

Магнитные и транспортные свойства соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$

© Р.Ф. Альмухаметов, Р.А. Якшибаев, Э.В. Габитов

Башкирский государственный университет,
450074 Уфа, Россия

E-mail: inter dpt@bsu.bashedu.ru

(Поступила в окончательном виде 28 декабря 1998 г.)

Исходя из сравнения экспериментальных и расчетных эффективных магнитных моментов, показано, что в соединениях $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ сера находится в двух разных состояниях окисления: S^{1-} и S^{2-} , а ванадий проявляет более высокую степень окисления (V^{3+}), чем хром (Cr^{2+}). Предложена модель, объясняющая снижение энергии активации дефектообразования в Cu-подрешетке и рост Cu^+ -катионной проводимости при замещении хрома ванадием.

Дихалькогениды хрома MCrX_2 ($M = \text{Ag}, \text{Cu}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) имеют смешанную ионно-электронную проводимость и относятся к гексагональной системе. Структура этих соединений состоит из чередующихся тройных атомных слоев $X\text{-Cr-X}$, перпендикулярных к гексагональной оси "с", между которыми расположены атомы меди и серебра [1–3]. Атомы внутри тройных слоев CrX_2 связаны между собой сильными ионно-ковалентными связями, а соседние тройные слои связаны друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовскими силами. Поэтому атомы Ag и Cu в таких соединениях проявляют высокую подвижность в ван-дер-ваальсовских щелях. Однако природа быстрого ионного переноса в подобных системах в зависимости от характера связи атомов исследована недостаточно. В данной работе сообщаются результаты исследований магнитной восприимчивости и обсуждается влияние особенностей связей атомов в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ на величину Cu^+ -катионной проводимости.

Образцы синтезировались методом твердофазных реакций из исходных элементов при температуре 700°C . Структурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой УВД-2000 с применением CoK_α -излучения в интервале температур от комнатной до 600°C . Исследования магнитной восприимчивости проводились методом Фарадея в интервале $20\text{--}400^\circ\text{C}$.

Согласно результатам рентгенофазового анализа составы с $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15$ были однофазными, а на дифрактограммах составов с $x = 0.2; 0.25; 0.3$ обнаружены слабые линии, принадлежащие Cu_3VS_4 . Содержание этого соединения в исследуемых образцах не менялось в исследуемом интервале температур $20\text{--}600^\circ\text{C}$ с изменением содержания V.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки a и c носят линейный характер. В районе 400°C на этих зависимостях наблюдается излом со скачкообразным изменением коэффициента термического расширения. По результатам наших структурных исследований, это связано с перераспределением подвижных атомов Cu по различным кристаллографическим позициям. Параметры a и c слабо меняются с изменением содержания ванадия, что объясняется бли-

зостью атомных номеров и атомных размеров Cr и V ($R_V = 1.34, R_{\text{Cr}} = 1.27 \text{ \AA}$) [4]. Исходя из линейной зависимости параметров элементарной ячейки от состава и анализа интегральных интенсивностей линий, сделано заключение об изоморфном замещении хрома ванадием в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $1/\chi(T)$ носят линейный характер и подчиняются закону Кюри–Вейсса. Для составов $x = 0; 0.15; 0.2; 0.25$ температура Кюри имеет отрицательные значения, что свидетельствует о существовании в исследуемых соединениях антиферромагнитного взаимодействия. Для $x = 0.1$ и 0.3 температура Кюри принимает небольшие положительные значения, что показывает на существование слабого ферромагнитного взаимодействия. Наши результаты по CuCrS_2 находятся в согласии с данными работ [1–3].

Расчетные и экспериментальные эффективные магнитные моменты в зависимости от состава приведены на рис. 1. При расчетах предполагалось, что орбитальный момент полностью "заморожен" кристаллическим полем, что справедливо для атомов, входящих в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ [5]. Расчеты проводились для различных моделей. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается, когда в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ атомы хрома связаны с атомами серы двойной связью, а атомы ванадия — тройной. Это согласуется с более высокой электроотрицательностью ванадия. Атомы Cu связаны с атомами S одинарной связью.

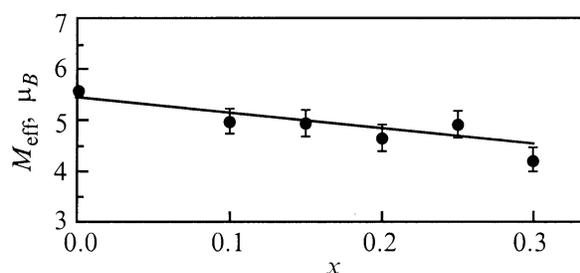


Рис. 1. Зависимость эффективного магнитного момента для соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ от содержания V (точки — эксперимент, линия — расчет).

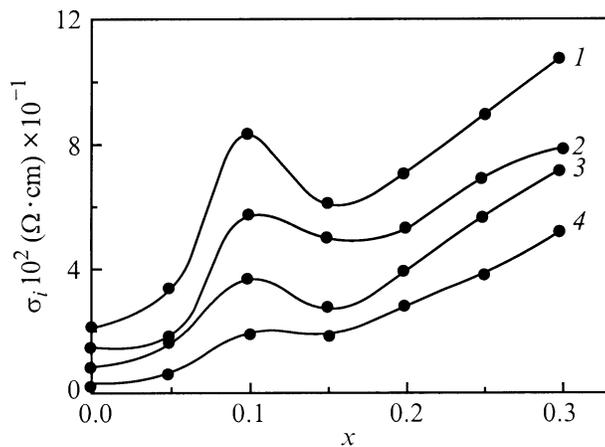


Рис. 2. Зависимость Cu^+ -катионной проводимости от содержания V для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при различных температурах T ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 415, 2 — 375, 3 — 360, 4 — 345.

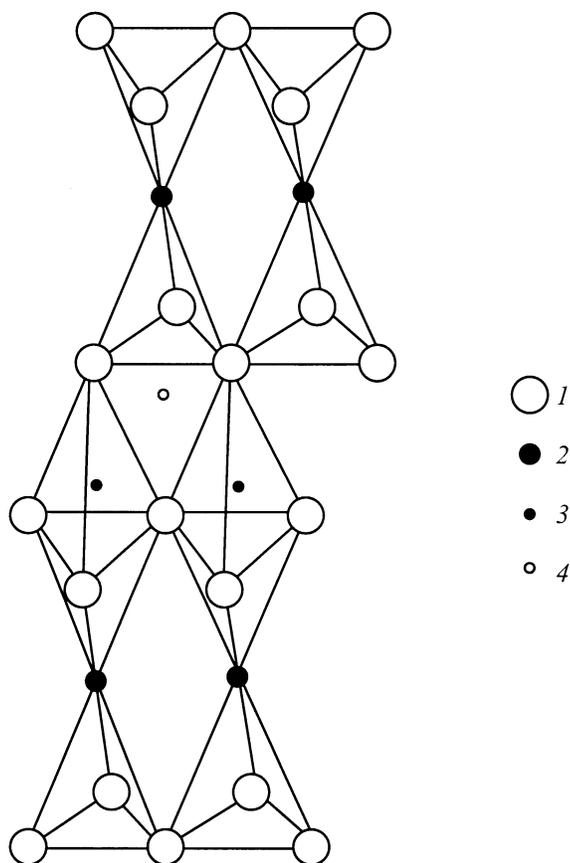


Рис. 3. Фрагмент структуры CuCrS_2 . 1 — S, 2 — Cr, 3, 4 — Cu в α - и β -позициях соответственно.

Размеры S в соединениях CuCrS_2 (1.74 \AA), AgCrS_2 (1.748 \AA) и NaCrS_2 (1.774 \AA) ближе к размеру иона S^{2-} (1.82 \AA), чем к размеру атома S (1.04 \AA) [1]. Размеры

Cr (0.64 и 0.705 \AA) в CuCrS_2 и (0.612 и 0.652 \AA) в AgCrS_2 ближе к размерам Cr^{3+} (0.64 \AA) и Cr^{2+} (0.83 \AA), чем к размеру атома Cr (1.27 \AA). Поэтому мы полагаем, что связь атомов в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ преимущественно ионная.

Полученные результаты позволяют качественно объяснить рост Cu^+ -катионной проводимости с увеличением содержания V в исследуемых образцах (рис. 2). Для этого рассмотрим фрагмент структуры CuCrS_2 , взятый из [1,2] (рис. 3). Координация атомов Cr внутри тройных слоев — октаэдрическая. Атомы халькогена соседних тройных слоев плотно упакованы и образуют две неэквивалентные тетраэдрические позиции (α и β). Для CuCrS_2 при комнатной температуре атомы Cu с вероятностью 0.95 занимают α -позиции, а β -позиции — с вероятностью 0.05 [6]. Считается, что перенос ионов Cu^+ в подобных структурах происходит в базисных плоскостях путем последовательных перескоков между α - и β -позициями [7]. Как следует из результатов наших исследований магнитной восприимчивости, атомы серы в тройных слоях являются неэквивалентными: атомы S, находящиеся выше ван-дер-ваальсовской щели имеют эффективный заряд, равные $-e$, а атомы S, находящиеся ниже — $-2e$ (e — элементарный заряд). При замещении Cr ванадием эффективный заряд атомов серы, находящийся выше ван-дер-ваальсовской щели, возрастает до $-2e$. Элементарный расчет с учетом только кулоновского взаимодействия ионов Cu^+ с ближайшими соседями показывает, что замещение Cr ванадием приводит к уменьшению энергии дефектообразования в Cu-подрешетке и к росту ионной проводимости.

Таким образом, в работе показано, что в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ имеет место изоморфное замещение хрома ванадием. Связь между атомами преимущественно ионная. В зависимости от состава наблюдается ферромагнитное или антиферромагнитное взаимодействие. Замещение хрома приводит к росту Cu^+ -катионной проводимости. Предложена модель, объясняющая это явление.

Список литературы

- [1] P.F. Bongers, C.F. van Bruggen, J. Koopstra, W.P.A. Omloo, G.A. Wiegers, F. Jellinek. *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 6, 977 (1968).
- [2] F.M.R. Engelsman, G.A. Wiegers, F. Jellinek, B. van Laar. *J. Solid State Chem.* **6**, 6, 574 (1973).
- [3] N. Le. Nagard, G. Collin, O. Gorochov. *Mat. Res. Bull.* **14**, 1411 (1979).
- [4] И.Т. Горонковский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Краткий справочник по химии. Наук. думка, Киев (1987). 830 с.
- [5] Я.Г. Дорфман. Магнитные свойства и строение вещества. ГИТТЛ, М. (1955). 368 с.
- [6] R.A. Yakshibayev, G.R. Akmanova, R.F. Almukhametov, V.N. Konev. *Phys. Stat. Sol. (a)* **124**, 417 (1991).
- [7] P. Druesch, T. Hibma, W. Buhner. *Phys. Rev.* **B27**, 8, 5052 (1983).