

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Мазалов Лев Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Боронин Андрей Иванович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

доктор химических наук, заведующий лабораторией
Толочко Борис Петрович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов им. М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «18» ноября 2015 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://store.niic.nsc.ru/institute/councils/disser/preliminary/>

Автореферат разослан «25» сентября 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Поиск, создание и усовершенствование характеристик 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 возможностью модификации свойств данных соединений. Дихалькогенидные слои $\{MX_2\}_{n \rightarrow \infty}$ (М-металл, Х-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, 2].

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 твердотельных источников тока, ион-селективных мембран, химических сенсоров; магнитные свойства дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ могут быть использованы для создания спиновых вентиляей, спиновых фильтров, магнитной памяти; термоэлектрические свойства данных соединений открывают перспективы их использования в высокоэффективных термоэлектрических преобразователях энергии [1-4].

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 экспериментальные и теоретические работы, посвященные изучению электронного строения дисульфида $CuCrS_2$, содержащие результаты спектроскопических исследований и квантово-химических зонных расчетов [4, 5]. В случае катионзамещенных дисульфидов

[1] Васьяковский В.О. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов. – Екатеринбург: УГУ, 2007. – 265с.

[2] Абрамова Г.М., Петраковский Г.А. // Физика низких температур. – 2006. – Т. 32, № 8/9. – С. 954-967.

[3] Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A., Gabitov E.V., A. R. Abdullin A.R., Kutusheva R.M. // Phys. Status Solidi B. – 2003. – V. 236, N. 1. – P. 29-33.

[4] Srivastana D., Tewari G.C., Kappinen M., Nieminen R.M. // J. Phys.: Condens.Matter. – 2013. – V. 25, N. 3. – P. 105504.

[5] Khumalo F.S., Huges H.P. // Phys.Rev. B. – 1980, – V. 22, N. 8. – P. 4066-4072.

$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ соответствующие работы отсутствуют. При рассмотрении электронных и магнитных свойств дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ наиболее часто используются модели, основанные на зарядовых состояниях атомов в изучаемых соединениях (Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}). Однако данные, имеющиеся в литературе, существенно различаются в оценках зарядовых состояний атомов, отсутствуют работы, в которых одновременно исследуется зарядовое состояние *всех* элементов, образующих дисульфиды $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

В этой связи привлечение высокохарактеристических спектроскопических методов исследования электронной структуры сложных химических соединений приобретает несомненный интерес. 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.

Объекты исследования. В настоящей работе исследовались порошковые ванадийзамещенные слоистые дисульфиды меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$)*.

Целью работы является проведение комплексного экспериментального и теоретического исследования особенностей электронного и пространственного строения ванадийзамещенных слоистых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) 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 в объеме и на поверхности ванадийзамещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- определение энергетического положения занятых и свободных электронных состояний в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$;
- 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.

* Исследованные образцы предоставлены к.х.н. Соколовым В.В. (ИНХ СО РАН, Новосибирск).

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 позволяют объяснить различия в оценках зарядовых состояний атомов меди, хрома, ванадия в катионзамещенных дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^{2+}\text{Cr}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$), которые наблюдаются при рассмотрении литературных источников [2-4, 6]. Данные различия могут быть связаны с существенными вкладами атомов металлов, локализованных на поверхности изучаемых дисульфидов и входящих в состав кислородсодержащих соединений.

2. Построение в единой энергической шкале рентгеновских эмиссионных $\text{Cu}(L\alpha)$ -, $\text{Cr}(K\beta_{2,5})$ -, $\text{V}(L\alpha)$ -, $\text{S}(K\beta_{1,x})$ -спектров, а также К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы позволило экспериментально определить энергетическое положение и частичный атомный состав занятых состояний валентной зоны и свободных состояний зоны проводимости катионзамещенных 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 образованы $3d$ -состояниями хрома, в более высокоэнергетической области располагаются 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 метода **FDNES** (finite-difference

[6] Альмухаматов Р.Ф., Якшибаев Р.А., Габитов Э.В., Абдуллин А.Р. // Физика твердого тела. – 2000, – Т. 42, № 8. – С. 1465-1468.

method for near edge structure) 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 изученных образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) 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 (density functional theory) 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 ($\sim 0,29$ эВ). В данном случае 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 может быть одной из причин различия литературных данных о характере электропроводности слоистого дисульфида меди-хрома (металл либо полупроводник [2, 7, 8]).

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

Полученные данные о взаимосвязи XANES-структур (X-ray absorption near edge structure) 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. Это 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 [1-9]. Исследования 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 [3, 6, 10],

[7] Tewari G.C., Tripathi T.S., Kumar P., Rastogi A.K., Pasha S.K., Gupta G. // J. Electron. Mater. – 2011. – V. 40, N. 12. – P. 2368-2373.

[8] Tsujii N., Kitazawa H., Kido G. // Phys. Status Solidi C. – 2006. – N. 8. – P. 2775-2778.

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 [2], связано колоссальное магнетосопротивление 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 кислородсодержащих соединений, включающих данные атомы.

На защиту выносятся:

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

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на российских и международных конференциях: 10-я, 13-я, 15-я Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2009, 2012, 2014), IX-й семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014), XX-я Национальная конференция по использованию синхротронного излучения «СИ-2014» (Новосибирск, 2014), 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2013» (Новосибирск, 2013), XX-я, XXI-я Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2010, 2013), IV, VI International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets» (Ekaterinburg, 2008; Rostov-on-Don, 2012), VI-я, VII-я Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 2009, 2011), Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 80-летию Г.А. Коковина (Новосибирск, 2011), Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 90-летию И.Г. Юделевича (Новосибирск, 2010), XLVII-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», посвященная 50-летию НГУ (Новосибирск, 2009), Научная студенческая конференция в рамках «Дней науки НГТУ-2008» (Новосибирск, 2008).

[9] Васильева И.Г., Кардаш Т.Ю., Малахов В.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 302-310.

[10] Титов С.В., Горбенко А.П., Якшибаев Р.А., Резниченко Л.А., Альмухаметов Р.Ф., Титов В.В., Шилкина Л.А. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2007. – Т. 71, № 5. – С. 743-744.

Личный вклад автора заключается в постановке задач и составлении плана проведения исследований совместно с научным руководителем и соавторами, получении и обработке рентгеновских эмиссионных спектров на отлаженных и модернизированных автором спектрометрах УРС-2И, «Стеарат», получении и обработке К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия, серы, участии в проведении экспериментальных РФЭС-исследований и обработке экспериментальных рентгеноэлектронных спектров, написании программного кода на языке С++, осуществляющего исправление формы рентгеновских спектров на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратурного искажения, аттестации изучаемых образцов методами рентгенофазового, рентгеноспектрального, оже-электронного, рентгеновского микронзондового анализа, статической магнетохимии, анализе результатов и отборе пригодных для исследования образцов, моделировании структуры главных К-краев поглощения и энергетического спектра изучаемых соединений с помощью квантово-химических программных пакетов: FDMNES, ADF 2013 (модуль BAND), – активном участии в написании статей совместно с научным руководителем и соавторами, выступлении с устными и стендовыми докладами на российских и международных конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых российских журналах, входящих в перечень ВАК РФ и 19 тезисов докладов в сборниках трудов российских и международных конференций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и заключения. Общий объем работы составляет 165 страниц, содержит 82 рисунка, 44 таблицы и список цитируемой литературы из 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, формулируется цель и задачи исследований, научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященной катионзамещенным слоистым дисульфидам меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Различные литературные источники содержат противоречивые сведения о физико-химических свойствах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, характере распределения атомов меди по позициям в ван-дер-ваальсовом промежутке (тетраэдрические и октаэдрические позиции), зарядовых состояниях атомов металлов (Cu^+ , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{2+}). Отсутствуют экспериментальные работы, содержащие сведения о парциальных атомных вкладах элементов в структуру валентной полосы и полосы проводимости $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). В заключении главы приводится краткая характеристика методов рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии и обосновывается целесооб-

разность применения данных методов для изучения распределения электронной плотности, локализованной на атомах, исследования особенностей электронного и пространственного строения ванадийзамещенных дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых образцов, рентгеноэлектронных и рентгеновских спектрометров, методики исправления формы спектров на ширину функции аппаратурного искажения и ширину внутреннего уровня с помощью «метода столбиков» [11], квантово-химических программных пакетов, а также оценке толщины рабочего слоя для рентгеновских фотоэлектронов и характеристического излучения. В ней описаны:

- Методы синтеза и характеристики исследуемых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).
- Методики получения РФЭС-спектров на рентгеноэлектронных спектрометрах ESCA-5950B фирмы Hewlett-Packard (ИГЕМ РАН, Москва), SPECS, ESCA-3 VG Scientific LTD (ИК СО РАН, Новосибирск); методики получения РЭС-спектров на спектрометрах «Стеарат», УРС-2И; методики получения РАС-спектров на Станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск) и станции ID12 Европейского центра синхротронного излучения (Гренобль, Франция)*.
- Методика исправления формы рентгеновских спектров, основанная на решении уравнения типа свертки:

$$F(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(E)\varphi(E - E_0)dE \quad (1),$$

где E – энергия фотона, $F(E)$ – искаженная 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 аппаратурного искажения, обусловленного конечной разрешающей способностью спектрального оборудования, и форма функции искажения, вносимого шириной внутреннего уровня, являются дисперсионными:

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

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

* – спектры поглощения серы предоставлены к.ф.-м.н. Мазаловой В.Л. (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону).

[13] Никифоров И.Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1957. – Т. 21, № 10, – С. 1362-1366.

Для нахождения исправленной формы спектра в «методе столбиков» проводится разбиение экспериментальной кривой на участки шириной $\delta E = \beta/2$. В случае единичного столбика (шириной δE и высотой 1) решение уравнения (1) описывается функцией:

$$f_n(z) = \frac{1}{\pi} \sum_{m=1}^n (-1)^{m-1} \frac{n!}{m!(n-m)!} \left[\operatorname{arctg} \frac{z + \beta/4}{m-1} - \operatorname{arctg} \frac{z - \beta/4}{m-1} \right] \quad (3),$$

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

В настоящей работе в качестве оптимального приближения использовалась $f_{15}(z)$. В качестве ширин функций искажения были использованы суммарные ширины функций аппаратного искажения спектрального оборудования и ширины внутренних уровней, взятые из справочной литературы [12].

• Методика моделирования спектров поглощения изучаемых соединений в программном пакете FDMNES [13] (дипольное приближение, возбужденные состояния атомов с вакансиями на начальных уровнях и дополнительными электронами на нижних свободных орбиталях, обменно-корреляционный потенциал Хедина-Ланквиста, размер кластера 6\AA), а также методика расчета распределения плотностей занятых и свободных состояний, полученных с помощью программного пакета ADF 2013 (модуль BAND [14], базис TZP, обобщенное градиентное приближение, обменно-корреляционный потенциал PBESol, расчеты включали оптимизацию геометрии, анализ частот колебания, построение полной и парциальных плотностей состояний). Для CuCrS_2 кристаллографические данные взяты из банка ICSD. В случае дисульфида $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ один из трех атомов хрома в элементарной ячейке заменен на атом ванадия, для параметров a и c кристаллической решетки использовались данные рентгенофазового анализа. При проведении расчетов для CuCrS_2 , в случае, когда атомы меди расположены в октаэдрических позициях, данные о положении атомов меди взяты из работы [9].

Третья глава посвящена изучению РФЭС-спектров $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Исследование спектров порошковых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ показали, что $2p_{3/2,1/2}$ -спектры данных соединений обладают сложной структурой (рис. 1а). В составе $2p_{3/2}$ -компонентов соответствующих спектров можно выделить низкоэнергетические составляющие (I) с $E_{ce} = \sim 932,0$ эВ, высокоэнергетические составляющие (II) и (III) с $E_{ce} = \sim 934,0$ и $\sim 936,0$ эВ соответственно и спутанные линии (S) с $E_{ce} = \sim 942,0$ и $\sim 948,0$ эВ. Составляющие (I) по энергетическому положению максимумов могут быть соотнесены с атомами меди

* – спектры поглощения серы предоставлены к.ф.-м.н. Мазаловой В.Л. (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону).

[12] Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М: Наука, 1982. – 376с.

[13] Joly Y. Manuel de FDMNES. – Grenoble: Institut Néel, 2012. – 9p.

[14] BAND 2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands // <http://www.scm.com>.

в состоянии Cu^+ (реперные соединения Cu_2S и Cu_2O , $E_{\text{св}}(\text{Cu}(2p_{3/2})) = \sim 932,4$ эВ), составляющие (II) и (III) могут быть соотносены с атомами меди в состоянии Cu^{2+} (реперные соединения CuO , CuCl_2 , CuSO_4 , $E_{\text{св}}(\text{Cu}(2p_{3/2})) = 933,7(4)$, $933,7(7)$ и $935,4(5)$ эВ соответственно). 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+} . Отношения суммарной интегральной интенсивности составляющих (II) и (III) к интегральной интенсивности составляющей (I) коррелирует с отношениями концентрации кислорода и серы на поверхности $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученными по данным оже-электронной спектроскопии.

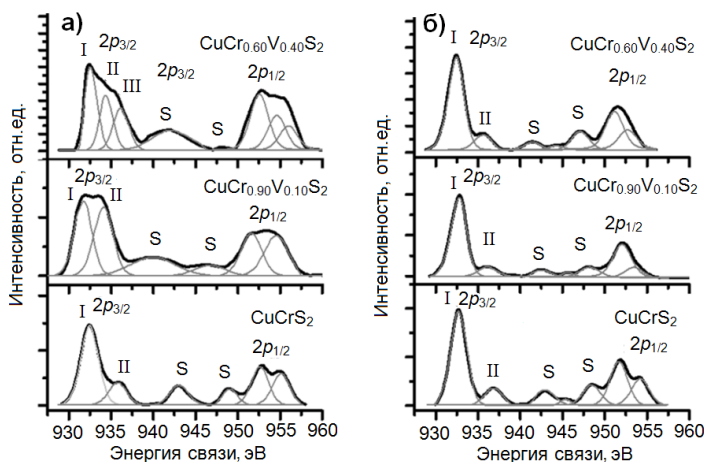


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) до (а) и после (б) проведения ионно-лучевого травления

Ионно-лучевое травление поверхности порошковых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) ионами аргона на глубину 200 \AA существенно снизило вклад составляющих (II) и (III), а также сателлитных линий S (рис. 1б). Это показывает, что наличие данных составляющих связано с атомами меди, расположенными в приповерхностных разрушенных и окисленных слоях поликристаллических частиц (размер частиц $\sim 5\div 25$ мкм). В случае РФЭС-спектров керамического и кристаллического образцов дисульфида CuCrS_2 , которые характеризуются меньшей удельной поверхностью в сравнении с порошковыми образцами, структура спектров подобна спектру порошкового CuCrS_2 , подвергнутого ионно-лучевому травлению поверхности. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что основным состоянием атомов меди в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ является Cu^+ . Это согласуется с данными работ [4, 7, 15] о зарядовом состоянии атомов меди в CuCrS_2 .

[15] Hollander J.C.Th., Sawatzky G., Haas C. // Solid State Communications. – 1974. – V. 15. – P. 747-751.

В случае $2p_{3/2,1/2}$ -спектров хрома, ванадия и серы в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ также наблюдается сложная структура спектров, обусловленная наличием атомов в состояниях $\text{Cr}^0, \text{Cr}^+, \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+/4+}, \text{Cr}^{6+}; \text{V}^0, \text{V}^+, \text{V}^{2+}, \text{V}^{3+/4+}; \text{S}^{2-}, \text{S}^0, \text{S}^+, \text{S}^{4+}, \text{S}^{6+}$; Основными зарядовыми состояниями элементов из перечисленных являются $\text{Cu}^+, \text{Cr}^{3+/4+}, \text{V}^{3+/4+}, \text{S}^{2-}$. Вклад прочих зарядовых состояний атомов коррелирует с концентрацией кислорода на поверхности изучаемых соединений. Соответствующий вклад является наибольшим в случае порошковых образцов дисульфидов, обладающих наибольшей удельной поверхностью по отношению к кристаллическим и керамическим образцам [16].

Полученные результаты позволяют заключить, 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, связанными с наличием на поверхности изучаемых дисульфидов кислородсодержащих соединений.

В четвертой главе проводится комплексное исследование ванадий-замещенных дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,0\div 0,40$) с помощью РЭС-спектроскопии, которое 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 $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$. Это подтверждается величиной эффективного магнитного момента CuCrS_2 , равной 3,79(1) М.Б., близкой к значению 3,87 М.Б., характерному для свободного иона Cr^{3+} (ион Cu^+ является диамагнитным). В области содержания ванадия $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,10$) наблюдается сдвиг максимумов рентгеновских эмиссионных $\text{Cr}(\text{K}\alpha_1)$ -линий в область, соответствующую большим энергиям по сравнению с исходным дисульфидом CuCrS_2 (рис. 2а). Это свидетельствует об изменении зарядового состояния атомов хрома $\text{Cr}^{3+}\rightarrow\text{Cr}^{4+}$. Одновременно наблюдаются наибольшие значения энергетического положения максимумов для $\text{V}(\text{K}\alpha_1)$ -линий, отвечающее состоянию V^{4+} (VO_2). Можно предположить, что атомы ванадия, замещающие атомы хрома в слоях $[\text{CrS}_2]$, находятся в состоянии V^{4+} .

Также в данной области концентраций ванадия наблюдается минимум энергетического положения $\text{Cu}(\text{K}\alpha_1)$ -линий и минимальное значение для отношения интегральных интенсивностей линий $\text{Cu}(\text{L}\beta)/\text{Cu}(\text{L}\alpha)$, что свидетельствует об увеличении электронной плотности на атомах меди (рис. 2а, рис. 3). Поскольку атомы меди в исходном дисульфиде находятся в состоянии Cu^+ , то соответствующее изменение энергии $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -линий и отношения $\text{S}(\text{Cu}(\text{L}\beta))/\text{S}(\text{Cu}(\text{L}\alpha))$ связано с переходом части атомов меди, в состояние, близкое к Cu^0 . Атомы серы в данной области концентраций сохраняют

[16] Михлин Ю.Л. // Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. – 2001. – Т. 55, № 3 – С. 80–84.

зарядовое состояние S^{2-} .

Таким образом, замещение хрома ванадием в рассматриваемой области концентраций приводит к изменению распределения зарядов для части атомов от $Cu^+Cr^{3+}(S^{2-})_2$ к $Cu^{(0+\delta)}Cr^{(4-\delta)+}_{1-x}V^{(4-\delta)+}_x(S^{2-})_2$ ($\delta \rightarrow 0$), т.е. хром проявляет донорные свойства, медь – акцепторные.

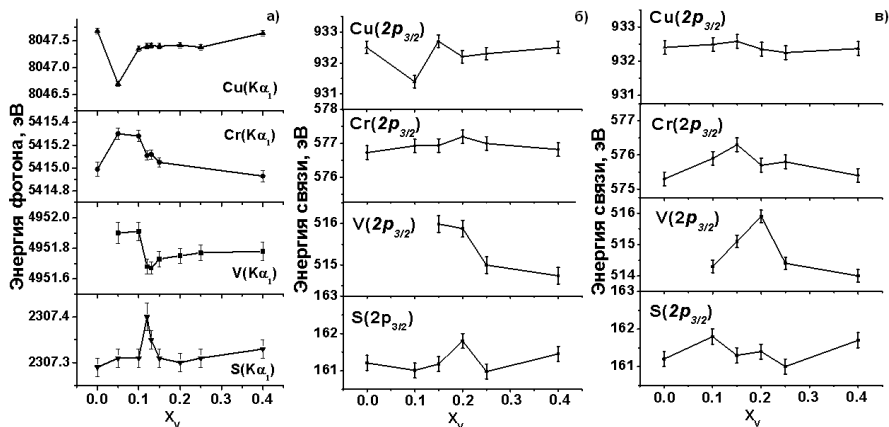


Рис. 2. Энергетическое положение максимумов РЭС-линий и главных составляющих РФЭС-линий элементов для порошковых образцов дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0 \div 0,40$)

Дальнейшее увеличение содержания ванадия ($x > 0,10$) приводит к изменению распределения зарядов к $Cu^+Cr^{3+}_{1-x}V^{3+}_x(S^{2-})_2$. В области концентраций ванадия $x=0,12 \div 0,40$ хром и ванадий проявляют акцепторные свойства, медь – донорные. Наиболее интенсивно данное перераспределение зарядов наблюдается в области $x=0,12 \div 0,15$. При $x=0,12 \div 0,13$ также наблюдается смещение максимумов $S(K\alpha_1)$ -линий в область больших энергий. Это свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атомах серы в данной области концентраций ванадия, однако зарядовое состояние атомов серы остается близким к S^{2-} .

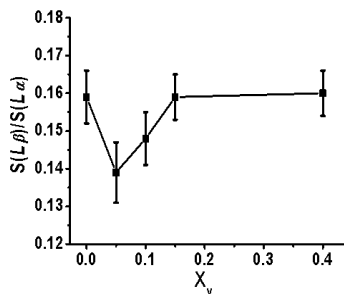


Рис. 3. Отношение интегральных интенсивностей линий $Cu(L\beta)/Cu(L\alpha)$ для порошковых образцов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0 \div 0,40$)

$K\alpha_1$ -линий элементов, входящих в состав $CuCr_{1-x}V_xS_2$, согласуются с данными о характере зависимости эффективного магнитного момента исследуемых соединений (рис. 4). 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

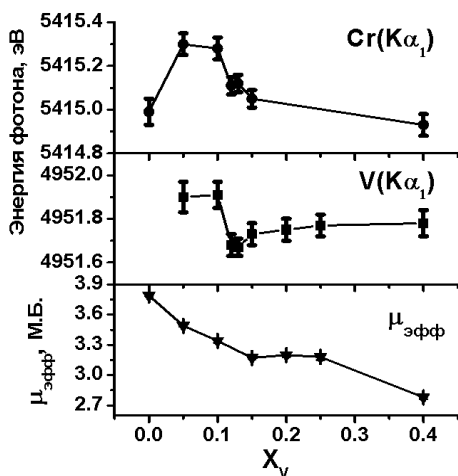


Рис. 4. Энергетическое положение максимумов Cr(K α_1)-, V(K α_1)-линий и эффективные магнитные моменты для порошковых образцов дисульфидов CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ ($x=0\div 0,40$)

зависимости эффективного магнитного момента CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ 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 , $\mu_{эфф} = 2,83$ и 1,73 М.Б. соответственно) обладают меньшими эффективными магнитными моментами в сравнении с магнитными моментами для состояний Cr $^{3+}$, V $^{3+}$ (конфигурации 3d 3 и 3d 2 , $\mu_{эфф} = 3,87$ и 2,83 М.Б. соответственно).

Сопоставление полученных результатов с результатами проведенных исследований 2p $_{3/2}$ -линий порошковых образцов дисульфидов CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ ($x=0\div 0,40$) показывают, что не наблюдается полного соответствия характера перераспределения электронной плотности на поверхности и в объеме изученных образцов (рис. 2а-в). Сохраняются лишь общие тенденции: уменьшение энергии Cu(2p $_{3/2}$)-линии при $x=0,10$, соответствующее изменению зарядового состояния меди Cu $^+ \rightarrow$ Cu 0 ; тенденция к увеличению энергии Cr(2p $_{3/2}$)-линии при $x=0\div 0,15$, связанная с изменением зарядового состояния Cr $^{3+} \rightarrow$ Cr $^{4+}$; уменьшение энергии V(2p $_{3/2}$)-линии при $x=0,25$, обусловленное изменением зарядового состояния V $^{4+} \rightarrow$ V $^{3+}$. Исходя из элементного состава приповерхностных слоев, можно заключить, что данное неполное соответствие, может быть обусловлено, отклонениями состава приповерхностных слоев от состава объема как до, так и после проведения ионно-лучевого травления.

Отмеченные минимумы энергетического положения Cu(K α_1)-, Cu(2p $_{3/2}$)-линий и отношения S(L β)/S(L α) при $x=0,05\div 0,10$ указывают на увеличение электронной плотности на атомах меди. Это соответствует уменьшению положительного заряда на атомах меди q , что может обуславливать ослабление взаимодействия катионов меди с анионами серы. Данное ослабление позволяет объяснить увеличение ионной проводимости CuCr $_{1-x}$ V $_x$ S $_2$ при данных концентрациях ванадия.

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

V^0 , V^+ , V^{2+} . Наличие соответствующих зарядовых состояний на поверхности поликристаллических частиц исследуемых дисульфидов делает данные частицы подобными искусственно получаемым гранулированным образцам сплавов с ограниченной растворимостью компонентов (Ag/Mn, Cu/Co), обладающих гигантским магнетосопротивлением. Это, в свою очередь, может вносить дополнительный вклад в магниторезистивные свойства исследуемых материалов.

В пятой главе проведено исследование К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы в составе порошковых образцов ванадийзамещенных дисульфидов меди-хрома $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$).

Структура полученных в настоящей работе К-спектров металлов в дисульфидах $CuCr_{1-x}V_xS_2$ ($x=0\div 0,40$), подобна структуре спектров $CuCr_{1-x}V_xS_2$, представленных в работе [17]. Для сопоставления экспериментальных и теоретических результатов проведено исправление формы экспериментальных К-спектров поглощения на ширины внутреннего уровня и функции аппаратного искажения с помощью «метода столбиков» (рис. 5).

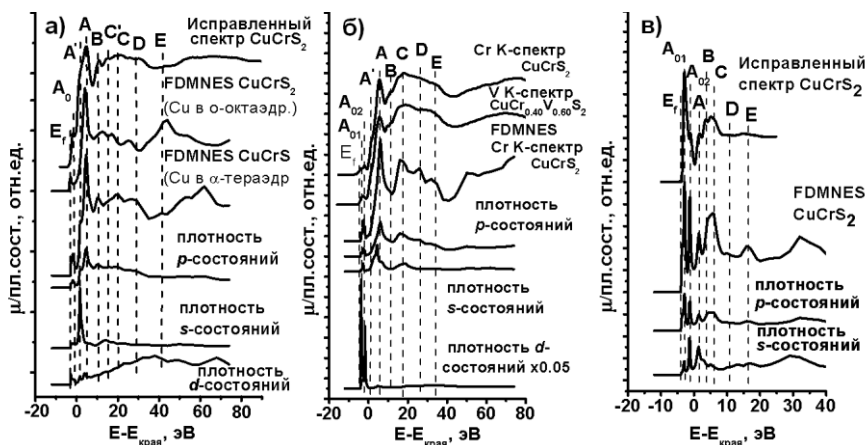


Рис. 5. Сопоставление структур К-спектров поглощения $CuCr_{1-x}V_xS_2$ и сечений поглощения, рассчитанных в FDMNES, с распределениями плотностей свободных s -, p -, d -состояний элементов: К-спектры меди (а), К-спектры хрома и ванадия (б), К-спектры серы (в)

Учитывая, что в литературе имеются данные о возможности расположения атомов меди как в α -тетраэдрических, так и о-октаэдрических позициях [6, 9], в рамках метода конечных разностей (FDMNES) осуществлено моделирование структуры К- спектра поглощения меди в этих двух типах окружения (предельные гипотетические случаи). Структура экспериментального К-спектра поглощения меди в дисульфиде $CuCrS_2$ соответствует расположению атомов меди в тетраэдрических позициях (рис. 5а). Основные особенности тонкой структуры К-края поглощения сохраняются для всех составов

[17] Васильева И.Г., Кривенцов В.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010, – № 8. – С. 25-30.

$\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Совместное рассмотрение структуры сечения поглощения для К-края меди и распределений плотностей свободных s -, p -, d -состояний позволяет заключить, что структура К-спектра меди определяется распределением свободных p -состояний. Однако, в энергетической области, соответствующей особенностям (A_0), (A), (A'), (C') имеются также слаби-интенсивные максимумы распределений s - и d -состояний (рис. 5а). В этой связи природа данных максимумов, по-видимому, частично связана с гибридизацией свободных s -, p - и p -, d -состояний меди.

Подобие структур К-спектров поглощения хрома и ванадия (рис. 5б) для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ позволяет заключить, что характеры ближнего локального окружения атомов хрома и ванадия близки – т.е. происходит замещение атомов хрома атомами ванадия в октаэдрических позициях дисульфидных слоев $[-\text{S}-\text{CrS}-]$. Сопоставление сечений поглощения для К-спектров поглощения хрома и ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с распределениями плотностей свободных s -, p -, d -состояний показывает, что структура спектров поглощения определяется, в основном, распределением плотности p -состояний. В отличие от распределений плотностей свободных d -состояний меди, для свободных d -состояний хрома и ванадия 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 переход $1s \rightarrow 3d$ вносит значимый вклад в интенсивность предкраевых максимумов (A_{01}) и (A_{02}). Корреляции в расположении максимумов свободных s -, p -, d -состояний (рис. 5б) 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 как для хрома, так и для ванадия.

В случае К-спектров поглощения серы наблюдается хорошее согласие экспериментальных спектров и теоретических сечений поглощения (рис. 5в). Анализ сечения поглощения и распределений плотностей свободных s - и p -состояний серы позволяет заключить, что структура К-спектров поглощения серы определяется распределением свободных p -состояний. Однако, в областях особенностей (A_{01}), (A_{02}), (A), (C) может наблюдаться гибридизация свободных p - и s -состояний (рис. 5в).

В **шестой главе** проводится исследование электронного строения дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Для проведения детального анализа тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров валентных полос в рамках DFT-метода выполнены квантово-химические расчеты электронного строения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0, \sim 0,33$). Сопоставление структур $\text{Cu}(\text{L}\alpha)$ -, $\text{Cr}(\text{K}\beta_{2,5})$ -, $\text{V}(\text{L}\alpha)$ - и $\text{S}(\text{K}\beta_{1,x})$ -спектров с распределениями плотностей занятых s -, p -, d -состояний в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) позволяет заключить, что структура спектров металлов определяется распределениями занятых d -состояний (рис. 6а-в), структура

$S(K\beta_{1,x})$ -спектров определяется распределением занятых p -состояний (рис. 6г). Взаимное рассмотрение распределений занятых s -, p -, d -состояний позволяет заключить, что парциальные атомные вклады Cu, Cr, V в структуру вершины валентной полосы определяются распределениями d -состояний, вклады серы – распределениями p -состояний.

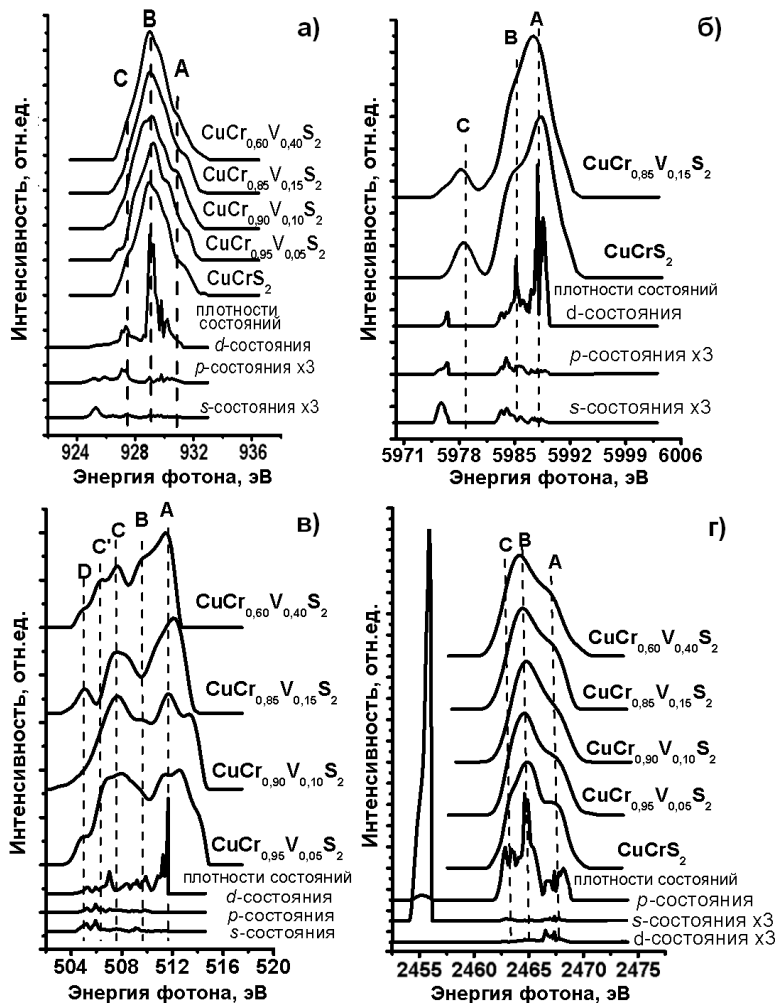


Рис. 6. Сопоставление структур эмиссионных спектров $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с распределениями плотностей занятых s -, p -, d -состояний элементов:

$\text{Cu}(L\alpha)$ -спектры (а), $\text{Cr}(K\beta_{2,5})$ -спектры (б), $\text{V}(L\alpha)$ -спектры (в), $\text{S}(K\beta_{1,x})$ -спектры (г)

Относительные энергетические привязки спектров эмиссии и поглощения порошковых образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) проведены с использованием значений потенциалов ионизации уровней, определенных по К-спектрам поглощения элементов (точка перегиба К-края), данных об энергетическом положении РФЭС $2p_{3/2}$ -линий элементов, а также на основании данных об энергетическом положении особенностей (A) К-спектров поглощения, полученных из теоретических расчетов методом конечных разностей (FDMNES). Все три методики привязки позволили получить подобные распределения электронной плотности в окрестностях вершины валентной зоны и дна зоны проводимости.

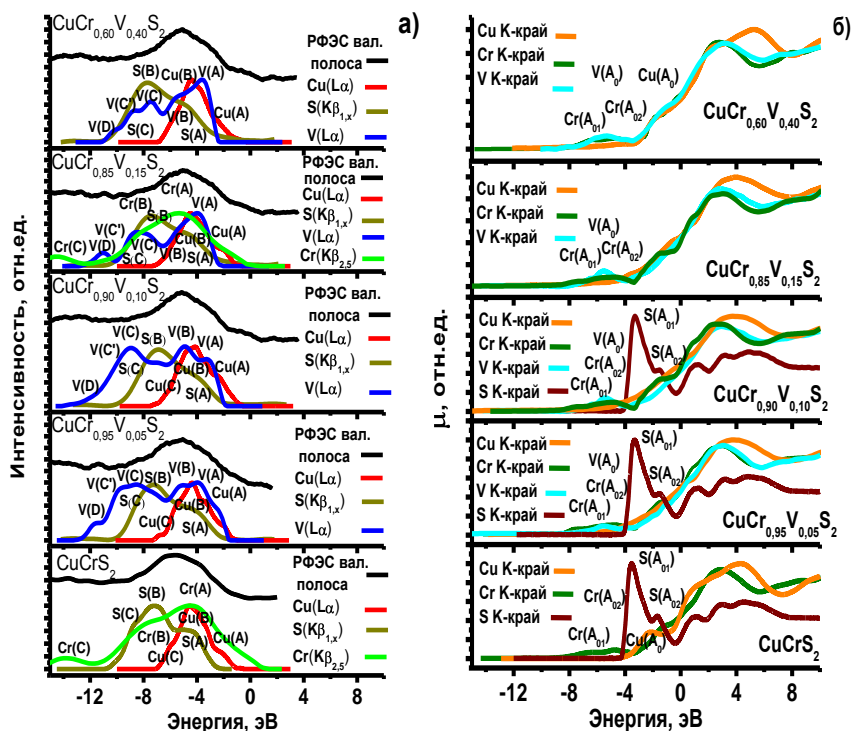


Рис. 7. Электронное строение $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: привязка эмиссионных спектров к единой энергетической шкале (а), привязка спектров поглощения к единой энергетической шкале (б)

Спектры привязаны относительно уровня вакуума с использованием энергетического положения К-краев поглощения

На рис. 7 представлены привязанные к единой энергетической шкале выше рассмотренные спектры валентных полос для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Проведенные с использованием энергетического положения К-краев погло-

щения относительные энергетические привязки показывают, что максимумы вкладов занятых d -состояний меди, хрома и ванадия локализованы в области вершины валентной зоны исследуемых соединений (особенности (А) и (В) $L\alpha$ -спектра меди (рис. 6а, рис. 7а); особенности (А) $K\beta_{2,5}$ -спектров хрома (рис. 6б, рис. 7а); особенности (А) и (В) $L\alpha$ -спектров ванадия (рис. 6в, рис. 7а)). Основные максимумы вкладов плотности $3p$ -состояний серы (особенности (В) и (С) $S(K\beta_{1,x})$ -спектров (рис. 6г, рис. 7а)) локализованы в глубине валентной зоны.

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 локализуется в области вершины валентной зоны (особенности (А) и (В) $L\alpha$ -спектра ванадия (рис. 6в, рис. 7а)), замещая вклад d -состояний хрома (особенность (А) $K\beta_{2,5}$ -спектра хрома (рис. 7а)).

В случае исходного для $CuCr_{1-x}V_xS_2$ дисульфида меди-хрома $CuCrS_2$ (рис. 7б) нижние свободные состояния в зоне проводимости соединений соответствуют np -, nd -состояниям хрома (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ К-спектров поглощения хрома (рис. 7б, рис. 5б)). В области больших энергий располагаются np -состояния серы (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ К-спектров поглощения серы (рис. 7б, рис. 5в)) и меди (особенность (A_0) К-спектров поглощения меди (рис. 7б, рис. 5а)). 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 К-спектров поглощения меди для данных составов (рис. 7б). Для всех рассмотренных составов $CuCr_{1-x}V_xS_2$ вклад свободных np -, nd -состояний ванадия (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ К-спектров поглощения ванадия (рис. 7б, рис. 5б)) локализуется в энергетической области, соответствующей вкладу свободных np -, nd -состояний хрома (особенности $(A_{01}), (A_{02})$ К-спектров поглощения хрома (рис. 7б)). Это свидетельствует о замещении состояний хрома у дна зоны проводимости свободными состояниями ванадия.

Таким образом, свободные состояния хрома у дна зоны проводимости замещаются состояниями ванадия, одновременно увеличивается вклад занятых состояний ванадия в области вершины валентной зоны $CuCr_{1-x}V_xS_2$ (рис. 7а-б).

Совмещение рентгеновских эмиссионных спектров и спектров поглощения не позволило оценить ширину энергетической щели между электронными уровнями, соответствующими занятым и свободным состояниям изучаемых соединений (ширину запрещенной зоны). Это связано, прежде всего, с малой шириной запрещенной зоны соединений ($\sim 0,3$ эВ при точности энер-

гетической привязки 0,5-1,0 эВ), проявлением многоэлектронных эффектов, происходящих при ионизации остовных уровней (оже-процесс, shake-up, shake-off-процессы), отклонением реальной функции аппаратурного искажения от дисперсионной формы, которая используется в «методе столбиков».

Проведенные в программном пакете ADF 2013 расчеты показывают, что основные вклады парциальных состояний металлов в CuCrS_2 локализованы в вершине валентной полосы соединения (рис. 8а). Основной вклад занятых состояний серы локализован в глубине валентной зоны. Анализ парциальных вкладов на границе запрещенной зоны (0,29 эВ) показывает следующий порядок чередования занятых состояний: состояния серы, состояния меди, состояния хрома (рис. 8а, вставка).

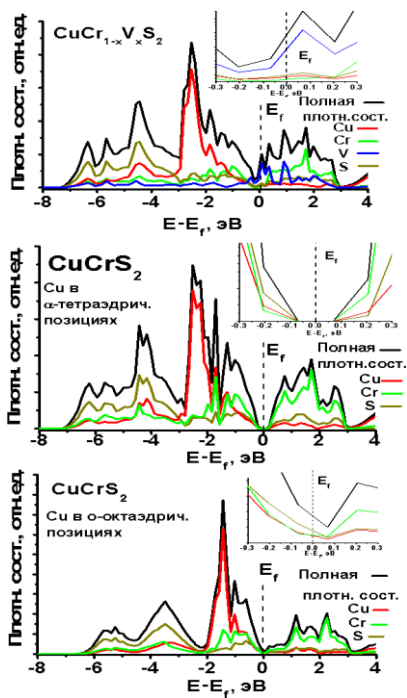


Рис. 8. Распределение занятых и свободных состояний в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, рассчитанное в ADF 2013

На этом же рисунке показан порядок чередования свободных состояний в структуре дна зоны проводимости CuCrS_2 : состояния хрома, состояния меди, состояния серы. Полученное распределение занятых и свободных состояний для CuCrS_2 подобно представленному в работе [4].

Результаты квантово-химических расчетов плотностей занятых и свободных состояний для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x \sim 0,33$) представлены на рис. 8б. Для ванадийзамещенного соединения характер распределения свободных состояний меди, хрома и серы в валентной зоне и зоне проводимости аналогичен CuCrS_2 . Максимумы вкладов занятых и свободных состояний ванадия локализуются в энергетических областях, соответствующих расположению основных максимумов состояний хрома: в окрестностях вершины валентной

полосы и дна зоны проводимости.

Таким образом, происходит замещение состояний хрома состояниями ванадия. Проведенные расчеты показывают, что наибольшее перекрытие занятых и свободных состояний наблюдается для состояний ванадия.

Результаты осуществленных квантово-химических расчетов подтверждают закономерности строения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученные на основании относительной энергетической привязки рентгеновских спектров к единой энергетической шкале.

В литературе имеются данные о возможности расположения атомов меди не только в α -тетраэдрических, но и в о-октаэдрических позициях межслоевых промежутков [6, 9]. Однако, в литературных источниках отсутствуют данные об электронном строении изучаемых соединений в предельном гипотетическом случае расположения атомов меди в о-октаэдрических позициях. В этой связи проведено исследование влияния характера расположения атомов меди в соответствующих типах позиций на электронную структуру CuCrS_2 . Проведенные в ADF 2013 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 (рис. 8в). Однако, щель между занятыми и свободными состояниями в данном случае отсутствует. Таким образом, CuCrS_2 при расположении атомов меди в о-октаэдрических позициях межслоевых промежутков должен обладать металлическим характером электронной проводимости.

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 ($\text{Cu}(\text{L}\alpha)$, $\text{Cr}(\text{K}\beta_{2,5})$, $\text{V}(\text{L}\alpha)$, $\text{S}(\text{K}\beta_{1,x})$) 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 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 (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 ADF 2013, модуль BAND) показывают, что расположение атомов меди в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков приводит к наличию щели между занятыми и свободными состояниями (0,29 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 .

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 состояниях Cu^{2+} , атомы ванадия в состояниях V^0 , V^+ , V^{2+} , атомы хрома в состояниях Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , Cr^{6+} атомы серы в состояниях S^0 , S^+ , S^{4+} , S^{6+} . Это может оказывать влияние на магнеторезистивные свойства $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ и связано с присутствием на поверхности исследуемых дисульфидов кислородсодержащих соединений меди, хрома, ванадия, серы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. 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.
2. 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.
3. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Калинин А.В., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Булеев 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.
4. 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.
5. Соколов В.В., Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Кучумов Б.М., Прозоров П.А., Топякова М.В., Мазалов Л.Н., Диков Ю.П., Булеев М.И., Пичугин А.Ю., Филатова И.Ю., Бердинский А.С., Величко А.А. Рентгеновские и оже-микронзондовые исследования кристаллов слоистых дисульфидов хрома, допированных ванадием // Журн. структур. химии. – 2014.–Т. 55, № 5. – С. 898-903.
6. Коротаев Е.В., Сырковашин 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. 633-637.

7. 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.
8. 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 дихалькогенидов хрома // IX-й семинар СО РАН –УРО РАН «Термодинамика и Материаловедение»: Тез. докл. – Новосибирск, 2014. – С. 98.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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 2011: Тез. докл. – Москва, 2011.– С. 113.
13. 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.
14. 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.
15. 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.

КОРОТАЕВ Евгений Владимирович

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

Автореф. диссерт. на соискание уч. степени кандидата физико-математических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 11.09.2015

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура «TimesNew Roman»

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 157

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090