

Изучение суперионного фазового перехода в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ рентгенографическим и магнитным методами

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

Башкирский государственный университет,
450074 Уфа, Россия

E-mail: AlmukhametovRF@ic.bashedu.ru

(Поступила в Редакцию 2 ноября 1999 г.)

Рентгенографическим методом определены параметры решетки и изучено распределение атомов меди по различным кристаллографическим позициям в суперионных проводниках $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Продемонстрировано скачкообразное изменение степени заполнения атомами меди различных кристаллографических позиций для составов с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$, связанное с переходом соединений в суперионную фазу. Подтвержден двумерный характер переноса ионов в исследуемых соединениях. Выявлено отсутствие заметных аномалий на температурных зависимостях парамагнитной восприимчивости в области температур суперионного перехода.

Дихалькогениды переходных металлов YMX_2 (Y — одновалентный металл, M — переходной металл, X — халькоген) имеют слоистую структуру [1–4] и являются смешанными ионно-электронными проводниками [4–7]. Структура этих соединений образована из чередующихся тройных атомных слоев $X-M-X$, перпендикулярных к гексагональной оси c , между которыми расположены атомы одновалентного металла. Атомы переходного металла и халькогена в тройных слоях $X-M-X$ связаны сильными ионно-ковалентными связями. Соседние тройные слои связаны друг с другом посредством слабых ван-дер-ваальсовских сил. Поэтому атомы одновалентного металла проявляют высокую подвижность в ван-дер-ваальсовских щелях. Из-за относительно простой структуры эти соединения служат удобными модельными объектами для изучения ионного переноса. В практическом плане подобные соединения могут применяться как электродные материалы. В данной работе сообщаются результаты структурных и магнитных исследований системы $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

1. Результаты исследований и их обсуждение

Методика синтеза соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ и некоторые результаты исследований сообщались нами в работе [8]. Было установлено, что соединения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ являются Cu^+ -катионными проводниками, характер связи между атомами — преимущественно ионный. В исследуемой системе наблюдается изоморфное замещение хрома ванадием. При этом ванадий и хром проявляют разные валентности (V^{3+} и Cr^{2+}). Это приводит к уменьшению числа свободных связей атомов серы и к росту Cu^+ -катионной проводимости. Представляет интерес влияние этого процесса на характер суперионного фазового перехода.

2. Структурные исследования

Фрагмент структуры исходного соединения CuCrS_2 приведен на рис. 1 [1,2,4]. Внутри тройных слоев $S-Cr-S$ атомы серы образуют плотную упаковку, октаэдрические позиции которой заняты атомами хрома. Две неэквивалентные тетраэдрические позиции (α' и β') не заняты атомами. Между тройными слоями атомы серы образуют также два типа тетраэдрических позиций (α и β). Позиции типа α при комнатной температуре заняты атомами меди. В суперионной фазе атомы меди равномерно распределены по α - и β -позициям [1,2,4,6].

В таблице приведены значения параметров элементарной ячейки a и c при комнатной температуре, определенные по линиям (110) и (018). В качестве эталона при определении параметров использовали Cr_2O_3 . Наши данные находятся в хорошем согласии с литературными для CuCrS_2 . Из таблицы видно, что для составов $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ параметры меняются слабо. Для составов $x = 0.2, 0.25, 0.3$ заметно скачкообразное уменьшение параметров. Если учесть, что размеры ионов хрома и ванадия (по Белову и Бокию) имеют значения $R_V^{2+} = 0.72$, $R_{Cr}^{2+} = 0.83$, $R_V^{3+} = 0.67$, $R_{Cr}^{3+} = 0.64 \text{ \AA}$ [9], то наблюдаемое уменьшение размеров элементарной ячейки можно объяснить замещением ионов Cr^{2+} ионами V^{3+} . Это согласуется с нашими предыдущими результатами исследований парамагнитной восприимчивости.

Значения параметров элементарной ячейки соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при комнатной температуре ($\Delta a = 0.002 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.004 \text{ \AA}$)

Состав, x	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
0.00	3.480	18.694
0.05	3.479	18.696
0.10	3.480	18.690
0.15	3.479	18.690
0.20	3.476	18.679
0.25	3.472	18.681
0.30	3.475	18.680

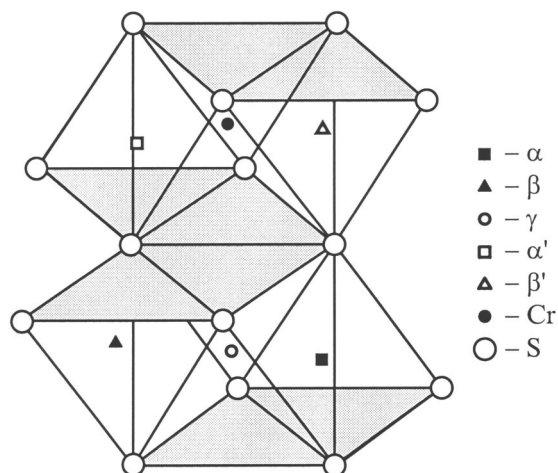


Рис. 1. Фрагмент структуры соединения CuCrS_2 .

Для более полного выяснения природы скачкообразной зависимости параметров элементарной ячейки от содержания ванадия авторы проводили исследование распределения атомов меди по различным кристаллографическим позициям. Расчет вероятностей заполнения позиций проводили путем сравнения экспериментальных и расчетных интегральных интенсивностей для порошковых рентгенограмм по минимуму фактора расхождимости

$$R = \frac{\sum_j |I_{\text{exp}}^j - I_{\text{calc}}^j|}{\sum_j I_{\text{exp}}^j}.$$

При расчетах учитывали вероятности заполнения всех тетраэдрических (α , β , α' , β') и октаэдрических позиций, варьировали координаты подвижных атомов меди и учитывали температурный фактор.

Результаты расчетов показали, что для составов $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ в области комнатных температур октаэдрические позиции практически не заняты атомами меди (рис. 2). С повышением температуры вероятность заполнения этих позиций скачкообразно увеличивается. Для составов с $x = 0.2, 0.25, 0.3$ октаэдрические позиции заняты атомами меди уже при комнатной температуре и вероятность их заполнения слабо меняется с изменением температуры. Интересным является тот факт, что температура, при которой вероятность заполнения октаэдрических позиций претерпевает скачкообразное изменение, и температура суперионного фазового перехода соединения CuCrS_2 (402°C) [10,11] близки. Поэтому мы полагаем, что переход исследуемых соединений в суперионную фазу связан с переходами части атомов меди в октаэдрические позиции. Исходя из этого, следует предположить, что составы с $x = 0.2, 0.25, 0.3$, по-видимому, являются ионными проводниками уже в области комнатных температур. Последнее требует прямого подтверждения путем измерений ионной проводимости при этих температурах с использованием низкотемпературных ионных фильтров.

Ранее было показано, что для CuCrS_2 заселенность β -позиций при комнатной температуре незначительна [10], а в подобных структурах при температурах выше температуры суперионного фазового перехода подвижные атомы распределены равномерно по α - и β -позициям. На рис. 3 представлены полученные нами результаты. Как видно, заселенность β -позиций не превышает 0.3. Для составов $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ заселенность β -позиций падает с переходом в суперионную фазу, а для $x = 0.2, 0.25, 0.30$ — слабо растет. Расхождение этих результатов с литературными данными, а также

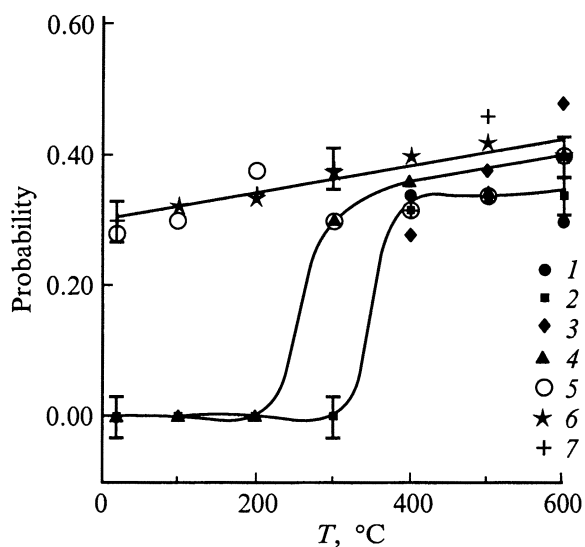


Рис. 2. Зависимость вероятности заполнения атомами меди октаэдрических позиций от температуры для соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (1 — $x = 0$, 2 — $x = 0.05$, 3 — $x = 0.1$, 4 — $x = 0.15$, 5 — $x = 0.20$, 6 — $x = 0.25$, 7 — $x = 0.30$).

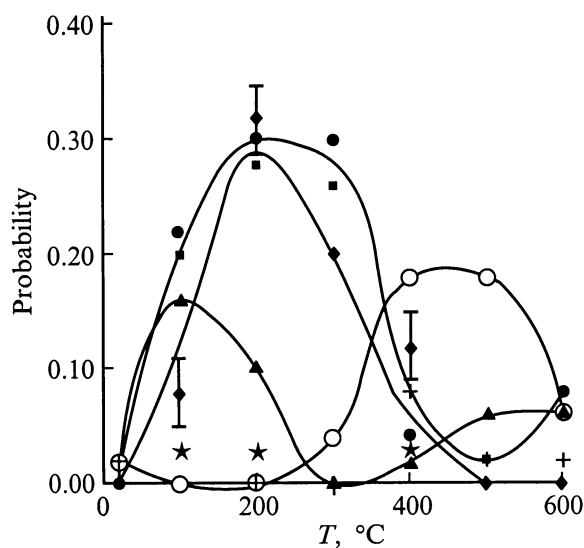


Рис. 3. Зависимость вероятности заполнения β -позиций атомами меди от температуры (обозначения те же, что на рис. 2).

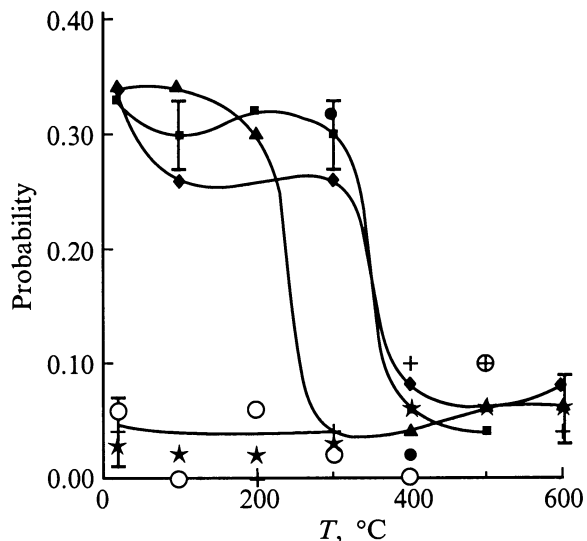


Рис. 4. Зависимость вероятности заполнения атомами меди тетраэдрических позиций типа α' от температуры (обозначения те же, что на рис. 2 и 3).

с ранними результатами авторов, по-видимому, связано с тем, что ранее не рассматривали заселение атомами меди двух тетраэдрических позиций внутри тройных слоев. Наши исследования показали, что заселенность тетраэдрических позиций типа β' незначительна и от температуры практически не зависит. Температурные зависимости вероятности заполнения тетраэдрических позиций типа α' атомами меди приведены на рис. 4. Для составов $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ наблюдается значительная заселенность этих позиций при температурах ниже температуры суперионного фазового перехода. С переходом исследуемых соединений в суперионную фазу заселенность β' -позиций значительно падает. Все это указывает на то, что перенос ионов меди осуществляется в основном в ван-дер-ваальсовских щелях и носит двумерный характер, причем перенос осуществляется путем последовательных перескоков между α - и октаэдрическими позициями. Этот вывод несколько отличается от результатов, имеющих в литературе для подобных систем, согласно которым перенос осуществляется путем последовательных перескоков между α - и β -позициями, а октаэдрические позиции являются промежуточными [9].

3. Исследование парамагнитной восприимчивости

Наши исследования показали, что температурные зависимости парамагнитной восприимчивости подчиняются закону Кюри–Вейса и не проявляют (в пределах точности измерений) заметных аномалий в области температур суперионного фазового перехода. Последнее свидетельствует об отсутствии скачкообразных изменений в характере химической связи. На рис. 5

приведена парамагнитная восприимчивость соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в зависимости от содержания ванадия при комнатной температуре и при 400°C . Видно, что при комнатной температуре восприимчивость претерпевает скачкообразное изменение в области $x = 0.2$. Этот скачок отсутствует при температурах выше температуры фазового перехода и хорошо согласуется со скачком на зависимостях степени заполнения позиций и параметров решетки от содержания ванадия. Следовательно, заселение октаэдрических позиций ионами меди сопровождается уменьшением парамагнитной восприимчивости. Представляет интерес отсутствие каких-либо аномалий на кривых $\chi(T)$ в области температур суперионного фазового перехода.

Полагаем, что это может быть связано как с уменьшением точности измерений парамагнитной восприимчивости при высоких температурах, так и с возможным сильным влиянием магнитного поля на значения температур суперионного перехода. Данный вопрос требует проведения дополнительных исследований. Уменьшение парамагнитной восприимчивости при заселении атомами меди октаэдрических позиций для составов $x = 0.2, 0.25, 0.3$, возможно, связано с образованием неколлинеарной магнитной структуры, так как изменение состояния окисления атомов при этом авторами не обнаружено.

Таким образом, в работе показано, что суперионный фазовый переход в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ сопровождается скачкообразным изменением заселенности различных кристаллографических позиций. Установлено, что перенос ионов меди осуществляется преимущественно путем перескоков между α - и октаэдрическими позициями. В исследуемых соединениях подтвержден двумерный характер ионного переноса. Показано, что в области температур суперионного фазового перехода парамагнитная восприимчивость не проявляет заметных аномалий.

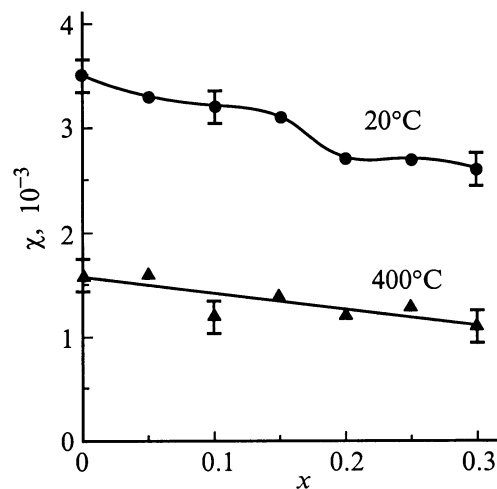


Рис. 5. Зависимость парамагнитной восприимчивости от содержания ванадия для соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Список литературы

- [1] P.F. Bongers, C.F. van Bruggen, J. Koopstra, W.P.F.M. 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**, 4, 574 (1973).
- [3] A.G. Gerards, B.A. Boukamp, G.A. Wiegers. *Solid State Ionics* **9**, 10, 471 (1983).
- [4] N. Le. Nagard, G. Gollin, O. Gorochov. *Mat. Res. Bull.* **14**, 11, 1411 (1979).
- [5] Р.А. Якшибаев, В.Н. Заболоцкий, Р.Ф. Альмухаметов, Р.Р. Галиуллин. *ФТТ* **29**, 4, 1220 (1987).
- [6] R.A. Yakshibayev, V.N. Zabolotski, R.F. Almukhametov. *Solid State Ionics* **31**, 1 (1988).
- [7] Р.А. Якшибаев, А.Ф. Надеждина, В.Н. Заболоцкий. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **25**, 8, 1390 (1989).
- [8] Р.Ф. Альмухаметов, Р.А. Якшибаев, Э.В. Габитов. *ФТТ* **41**, 8, 1450 (1999).
- [9] И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии*. Наук. думка, Киев (1987). 830 с.
- [10] R.A. Yakshibayev, G.R. Akmanova, R.F. Almukhametov, V.N. Konev. *Phys. Stat. Sol. (a)* **124**, 417 (1991).
- [11] В.М. Антропов, В.Г. Плещев, В.Н. Конев, С.М. Кискин. *ФТТ* **26**, 9, 2767 (1983).