

03.05.10

Электрические и магнитные свойства интеркалированных фаз в системе Fe-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 26 мая 2024 г.

В окончательной редакции 19 июля 2024 г.

Принята к публикации 22 июля 2024 г.

Впервые синтезированы образцы дисульфида молибдена, интеркалированного атомами железа с различной концентрацией по разработанной технологии, и представлены результаты оригинальных исследований электрических и магнитных свойств интеркалированных железосодержащих материалов в зависимости от состава и температуры. Полученные данные демонстрируют активационный характер проводимости в системе интеркалированных фаз Fe_xMoS₂ с возможным изменением механизма проводимости, связанной с ростом концентрации железа в образцах. Показана возможность реализации антиферромагнитного состояния в соединениях с различным содержанием железа, основанная на характере температурных зависимостей магнитной восприимчивости, отрицательных значениях парамагнитной температуры Кюри и виде температурных зависимостей эффективных магнитных моментов.

Ключевые слова: дисульфид молибдена, железо, электросопротивление, магнитная восприимчивость, эффективный магнитный момент.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58772.138

1. Введение

Дихалькогениды переходных металлов с общей формулой TX_2 (T — переходный металл 4, 5, 6-й групп Периодической таблицы, X — S, Se, Te) привлекают в последнее время огромный интерес в связи с их использованием в ван-дер-ваальсовых гетероструктурах [1–3]. Благодаря двумерному характеру кристаллической структуры TX_2 , в межслоевое пространство возможно внедрение атомов других элементов, что позволяет в широких пределах изменять свойства подобных материалов [4–8].

Среди них заметное место принадлежит дихалькогенидам молибдена. Так, например, дисульфид молибдена MoS₂ является перспективным материалом не только благодаря его трибологическим характеристикам, но и как основа для электронных устройств [2,3]. Поскольку дихалькогениды молибдена часто называют графеноподобными материалами вследствие легкого отщепления отдельных слоев, то многие работы посвящены получению и исследованию физических свойств таких монослоев [9,10].

В отличие от дихалькогенидов 4-й группы Периодической таблицы, дисульфид молибдена может иметь различные структурные модификации (политипы). Помимо нестабильной модификации 1T-MoS₂, интерес представляют такие фазы, как 2H-MoS₂ и 3R-MoS₂, отличающиеся положением атомов и количеством слоев MoS₂ в элементарной ячейке. Модификация 2H-MoS₂ описывается в рамках гексагональной структуры. Элементарная ячейка данного соединения содержит два

слоя MoS₂ с тригонально-призматическим окружением атомов молибдена. Политип 3R-MoS₂ имеет ромбоэдрическую структуру, пространственная группа R3m. Его трехслойная упаковка приводит к тому, что параметр элементарной ячейки вдоль оси с увеличивается по сравнению с 2H-MoS₂ примерно в полтора раза.

Имеющиеся в литературе данные показывают, что свойства данного материала зависят от количества слоев MoS₂. В то время как объемные кристаллы дисульфида молибдена являются полупроводниками с непрямой запрещенной зоной, ширина которой равна 1.2 eV [11], для монослоя MoS₂ расщепление кристаллическим полем d-орбиталей приводит к прямой запрещенной зоне 1.8 eV [9].

Магнитные свойства объемных соединений дисульфида молибдена, интеркалированного переходными 3d-элементами с общей формулой $M(3d)Mo_2S_4$ ($M = Ni, V, Cr, Fe, Co$), были исследованы в работе [12]. На основе магнитных и нейтронографических данных в FeMo₂S₄ было установлено антиферромагнитное состояние при температурах ниже 110 К. В то же время имеются сообщения о том, что синтезированные монослои MoS₂, допированные железом, проявляют ферромагнитные свойства и демонстрируют ферромагнетизм даже при 300 К с характерной петлей магнитного гистерезиса [13].

Таким образом, полное представление о свойствах материалов на основе дисульфида молибдена требует дополнительных исследований. В настоящей работе сообщаются экспериментальные данные по электрическим и магнитным свойствам, полученным для синтезирован-

ных образцов различного состава в системе Fe_xMoS_2 (при $x = 0.1, 0.2, 0.3$).

2. Эксперимент

Синтез данных материалов проводился методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Исходными материалами служили карбонильное железо, восстановленное в токе водорода, молибден марки М0 и элементарная сера особой чистоты (ОСЧ). Для синтеза готовых продуктов была использована двухступенчатая процедура, при которой первоначально синтезировался исходный дисульфид молибдена, а на второй MoS_2 смешивался с необходимым количеством железа. По нашему мнению, это позволяло исключить непосредственное взаимодействие свободной серы и металлического железа и образования бинарных сульфидных соединений различных металлов, возможного в случае синтеза образцов из исходных элементов. Первичные и последующие гомогенизационные отжижки после измельчения и прессования продуктов проводились при $T = 750^\circ\text{C}$ продолжительностью не менее 100 h. Рентгенографическая аттестация исходной матрицы MoSe_2 и интеркалированных образцов Fe_xMoS_2 производилась на дифрактометре Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Было подтверждено, что данная процедура и использованный температурно-временной режим обеспечивал формирование структуры исследуемых соединений, соответствующей модификации 2H- MoS_2 (рис. 1, с учетом [14]).

Элементарная ячейка была описана в рамках гексагональной структуры (SG: $P6_3/mmc.$) с параметрами $a = b = (3.159 \pm 0.005) \text{ \AA}$ и $c = (12.38 \pm 0.01) \text{ \AA}$. Как указывалось ранее при структурных исследованиях, для

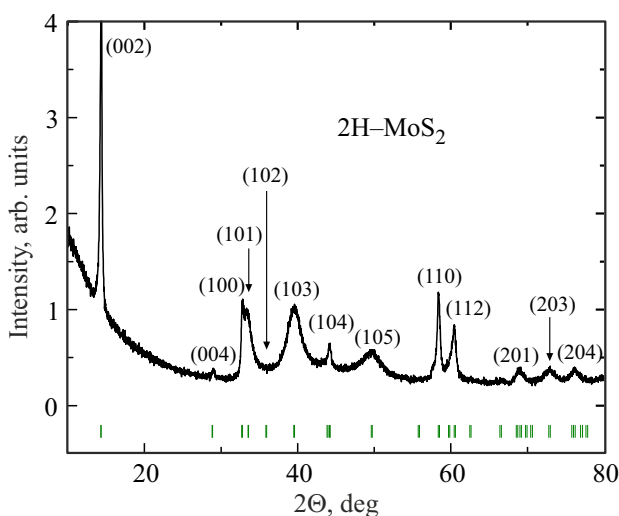


Рис. 1. Дифрактограмма исходного соединения MoS_2 . Стрелки указывают положения брегговских отражений для гексагональной модификации 2H- MoS_2 в соответствии с Международной базой данных [14].

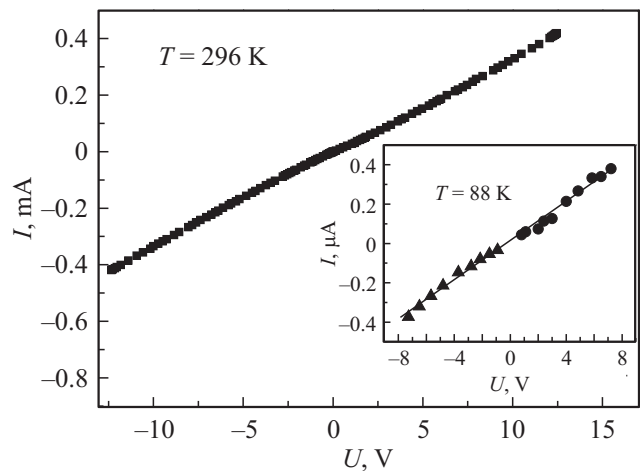


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики $\text{Fe}_{0.1}\text{MoS}_2$ при двух температурах.

слоистых материалов с анизотропной структурой размеры областей когерентного рассеяния в различных направлениях могут сильно отличаться, что приводит к анизотропному уширению линий на дифрактограмме и увеличивает погрешности при обработке дифрактограмм [15]. Подобные дифрактограммы были получены и для железосодержащих образцов. Интеркаляция железа в MoS_2 приводила к изменению интенсивности некоторых рефлексов, а изменения параметров a и c не выходили за пределы указанных выше погрешностей.

Вследствие того, что дисульфид молибдена и интеркалированные образцы с малым содержанием железа обладали довольно высокими значениями электросопротивления, измерения электрических свойств синтезированных образцов проводились двухзондовым методом [16]. Для обеспечения надежных токовых и измерительных контактов была использована проводящая серебряносодержащая паста. Проверка омического характера контактов при измерениях данным методом была выполнена с помощью вольт-амперных характеристик (ВАХ). Так, на рис. 2 представлены ВАХ для образца $\text{Fe}_{0.1}\text{MoS}_2$ с наиболее высоким электросопротивлением при двух температурах, имеющие линейный характер и тем самым демонстрирующие отсутствие нелинейных эффектов на границе металл (контакт)–полупроводник (образец). Магнитная восприимчивость χ исследовалась методом Фарадея в интервале температур 80–300 K с автоматической компенсацией механической силы, действующей на образец в неоднородном магнитном поле и преобразованием ее в электрический сигнал.

3. Результаты

Температурные зависимости электросопротивления ρ для синтезированных образцов Fe_xMoS_2 представлены на рис. 3. Все представленные зависимости демонстрируют активационный характер проводимости. Величина

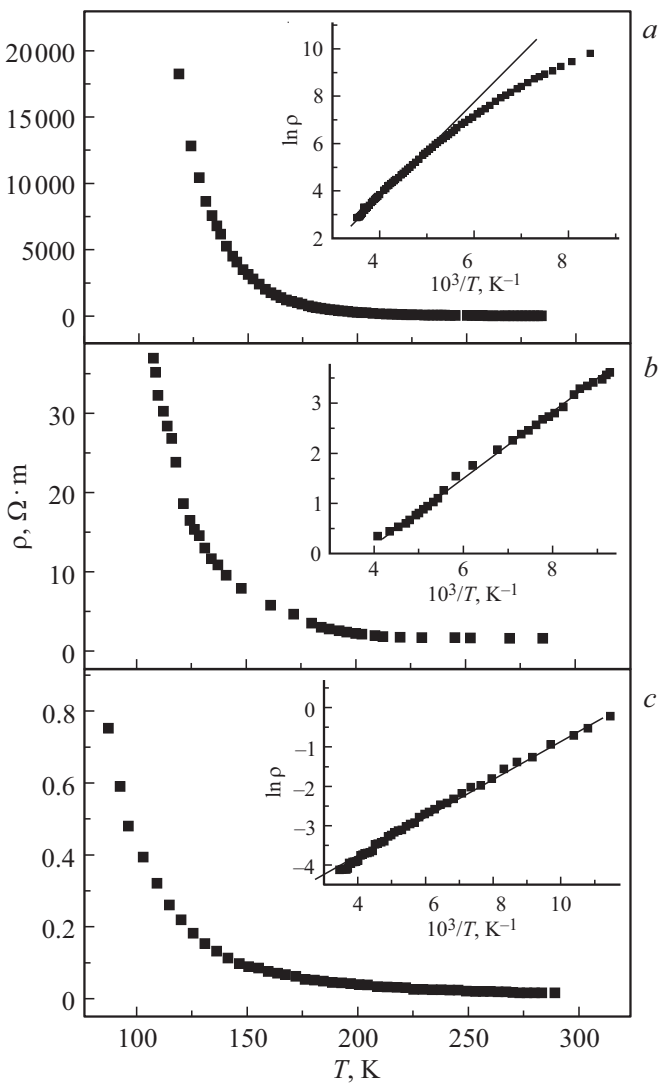


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления интеркалированных соединений Fe_xMoS₂: а) $x = 0.1$, б) $x = 0.2$, в) $x = 0.3$. На вставках — соответствующие логарифмические зависимости электросопротивления от обратной температуры.

электросопротивления существенно уменьшается при возрастании содержания железа в образцах. Там же показаны логарифмические зависимости ρ от обратной температуры. Для образцов с $x = 0.2$ и 0.3 эти зависимости изображаются прямыми линиями, а для Fe_{0.1}MoS₂ наблюдаются значительные отклонения от линейности.

Рассматривая возможные механизмы переноса заряда, нельзя исключить, что в высокоомном состоянии этот процесс может осуществляться и по прыжковому механизму. Возможное присутствие в железосодержащих образцах ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ не исключает такого предположения. В этом случае перенос заряда может происходить по локализованным состояниям в соответствии со схемой



Для проверки такого предположения может быть использована модель прыжковой проводимости Мотта [17], которая ранее использовалась для анализа механизма проводимости в интеркалированных соединениях Cu_xHfSe₂ при наличии разновалентных ионов меди [18]. Сравнительные данные, представленные на рис. 4 для Fe_{0.1}MoS₂ в различных координатах с использованием данной модели, не исключают такой возможности. Существенное возрастание проводимости в образцах с $x = 0.2$ и 0.3 и линейный характер зависимостей $\ln \rho(T^{-1})$ может быть связано с переходом к примесному зонному механизму при увеличении содержания интеркалированных атомов.

Результаты, полученные при измерениях магнитной восприимчивости χ , представлены на рис. 5. Магнитная восприимчивость дисульфида молибдена, служившего матрицей для последующего интеркалирования, при $T > 100$ К имеет отрицательный знак, хотя температурная зависимость χ подобна таковой для парамагнитного состояния. Парамагнитная составляющая восприимчивости MoS₂ была выделена при последующей обработке данных, что позволило оценить величину эффективного магнитного момента. Для железосодержащих образцов зависимости $\chi(T)$ имеют разный характер. Так, для образца Fe_{0.1}MoS₂ зависимость $\chi(T)$ во всей исследованной области температур носит монотонный характер, а для образцов с $x = 0.2$ и 0.3 эти зависимости имеют максимум при температуре $T_k = (125 \pm 5)$ К, что очень близко к значениям, полученным ранее для соединения FeMo₂S₄ [12]. Этот максимум может свидетельствовать о существовании антиферромагнитных взаимодействий между ионами железа, а указанная температура соответствовать температуре Нееля.

Вероятно, что в соединении Fe_{0.1}MoS₂, вследствие меньшей концентрации атомов железа, обменное взаи-

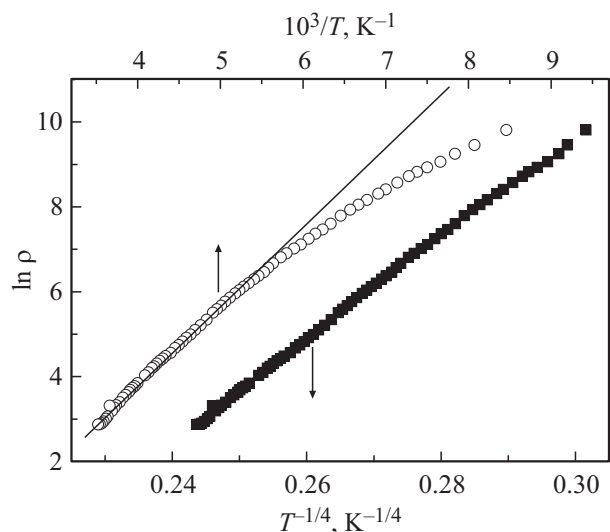


Рис. 4. Зависимости логарифма электросопротивления Fe_{0.1}MoS₂ от обратных температур с различной степенной зависимостью.

Значения температурно-независимого вклада χ_0 , парамагнитных температур Кюри Θ_{p1} и Θ_{p2} , постоянных Кюри–Вейсса C_1 и C_2 , эффективных магнитных моментов, рассчитанных на формульную единицу $\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}$ и на ион железа $\mu_{\text{eff}}/\text{Fe}$ для соединений Fe_xMoS_2

Соединение	$10^{-6}\chi_0, \text{cm}^3/\text{g}$	Θ_{p1}, K	Θ_{p2}, K	$C_1, 10^{-3} \text{g}/(\text{K} \cdot \text{cm}^3)$	$C_2, 10^{-3} \text{g}/(\text{K} \cdot \text{cm}^3)$	$\mu_{\text{eff}}/\text{f.u.}, \mu_B$	$\mu_{\text{eff}}/\text{Fe}, \mu_B$
MoS_2	-0.6	50	38	0.019	0.0184	0.16	–
$\text{Fe}_{0.1}\text{MoS}_2$	0.74	-144	-146	0.93	0.93	1.11	3.5
$\text{Fe}_{0.2}\text{MoS}_2$	1.6	-295	-300	2.46	2.44	1.83	4.1
$\text{Fe}_{0.3}\text{MoS}_2$	1.3	-366	-350	4.44	4.46	2.5	4.5

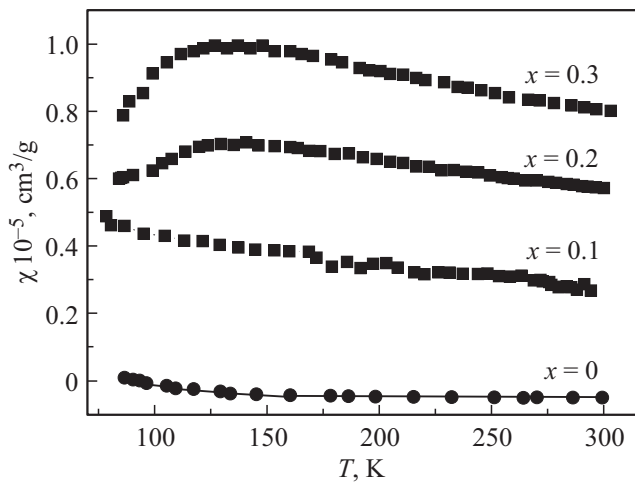


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости интеркалированных соединений Fe_xMoS_2 .

модействие является более слабым и переход в антиферромагнитное состояние может формироваться при более низких температурах.

Аппроксимация температурных зависимостей для каждого состава в области $T > T_k$ производилась в соответствии с обобщенным законом Кюри–Вейсса:

$$\chi(T) = \chi_0 + C(T - \Theta_p)^{-1}, \quad (2)$$

что позволило оценить температурно-независимый вклад χ_0 , постоянную Кюри–Вейсса C_1 и парамагнитную температуру Кюри Θ_{p1} . Учет полученных значений χ_0 дал возможность из измеренных значений восприимчивости выделить вклад Кюри–Вейсса — второе слагаемое в уравнении (2). Рис. 6 демонстрирует линейный характер температурных зависимостей величины $(\chi - \chi_0)^{-1}$ от температуры в области $T > T_k$. Такое представление также позволяет определить значения постоянной Кюри–Вейсса C_2 и парамагнитной температуры Кюри Θ_{p2} и тем самым проверить достоверность сделанной аппроксимации. Результаты, представленные в таблице, демонстрируют хорошее согласие между двумя способами обработки и тем самым подтверждают правильность аппроксимации в соответствии с (2).

Как показывают полученные данные, величины Θ_p для всех составов имеют отрицательный знак и воз-

растают по абсолютной величине при увеличении содержания железа в образцах, что также характеризует возможность (при $x = 0.1$) или наличие (при $x = 0.2$ и 0.3) антиферромагнитного порядка в этих соединениях. В таблице также приведены величины эффективных маг-

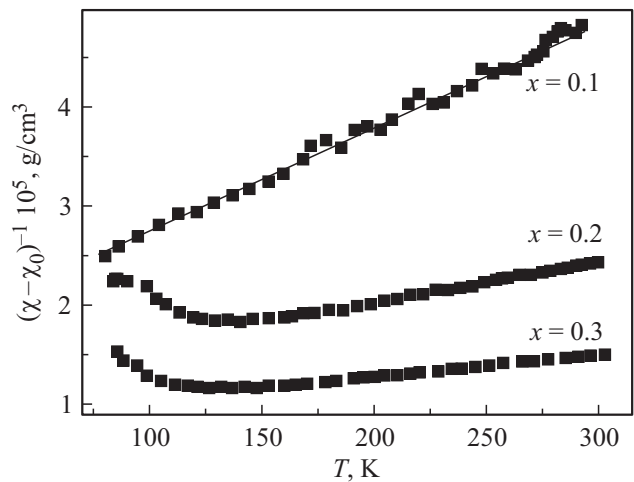


Рис. 6. Температурные зависимости обратной величины вклада Кюри–Вейсса в магнитную восприимчивость Fe_xMoS_2 .

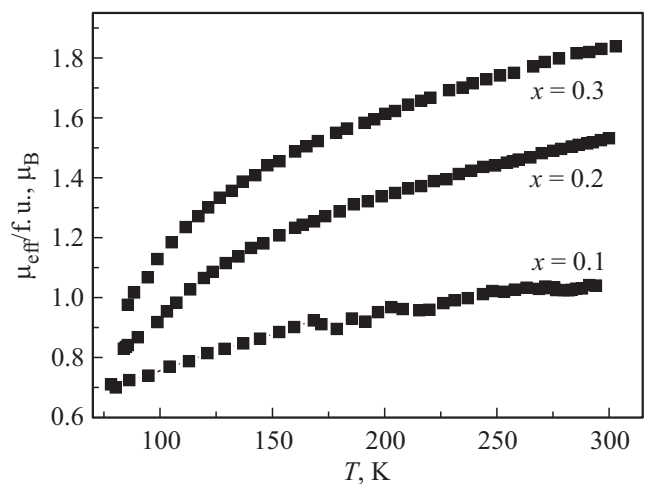


Рис. 7. Температурные зависимости эффективных магнитных моментов, определенных на формульную единицу соединений Fe_xMoS_2 .

нитных моментов, рассчитанные на основании значений постоянных Кюри–Вейсса, которые обнаруживают рост при увеличении содержания железа в образцах. Тем не менее, значения $\mu_{\text{eff}}/\text{Fe}$ остаются меньшими, чем для высокоспинового состояния изолированных ионов Fe²⁺ (4.9 μ_B) и Fe³⁺ (5.9 μ_B).

Дополнительным подтверждением наличия обменных взаимодействий антиферромагнитного типа в Fe_xMoS₂ может служить характер температурных зависимостей эффективных магнитных моментов (рис. 7), значения которых возрастают при повышении температуры. Однако, как видно, их величины не достигают постоянной величины в исследованном температурном интервале — вероятно, стремясь к тем значениям, которые указаны в таблице, но при более высоких температурах.

4. Заключение

Разработанные в ходе проведенного исследования температурно-временные режимы при синтезе дисульфида молибдена и интеркалированных железосодержащих образцов позволили получить соединения в гексагональной модификации, соответствующей 2H-MoS₂. Исследование влияния интеркаляции атомов железа на электрические свойства соединений Fe_xMoS₂, проведенное в настоящей работе, показало, что температурные зависимости электросопротивления интеркалированных материалов имеют активационный характер. Природа активации носителей заряда обсуждается в рамках зонного (с участием примесей) и прыжкового механизма, связанного с возможным наличием ионов железа с разной валентностью.

В результате исследования магнитных характеристик показано, что магнитное состояние дисульфида молибдена формируется в сочетании диамагнитного и парамагнитного вкладов. Выделение парамагнитного вклада позволило оценить эффективный магнитный момент формульной единицы MoS₂ в 0.16 μ_B . В интеркалированных соединениях преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, которые в Fe_{0.2}MoS₂ и Fe_{0.3}MoS₂ приводят к установлению антиферромагнитного состояния ниже $T = 125$ К. Предполагается, что в соединении с меньшим содержанием железа такое состояние может формироваться при $T < 80$ К. Отрицательные значения парамагнитных температур Кюри и характер температурных зависимостей эффективных магнитных моментов также подтверждают возможность антиферромагнитного упорядочения в интеркалированных соединениях Fe_xMoS₂.

Благодарности

Выражаем благодарность Н.В. Селезневой за помощь при выполнении рентгенографической аттестации объектов исследования.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.А. Чернозатонский, А.А. Артюх. УФН **188**, 1, 3 (2018). <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038065> [L.A. Chernozatonskii, A.A. Artyukh. Phys. — Usp. **61**, 1, 2 (2018)].
- [2] И.В. Антонова. ФТП **50**, 1, 67 (2016). [I.V. Antonova. Semiconductors **50**, 1, 66 (2016)].
- [3] Y. Zhang, Y. Yao, M.G. Sendeku, L. Yin, X. Zhan, F. Wang, J. He. Adv. Mater. **31**, 41, E 1901694 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201901694>
- [4] M. Inoue, H.P. Hughes, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **38**, 5, 565 (1989).
- [5] Н.В. Баранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, В.И. Максимов, Н.В. Селезнева, Е.М. Шерокалова. Нанотехника **3**, 15 (2008).
- [6] В.Г. Плещев, Н.В. Мельникова, Н.В. Селезнева, ФТТ **60**, 7, 1283 (2018). <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.07.46110.362> [V.G. Pleshchev, N.V. Mel'nikova, N.V. Selezneva. Phys. Solid State **60**, 7, 1287 (2018)].
- [7] Е.М. Шерокалова, Н.В. Селезнева, В.Г. Плещев. ФТТ **64**, 4, 437 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52183.256> [E.M. Sherokalova, N.V. Selezneva, V.G. Pleshchev. Phys. Solid State **64**, 4, 434 (2022)].
- [8] В.Г. Плещев. ФТТ **65**, 8, 1356 (2023). <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.08.56153.91> [V.G. Pleshchev. Phys. Solid State **65**, 8, 1300 (2023)].
- [9] Э.П. Домашевская, Д.Л. Голошчапов, Х.И.Д. Аль Хайлани, Е.В. Руднев, М.В. Гречкина, С.В. Рябцев. ФТП **53**, 7, 940 (2019). <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.07.47871.9090> [E.P. Domashevskaya, D.L. Goloshchapov, H.I.D. Al Khailani, E.V. Rudnev, M.V. Grechkina, S.V. Ryabtsev. Semiconductors **53**, 7, 923 (2019)].
- [10] E.S. Kadantsev, P. Hawrylak. Solid State Commun. **152**, 10, 909 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.02.005>
- [11] P.B. James, M.T. Lavik. Acta Cryst. **16**, 11, 1183 (1963).
- [12] P. Vaquero, M.L. Kosidowski, A.V. Powell. Chem. Mater. **14**, 3, 1201 (2002). <https://doi.org/10.1021/cm010720k>
- [13] S. 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. Nature Commun. **11**, 1, 2034 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15877-7>
- [14] International Centre for Diffraction Data-ICDD-2012 [Powder Diffraction Database — PDF-2]. <https://www.icdd.com>
- [15] P. Scardi, M. Leoni. Acta Cryst. A **57**, 5, 604 (2001). <https://doi.org/10.1107/S0108767301008881>
- [16] Л.П. Павлов. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. Высш. шк., М. (1987). 239 с.

- [17] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах, т. 1. Мир, М. (1982). 368 с. [N.F. Mott, E.A. Davis. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford (1971)].
- [18] В.Г. Плещев, Н.В. Баранов, Н.В. Мельникова, Н.В. Селезнева. ФТТ **54**, 7, 1271 (2012). [V.G. Pleshchev, N.V. Baranov, N.V. Melnikova, N.V. Selezneva. Phys. Solid State **54**, 7, 1348 (2012)].

Редактор Е.В. Толстякова