

05,10

Магнитное состояние дисульфида молибдена и интеркалированных соединений в системе Cr-MoS₂

© В.Г. Плещев

Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: v.g.pleshchev@urfu.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2025 г.

Принята к публикации 28 апреля 2025 г.

В системе синтезированных фаз с квазидвумерной структурой Cr_xMoS₂ при $0 \leq x \leq 0.5$ проведено исследование магнитных свойств как исходного дисульфида молибдена, так и интеркалированных соединений на его основе. Для дисульфида молибдена определены величина эффективного магнитного момента и парамагнитная температура Кюри, имеющая положительное значение. Показана возможность реализации магнитоупорядоченных состояний различного типа в соединениях с различным содержанием атомов хрома, основанная на анализе температурных зависимостей магнитной восприимчивости, знаке парамагнитной температуры Кюри и различии температурных зависимостей эффективных магнитных моментов.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, хром, интеркаляция, магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60549.85-25

1. Введение

Системы с кристаллической структурой пониженной размерности в последние годы привлекают все возрастающий интерес исследователей [1–4]. Слоистая структура таких материалов, как дихалькогениды 4, 5, 6 групп Периодической таблицы с общей формулой TX₂ формируется вследствие различий в природе химической связи внутри трехслойных блоков X–T–X и между отдельными блоками и определяет сильную анизотропию свойств вдоль и поперек слоев. Эти материалы в зависимости от положения металла в Периодической таблице могут иметь различные структурные модификации (политипы), отличающиеся положением атомов и количеством слоев TX₂ в элементарной ячейке. В частности, дисульфид молибдена может существовать в неустойчивой 1T-модификации, аналогичной дихалькогенидам титана или гафния, термодинамически равновесных 2H-модификации с гексагональной структурой (SG: P6₃/mmc) и 3R-модификации с ромбоэдрической структурой (SG: P3m1).

Так, например, элементарная ячейка 2H-фазы содержит два слоя MoS₂ с тригонально-призматическим окружением атомов молибдена [2,4,5] в отличие от 1T-MoS₂ с октаэдрической координацией атомов металла. Благодаря особенностям электронной структуры, 2H-MoS₂ по своим электрическим свойствам является полупроводником с шириной запрещенной зоны более 1 eV [6,7]. В литературе указывается, что физические свойства данного материала зависят от количества слоев MoS₂. Так, в объемных образцах MoS₂ интеркалированных железом, наблюдалось антиферромагнитное состояние [8],

а синтезированные монослои, допированные железом, проявляли ферромагнитные свойства вплоть до комнатных температур [9,10].

Слабая связь между слоями и значительное расстояние между ними, сравнимое с размерами самих блоков позволяет осуществлять процесс внедрения (интеркаляции) между блоками MoS₂ атомов других элементов, в том числе и элементов с незаполненными 3d-оболочкой. Характер изменения свойств интеркалированных соединений зависит не только от сорта внедряемых 3d-атомов, но и от типа исходной матрицы MX₂ [1,2]. Ранее при исследовании интеркалированных хромом диселенидов титана Cr_xTiSe₂ было показано, что образцы с содержанием хрома $x = 0.5$ проявляли антиферромагнитное упорядочение ниже температуры Нееля 38 K [11], а в соединениях Cr_{0.5}TiTe₂ наблюдалось состояние ферромагнитного типа при температурах ниже 78 K [12]. В образцах Cr_xVSe₂ до концентрации хрома $x = 0.33$ дальнего магнитного порядка обнаружено не было, но при низких температурах происходил переход в спинтекское состояние [13]. В системе Fe_xTiSe₂ [14] проявлялись антиферромагнитные свойства, а в Fe_xHfS₂ полевые зависимости намагниченности характеризовались гистерезисом, указывающим на наличие ферромагнитного состояния [15]. При исследовании системы Cr_xMoSe₂ установлено, что в области температур 150–350 K соединения Cr_xMoSe₂ находятся в парамагнитном состоянии, а при более низких температурах происходит возрастание обменных взаимодействий, приводящих к формированию магнитного порядка ферромагнитного типа с характерными чертами магнитного и термомагнитного гистерезиса [16].

Учитывая отмеченную выше существенную зависимость магнитных свойств интеркалированных фаз от природы исходной матрицы, в настоящей работе представлены результаты изучения магнитных характеристик дисульфида молибдена, а также интеркалированных хромосодержащих соединений на его основе Cr_xMoS_2 ($0 \leq x \leq 0.5$).

2. Эксперимент

Синтез данных материалов проводился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей многократной гомогенизацией. Исходными материалами служили электролитический хром, молибден марки М0 и элементарная сера особой чистоты. Для синтеза готовых продуктов была использована двухступенчатая процедура, подробно описанная в ряде работ [12–16], при которой первоначально синтезировался исходный дисульфид молибдена, а на второй MoS_2 смешивался с необходимым количеством хрома. Неоднократное измельчение и прессование промежуточных препаратов обеспечивало однородность конечных продуктов, которая подтверждалась рентгенографическим исследованием их различных фрагментов. Рентгенографическим анализом было подтверждено, что двухступенчатая процедура и использованный температурно-временной режим обеспечивал формирование структуры исследуемых соединений, соответствующей модификации $2H\text{-MoS}_2$ (рис. 1). Элементарная ячейка была описана в рамках гексагональной структуры (SG: $P6_3/mmc$) с параметрами $a = b = (3.159 \pm 0.005) \text{ \AA}$ и $c = (12.38 \pm 0.01) \text{ \AA}$, значения которых находятся в интервале величин, полученных для MoS_2 в различных работах [3,5,18].

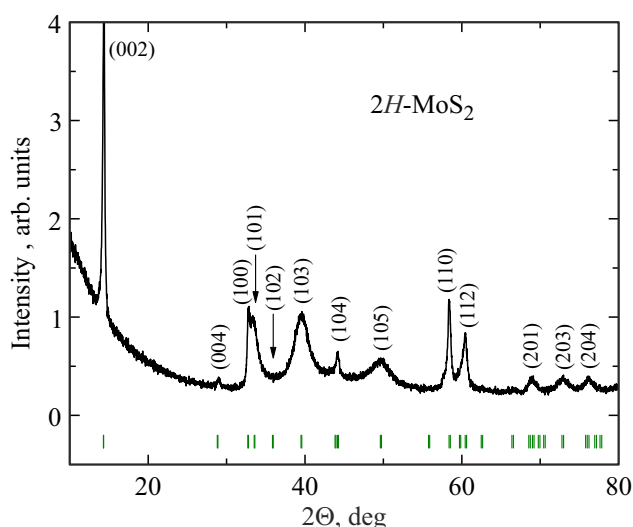


Рис. 1. Дифрактограмма исходного соединения MoS_2 . Нижние штрихи указывают положения брегговских отражений для гексагональной модификации $2H\text{-MoS}_2$ в соответствии с Международной базой данных (Card Number 00-037-1492) [17].

Магнитная восприимчивость (χ) поликристаллических образцов Cr_xMoS_2 исследовалась методом Фарадея в интервале температур 80–300 К на весах с автоматической компенсацией механической силы, действующей на образец в неоднородном магнитном поле и преобразованием ее в электрический сигнал. Порошкообразные образцы небольшого размера в кварцевом контейнере, подвешивались на кварцевой нити к одному из плеч весов с таким расчетом, чтобы находились в области магнитного поля, где произведение $H \cdot dH/dz$ сохраняло свое значение с погрешностью не более 10%.

3. Результаты

На рис. 2 представлены данные, полученные при изучении магнитных свойств дисульфида молибдена. Магнитная восприимчивость в исследованной температурной области имеет отрицательный знак, что характерно для большинства полупроводниковых соединений данного класса, однако характер ее температурной зависимости более напоминает такую зависимость для парамагнетика (рис. 2, а). Подобная зависимость с отрицательными значениями восприимчивости приводилась и в ранее опубликованной работе [19] для монокристаллов MoS_2 . Анализ данной зависимости, а в дальнейшем и подобных зависимостей хромосодержащих соединений проводился в соответствии с обобщенным законом Кюри–Вейсса:

$$\chi(T) = \chi_0 + C \cdot (T - \Theta_p)^{-1}, \quad (1)$$

где χ_0 — температурно-независимое слагаемое, C — постоянная Кюри–Вейсса; Θ_p — парамагнитная температура Кюри, знак и величина которой отражают среднее значение алгебраической суммы обменных взаимодействий разного знака между локализованными моментами. При этом в первом приближении принималось, что величина χ_0 , включающая диамагнитный вклад, не зависит от температуры. В результате такой аппроксимации были определены параметры, входящие в (1), а именно, значения $\chi_0 = -5.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$, константа Кюри–Вейсса C , и парамагнитная температура Кюри $\Theta_p = 48 \text{ K}$. Величина C в дальнейшем была использована для расчета эффективного магнитного момента в соответствие с известной формулой

$$\mu_{\text{eff}} = (3k \cdot C/N \cdot \mu_B^2)^{1/2}, \quad (2)$$

где k — константа Больцмана, N — число молекул MoS_2 в единице массы образца, μ_B — магнетон Бора.

При учете полученного значения χ_0 была получена зависимость величины Кюри–Вейссовского вклада, которая имела положительное значение и фактически повторяла вид исходной зависимости $\chi_{\text{exp}}(T)$. Аппроксимация этой зависимости в соответствии с (1) дала те же самые результаты относительно C и Θ_p , которые были указаны выше. Обратная величина Кюри–Вейссовского вклада

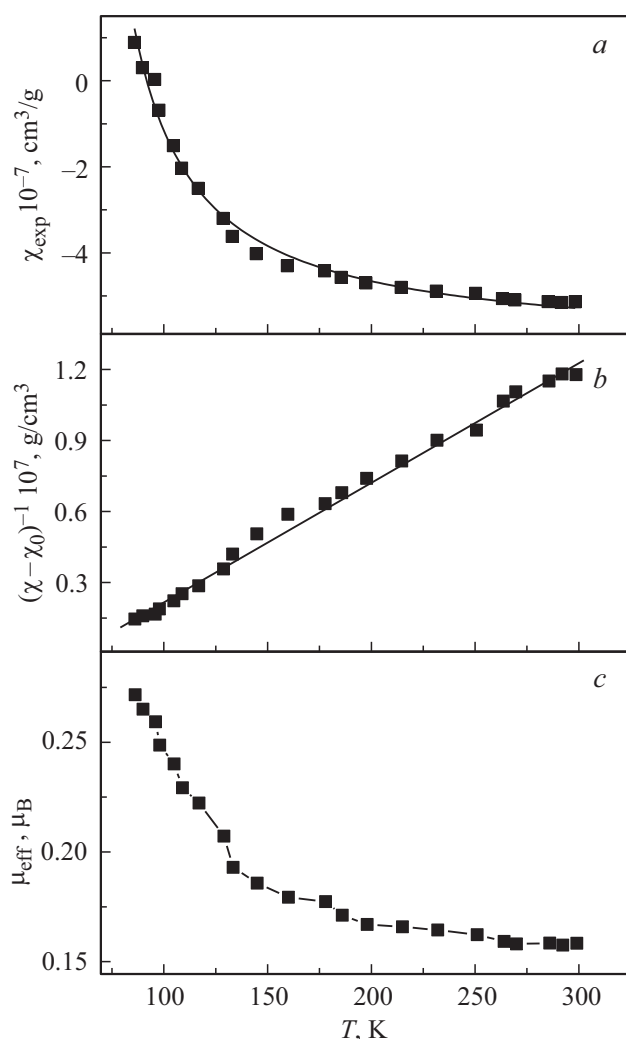


Рис. 2. Температурные зависимости: (а) измеренной магнитной восприимчивости χ_{exp} , (квадраты — эксперимент; линия — результат аппроксимации в соответствии с выражением (1); (b) обратной величины Кюри–Вейссовского вклада $(\chi - \chi_0)^{-1}$; (c) эффективного магнитного момента MoS₂.

$(\chi - \chi_0)^{-1}$ на рис. 2, b демонстрирует хорошую линейную температурную зависимость, обработка которой, в свою очередь, дополнительно подтвердила достоверность полученных параметров по результатам аппроксимации.

Обращает на себя довольно высокое положительное значение парамагнитной температуры Кюри, которое свидетельствует о возможности реализации в MoS₂ взаимодействий ферромагнитного типа. На эту возможность также указывает характер температурной зависимости эффективного магнитного момента (рис. 2, c). Как видно, его величина при повышении температуры стремится к значению, которое совпадает с расчетной величиной эффективного магнитного момента $0.16\mu_B$, полученной с использованием выражения (2). Подобный вид зависимости $\chi(T)$ с отрицательными величинами восприимчивости был получен в работе других

авторов [10], где сообщалось, что общая магнитная восприимчивость MoS₂ включала как диамагнитную, так и ферромагнитную части, а после выделения диамагнитного вклада измеренные полевые зависимости намагниченности имели нелинейный вид, подобный кривым намагничивания ферромагнетика. В исследованной нами температурной области можно утверждать лишь о наличии температурно-зависимого парамагнетизма, где соответствующие состояния, по мнению авторов [10,19] могут быть связаны с оборванными связями на границах зерен, вакансиями и локализованными краевыми состояниями. Свойства различных полиморфных модификаций MoS₂ могут существенно отличаться между собой, что обусловлено конфигурацией решетки и распределением электронных орбиталей. В случае 2H-MoS₂ 4d-орбитали молибдена разделяются на две вырожденные орбитали d_{xy} и d_{xz} , две вырожденные орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{yz} и орбиталь d_{z^2} [19,20]. Согласно теории кристаллического поля, уровень энергии орбитали d_{z^2} расположен значительно ниже орбиталей $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Так как в Mo⁴⁺ остается два электрона на d-орбиталях, заполнение d_{z^2} -орбиталей в фазе 2H-MoS₂ становится более предпочтительным [19,20]. В связи с этим при парном заполнении d_{z^2} -орбитали сравнительно небольшую величину $\mu_{\text{eff}} = 0.16\mu_B$ и наблюдающееся парамагнитное поведение MoS₂ не следует связывать с нескомпенсированными спиновыми моментами. Их происхождение возможно связано с поляризационными эффектами в магнитном поле, с оборванными связями на границах зерен [10,20] и (или) с присутствием структурных дефектов, вносящих искажения в электронную структуру. Для сравнения, у диселенида ниобия в 2H-фазе, где распределение 4d-орбиталей подобно MoS₂, ион Nb⁴⁺ имеет один неспаренный электрон в 4d-оболочке и $\mu_{\text{eff}} = 0.56\mu_B$ [21].

На рис. 3 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости интеркалированных соеди-

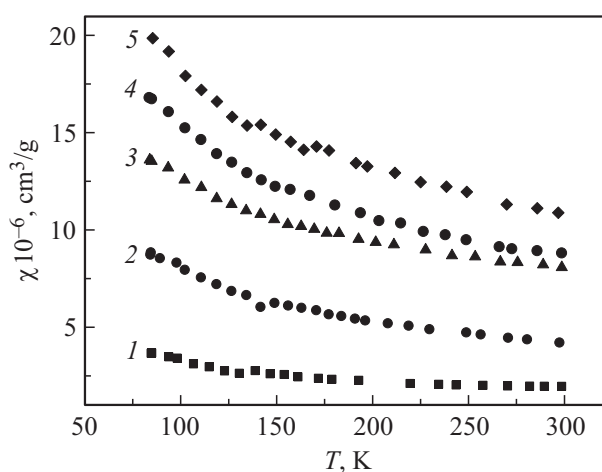


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости интеркалированных соединений Cr_xMoS₂: x = 0.1 (1); x = 0.2 (2); x = 0.25 (3); x = 0.33 (4); x = 0.5 (5).

нений Cr_xMoS_2 . Как видно, величина магнитной восприимчивости нелинейно уменьшается при росте температуры для каждого состава соединения и монотонно возрастает при увеличении содержания хрома, однако обратная величина χ для всех составов в исследованной температурной области имела нелинейный вид.

Обработка зависимостей $\chi(T)$ на рис. 3 была также проведена в соответствии с выражением (1), в результате которой были определены величины χ_0 , C и Θ_p для образцов разного состава. Определено, что величина χ_0 для хромосодержащих соединений имеет положительное значение, составляя заметную долю общей восприимчивости, и увеличивается при росте содержания хрома в образцах (рис. 4). Там же представлена концентрационная зависимость значений парамагнитной температуры Кюри при $0 \leq x \leq 0.5$. Учет полученных в результате аппроксимации значений χ_0 позволил выделить собственно Кюри–Вейссовский вклад в магнитную восприимчивость, что подтверждается данными, представленными на рис. 5, где показаны зависимости

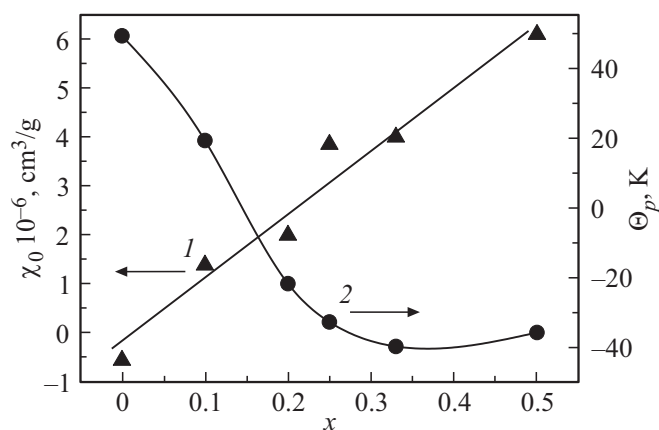


Рис. 4. Концентрационные зависимости величины χ_0 (1) и парамагнитной температуры Кюри Θ_p (2) соединений Cr_xMoS_2 .

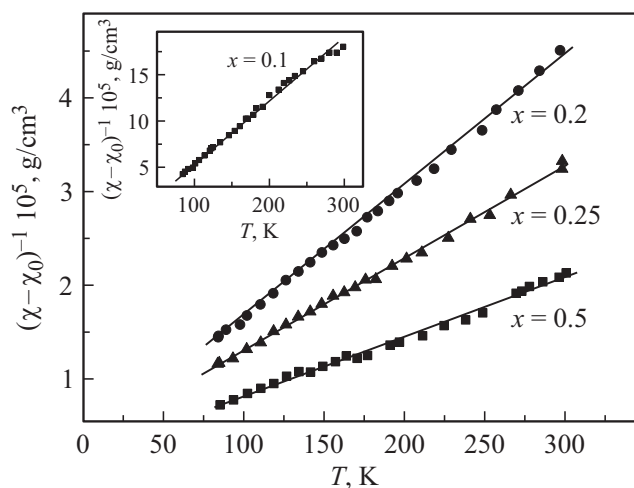


Рис. 5. Температурные зависимости обратной величины Кюри–Вейссовского вклада $(\chi - \chi_0)^{-1}$ соединений Cr_xMoS_2 .

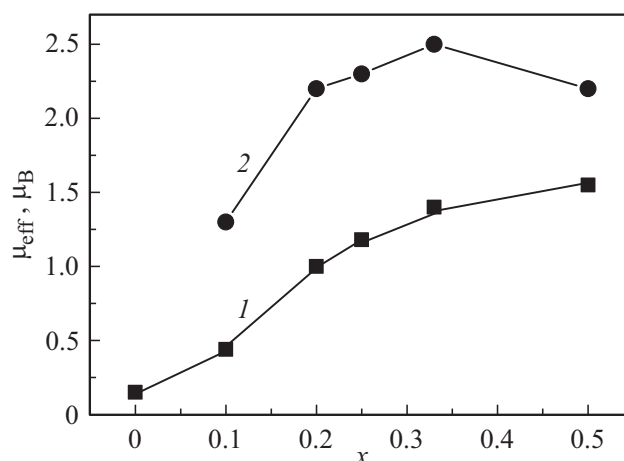


Рис. 6. Концентрационные зависимости эффективных магнитных моментов на формульную единицу Cr_xMoS_2 (1) и на ион хрома (2).

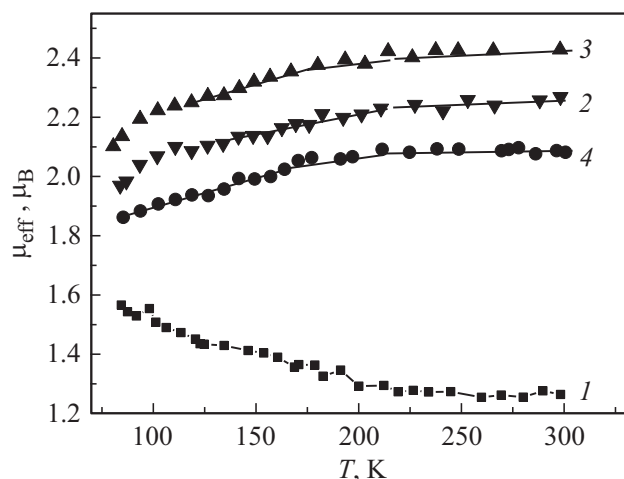


Рис. 7. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов на ион хрома в соединениях Cr_xMoS_2 : $x = 0.1$ (1); $x = 0.25$ (2); $x = 0.33$ (3); $x = 0.5$ (4).

$(\chi - \chi_0)^{-1}$ от температуры. По данным представленным на рис. 5 также были определены величины C и Θ_p , которые оказались практически совпадающими с определенными по результатам аппроксимации температурных зависимостей магнитной восприимчивости на рис. 3. Это подтверждает достаточную надежность и достоверность проведенного анализа. Значения эффективных магнитных моментов в интеркалированных соединениях были определены в расчете на формульную единицу каждого из соединений и в расчете на ион хрома. Полученные данные представлены на рис. 6.

Как было определено при обработке экспериментальных данных, значение парамагнитной температуры Кюри для соединения $\text{Cr}_{0.1}\text{MoS}_2$ имело положительное значение $\Theta_p = 21$ К, как и для исходного дисульфида молибдена. С увеличением содержания хрома значения

Θ_p становились отрицательными, что отражено на рис. 4. Так как эта величина отражает характер преобладающих обменных взаимодействий, следует полагать, что их ферромагнитный характер при малых содержаниях хрома меняется на антиферромагнитный при увеличении его концентрации. На изменение характера взаимодействий в магнитной подсистеме указывает также различный вид температурных зависимостей эффективного магнитного момента, локализованного на ионах хрома при различных концентрациях (рис. 7). Вероятно, что $3d$ -электроны хрома принимают участие во внутримолекулярном взаимодействии с $4d$ -электронами молибдена, аналогично тому, как это указывалось для монослоев MoS₂, допированных железом [10], что при росте концентрации хрома приводит к преобладанию взаимодействий антиферромагнитного типа.

4. Заключение

В работе уделено значительное внимание анализу магнитного состояния дисульфида молибдена, служащего матрицей для интеркалирования атомов хрома в Cr_xMoS₂. Обнаружено, что магнитная восприимчивость MoS₂ включает в себя диамагнитный и Кюри–Вейссовский вклады. Показано, что парамагнитная температура Кюри имеет положительный знак, что подтвердило имеющиеся немногочисленные литературные данные о возможности ферромагнетизма в MoS₂. В работе впервые была определена величина эффективного магнитного момента MoS₂, как на основании данных, полученных при аппроксимации экспериментальных зависимостей магнитной восприимчивости, так и при изучении температурных зависимостей эффективных магнитных моментов для соединений разного состава. На основании данных об электронной структуре и распределении $4d$ -электронов молибдена по соответствующим орбиталям сделан вывод, что определенный в настоящей работе эффективный момент MoS₂ скорее всего связан не с параллельной ориентацией спинов электронов в конфигурации $4d^2$, а с возможностью поляризации в магнитном поле и искажениями электронной структуры, связанными с наличием дефектов.

Положительное значение парамагнитной температуры Кюри сохранялось и в соединении Cr_{0.1}MoS₂, а с увеличением содержания хрома изменялось на отрицательное. Сделан вывод, что $3d$ -электроны хрома и $4d$ -электроны молибдена участвуют в формировании обменной связи антиферромагнитного типа, которая усиливается при увеличении концентрации интеркалированных атомов. Изменение характера взаимодействия в магнитной подсистеме интеркалированных фаз подтверждалось различным видом температурных зависимостей эффективных магнитных моментов для соединений разного состава.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № FEUZ-2023-0017).

Благодарности

Выражаем благодарность к.ф.-м.н. Н.В. Селезневой за помощь при выполнении рентгенографической аттестации объектов исследования.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.S.P. Parkin, R.H. Friend. *Physica B+C* **99**, 219 (1980). DOI: 10.1016/0378-4363(80)90236-3
- [2] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **36**, 1, 1 (1987). <http://dx.doi.org/10.1080/00018738700101951>
- [3] Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх. *УФН* **188**, 1, 3 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2017.02.038065
- [4] L. Song, H. Li, Y. Zhang, J. Shi. *J. Appl. Phys.* **131**, 060902 (2022). DOI: 10.1063/5.0083929
- [5] В.Л. Калихман, Я.С. Уманский. *УФН* **108**, 3, 503 (1972). DOI: 10.3367/UFNr.0108.197211d.0503
- [6] S.R.G. Thakurta, A.K. Dutta. *J. Phys. Chem. Solids* **44**, 5, 407 (1983). DOI: 10.1016/0022-3697(83)90068-9
- [7] Д.Г. Квашнин, Л.А. Чернозатонский, Письма в ЖЭТФ **105**, 4, 230 (2017). DOI: 10.7868/S0370274X17040099
- [8] P. Vaquero, M.L. Kosidowski, A.V. Powell. *Chem. Mater.* **14**, 3, 1201 (2002). DOI: 10.1021/cm010720k
- [9] Sh. Fu, K. Kang, K. Shayan, A. Yoshimura, S. Dadras, X. Wang, L. Zhang, S. Chen, N. Liu, A. Jindal, X. Li, A.N. Pasupathy, A.N. Vamivakas, V. Meunier, S. Strauf, E.-H. Yang. *Nat. Comm.* **11**, 1, 2034 (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-15877-7
- [10] S. Tongay, S.S. Varnoosfaderani, B.R. Appleton, Ju. Wu, A.F. Hebard. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123105 (2012). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4753797>
- [11] V.G. Pleschev, N.V. Baranov, A.N. Titov, K. Inoue, M.I. Bartashevich, T. Goto. *J. Alloys. Comp.* **320**, 1, 13 (2001). DOI: 10.1016/S0925-8388(01)00924-0
- [12] В.Г. Плещев, А.В. Королев, Ю.А. Дорофеев. *ФТТ*, **46**, 2, 282 (2004).
- [13] Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, В.Г. Плещев. *ФТТ* **64**, 4, 437 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52183.256
- [14] Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов. *ФТТ*, **53**, 2, 308 (2011).
- [15] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева. *ФТТ*, **60**, 2, 245 (2018). DOI: 10.21883/ftt.2018.02.45375.219
- [16] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева. *ФТТ* **61**, 3, 472 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47238.274
- [17] International Centre for Diffraction Data-ICDD-2012 [Powder Diffraction Database — PDF-2]. <https://www.icdd.com>.

- [18] M.S. Whittingham, F.R. Gamble. Mat. Res. Bull. **10**, 5, 363 (1975).
- [19] H. Yang, S.W. Kim, M. Chowalla, Y.H. Lee. Nat. Phys. **13**, 10, 931 (2017). DOI: 10.1038/NPHYS4188
- [20] B. Zhao, D.Y. Shen, Z.C. Zhang, P. Lu, M. Hossain, J. Li, B. Li, X.D. Duan. Adv. Funct. Mater. **31**, 48, 2105132 (2021). DOI: 10.1002/adfm.202105132
- [21] В.Г. Плещев. ФТТ **64**, 5, 551 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52335.281

Редактор А.Н. Смирнов