_2 copper-copper disulphides syntezed by different methods // Jornal of applied physics. – 2010, – V. 107. – P. 093914.1-3.
37. N. Tsujii, H. Kitazawa. Substitution effect on the two-dimensional triangular-lattice system CuCrS_2 // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – V. 19. – P. 145245.1-6
38. N. Tsujii , H. Kitazawa, and G. Kido. Insulator to metal transition induced by substitution in the nearly two-dimensional compound $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // Phys. Stat. Sol. C. – 2006.– №. 8. – P. 2775-2778.
39. Титов С.В., Горбенко А.П., Якшибаев Р.А., Резниченко Л.А., Альмухаметов Р.Ф., Титов В.В., Шилкина Л.А. Ионная проводимость, особенности структуры и мультифрактальные свойства межзеренных границ в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ // Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т. 71, № 5. – С. 743-744.
40. Boutbila My.A., Rasneur J., Atmani M.El., Lyahyaoui H. Point defects in the ternary sulfide CuCrS_2 // Journal of Alloys and Compounds. – V. 244. – P. 23-26.
41. Srivastana D., Tewari G.C., Kappinen M., Nieminen R.M. First-principes study of layered antiferromagnetic CuCrX_2 (X=S, Se and Te) // J. Phys.: Condens.Matter. – 2013. – V. 25, № 3 – P. 105504.
42. Toberer E.S., May A.F., Snyder G.J. Zintl chemistry for high efficiency thermoelectric materials // Chem. Matter. – 2010, – V. 22. – P. 624-634.

43. Keller L. Magnetic order in CuCrS_2 investigated by neutron diffraction. // Scientific Cooperation Projects on Topic «New Layered 3d-Materials for Spintronics». Project No.06-1000013-9002.: Abstracts. – Switzerland, Villigen PSI, 2008. – P.17.
44. Karmakar A., Dey K., Chatterjee S. et al. Spin correlated dielectric memory and rejuvenation in multiferroic CuCrS_2 // *Appl. Phys. Letters*. – 2014. – V. 104, № 5. – P. 052906.
45. Хохлова Ю.Н. Эффект колоссального магнетосопротивления в тройных слоистых дисульфидах системы $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Дипломная работа / КГУ – Красноярск, 2002. – 49с.
46. B.Dieny. Faits marquants en spintronique depuis découverte de la magnétorésistance géante // *Reflets de la physique*. – 2009. – V. 16. – P. 6-11.
47. D. Stemplewski, F.Mortier, Megatron. Les capteurs magnétiques GMR rivalisent avec l'effet Hall // *Mesures*. – 2002. – V. 750 – P.40-43.
48. Никитин С.А. Гигантское магнетосопротивление // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004 – Т. 8, № 2. – С. 92-98.
49. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнетосопротивлением // *Успехи физических наук*. – 1996. – Т. 166, № 8. – С. 833-858.
50. Нагаев Э.Л. Разделение фаз в оксидных вырожденных магнитных полупроводниках. – *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40, № 11. – С. 2069-2073.
51. Tewari G.C., Tripathi T.S., Kumar P. et al. Increase of disordered phase of layered antiferromagnetic CuCrS_2 // *J. of Electronic Materials*. – 2011.– V. 40, №12.–P. 2368-2373.
52. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., и др. Электронная спектроскопия.– М.: Мир, 1971. – 495с.
53. Нефедов В.А. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М: Химия, 1984. – 256 с.
54. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. – 328с.
55. Кондратенко А.В., Нейман К.М. Квантовая химия и спектроскопия высоковозбужденного состояния. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд.-ние, 1990, – 245с.
56. Galakhov V.R., Uhlenbrock S., Bartkowski S., Postnikov A.V., Neumann M., Finkelstein L.D., Kurmaev E.Z., Samokhvalov A.A., Leonyuk L.I. X-ray photoelectron 3s-spectra of transition metal oxides // *J. of Matter Science*. – 1999. – V. 4. – P. 1-17.
57. Van Fleck J.H. The Dirac vector model in complex spectra // *Phys.Rew.* – 1934. – V. 45. – P. 405-419.
58. Kurmaev E.Z., Postnikov A.V., Palmer H.M., Greaves C., Bartkovski S., Tsurkan V., Demeter M., Hartmann D., Neumann M., Zatsepin D.A., Galakhov V.R., Shamin S.N., Trofimova V. Electronic structure of FeCr_2S_4 and $\text{Fe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2000, – V. 12. – P. 5411-5421.
59. Стадниченко А.И., Сорокин А.М., Боронин А.И. Исследование наноструктурированных пленок оксида меди CuO методами РФЭС, УФЭС и СТМ // *Журн. структ. химии*. – 2008. – Т. 49, № 2.– С. 353-359.
60. Larsson S. Theory of satellite excitations in inner shell x-ray photoelectron spectra of nickel and copper compounds // *Chem. Phys. Letters*. – 1975. – V. 32, № 3. – P. 401-406.
61. Van der Laan G., Westa C., Haas.C., Sawatsky G.A. Satellite structure in photoelectron and auger spectra of copper dihalides // *Phys. Rew. B*. – 1981. – V. 23, № 9. – P. 4369-4380,

62. С.А. Просендаев, Ю.А. Тетерин, Р. В. Ведринский, В.М. Кулаков. Интерпретация сложной структуры спектров РЭС $M2p$ -электронов соединений $3d$ -переходных металлов – М: Институт атомной энергии им.И.В. Курчатова, 1979. – 33с.
63. Pollini I. Charge transfer satellites in x-ray photoelectron spectra of Cr trihalides // *Phys. Stat. Sol.(b)* .– 2000 – V. 222. – P. 483-493.
64. Баринский Р.Л., Нефедов В.А. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. – М.: Наука, 1966. – 247с.
65. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. – М: ГИТЛ, 1959. – 386с.
66. Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. – М: Наука, 1988. – 175с.
67. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. – Киев: Наук. Думка, 1980, – 420с.
68. Joly Y. Les spectroscopies d'absorption X. – Grenoble: Institut Néel, 2012. – 90p.
69. Осадчий М.С., Мурахтанов В.В., Фомин Э.С., Мазалов Л.Н. Роль процесса переноса заряда в формировании рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров в соединениях меди // *ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 105, № 4. – С. 1259-1269.
70. Фомин Э.С., Мурахтанов В.В. Структура рентгеновской эмиссионной $L\alpha$ -линии меди в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и CuO на основе ССП- $X\alpha$ -РВ расчета // *Журн. структур. химии*. – 1993. – Т. 34, № 4. – С.3-9.
71. Kawai J. Chemical effects in the satellites of X-ray emission spectra // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. – 1993. – V.75. – P.3-8.
72. Мазалов Л.Н., Семушкина Г.И., Лаврухина С.А., Коротаев Е.В., Боронин А.И., Гуляев Р.В., Басова Т.В. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное изучение электронного строения фталоцианана меди и его фторзамещенного аналога // *Журн.структур. химии*. – 2012. – Т. 53, № 6. – С. 1074-1083.
73. Гребенников В.И., Галахов В.Р., Финкельштейн Л.Д., Овечкина Н.А., Курмаев Э.З. Влияние атомных магнитных моментов на относительную интенсивность $L\beta$ и $L\alpha$ компонентов рентгеновских эмиссионных спектров оксидов $3d$ -переходных элементов // *Физика твердого тела*. – 2003. – Т. 45, № 6.– С. 1002-1009.
74. Стародуб В.А. Тройные и четверные халькогениды на основе элементов IV группы // *Успехи химии*. – 1999. – Т. 68, № 10, – С. 883-903.
75. Стародуб В.А., Оболенский М.А. Халькогенидные аналоги ВТСП // *Вісник національного університету. Хімія*. – 2004.– Т. 34, № 11. – С.313-346.
76. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М: Наука, 1982. – 376с.
77. Мазалова В.Л., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. Нанокластеры и наноструктуры: рентгеноспектральное исследования и компьютерное моделирование. – М: Физматлит., 2013. – 184с.
78. Кравцова А.Н. Практикум «Вычислительные методы в ФТТ». – Ростов-на-Дону: ФГОУ ВПО Южный федеральный университет, 2010 – 89с.
79. Y. Joly. X-ray absorption near edge structure beyond the muffin-tin approximation // *Phys.Rev.B*. – 2001. – V. 63, – P. 125120,

80. Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л. Квантовая химия твердого тела. – М: Наука, 1984. – 304с.
81. Kurmaev E.Z., Brtkowski S., Neumann M., Stadler S., Ederer D.L., Galakhov V.R., Yarmoshenko Yu.M., Solovyev I.V., Shamin S.N., Trofimova V.A., Zatsepin D.A. Electronic structure of ternary oxides and sulphides: X-ray photoelectron and X-ray emission spectroscopy study // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 1998. – V. 88–91. – P. 441-447.
82. Galakhov V.R., Korotin M.A., Ovechkina N.A., Kurmaev E.Z., Gorshkov V.S., Kellerman D.G., Brtkowski S., Neumann M. Electronic structure of LiMnO₂: X-ray photoelectron spectra and band structure calculations // European Physical Journal B. – 2000, – V. 14. – P. 281-286.
83. Wilks R.G., Kurmaev E.Z., Sandratskii L.M., Postnikov A.V., Finkelstein L.D., Surkova T.P., Lopez-Rivera S.A., Moewes A. An X-ray emission and density functional theory study of the electronic structure of Zn_{1-x}Mn_xS // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 10405-10412.
84. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. – Киев: Наукова думка, 1974. – 379с.
85. Wilson J.A., Yoffe A.D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // Adv. in Phys.– 1969. – P. 193-335
86. Kryuchkova N.A. Quantum chemical investigation of the CuCrS₂ model complex // Scientific Cooperation Projects on Topic «New Layered 3d-Materials for Spintronics». Project No.06–1000013–9002. :Abstracts. – Switzerland, Villigen PSI, 2008. – P.29.
87. Mazalov L.N., Kryuchkova N.A., Vovk E.I., Trubina S.V., Erenburg S.B. X–ray emission and X–ray photoelectron studies of the electronic structure of 3d metal disulfides // Scientific Cooperation Projects on Topic «New Layered 3d–Materials for Spintronics». Project No.06–1000013–9002: Abstracts. – Switzerland, Villigen PSI, 2008 – P. 18-19.
88. Guo H., Lu N. et al. Tuning Electronic and Magnetic Properties of Early Transition Metal Dichalcogenides via Tensile Strain // J. phys. chem. C. – 2014. – V. 118. – P. 7242-7249.
89. Lu N., Guo H. et al. MoS₂/MX₂ heterobilayers: Bandgap engineering via tensile strain or external electrical field // Nanoscale. – 2014. – V. 6. – P. 2879-2886.
90. Inorganic Crystal Structure Database. Version 2.1.0 // FIZ Karlsruhe, Germany The National Institute of Standards and Technology, U.S.A.
91. Соколов В.В., Коротаев Е.В., Н.Н. Перегудова Н.Н., Кучумов Б.М., Прозоров П.А., Топякова М.В., Мазалов Л.Н., Диков Ю.П., Булев М.И., Пичугин А.Ю., Филатова И.Ю., Бердинский А.С., Величко А.А. Рентгеновские и Оже-микронные исследования кристаллов слоистых дисульфидов хрома, допированных ванадием // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 5. – С. 898-903.
92. Абрамова Г.М., Варнек В.А., Диков Ю.П., Коротаев Е.В., Кучумов Б.М., Мазалов Л.Н., Максимовский Е.А., Перегудова Н.Н., Соколов В.В., Филатова И.Ю. Характеризация порошков, керамики и кристаллов CuCrS₂ и его твердых растворов с ванадием и железом // 2-я Всероссийская научная конференция «Методы

- исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2013: Тез. докл. – Новосибирск, 2013 – С. 119.
93. Перегудова Н.Н., Коротаев Е.В., Кучумов Б.М., Топякова М.В., Соколов В.В., Мазалов Л.Н. Исследование дисульфидов меди–хрома методом сканирующей электронной микроскопии // 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2013: Тез. докл. – Новосибирск, 2013 – С. 206.
 94. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Калинин А.В., Диков Ю.П., Кучумов Б.М., Топякова М.В., Бердинский А.С., Величко А.А., Пичугин А.Ю., Филатова И.Ю. Изучение строения и состава порошковых и кристаллических материалов на основе допированных слоистых дисульфидов меди–хрома // 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2013: Тез. докл. – Новосибирск, 2013 – С. 142.
 95. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. – М: Мир, 1989. – 344с.
 96. Головин М.Ю. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007 – 496с.
 97. Барыбин А.А., Топилин В.И., Шаповалов В.И. Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники. – М.:Физматлит, 2011 – 784с.
 98. Головин Ю.И. Основы нанотехнологий. – М: Машиностроение, 2012. – 655с.
 99. Allen, T. Powder Sampling and Particle Size Determination. – Elsevier, 2004. – 660p.
 100. Bernhardt I.C. Particle Size Analysis: Classification and Sedimentation Methods. – London: Harman & Hall, 1994. – 428p.
 101. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010, – 365с.
 102. Хорошилов В.Е. Разработка установки для измерения размеров частиц порошковых материалов седиментационным методом. Магистерская диссертация / НГТУ. – Новосибирск, 2012. – 85.с.
 103. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. – С.Пб.:Наука, 1994. – 276с.
 104. Клемм В. Магнетохимия. – М: Госхимиздат, 1939. – 234с.
 105. Икорский В.Н., Богомяков А.С. Магнетохимия. – Новосибирск: Институт «Международный томографический центр СО РАН», 2013. – 74с.
 106. Курбатов В.П. Методические указания к лабораторным работам по магнетохимии для студентов дневного и вечернего отделений химического факультета РГУ. – Ростов-на-Дону: РГУ, 1993. – 30с.
 107. Kwok R. W. M. XPS Peak Fitting Program for WIN95/98 XPSPEAK Version 4.1. – Hong Kong :The Chinese University of Hong Kong, 1999. – 8p.
 108. Садовский А.П. Разработка метода ультрадлинноволновой рентгеновской флуоресценции и его применение для исследования электронной структуры молекул. Автореф. дисс. д-ра. хим. наук / ИНХ СО АН СССР. – Новосибирск, 1975. – 38с.
 109. OriginLab© // <http://www.originlab.com>

110. Никифоров И.Я. К вопросу о нахождении по рентгеновским спектрам распределения плотности электронных состояний по энергиям // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1957. – Т. 21, № 10, – С. 1362-1366.
111. Хараджа Ф.Н. Общий Курс рентгенотехники. – М-Л: Госэнергоиздат, 1956. – 564с.
112. Доленко Г.Н. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия и электронное строение органических соединений серы, фосфора, кремния и хлора. Дисс. д-ра. хим. наук. / ИрИОХ СО АН СССР – Иркутск, 1987. – 471с.
113. Садовский А.П. // Приборы и техника эксперимента.–1968– № 1.–С.197-199.
114. Фрайден Дж. Современные датчики. – М: Мир, 2005. – 568с.
115. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. – 2007. – Т. 73 – С. 7-12.
116. Лабусов В.А., Мазалов Л.Н., Фоменко С.В., Селютин Д.О. // Автометрия. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 53-61.
117. Экспериментальная станция «EXAFS–спектроскопия» // <http://ssrc.inP.nsk.su>
118. ID12 – Circular Polarisation Beamline // <http://www.esrf.eu>
119. Handbook // <http://www.esrf.eu>
120. Klementev K.V. VIPER for Windows // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – V. 34. – P.209-217
121. Somorjai G.A. Chemistry in Two Dimensions: Surfaces // New York: Cornell University Press, 1981. – 585p.
122. Joly Y. Manuel de FDMNES. – Grenoble: Institut Néel, 2012. – 9p.
123. Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. Учебно–методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет, 2009. – 64с.
124. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2005. – 164с.
125. ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands // <https://www.scm.com>.
126. BAND2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands // <http://www.scm.com>.
127. Михлин Ю.Л. Состояние реальной поверхности и особенности кинетики растворения и окисления сульфидов металлов при взаимодействии с растворами кислот. Автореферат дисс. д-ра. хим.наук 02.00,04 / ИХХТ СО РАН – Красноярск, 2002. – 40с.
128. Михлин Ю.Л. Неравновесный нестехиометрический поверхностный слой в реакциях сульфидов металлов // Журнал Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. – 2001. – Т. 55, № 3.–С. 80–84.
129. Mikhlin Yu.L., Tomashevich Ye.V., Pashkov G.L., Okotrub A.V., Asanov I.P., Mazalov L.N. Electronic structure of the non-equilibrium iron-deficient layer of hexagonal pyrite // Appl. Surf. Science. – 1998. – V. 125. – P. 73-84.
130. Томашевич Е.В. Применение рентгеновской и мессбауэрской спектроскопии для изучения реакционных слоев сульфидов металлов. Автореф. дисс. канд. хим. наук 02. 00,04 / ИХХТ СО РАН – Красноярск, 2002. – 19с.

131. Schaufuß A.G., Nesbitt H.W., Kartio I. et al. Incipient oxidation of pyrite surfaces in air // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1998. – V. 96. – P. 69-82.
132. Eggleston C.M., Holchela M.F. Jr. Scanning tunneling microscopy of sulfide surfaces // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1990. – V. 54. – P. 1511-1517.
133. Мазалов Л.Н., Диков Ю.П., Крючкова Н.А., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д. Рентгеноэлектронные спектры дисульфидов CuCrS_2 , легированных ванадием // *Журн. структур. химии.* – 2010, Т. 51, Приложение. – С. 64-72.
134. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Пичугин А.Ю., Быков Р.В., Сыроквашин М.М., Морозов Н.И., Сотников А.В. Комбинированные рентгеновские фотоэлектронные и рентгеноспектральные исследования зарядового состояния слоистых дисульфидов меди-хрома // XIII-я Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тез. докл. – Екатеринбург, 2012. – С. 123.
135. Korotaev E.V, Peregudova N.N., Mazalov L.N., Sokolov V.V., Kalinkin A.V., Dikov Yu.P. Combined ESCA and XES investigations of layered Chromium-copper disulfides doped with vanadium // VI International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets»: Abstracts. – Rostov-on-Don, 2012. – P. 106.
136. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н. Исследование зарядового состояния атомов в слоистых дисульфидах меди-хрома // Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 80-летию Г.А. Коковина: Тез. докл. – Новосибирск, 2011. – С. 25.
137. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д. Исследование электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии // Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 90-летию И.Г. Юделевича: Тез. докл. – Новосибирск, 2010 – С. 23.
138. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Соколов В.В., Филатова И.Ю. Рентгеновские фотоэлектронные исследования поли- и монокристаллических ванадийсодержащих слоистых дисульфидов меди-хрома // XX-я Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. – Новосибирск, 2010, – С. 118.
139. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Лаврухина С.А., Крючкова Н.А., Мазалов Л.Н., Соколов В.В. Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования дисульфидов меди-хрома CuCrS_2 , легированных ванадием // VII-я национальная конференция Рентгеновское, Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-когнитивные технологии РСНЭ-НБИК 2009: Тез. докл. – Москва, 2009. – С. 200,
140. Коротаев Е.В. Исследование зарядового состояния атомов в слоистых дисульфидах меди-хрома методами рентгеноэлектронной, рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии // Научная студенческая конференция в рамках «Дней науки НГТУ-2008»: Тез. докл. – Новосибирск, 2008 – С. 46.
141. XPS, AES, UPS Database. CNRS, France, Grenoble; Thermo Fisher Scientific, USA, Waltham // <http://www.lasurface.com>
142. NIST Standard Reference XPS Database. Version 3.5. // <http://srdata.nist.gov/xps/>
143. Hollander J.C.Th., Sawatzky G., Haas C. Monovalent copper in the chalcogenide spinel CuCr_2Se_4 // *Solid State Communications.* – 1974. – V. 15. – P. 747-751.

144. Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Крючкова Н.А., Вовк Е.И., Филатова И.Ю., Абрамова Г.М. Рентгеноэлектронное изучение зарядового состояния ионов $3d$ -металлов в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,4$) // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, № 3. – С. 461-467.
145. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Калинин А.В., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Булев М.И., Филатова И.Ю., Пичугин А.Ю. Рентгеноэлектронные спектры порошкообразных и монокристаллических дисульфидов меди-хрома // Журн. структур. химии. – 2012. Т. 51, № 6. – С. 1212-1215.
146. Коротаев Е.В., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Диков Ю.П., Филатова И.Ю., Крючкова Н.А., Лаврухина С.А., Перегудова Н.Н., Михеев А.В. Рентгеновские и рентгеноэлектронные исследования поли- и монокристаллических ванадийзамещенных слоистых дисульфидов меди-хрома // VII-я Национальная конференция «рентгеновское, синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК: Тез. докл. – Москва, 2011. – С. 113.
147. Uenveren E. Characterization of Cr_2O_3 catalysts for Cl/F exchange reactions. Diss. PhD.Chem. / Humboldt State University. – Berlin, 2005. – 124p.
148. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Пичугин А.Ю., Перегудова Н.Н., Лаврухина С.А. Рентгеноспектральные исследования ванадийсодержащих слоистых дисульфидов меди-хрома // Журн. структур. химии. – 2011. Т. 52, Приложение – С. 49-54.
149. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Крючкова Н.А., Диков Ю.П. Рентгеноспектральные исследования электронного строения полупроводниковых материалов на основе дихалькогенидов хрома // XXI-я Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. – Новосибирск, 2013. – С. 85.
150. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Пичугин А.Ю. Рентгеноспектральные исследования ванадийсодержащих слоистых дисульфидов меди-хрома // XX-я Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. – Новосибирск, 2010 – С. 145
151. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Лаврухина С.А., Михеев А.В. Исследование электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома, легированных ванадием, методами рентгеновской спектроскопии // Юбилейная X-я всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тез. докл. – Екатеринбург: 2009. – С. 125.
152. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Короленко С.А. Рентгеноспектральные исследования магнитных полупроводников, обладающих гигантским магнетосопротивлением // XLVII-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», посвященная 50-летию НГУ: Тез. докл. – Новосибирск, 2009 – С. 151.
153. Фоменко С.В., Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Крючкова Н.А. Рентгеноспектральные исследования энергетического спектра валентных электронов в неупорядоченных магнитных полупроводниках

- $\text{CuCr}_{1-x}\text{Me}_x\text{S}_2$ (Me=V,Fe) // IV-я Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики»: Тез. докл. – Екатеринбург, 2008 – С. 114.
154. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – С.П.(б), Изд-во. С.П.У, 2000,- 616 с.
155. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Химия, 1982. – 320с.
156. Коротаев Е.В., Сыроквашин М.М., Перегудова Н.Н., Канажевский В.В., Мазалов Л.Н., Соколов В.В. Влияние ближнего локального окружения атомов меди на XANES-структуру спектров поглощения меди слоистых дисульфидов меди-хрома // Журн. структур. химии. – 2015, Т. 56, № 3 – С. 667-671.
157. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Канажевский В.В., Пичугин А.Ю., Сыроквашин М.М., Андреева А.Ю. Электронное и пространственное строение слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ по данным рентгеновской, рентгеноэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов // 15-я Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: Тез. докл. – Екатеринбург, 2014 – С. 217.
158. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Кучумов Б.М., Ткачев Е.Н., Диков Ю.П., Булеев М.И., Калинин А.В., Кочубей Д.И., Канажевский В.В. Электронное строение и свойства магнитных полупроводников на основе диалькогенидов хрома // IX-й семинар СО РАН-УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014 – С. 98.
159. Коротаев Е.В., Канажевский В.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Кочубей Д.И., Диков Ю.П., Кучумов Б.М., Сыроквашин М.М., Андреева А.Ю. Исследование характера локального окружения атомов меди, хрома и ванадия в слоистых дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) с помощью XANES-спектроскопии // XX-я Национальная конференция по использованию синхротронного излучения «СИ-2014»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014 – С. 119.
160. Смирнова Ю.О., Смоленцев Н.Ю., Гуда А.А., Солдатов М.А., Квашнина К.О., Глатзел П., Коротаев Е.В., Солдатов А.В., Мазалов Л.Н. Локальное окружение примесных атомов ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: Анализ методом спектроскопии поглощения // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114, № 3. С. 115-119.