

# 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: interdpt@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:  $\text{S}^{1-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , а ванадий проявляет более высокую степень окисления ( $\text{V}^{3+}$ ), чем хром ( $\text{Cr}^{2+}$ ). Предложена модель, объясняющая снижение энергии активации дефектообразования в Cu-подрешетке и рост  $\text{Cu}^+$ -катионной проводимости при замещении хрома ванадием.

Дихалькогениды хрома  $\text{MCrX}_2$  ( $M = \text{Ag}, \text{Cu}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 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  $\text{CrX}_2$  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  $\text{Cu}^+$ -катионной проводимости.

Образцы синтезировались методом твердофазных реакций из исходных элементов при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Структурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 с высокотемпературной приставкой УВД-2000 с применением  $\text{CoK}_\alpha$ -излучения в интервале температур от комнатной до  $600^\circ\text{C}$ . 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  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ . 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  $400^\circ\text{C}$  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  $\text{CuCrS}_2$  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.

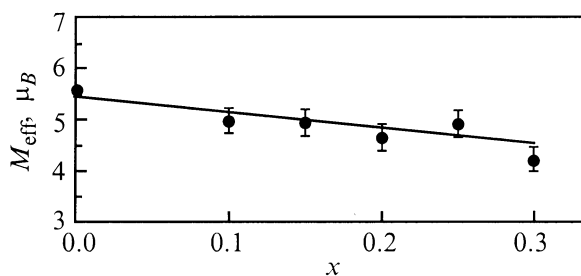
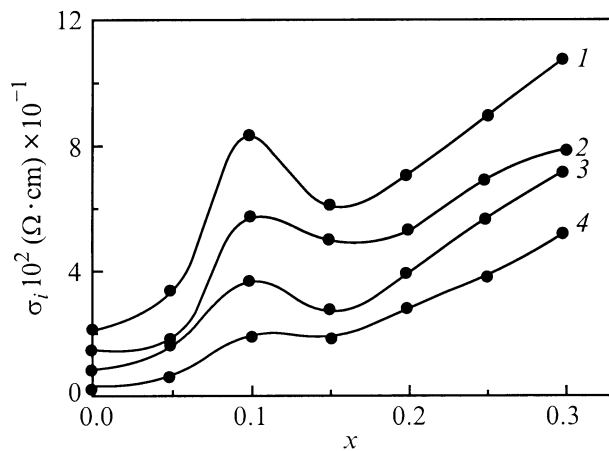
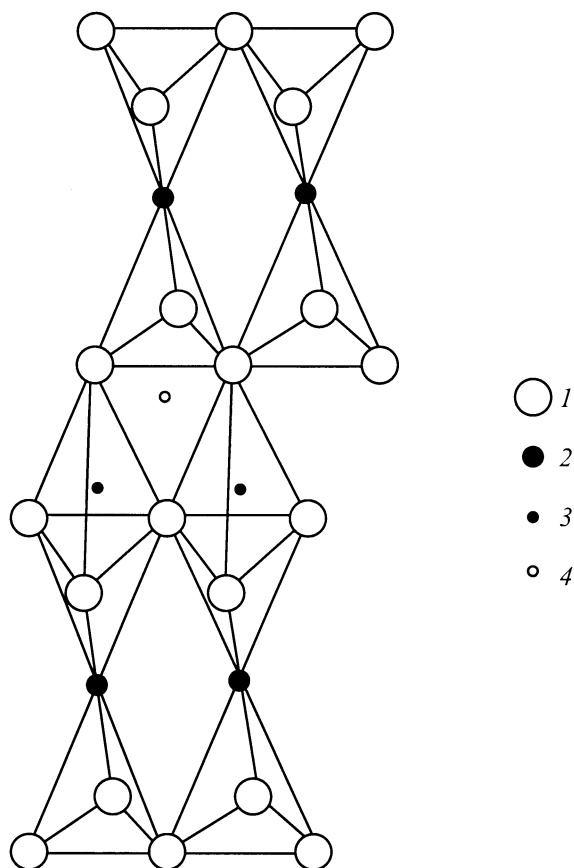


Рис. 1. Зависимость эффективного магнитного момента для соединений  $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$  от содержания V (точки — эксперимент, линия — расчет).



**Рис. 2.** Зависимость  $\text{Cu}^+$ -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  $\text{CuCrS}_2$ . 1 — S, 2 — Cr, 3, 4 — Cu в  $\alpha$ - и  $\beta$ -позициях соответственно.

Размеры S в соединениях  $\text{CuCrS}_2$  (1.74 Å),  $\text{AgCrS}_2$  (1.748 Å) и  $\text{NaCrS}_2$  (1.774 Å) ближе к размеру иона  $\text{S}^{2-}$  (1.82 Å), чем к размеру атома S (1.04 Å) [1]. Размеры

Cr (0.64 и 0.705 Å) в  $\text{CuCrS}_2$  и (0.612 и 0.652 Å) в  $\text{AgCrS}_2$  ближе к размерам  $\text{Cr}^{3+}$  (0.64 Å) и  $\text{Cr}^{2+}$  (0.83 Å), чем к размеру атома Cr (1.27 Å). 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  $\text{Cu}^+$ -катионной проводимости с увеличением содержания V в исследуемых образцах (рис. 2). Для этого рассмотрим фрагмент структуры  $\text{CuCrS}_2$ , 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 ( $\alpha$  и  $\beta$ ). Для  $\text{CuCrS}_2$  при комнатной температуре атомы Cu с вероятностью 0.95 занимают  $\alpha$ -позиции, а  $\beta$ -позиции — с вероятностью 0.05 [6]. Считается, что перенос ионов  $\text{Cu}^+$  в подобных структурах происходит в базисных плоскостях путем последовательных перескоков между  $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $\text{Cu}^+$  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  $\text{Cu}^+$ -катионной проводимости. Предложена модель, объясняющая это явление.

## Список литературы

- [1] P.F. Bongers, C.F. van Bruggen, J. Koopstra, W.P.A. Omlou, 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).