

Магнетизм ван-дер-Ваальсовых соединений 4d/5d металлов

О.С. Волкова

*Кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, Физический факультет
МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

Ван-дер-Ваальсовы полупроводники первоначально были представлены немагнитными соединениями. Открытие ферромагнетизма в этом классе в монослое CrI_3 и бислое CrGeTe_3 создало новое направление в материаловедении, связанное с созданием двумерных магнетиков. Ключевые достижения в этой области связаны с соединениями 3d-металлов. Хотя слоистые соединения 4d/5d-металлов могут быть полезны для разработки низкоразмерных магнетиков, благодаря большой анизотропии, их потенциал в области магнетизма еще не полностью реализован. Было показано, что дихалькогениды MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) близки к ферромагнетизму, но их бездефектные слои немагнитны из-за конфигурации d^2 с двумя антипараллельными электронами.

Галогениды и оксогалогениды 4d-5d элементов представляют перспективный класс материалов, где структурные низкоразмерные фрагменты связаны слабыми ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями или галогенными связями, обеспечивая легкую эксфолиацию слоев. Большой размер галогенных анионов приводит к заметным расстояниям между атомами металлов, исключая прямое перекрытие d – орбиталей и способствуя локализации на них неспаренных электронов. Среди магнитных соединений 4d металлов был обнаружен MoOBr_3 . Здесь магнитный момент локализован на ионах $\text{Mo}^{5+}(4d^1)$, который упорядочивается антиферромагнитно ниже $T_N = 33 \text{ K}$ [1].

Пентагалогениды ранних 4d/5d-металлов TX_5 ($\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Os}, \text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) содержат изолированные димеры T_2X_{10} , связанные друг с другом галогенными связями в трехмерный каркас. Каждый представитель этого семейства имеет большой набор полиморфных модификаций. Для бромид вольфрама WBr_5 , с магнитоактивными ионами $\text{W}^{5+}(5d^1)$ обнаружены две полиморфные модификации (P-1 [2] и P2₁/c), которые упорядочиваются ферромагнитно ниже $T_C = 34$ [2] и 45 K, соответственно. Пентахлорид рения содержит ионы $\text{Re}^{5+}(5d^2)$ и демонстрирует образование антиферромагнитно упорядоченного состояния в два этапа при $T_{N1} = 35.5 \text{ K}$ и $T_{N2} = 13.2 \text{ K}$. Расчеты *ab initio* показывают анизотропные ферромагнитные обменные взаимодействия J₁ и J₃ внутри и между парами рения. Полный антиферромагнитный порядок может быть стабилизирован анизотропией и слабыми междимерными взаимодействиями [3].

1. Vorobyova A.A., ..., Volkova O.S., J. Alloys Comp. 968, 172072 (2023).
2. Vorobyova A.A., ..., Volkova O.S., Phys. Rev. Mater., submitted (2025),
3. Vorobyova A.A., ..., Volkova O.S., Mater. Chem. Phys., 332, 130215 (2025).