05,10

Самопроизвольное образование включений фазы Cr_2S_3 в двумерном слоистом полупроводнике CrSBr

© Д.Л. Гусенков[1,4], Р.А. Валеев[2], В.П. Пискорский[2], А.И. Чернов[3], Р.Б. Моргунов[1,2,4]

[1] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
[2] Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов научно-исследовательского центра „Курчатовский институт“, Москва, Россия
[3] Центр фотоники и двумерных материалов, Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
[4] ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Москва, Россия

E-mail: spintronics2022@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 января 2025 г.
В окончательной редакции 20 января 2025 г.
Принята к публикации 21 января 2025 г.

Вариации физических свойств двумерных полупроводников из-за различных условий роста и случайного изменения стехиометрии являются проблемой для их использования. Проанализированы химический состав и физические свойства двух коммерчески выращенных образцов CrSBr и обнаружены различия в магнитных и оптических свойствах, которые могут быть объяснены неоднородностью кристаллов. В одном из образцов наблюдался сильный недостаток брома, что привело к сдвигу критической температуры перехода в метамагнитное состояние с 132 K в совершенном образце до 120 K в нестехиометрическом образце. Критическая температура 120 K, а также локальные спектры рентгеновской дифракции согласуются с параметрами, характерными для фазы Cr_2S_3, которая сосуществует с первичной фазой CrSBr.

Ключевые слова: двумерные полупроводники, стехиометрия, магнитный переход, спектроскопия КРС, рентгено-флюоресцентный анализ, метамагнетизм.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59985.13-25

1. Введение

Двумерные слоистые полупроводники, в которых проводящие атомные слои связаны силами Ван-дер-Ваальса, являются многообещающими системами для электроники. Этот класс материалов известен давно, он вслед за графеном привлекает внимание исследователей необычными электротранспортными свойствами, связанными с ограничением размерности электронного газа [1–3]. Двумерные металлы, полупроводники и сверхпроводники были хорошо известны в органической химии, где на основе молекул BEDT-TTF, BETS, DOEO и других донорных молекул, состоящих из ароматических циклов, создавались двумерные слои, связанные, как правило кулоновским взаимодействием в ионных кристаллах [4,5]. Ван-дер-Ваальсовые двумерные кристаллы представляют собой значительно более функциональные объекты потому, что позволяют расщеплять их на отдельные слои вплоть до слоев атомарной толщины, используя сравнительно несложную технику расщепления [6]. Такие слои являются основой для транзисторов нового поколения с нулевой эффективной массой носителей заряда и концентрацией носителей, регулируемой напряжением на затворе [7,8]. Хотя магнитные, оптические и электрические свойства таких полупроводников уже достаточно подробно изучены, они представляют интерес для случая образцов нанометровой толщины. Одной из проблем в использовании этой группы материалов является их нестабильность, возможность окисления, нестехиометрия, возникающая, как в процессе роста кристаллов и пленок, так и в процессе их хранения.

Покупка коммерческих кристаллов часто не гарантирует существование заявленного химического состава и структуры этих кристаллов. В частности, в кристаллах фирмы 2D Semiconductors CrSBr наблюдаются значительные отклонения магнитных свойств от тех, которые в литературе соответствуют этому соединению. Эти изменения могут быть вызваны, как вариациями технологии, так и особенностями хранения кристаллов. Легкие элементы в них замещаются на другие, либо способны испаряться из кристалла, приводя к появлению включений другого химического состава.

Целью нашей работы было установление причин, по которым свойства кристаллов CrSBr могут отклоняться от свойств, описанных в литературе, а также в сравнительном анализе химического состава, магнитных и оптических свойств двух типов поликристаллов CrSBr, выращиваемых промышленным способом.

2. Методика и образцы

В экспериментах были использованы два типа серийно выпускаемых типа кристаллов CrSBr. Образец 1 был приобретен в фирме „2D Semiconductors“, а образец 2 был выращен в компании „HQ graphene“. Кристаллы фирмы „2D Semiconductors“ были выращены методом транспортировки химических паров (CVT), в котором этапе использовали газы Cr, S и Br_2. Компания „HQ grapheme“ не предоставила протокол синтеза. Перед определением характеристик было проведено механическое расщепление образцов, чтобы исключить возможное влияние окисленного верхнего слоя. Толщина образцов $\sim 0.1-1$ mm значительно превышала 20 nm, что позволило нам не учитывать особенности данного материала, состоящего из небольшого количества слоев.

Химический состав образца определяли с помощью рентгено-флюоресцентного анализа (РФА), выполненного с помощью прибора Спектроскан МАКС — GVM. Магнитные измерения проводились с помощью магнитометра SQUID MPMS 5XL Quantum Design в диапазоне температур от 2 до 300 K и в магнитном поле от 0 до 50 kOe. Оптические свойства были изучены с помощью спектрофотометра комбинационного рассеяния света Confotec NR500 с лазером с длиной волны 532 nm, оснащенного объективом $\times 40$ и решеткой 1800 lines/mm. Калибровка прибора выполнялась по эталонный спектр комбинационного рассеяния света (КРС) образца кремния с характерным для него пиком 521.5 cm^{-1}.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Химический состав и атомная структура

Для установления химического состава кристаллов был проведен рентгено-флюоресцентный анализ (РФА). На рис. 1, *a* и *b* показаны спектры РФА для образцов 1 и 2 соответственно. Образец 1 имеет сложный спектр, в котором определяются и другие элементы, кроме заявленных атомов Cr, S и Br. Наличие в спектре линий кальция, углерода и кислорода объясняется примесями в измерительной камере, которые вычитались при подсчете результатов на основании аналогичных измерений на других референсных образцах известного состава. В спектре образца 2 наблюдается меньше линий. Результаты количественного анализа концентраций химических элементов в обоих образцах представлены в табл. 1 и 2. Исходя из структурной формулы образцы должны иметь равные концентрации всех атомов. Однако образец 1 имеет значительное отклонение в стехиометрии из-за недостатка брома. Химический состав образца 2 соответствует заявленному составу.

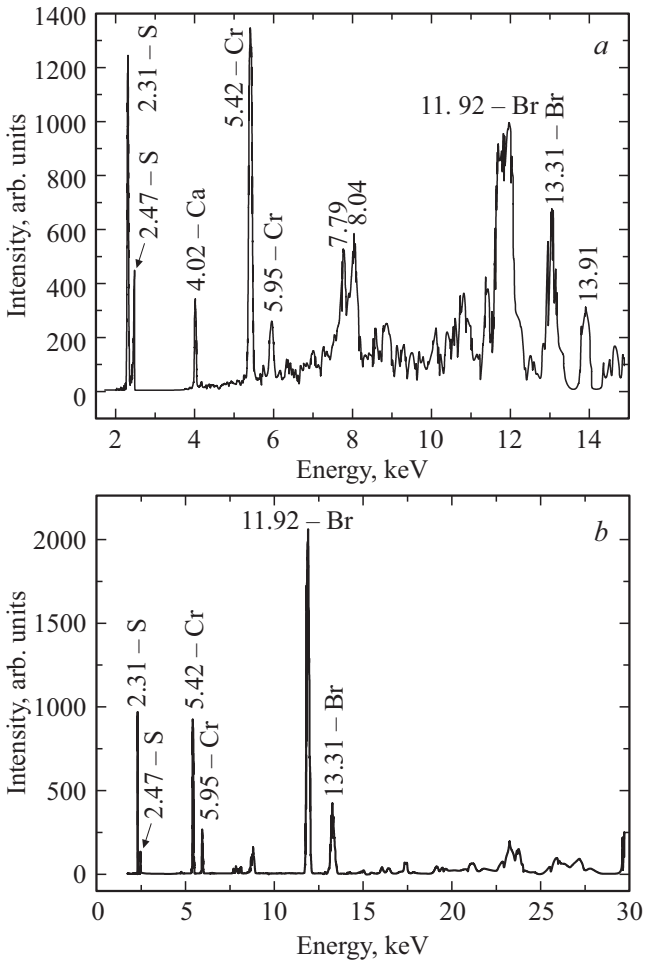

Рис. 1. Спектр РФА образца 1 (*a*) и образца 2 (*b*). Пики соответствуют следующим химическим элементам: 2.31 keV — S, 2.47 keV — S, 4.02 keV — Ca, 5.42 keV — Cr, 5.95 keV — Cr, 11.92 keV — Br, 13.31 keV — Br. Пик 7.79 keV может принадлежать Co, Fe или Ni, пик 8.04 keV соответствует Cu.

Таблица 1. Химический состав образца 1 в соответствии с данными РФА

Химический элемент	Атомная концентрация, %
S	39.2
Cr	56.0
Br	4.8

Таблица 2. Химический состав образца 2 по данным РФА

Химический элемент	Атомная концентрация, %
S	32.4
Cr	34.0
Br	33.6

Маленькое содержание брома в образце 1 свидетельствует о том, что этот элемент является составляющей примесной фазы, а основная фаза не содержит этого элемента. Наиболее вероятной образовавшейся фазой может быть Cr_2S_3, которая обладает высокой температурой Кюри, составляющей 120 K и которая может точно идентифицировать данную фазу.

Таким образом, несмотря на заявленный производителями идентичный химический состав образцов, концентрации элементов и атомная структура в них значительно различаются.

3.2. Магнитные свойства

В этом разделе приведены данные о магнитных свойствах двух типов кристаллов. На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности (молярной восприимчивости) образцов 1 (черная линия) и 2 (красная линия). Было обнаружено, что для образца 1 температура перехода из парамагнитного состояния в метамагнитное (температура Нееля) составляет 120 K, что значительно ниже, чем для чистого CrSBr (132 K), представленного образцом 2. Температура перехода 120 K соответствует фазе Cr_2S_3, не содержащей брома [9,10]. В образце 1 также представлен небольшой максимум намагниченности при 132 K (рис. 2). Таким образом, образец 1 преимущественно состоит из фазы Cr_2S_3. Фаза CrSBr так же присутствует в образце 1, но ее доля невелика.

Из химических и структурных измерений очевидно, что сдвиг температуры перехода до 120 K в образце 1 по сравнению со 132 K в образце 2 обусловлен значительной долей фазы Cr_2S_3 в образце 1. Зависимости магнитного момента от магнитного поля для обоих образцов при 2, 20 и 100 K представлены на рис. 3. Петли гистерезиса в образце 1 с коэрцитивной силой, изменяющейся в диапазоне 10–150 Oe, аналогичны CrSBr в чистой фазе в образце 2. Тем не менее, поля насыщения в образцах 1 и 2 различны. Поля насыщения, составляющие 30 kOe при 2 K и 10 kOe при 100 K,

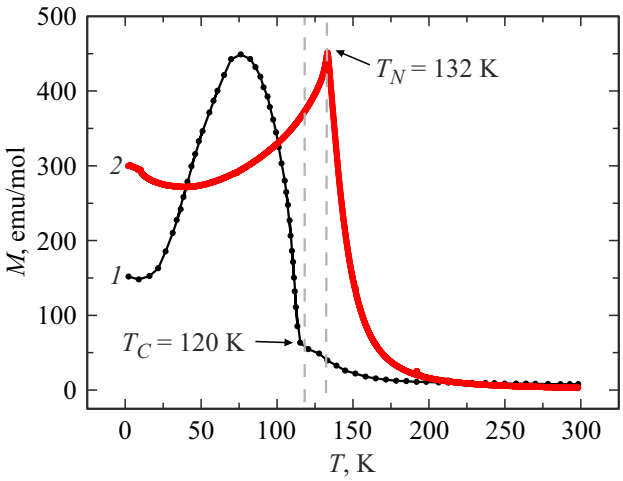

Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности (молярной восприимчивости) образца CrSBr в образце 1 (черная линия) и образце 2 (красная линия). Образцы охлаждали в нулевом поле. Поле измерения составляет 200 Oe, направленное вдоль оси *c*. Вертикальная пунктирная серая линия указывает на температуру Нееля 132 K, известную для CrSBr в литературе [11].

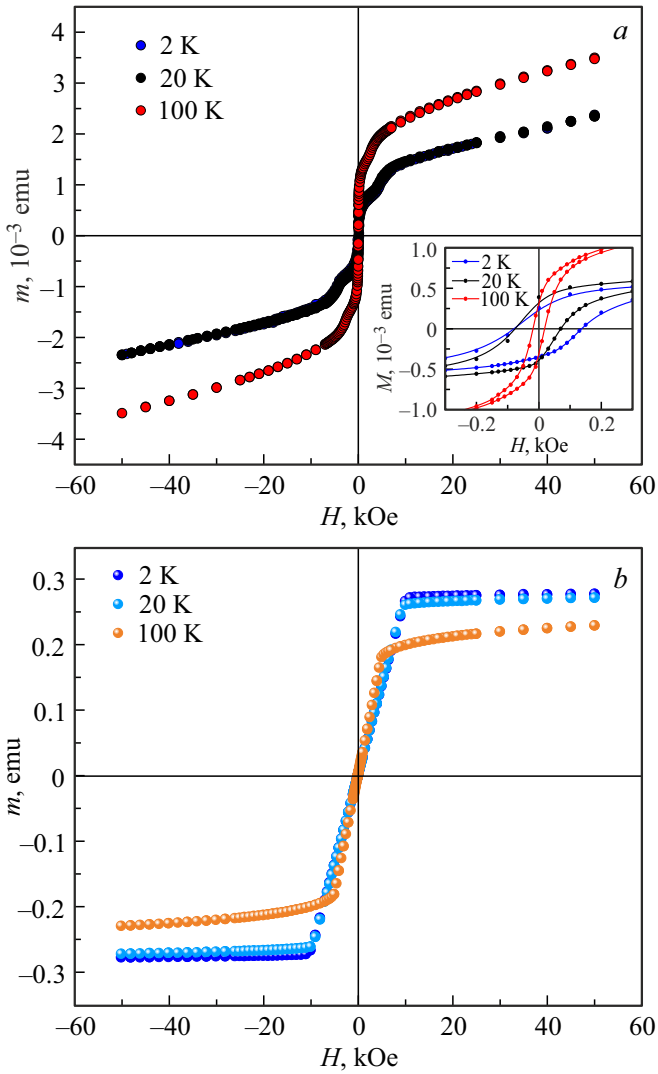

Рис. 3. *a* — зависимость магнитного момента образца 1 от поля при температурах 2, 20 и 100 K; *b* — зависимость магнитного момента образца 2 от поля при температурах 2, 20 и 100 K.

в образце 2 заметно выше, чем поля 0.5–1 kOe при 2–100 K, наблюдаемые в образце 1. Это говорит о большем поле анизотропии в образце 1 по сравнению с образцом 2. Кроме того, в образце 1 наблюдалась сложная полевая зависимость, содержащая „изгибы“, в то время как в образце 2 подобных закономерностей не наблюдалось. Изгибы характерны для образцов, содержащих несколько фаз с разными коэрцитивными силами.

Отметим, что сдвиг температуры Нееля от 132 K в совершенном образце к 120 K в образце с дефектами можно было бы объяснить также внутренним давлением, которое возникает вследствие искажений кристаллической решетки, вызванных вакансиями, примесными атомами слишком отличающимися размерами от атомов исходного химического состава. Например, температур-

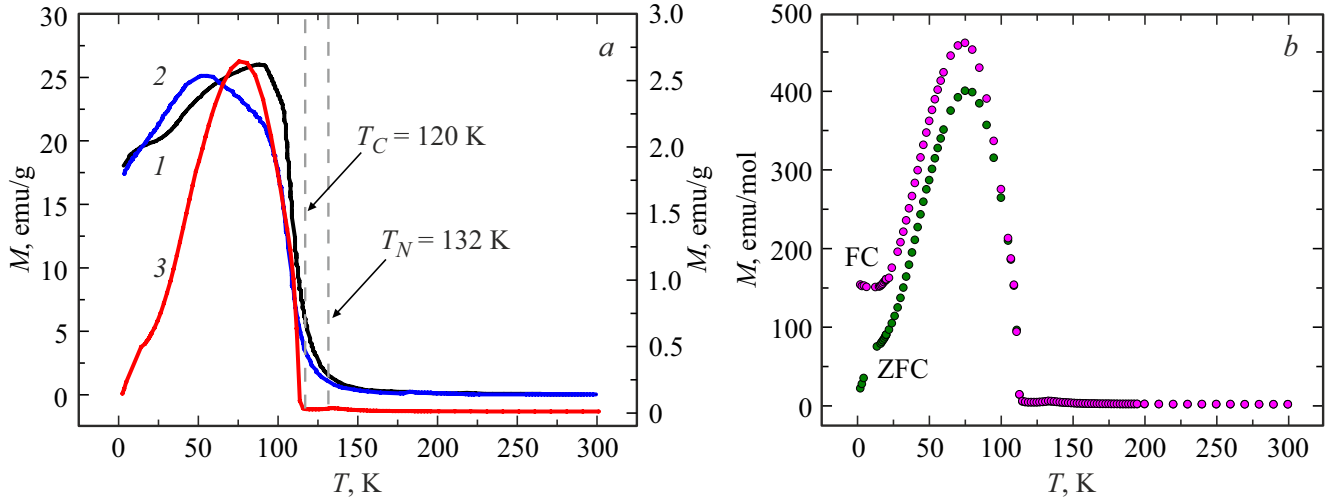

Рис. 4. *a* — сравнение температурных зависимостей намагниченности исследуемого образца 1, измеренных после охлаждения в нулевом поле (ZFC), и образцов с частичной заменой Br на Cl в статье [11]: сплошная черная линия *1* — образец с 57%-ной заменой Cl на Br; сплошная синяя линия *2* — образец с 67%-ной заменой Cl на Br; сплошная красная линия *3* — образец 1. *b* — зависимость намагниченности образца 1 от температуры после охлаждения в полях 1 T (FC) и 0 T (ZFC). Поле измерения — 200 Oe.

ная зависимость намагниченности $M(T)$ для образца 1 аналогична температурным зависимостям намагниченности для образцов, в которых бром заменен хлором на 50–60% по данным авторов [11]. Сравнение этих зависимостей приведено на рис. 4, *a*.

Магнитное упорядочение в кристаллах CrSBr соответствует метамагнетику — в слоях наблюдается ферромагнитное упорядочение спинов (положительное обменное взаимодействие), а между слоями имеет место отрицательное обменное взаимодействие, так что направления намагниченности соседних слоев оказываются противоположны друг другу и при низких температурах компенсируют друг друга. Этим объясняется резкий спад намагниченности таких кристаллов при охлаждении ниже температуры Нееля. Магнитное состояние объемного Cr_2S_3 во многих работах называют ферримагнитным [10]. Ферримагнитные материалы характеризуются наличием двух магнитных подрешеток с различными магнитными моментами, которые расположены антипараллельно, но не компенсируют друг друга, что приводит к суммарному магнитному моменту. Это ферримагнитное состояние обычно можно идентифицировать по разнице между температурными зависимостями намагниченности, полученными после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и в поле, отличном от нуля (FC). В наших экспериментах мы подтвердили ферримагнетизм фазы Cr_2S_3 путем сравнения кривой FC, лежащей выше кривой ZFC (рис. 4, *b*). В метамагнитных кристаллах CrSBr не наблюдалось различий между кривыми FC и ZFC. Эти факты также доказывают, что в образцах 1 имеется ферримагнитная, а на метамагнитная фаза, которая только и должна была наблюдаться в кристаллах CrSBr.

3.3. Спектры комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния света характеризуют колебания решетки, которые чувствительны как к жесткости межатомных связей, так и к массе атомов, составляющих решетку. Вследствие этого спектры КРС чувствительны к отсутствию или замене химических элементов, к образованию различных фаз, и они обычно демонстрируют изменение частот колебаний и соответствующего положения линий в спектрах. Уширение линий в спектрах комбинационного рассеяния часто происходит из-за неоднородности кристаллической решетки из-за имеющихся в ней дефектов. Поэтому, в дополнение к положению пиков, их ширина также является информативной, если речь идет о сравнении дефектного и идеального кристалла, как в нашей работе.

Перед проведением измерений методом спектроскопии КРС объемные кристаллы были механически расщеплены для устранения поверхностных слоев. После механического расщепления были обнаружены различающиеся по форме два типа кристаллов: вытянутые пластинки по форме напоминающие расщепленный образец 2 и бесформенные хлопья.

На рис. 5, *a* показан спектр КРС образца 1 на хлопьях, визуально отличающихся от пластинок CrSBr с квадратными углами. Для хлопьев всегда регистрировалось 5 пиков. Красными вертикальными пунктирными линиями показаны пики, соответствующие чистому образцу CrSBr [11], синими вертикальными линиями показан спектр КРС фазы Cr_2S_3 [12]. Таким образом, полученный нами спектр содержит пик P1, соответствующий спектру CrSBr, пики P3 и P7, соответствующие спектру

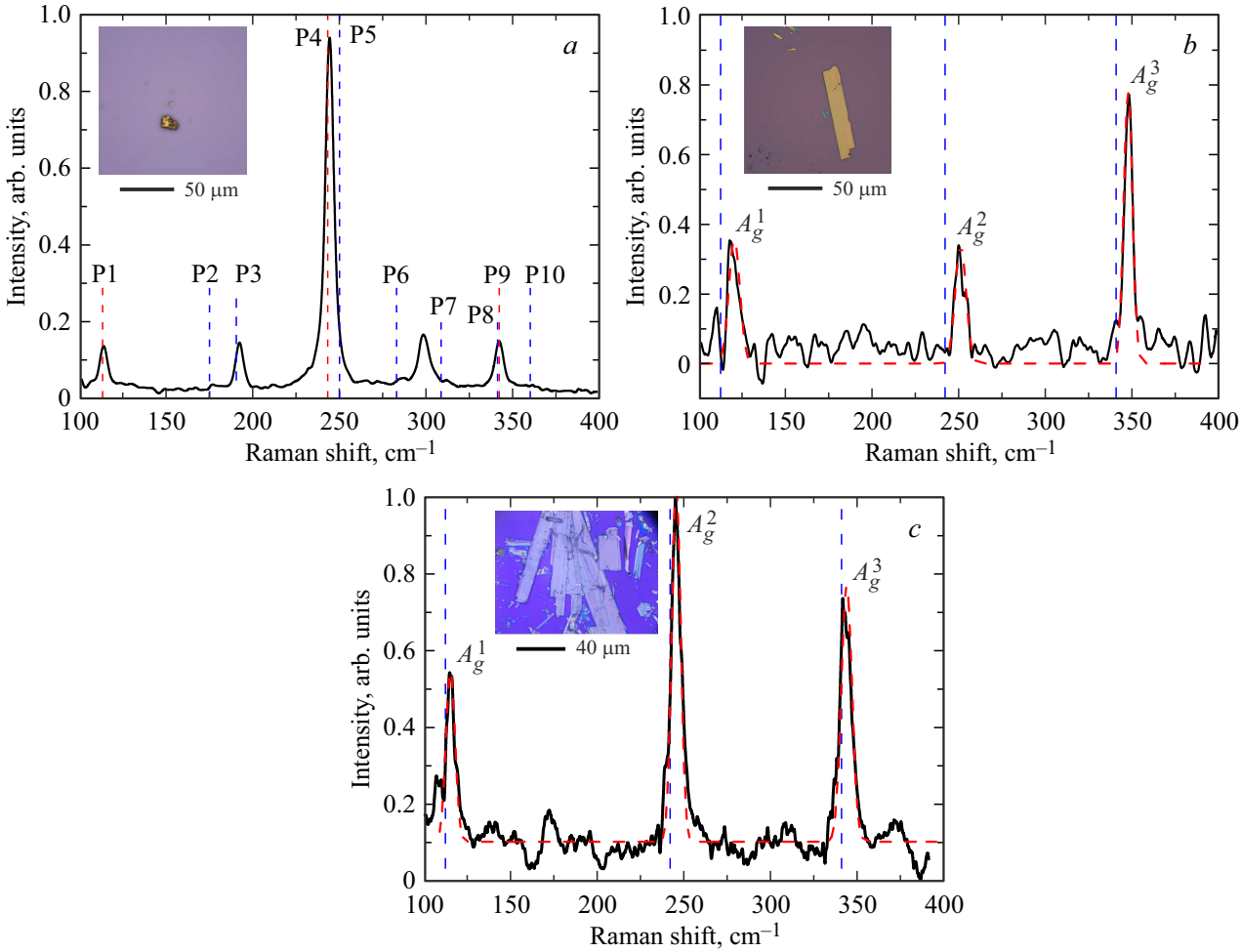

Рис. 5. *a* — спектр КРС бесформенных хлопьев образца 1. Красные пунктирные линии — положения пиков для чистого CrSBr, взятые из работы [11]. Синие пунктирные линии — положения пиков для чистого Cr_2S_3, взятые из работы [12]. Пик P1 соответствует спектру CrSBr, пики P3, P7 соответствуют спектру Cr_2S_3, пики P4, P5 и P8, P9 являются комбинацией линий CrSBr и Cr_2S_3. На вставках показаны микрофотографии анализируемых фрагментов, выделенных из порошка образца 1. *b* — спектр КРС образца 1, записанный при нормальном падении лазерного луча на поверхность образца (черная линия). *c* — спектр КРС образца 2, записанный при нормальном падении лазерного луча на поверхность образца (черная линия). Для (*b*) и (*c*) красная пунктирная линия представляет собой аппроксимацию спектра суммой функций Гаусса, синие пунктирные линии — положения пиков, взятые из литературы для чистого CrSBr [11].

Таблица 3. Данные спектроскопии КРС для образца 1 и данные для CrSBr, взятые из литературы

Пик	CrSBr [11]	Cr_2S_3 [12]	Положение центра пика в хлопьях образца 1	Ширина линии пиков в хлопьях образца 1, cm^{-1}
P1	112	–	114.1	7.32
P2		175.1	–	–
P3		184.8	192.5	7.26
P4	242	–	245	8.11
P5		250.1		
P6		283.1	–	–
P7		308.7	298	7.17
P8	341	–	341.8	8.92
P9		341.8		
P10		360.2	–	–

Cr_2S_3, а также пики P4, P5 и P8, P9, образованные комбинацией линий CrSBr и Cr_2S_3. Пики P2 и P6 были очень маленькими и шумными, и мы не включали их в обсуждение. Центры пиков и их ширина указаны в табл. 3. Ширина линий пиков P4, P5 и P8, P9, соответствующих одновременно двум фазам, шире по сравнению с остальными линиями, относящимися к отдельным фазам (табл. 3). Перекрытие спектров двух фаз является причиной уширения линий.

На рис. 5, *b* показан спектр КРС образца 1 в диапазоне 100–400 cm^{-1}. В этом диапазоне выделяются 3 пика характерных для ортогональной ориентации (параллельных кристаллографической оси *b*). Эти пики соответствуют внеплоскостным колебаниям атомов Br, S и Cr в кристаллической решетке. Эффект межслойных колебаний атомов брома уменьшается от пика A_g^1 до

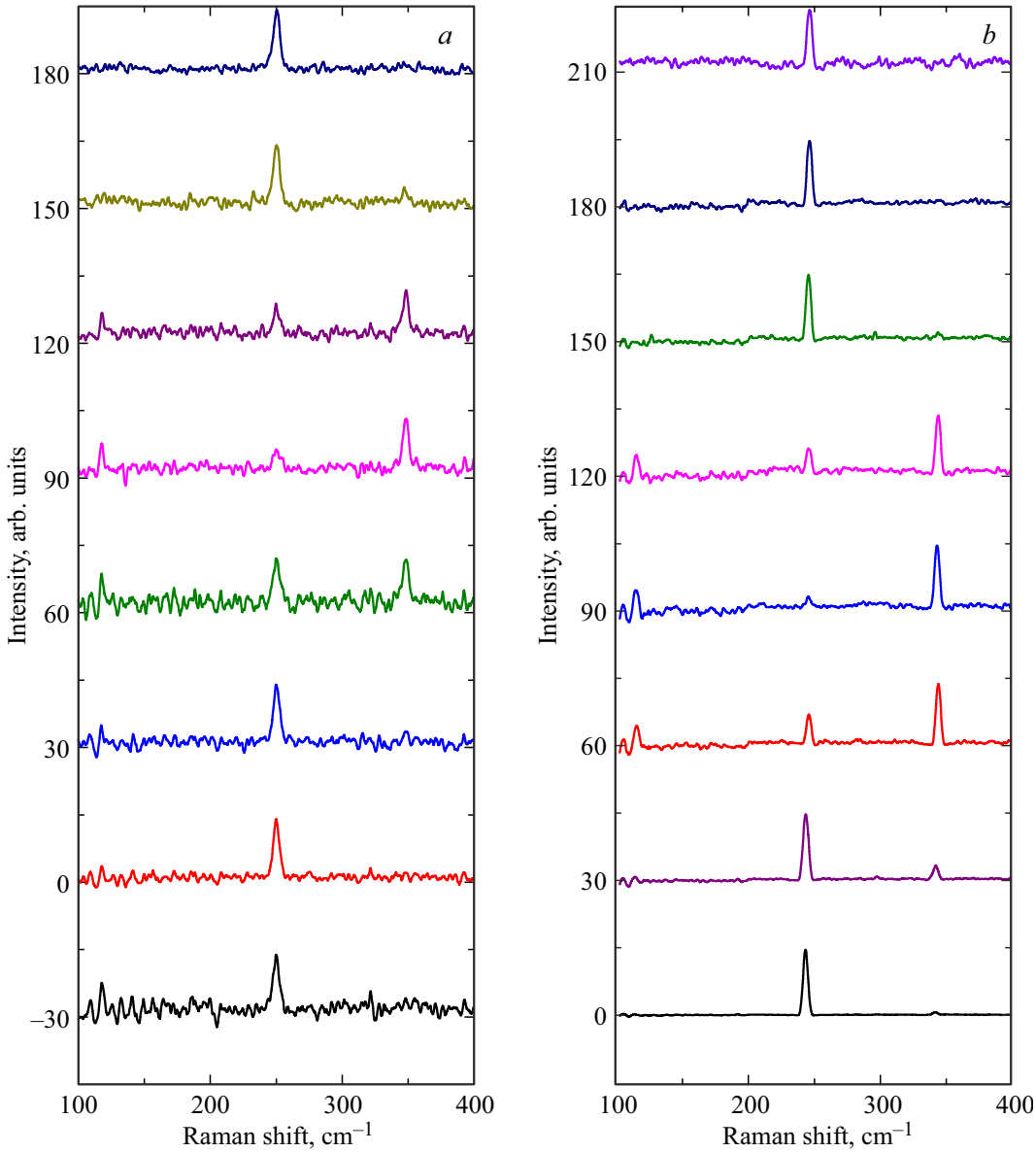

Рис. 6. Спектры КРС для различных углов между плоскостью поляризации света и осью a в образце 1 (a) и образце 2 (b). Значения углов в градусах указаны около спектров.

пика A_g^3, в то время, как на последний существенное влияние оказывают колебания связей Cr–S [13]. Соотношение амплитуд в образце 1 указывает на перераспределение амплитуды пика из-за отсутствия связей Cr–Br в образце. При сравнении положений пиков со сдвигами, указанными в литературе [11] (показаны на рис. 5 пунктирными вертикальными линиями), было обнаружено, что наблюдается отклонение положений максимумов в среднем на 8 cm^{-1} в сторону увеличения волнового числа. Это указывает на отличие химического состава или структуры образца 1 от стандартных образцов CrSBr.

На рис. 5, c показан спектр КРС образца 2 в том же спектральном диапазоне. При сравнении с литературными данными [11] среднее отклонение положения пиков в этом случае составило менее 3 cm^{-1}, что указывает на то, что совершенство образца 2 было значительно лучше, чем у образца 1.

Данные о расположении и ширине пиков, определенных с использованием аппроксимации функцией Гаусса, приведены в табл. 4.

При анализе ширины линий было обнаружено, что линии 1 и 2 в спектрах в образце 1 шире, чем в образце 2 (табл. 4), что представляется вполне ожидаемым, так как недостаток брома в образце 1 приводил к самопроизвольному образованию другой фазы, создавая множество дефектов и неоднородностей в образце. Кроме того, сосуществование двух фаз Cr_2S_3 и CrSBr в образце 1 также приводит к расширению линий в спектре по сравнению с однофазным образцом 2.

Таблица 4. Данные спектроскопии КРС для образцов 1 и 2

		Образец 1	Образец 2	CrSBr из литературы [12]
A_g^1	Положение пика, cm^{-1} Ширина пика, cm^{-1}	120 7.803	115 7.416	112 –
A_g^2	Положение пика, cm^{-1} Ширина пика, cm^{-1}	251 7.661	245 6.515	242 –
A_g^3	Положение пика, cm^{-1} Ширина пика, cm^{-1}	348 6.045	344 7.559	341 –

На рис. 6, *a* и *b* представлены спектры комбинационного рассеяния света образца 1 и образца 2 (соответственно) для различных углов поворота образца относительно плоскости поляризации света (с шагом в 30 градусов). Видно, что наличие трех линий в спектре наблюдается не для всех углов, а амплитуды линий могут значительно различаться при разных углах поворота.

Таким образом нами обнаружено, что образец 1 состоит из двух различных микрочастиц разной формы (вставки на рис. 5, *a* и *b*). Бесформенные хлопья демонстрируют пять пиков КРС, указывающих на фазу Cr_2S_3. Чешуйки прямоугольной формы в образце 1 соответствует фазе CrSBr, которая имеет три пика в спектре КРС (рис. 4, *b*). Таким образом, морфология микрочастиц в порошке образца 1 позволяет различать фазы CrSBr и Cr_2S_3. Принимая во внимание магнитные свойства объемного образца 1, мы предполагаем возможное присутствие фазы Cr_2S_3 в объеме, но при расщеплении и в условиях окружающей среды эта фаза нестабильна и образует отдельные кристаллы. Фактически, чешуйки CrSBr все еще можно идентифицировать после механического расщепления объемного образца 1.

4. Выводы

Сравнительный анализ двух коммерческих образцов CrSBr с одинаковым заявленным составом выявил различия в химическом составе и магнитных свойствах. Наши результаты показывают, что недостаток брома может привести к образованию фазы Cr_2S_3. В образце с нормальным содержанием брома, выявленным с помощью РФА, температура магнитного перехода 132 K соответствует значениям, указанным в литературе для CrSBr. Напротив, образец с низким содержанием брома демонстрирует значительное изменение критической температуры Нееля до 120 K, сопровождающееся изменениями в спектрах комбинационного рассеяния света по сравнению с контрольным образцом.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.N. Kajale, J. Hanna, K. Jang, D. Sarkar. Nano Res. **17**, 743 (2024).
[2] F. Long, M. Ghorbani-Asl, K. Mosina, Y. Li, K. Lin, F. Ganss, R. Hübner, Z. Sofer, F. Dirnberger, A. Kamra, A.V. Krasheninnikov, S. Prucnal, M. Helm, Sh. Zhou. Nano Lett. **23**, *18*, 8468 (2023).
[3] R. Araujo, J. Zarpellon, D. Mosca. J. Phys. D: Appl. Phys. **55**, 283003 (2022).
[4] K. Bender, K. Dietz, H. Endres, H.W. Helberg, I. Hennig, H.J. Keller, D. Schweitzer. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **107**, *1–2*, 45 (1984).
[5] Daniel B. Straus, Cherie R. Kagan. Annual Review of Physical Chemistry **73**, 403–428 (2022).
[6] M. Velický, P.S. Toth, A.M. Rakowski, A.P. Rooney, A. Kozikov, C.R. Woods, A. Mishchenko, L. Fumagalli, J. Yin, V. Zólyomi, T. Georgiou, S.J. Haigh, K.S. Novoselov, R.A.W. Dryfe. Nat. Commun. **8**, 14410 (2017).
[7] K.S. Kim, J. Kwon, H. Ryu, Ch. Kim, J.Ch. Kim, E.-K. Lee, D. Lee, S. Seo, N.M. Han, J.W. Suh, J. Kim, M.K. Song, S. Lee, M. Seol, J. Kim. Nat. Nanotechnol. **19**, 895 (2024).
[8] K. Nandan, A. Agarwal, S. Bhowmick, Y.S. Chauhan. Front. Electron. **4**, 1277927 (2023).
[9] S. Zhou, R. Wang, J. Han, D. Wang, H. Li, L. Gan, T. Zhai. Adv. Funct. Mater. **29**, 1805880 (2019).
[10] W. Su, A. Kuklin, L.H. Jin, D. Engelgardt, H. Zhang, H. Ågren, Y. Zhang. Adv. Sci. **11**, 2402875 (2024).
[11] E.J. Telford, D.G. Chica, M.E. Ziebel, K. Xie, N.S. Manganaro, C. Huang, J. Cox, A.H. Dismukes, X. Zhu, J.P.S. Walsh, T. Cao, C.R. Dean, X. Roy. Adv. Phys. Res. **2**, 2300036 (2023).
[12] A. Gayen, G.H. An, I.N. Rahman, M. Choi, Q. Mustaghfiroh, P.V. Gaikwad, E.S.H. Kang, K.-H. Kim, Ch. Liu, K.W. Kim, J. Bang, H.S. Lee, D.-H. Kim. Nanoscale **16**, 17452 (2024).
[13] K. Torres, A. Kuc, L. Maschio, T. Pham, K. Reidy, L. Dekanovsky, Z. Sofer, F. Ross, J. Klein. Adv. Funct. Mater. **33**, 2211366 (2022).

Редактор А.Н. Смирнов