

05,10

Магнитные состояния диселенидов переходных элементов и их влияние на формирование магнитных свойств интеркалированных материалов

© 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 6 мая 2026 г.

В окончательной редакции 7 июля 2026 г.

Принята к публикации 21 июля 2026 г.

На основании экспериментальных данных проведен анализ магнитных характеристик некоторых диселенидов переходных металлов 3-й, 4-й и 5-й групп Периодической таблицы с целью выяснения их роли в формировании магнитных свойств хромосодержащих интеркалированных соединений. Определены значения эффективных магнитных моментов для исследованных дихалькогенидов и проведен анализ их вкладов в эффективный магнитный момент интеркалированных фаз. Показано, что магнитные свойства интеркалированных материалов в значительной степени наследуют магнитные состояния исходных дихалькогенидов.

Ключевые слова: диселениды переходных металлов, хром, интеркаляция, магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63675.9809

1. Введение

Проведенные к настоящему времени исследования показывают, что дихалькогениды переходных элементов (ДПМ) с общей формулой TX_2 ($X = S, Se, Te$), обладающие слоистой атомной структурой могут обладать весьма разнообразными свойствами, интересными с научной и практической точки зрения [1–3]. В них могут наблюдаться переходы в сверхпроводящее состояние ($NbSe_2$, $TaSe_2$), в состояние с волной зарядовой плотности ($TiSe_2$, $TaSe_2$). Они могут обладать уникальными трибологическими характеристиками и служить основой для современных электронных систем (MoX_2), а также материалами для электрохимического катализа [4,5]. При этом атомы переходных элементов в пределах слоя $X-T-X$ образуют ковалентные связи с окружением из атомов халькогена. Сами же слои связаны между собой слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, что позволяет путем расслаивания кристаллов получать монослои ДПМ атомного масштаба, которые проявляют свойства, зачастую отличающиеся от свойств массивных ДПМ [6,7]. Так, например, в $FeMo_2S_4$ в результате магнитных и нейтронографических исследований было установлено антиферромагнитное состояние при температурах ниже 110 К. В то же время синтезированные монослои MoS_2 , допированные железом, проявляли ферромагнитные свойства и демонстрировали ферромагнетизм даже при комнатной температуре [8].

Различные ДПМ, в зависимости от положения металла в Периодической таблице, могут иметь различные структурные модификации (политипы), отличающиеся положением атомов и количеством слоев TX_2

в элементарной ячейке [9,10]. Так, например, в 1Т-модификации ($TiSe_2$, $HfSe_2$, VSe_2 и др.) элементарная ячейка содержит один слой $X-T-X$, где атомы металла находятся в октаэдрическом окружении атомов халькогена и описывается в рамках пространственной группы $R\bar{3}m$. Модификация 2H наблюдается, в частности, у NbX_2 , TaX_2 , MoX_2 и др., в которой элементарная ячейка содержит два слоя TX_2 с тригонально-призматическим окружением атомов металла (пространственная группа $R6_3/mmc$). Такие особенности кристаллического строения открывают широкие возможности для модифицирования физических свойств соединений рассматриваемого типа, которые определяются их кристаллической и электронной структурами. Кроме этого, внедрение (интеркаляция) инородных атомов между слоями TX_2 может приводить к гибридизации их электронных состояний с молекулярными орбиталями TX_2 . Степень участия состояний интеркалированных атомов в формировании новых молекулярных орбиталей зависит от сорта атома внедрения. Однако, в значительной степени характер и степень изменения свойств интеркалированных соединений находятся в непосредственной зависимости не только от природы и концентрации внедренных атомов, но и от физического состояния исходных дихалькогенидов, служащих матрицами для интеркалирования, о чем свидетельствуют многочисленные литературные данные.

Ранее при исследовании интеркалированных хромом диселенидов титана Cr_xTiSe_2 было показано, что образцы с содержанием хрома $x = 0.5$ проявляли антиферромагнитное упорядочение ниже температуры Нееля 38 К [11], а в соединениях $Cr_{0.5}TiTe_2$ наблюдалось со-

Температурно независимые вклады (χ_0), температуры Кюри-Вейсса (Θ) и эффективные магнитные моменты (μ_{eff}) для диселенидов переходных металлов $T\text{Se}_2$ и интеркалированных соединений Cr_xTSe_2 в расчете на формульные единицы $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$ и ионы хрома $\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}$

Соединение ($T\text{Se}_2$)	$\chi_0, 10^{-7}$ cm^3/g	Θ, K	$\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}, \mu_B$	$\text{Cr}_{0.1}T\text{Se}_2$			$\text{Cr}_{0.25}T\text{Se}_2$		
				Θ, K	$\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}, \mu_B$	$\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}, \mu_B$	Θ, K	$\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}, \mu_B$	$\mu_{\text{eff}}/\text{Cr}, \mu_B$
HfSe ₂	−1.9	−20	0.104	−32	1.1	3.47	−22	1.7	3.4
MoSe ₂	−5.2	57	0.15	50	1.02	3.22	73	1.3	2.6
VSe ₂	13	−19	0.46	−1.5	1.2	3.78	−43	1.4	2.8
NbSe ₂	−1.6	−180	0.56	−26	1.1	3.47	−170	2.7	5.4
TaSe ₂	−1.97	−54	0.70	−32	1.32	4.15	−135	2.3	4.6

стояние ферромагнитного типа при температурах ниже 78 K [12].

В соединении $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ было установлено антиферромагнитное состояние со сложной магнитной структурой, а в $\text{Fe}_{0.5}\text{HfSe}_2$ наблюдалось ферромагнитное состояние [13,14].

Различные свойства были также отмечены и в системах Co-TiSe_2 и Co-TiTe_2 при сравнимых концентрациях кобальта [15].

Однако характеристикам исходных дихалькогенидов при этом не во всех исследованиях уделяется должное внимание. Вместе с тем, наличие частично незаполненных d -оболочек в электронном строении атомов, принадлежащих разным группам Периодической таблицы, и возможные спин-орбитальные внутриатомные взаимодействия в них делает необходимым учет магнитных свойств самих дихалькогенидов, служащих основой для дальнейшего интеркалирования.

В настоящей работе представлены результаты изучения магнитных характеристик диселенидов переходных $3d$ -элементов (VSe_2), $4d$ -элементов (NbSe_2 и MoSe_2) и $5d$ -элементов (HfSe_2 и TaSe_2) и их влияния на свойства интеркалированных хромосодержащих соединений.

2. Эксперимент

Соединения с общей формулой $T\text{Se}_2$, где $T = \text{V}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{Mo}, \text{Ta}$ были синтезированы стандартным ампульным методом при температурах, обеспечивающих формирование необходимых структурных модификаций, а именно, $1T$ модификации для VSe_2 и HfSe_2 , $2H$ -модификации для NbSe_2 , TaSe_2 и MoSe_2 . Хромосодержащие образцы состава Cr_xTSe_2 ($x = 0.1, 0.25$) были получены таким же способом при добавлении хрома к готовым диселенидам. Однородность по составу всех образцов достигалась путем неоднократного перетирания и прессования препаратов с последующими отжигами.

Данная технология основывалась на кинетике диффузионных процессов в неоднородных средах [16], согласно которой изменение концентрации в некоторой

точке с течением времени $\Delta C(x, t) \propto \exp(-\pi^2 D t / l^2)$, где $D = D_0 \cdot \exp(-Q/kT)$ — коэффициент диффузии, экспоненциально возрастающий с ростом температуры, l — диффузионная длина (среднее расстояние между концентрационными неоднородностями). Показатель экспоненты здесь может быть записан в виде t/τ , где $\tau = l^2/\pi^2 D$ — время релаксации. Таким образом, измельчение препаратов и их прессование соответствуют уменьшению величины l , а отжики при повышенных температурах способствуют увеличению подвижности атомов. Каждая стадия синтеза сопровождалась контролем фазового состава на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Измерения магнитных и электрических характеристик производилось на поликристаллических образцах. Магнитная восприимчивость (χ) исследовалась методом Фарадея в интервале температур 80–300 K на весах с автоматической компенсацией механической силы, действующей на образец в неоднородном магнитном поле и преобразованием ее в электрический сигнал. Измерение электросопротивления (ρ) проводилось стандартным 4-зондовым методом на образцах правильной геометрической формы. Температурные зависимости $\rho(T)$ для исследованных в работе материалов имеют различный характер, как показано на рис. 1. Это обусловлено различным расположением d состояний переходных металлов разных групп Периодической таблицы относительно уровня Ферми, а также степенью их заполнения [17], что определяет процессы переноса заряда в этих материалах, а также их магнитные свойства. Одни из них обладают проводимостью металлического типа (VSe_2 , NbSe_2 , TaSe_2), другие же (HfSe_2 , MoSe_2) проявляют активационный характер проводимости. Как известно по результатам теоретических и экспериментальных исследований зонных структур этих материалов, диселениды гафния и молибдена, хотя и кристаллизуются в различных структурных модификациях, обладают непрямой запрещенной зоной [6,18,19], что и обуславливает активационный характер проводимости.

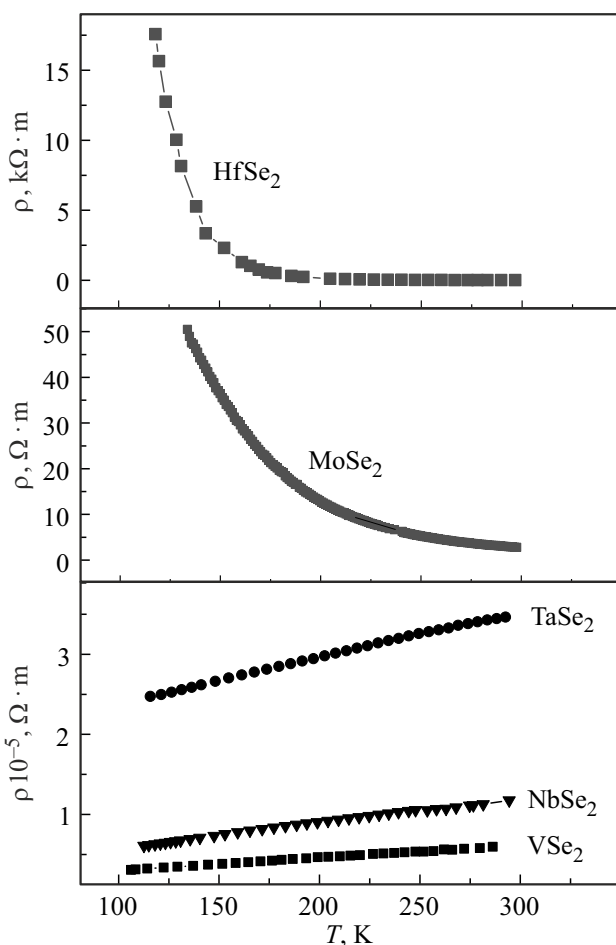


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления диселенидов ванадия, ниобия, тантала, гафния, молибдена.

3. Результаты

На рис. 2 представлены зависимости магнитной восприимчивости (χ) от температуры для исследованных диселенидов переходных элементов. На всех зависимостях наблюдается уменьшение величины χ с ростом температуры, что по своей форме соответствует парамагнитному состоянию, в том числе и для диселенидов гафния и молибдена, где магнитная восприимчивость в исследованной температурной области имеет отрицательные значения. Это отмечалось и в ранее опубликованных работах [4,6], где указывалось, что отрицательный знак восприимчивости, связанный с относительно высоким вкладом диамагнитной составляющей, может быть характерен для полупроводниковых соединений данного класса, имеющих низкую плотность электронных состояний на уровне Ферми. Действительно, именно MoSe_2 и HfSe_2 проявляют активационный характер проводимости (рис. 1) в отличие от диселенидов ванадия, ниобия и тантала.

Экспериментальные зависимости $\chi(T)$ были обработаны в соответствии обобщенным законом Кюри-Вейсса в

виде:

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta), \quad (1)$$

где C — постоянная Кюри-Вейсса, Θ — температура Кюри-Вейсса, χ_0 — температурно независимый вклад, включающий в себя диамагнетизм заполненных электронных оболочек и парамагнетизм электронного газа. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ в соответствии с этим выражением были определены величины χ_0 , C и Θ , приведенные в таблице. Учет значений температурно-независимого параметра χ_0 в уравнении (1) позволил выделить собственно Кюри-Вейссовский парамагнитный вклад. Полученные данные приведены на рис. 3 в виде зависимостей величины $(\chi - \chi_0)$ от температуры. Как видно, такой учет привел к изменению взаимного положения зависимостей для раз-

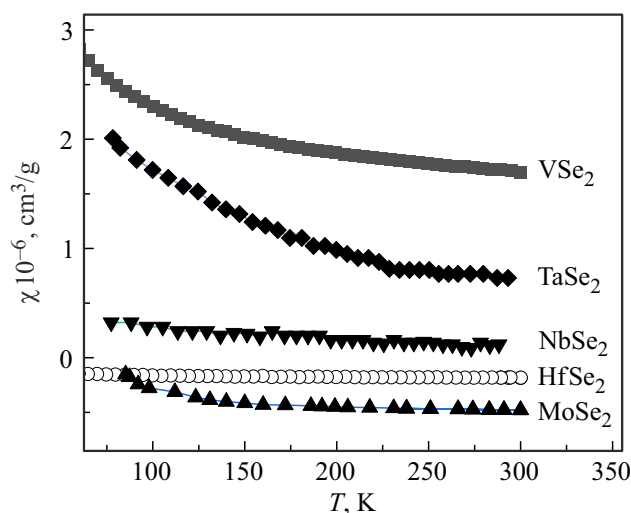


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости диселенидов ванадия, ниобия, тантала, гафния и молибдена.

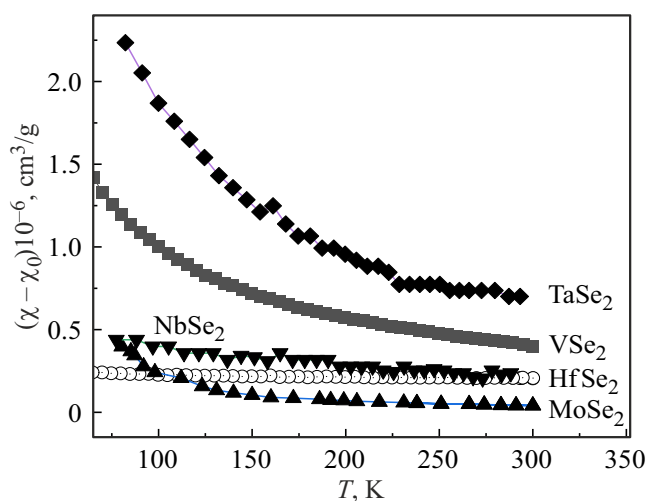


Рис. 3. Температурные зависимости Кюри-Вейссовского вклада в магнитную восприимчивость диселенидов ванадия, ниобия, тантала, гафния и молибдена.

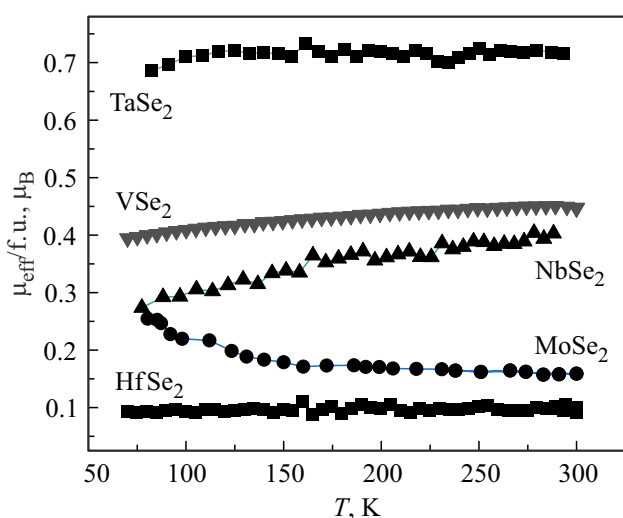


Рис. 4. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов диселенидов переходных металлов в расчете на формульную единицу.

ных соединений, но практически не изменил значений параметров C и Θ при повторной аппроксимации их для каждого соединения. Такие же значения параметров C и Θ были получены из линейных зависимостей обратных величин Кюри-Вейссовского вклада от температуры.

Приведенные в таблице значения и знаки температур Кюри-Вейсса показывают преобладающий вклад в магнитное состояние либо отрицательных (антиферромагнитного типа), либо положительных (ферромагнитного типа) внутриатомных обменных взаимодействий. Отрицательные значения Θ были получены для VSe_2 , $HfSe_2$, $NbSe_2$ и $TaSe_2$, а положительные — для $MoSe_2$.

Значения постоянной Кюри-Вейсса C были использованы для определения эффективных магнитных моментов в расчете на формульную единицу (молекулу) соединения в соответствии с выражением

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

где k — константа Больцмана, N — число молекул соответствующего соединения TSe_2 в единице массы образца, μ_B — магнетон Бора. Эти значения также приведены в таблице. Кроме того, нами дополнительно был проанализирован характер температурных зависимостей эффективных магнитных моментов для исследованных в работе дихалькогенидных соединений (рис. 4), которые были рассчитаны по формуле

$$\mu_{\text{eff}} = (8 \cdot \chi_{\text{mol}} \cdot T)^{1/2}, \quad (3)$$

где χ_{mol} — молярная восприимчивость соединений, T — температура, в этом выражении значения χ_{mol} были получены из удельной величины χ за вычетом температурно независимой составляющей χ_0 . Это позволило при расчете μ_{eff} учесть лишь Кюри-Вейссовский вклад (второе слагаемое в выражении (1)). Результаты расчетов

для образцов различного состава представлены на рис. 4. Видно, что при повышении температуры наблюдается стремление значений μ_{eff} к постоянным величинам. Для четырех из пяти рассмотренных диселенидов этому предшествует более или менее заметный рост при повышении температуры, что указывает на возможность существования в них при низких температурах взаимодействий антиферромагнитного типа. И только для $MoSe_2$ наблюдается спадающая зависимость μ_{eff} , что характеризует наличие взаимодействий ферромагнитной природы. Как можно видеть, значения μ_{eff} определенные графически вблизи комнатной температуры практически совпадают с величинами, полученными по результатам аппроксимации и представленными в таблице. Отмеченные различия вероятно связаны с особенностями электронного строения атомов переходных элементов, в соответствии с их положением в Периодической таблице и характером заполнения d -оболочки. В частности для $2H-MoSe_2$ происхождение ферромагнитных эффектов или обменно-усиленного парамагнетизма связывалось не с наличием нескомпенсированных спиновых моментов в $4d$ -оболочке, а с поляризационными эффектами в магнитном поле, с оборванными связями на границах зерен [2,4] и(или) с присутствием структурных дефектов, вносящих искажения в электронную структуру.

Обнаруженные различия качественно сохраняются и в интеркалированных соединениях, в которых по результатам аппроксимации зависимостей $\chi(T)$ в соответствии с (1) были также рассчитаны величины эффективных магнитных моментов как на формульную единицу, так и на ион хрома. Эти данные также представлены в таблице. Помимо этого, на рис. 5 и 6 показаны температурные зависимости эффективных магнитных моментов интеркалированных хромом соединений $Cr_{0.1}TSe_2$ и $Cr_{0.25}TSe_2$ ($T = V, Nb, Mo, Hf, Ta$).

Можно отметить, что как для исходных дихалькогенидов, так и для интеркалированных соединений наблюдается хорошее соответствие асимптотических величин μ_{eff} на рис. 4, 5, 6 с их расчетными значениями. Анализ представленных данных показывает, что в интеркалированных соединениях при количественном изменении магнитных характеристик по сравнению с исходными дихалькогенидами качественно сохраняются те же принципиальные различия в магнитном состоянии, что и в исходных соединениях.

Важной задачей также является определение вклада магнитных характеристик матриц в формирование магнитного момента интеркалированных материалов, где одновременно присутствуют фрагменты (атомы и молекулы) с разными магнитными характеристиками. Это, в частности, может быть установлено при проверке справедливости соотношения:

$$\mu_{f.u.}^2 = \mu_{TSe_2}^2 + x \cdot \mu_{Cr}^2, \quad (4)$$

где $\mu_{f.u.}$ — значение, полученное для формульной единицы соединения Cr_xTSe_2 , первое слагаемое — эффективный магнитный момент исходных дихалькогенидов,

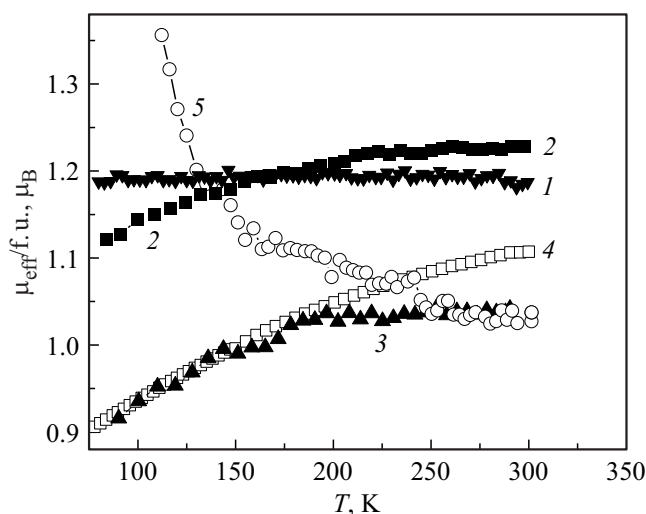


Рис. 5. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов в расчете на формульную единицу соединений $\text{Cr}_{0.1}\text{VSe}_2$ (1), $\text{Cr}_{0.1}\text{TaSe}_2$ (2), $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$ (3), $\text{Cr}_{0.1}\text{HfSe}_2$ (4), $\text{Cr}_{0.1}\text{MoSe}_2$ (5).

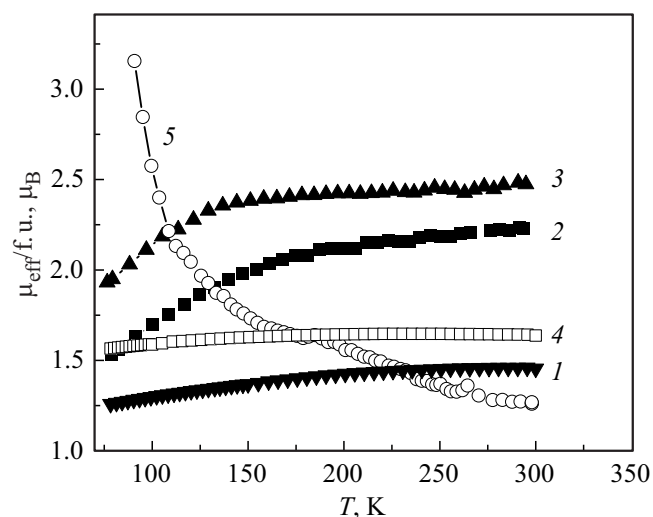


Рис. 6. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов в расчете на формульную единицу соединений $\text{Cr}_{0.25}\text{VSe}_2$ (1), $\text{Cr}_{0.25}\text{TaSe}_2$ (2), $\text{Cr}_{0.25}\text{NbSe}_2$ (3), $\text{Cr}_{0.25}\text{HfSe}_2$ (4), $\text{Cr}_{0.25}\text{MoSe}_2$ (5).

второе слагаемое эффективный магнитный момент, приходящийся на ион хрома с учетом его содержания в соответствующем соединении.

Проведенные расчеты подтвердили, что с точностью до 5–10% это равенство выполняется для всех интеркалированных материалов. Это может означать, что магнитные характеристики матрицы дают наряду с магнитными моментами интеркалированных атомов аддитивные вклады в величину эффективного магнитного момента исследованных интеркалированных фаз и тем самым свидетельствуют об отсутствии заметного взаимодействия между ними.

4. Заключение

На примере диселенидов *d*-переходных элементов из третьей, четвертой и пятой групп Периодической таблицы, обладающих слоистой кристаллической структурой с различными структурными модификациями, проведен анализ их магнитных характеристик. Были определены различные магнитные состояния исследованных систем, которые могут быть обусловлены особенностями их электронного строения и различным заполнением *d*-оболочек. В частности, возможность реализации ферромагнитного состояния было показано у диселенида молибдена MoSe_2 . В работе также получены экспериментальные данные о характере температурных зависимостей эффективных магнитных моментов материалов, интеркалированных хромом (Cr_xTSe_2 при $x = 0.1, 0.25$), показывающие, что характер магнитных взаимодействий качественно совпадают с таковыми в исходных диселенидах. В одних сохраняется преобладание взаимодействий антиферромагнитного типа, в других сохраняются все признаки ферромагнитных взаимодействий в виде положительного знака температуры Кюри-Вейсса и спадающей температурной зависимости эффективного магнитного момента. Показано, что магнитные характеристики исходных дихалькогенидов и интеркалированных атомов хрома вносят аддитивные вклады в результирующее значение μ_{eff} интеркалированных соединений.

Полученные результаты показывают существенную роль, которую играют характеристики исходных дихалькогенидов переходных металлов в формировании свойств интеркалированных материалов, создаваемых на их основе.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема FEUZ-2026-0014).

Благодарности

Выражаем благодарность кандидату физико-математических наук Н.В. Селезневой за помощь при выполнении рентгенографической аттестации объектов исследования.

Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

Список литературы

- [1] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 565 (1989).
- [2] 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
- [3] J. Shi, M. Hong, Z. Zhang, Q. Ji, Y. Zhang. Coord. Chem. Rev. **376**, 1 (2018). Doi: 10.1016/j.ccr.2018.07.019

- [4] H. Yang, S.W. Kim, M. Chowalla, Y.H. Lee. *Nature Phys.* **13**, 10, 931 (2017). doi: 10.1038/NPHYS4188
- [5] F.M. Pinto, M.C.M.D. de Conti, W.S. Pereira, J.C. Sczancoski, M. Medina, P.G. Corradini, Ju.F. de Brito, A.E. Nogueira, M.S. Góes, O.P. Ferreira, L.H. Mascaro, F. Wypych, F.A. La Porta. *Catalysts* **14**, 388 (2024).
<https://doi.org/10.3390/catal14060388>
- [6] R. Lv, J.A. Robinson, R.E. Schaak, Du. Sun, Y. Sun, E. Mallouk, M. Terrones. *Acc. Chem. Res.* **48**, 1, 56–64 (2015). <https://doi.org/10.1021/ar5002846>
- [7] X. Xie, Yu. Ding, Ju. Zong, W. Chen, J. Zou, H. Zhang, C. Wang, Yi. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **116**, 193101 (2020).
<https://doi.org/10.1063/1.5144694>
- [8] 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. Vamvakas, V. Meunier, S. Strauf, E.-H. Yang. *Nature Comm.* **11**, 1, 2034 (2020).
doi: 10.1038/s41467-020-15877-7
- [9] P. Katzke, W. Toledano, W. Depmeier. *Phys. Rev. B.* **69**, 13, 134111 (2004).
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134111>
- [10] B.И. Калихман, Я.С. Уманский. *УФН* **108**, 3, 503, (1972).
doi:10.3367/UFNr.0108.197211d.0503
- [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] Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, Н.В. Мушников, В.И. Максимов. *ФТТ* **53**, 2, 269 (2011).
- [14] В.Г. Плещев, Н.В. Селезнева. *ФТТ* **60**, 2, 245 (2018).
Doi:10.21883/FTT.2018.02.45375.219
- [15] В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова. *ФТТ* **45**, 3, 409 (2003).
- [16] Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. *Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах*. Ленанд, М. (2022). 280 с.
- [17] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. Physics.* **36**, 1, 1 (1987).
<http://dx.doi.org/10.1080/00018738700101951>
- [18] C. Kreis, S. Werth, R. Adelung, L. Kipp, M. Skibovski, E.E. Krasovskii, W. Schattke. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **68**, 235331 (2003).
- [19] H. Tributsch. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 1086 (1978).
doi: 10.1149/1.213

Редактор Ю.Э. Китаев