

УДК 538.971

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДНОЙ ФАЗЫ ШЕВРЕЛЯ $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$

© 2026 г. Г. Д. Комаров^{a,*}, А. М. Ионов^{a,b,**}, С. Г. Протасова^a,
Р. Н. Можиль^a, О. Г. Рыбченко^a

^aИнститут физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,
Черноголовка, 142432 Россия

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Москва, 101000 Россия

*e-mail: komarovgd@issp.ac.ru

**e-mail: ionov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.03.2026 г.

После доработки 16.06.2026 г.

Принята к публикации 18.06.2026 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) исследовано распределение электронной плотности в кристаллической структуре фазы Шевреля $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, стабилизированной заменой двух атомов серы на атомы йода. Синтезированные ампульным методом и охарактеризованные рентгеновской дифракцией образцы показали высокую фазовую чистоту ($> 90\%$) и демонстрировали сверхпроводящий переход с критической температурой $T_c \approx 12$ К. Анализ XPS-спектров остовных уровней показал, что уровень $\text{Mo } 3d$ представлен двумя дублетами, относящимися к атомам молибдена со степенями окисления $2+$ и $3+$, формирующим кластер Mo_6 . Установлено, что энергия связи электронов молибдена в кластере меньше, чем в дисульфиде молибдена (MoS_2), и близка к таковой для металлического молибдена, что указывает на то, что кластеры молибдена в фазах Шевреля изолированы и окружающие их атомы слабо влияют на их электронную структуру. Анализ электронной структуры валентной зоны показал наличие заметной электронной плотности, образованной $4d$ -состояниями молибдена вблизи уровня Ферми. Исследование термостабильности *in situ* в диапазоне $22\text{--}400^\circ\text{C}$ выявило обратимое изменение поверхностной концентрации S и I, свидетельствующее об их высокой подвижности в кристаллической решетке. Полученные данные важны для понимания связи между электронной структурой и функциональными свойствами перспективных материалов на основе фаз Шевреля.

Ключевые слова: фазы Шевреля, $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронная структура, кластеры молибдена, валентная зона, сверхпроводимость.

DOI: 10.7868/S3034573126100015

ВВЕДЕНИЕ

Тройные халькогениды переходных металлов, известные как фазы Шевреля, представляют собой обширное семейство соединений с особой кристаллической структурой с химической формулой $\text{M}_x\text{Me}_6\text{X}_8$, где x принимает значение от 1 до 4, М обозначает один из 25 различных элементов с валентностями 2, 3 или 4 (обычно металл), Me — переходный металл, например, молибден (Mo), а X — халькоген. Решетка этих соединений

содержит кластеры Mo_6S_8 . Они представляют собой октаэдр атомов Mo, окруженный искаженным кубом атомов халькогена. Эти кластеры повернуты под углом около 25° к оси $[111]$, образуя каналы вдоль ромбоэдрических осей. Структура фазы Шевреля может быть стабилизирована внедрением атомов металлов в полученные каналы либо заменой атомов халькогена на более крупные атомы галогенов, например йода [1]. Благодаря уникальной кристаллической структуре фазы Шевреля обладают широким спектром перспек-

тивных физико-химических свойств, привлекающих внимание ученых с момента их открытия Роже Шеврелем (Roger Chevrel) и Марселем Сергентом (Marcel Sergent) более 50 лет назад [2, 3]. Так, значительная часть фаз Шевреля демонстрирует сверхпроводящие свойства с критическими температурами порядка десятка кельвинов, при этом характеризуясь высокими значениями критического магнитного поля, достигающими 60 Тл вблизи абсолютного нуля [4]. Особый интерес представляют соединения $REMo_6S_8$, где RE — редкоземельный металл, сочетающий сверхпроводимость и дальний магнитный порядок, например, $HoMo_6S_8$ демонстрирует ферромагнитный порядок [5]. Это делает их перспективными материалами для изготовления мощных электромагнитов [6]. Фазы Шевреля являются гетерогенными катализаторами и перспективными кандидатами для различных каталитических реакций благодаря уникальному сочетанию низкокоординатных атомов молибдена; настраиваемой степени окисления; наличию электронных резервуаров кластера Mo_6 и термостабильности [7]. В последнее время фазы Шевреля рассматриваются в качестве материала для современных ионных аккумуляторов. Благодаря своей уникальной кластерной кристаллической структуре фаза Шевреля Mo_6S_8 обеспечивает быстрый перенос ионов и сохраняет структурную стабильность в ходе электрохимических реакций [8, 9].

Замещение двух атомов серы в кластере Mo_6S_8 на йод приводит не только к стабилизации структуры, но и к значительному росту критической температуры сверхпроводимости (1.8 К у Mo_6S_8 , 14 К у $Mo_6S_6I_2$) [10]. Исследование электронной

структуры фазы Шевреля $Mo_6S_6I_2$ представляет несомненный интерес для глубокого понимания физико-химических свойств этого класса соединений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы фазы Шевреля, состава $Mo_6S_6I_2$, были синтезированы методом ампульного синтеза. Стехиометрическая смесь веществ Mo, MoS_2 и I_2 спеклась в запаянной вакуумированной ампуле при температуре 900–1100°C в течение 12–24 ч. Для достижения гомогенности полученный материал перетирался в порошок, прессовался в таблетку и подвергался повторному спеканию при тех же температурах в течение 24–96 ч. Образцы после изготовления хранились на воздухе. Анализ элементного и фазового состава полученных образцов проводился методами рентгеноспектрального микроанализа и порошковой рентгеновской дифракции (рис. 1). Рентгеноспектральный микроанализ и сканирующая микроскопия проводились на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Supra 50 VP. Рентгеновская дифрактометрия проводилась на дифрактометре SmartLab SE Rigaku с медным анодом.

Исследование электронной структуры образцов проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре со сферическим секторным анализатором “Kratos AXIS Ultra DLD” с использованием монохроматизированного излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486.69$ эВ). Для удаления поверхностных загрязнений применялось травление ионами аргона (энергия пучка ионов 4 кэВ) [11] и скалывание *in*

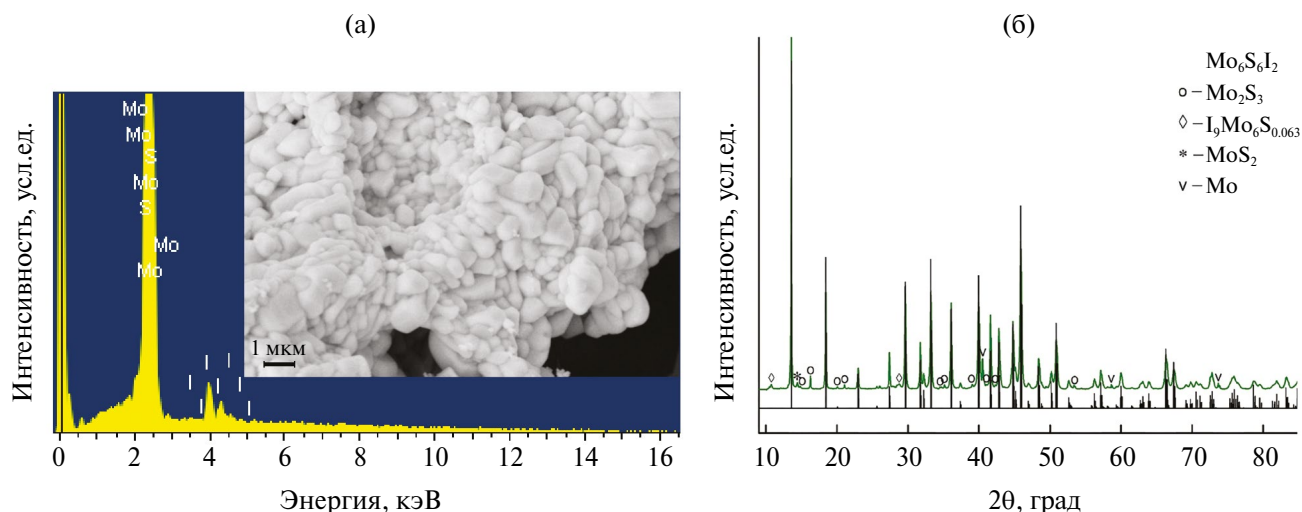


Рис. 1. (а) Результаты рентгеноспектрального микроанализа; (б) дифрактограмма фазы $Mo_6S_6I_2$.

situ в вакуумной камере спектрометра. Было произведено исследование термостабильности образцов при нагреве в сверхвысоком вакууме 10^{-8} Торр, образец *in situ* прогревался от 23 до 400°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа показало, что соединение имеет состав $\text{Mo}_{43}\text{S}_{46}\text{I}_{14}$ и содержит примеси кислорода и углерода (по-видимому, адсорбционного характера). Из-за близости энергий характеристического излучения Mo и S (3 кэВ и 2.9 кэВ) определение содержания серы затруднено. Поверхность образца представляет собой гранулированную структуру с характерным размером гранул порядка микрометра.

Анализ дифрактограммы, представленной на рис. 1б показал, что содержание фазы Шевреля в полученных образцах составляет более 90%. Помимо основной фазы $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, в образце присутствуют малые количества Mo_2S_3 , MoS_2 , Mo и $\text{I}_9\text{Mo}_6\text{S}_{0.063}$ (COD ID 4002417) [12, 13].

Измерения критической температуры сверхпроводящего перехода по эффекту Мейснера показали наличие у образцов $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ сверхпроводимости с критической температурой 12 К. От-

жиг в сверхвысоком вакууме при 400°C сдвигает до 12.6 К в область более высоких температур. Значения критических температур близки к ранее опубликованным данным (≈ 14 К для $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$) [14], что согласуется с литературными данными для фаз Шевреля. Разница между полученным значением критической температуры перехода и литературными данными может быть объяснена присутствием примесных фаз в образце, так как критическая температура фаз Шевреля чувствительна к кислородным загрязнениям.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФАЗ ШЕВРЕЛЯ МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для более полного описания электронной структуры фаз Шевреля снимались спектры эталонных родственных соединений молибдена, а именно образцов металлического Mo, MoO_2 , MoO_3 , и MoS_2 . В ходе исследования были получены фотоэлектронные спектры поверхности образцов $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, внесенных с воздуха после ионного травления аргоном, а также поверхности скола образца, полученного *in situ* в камере спектрометра. Характерные обзорные спектры $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ представлены на рис. 2.

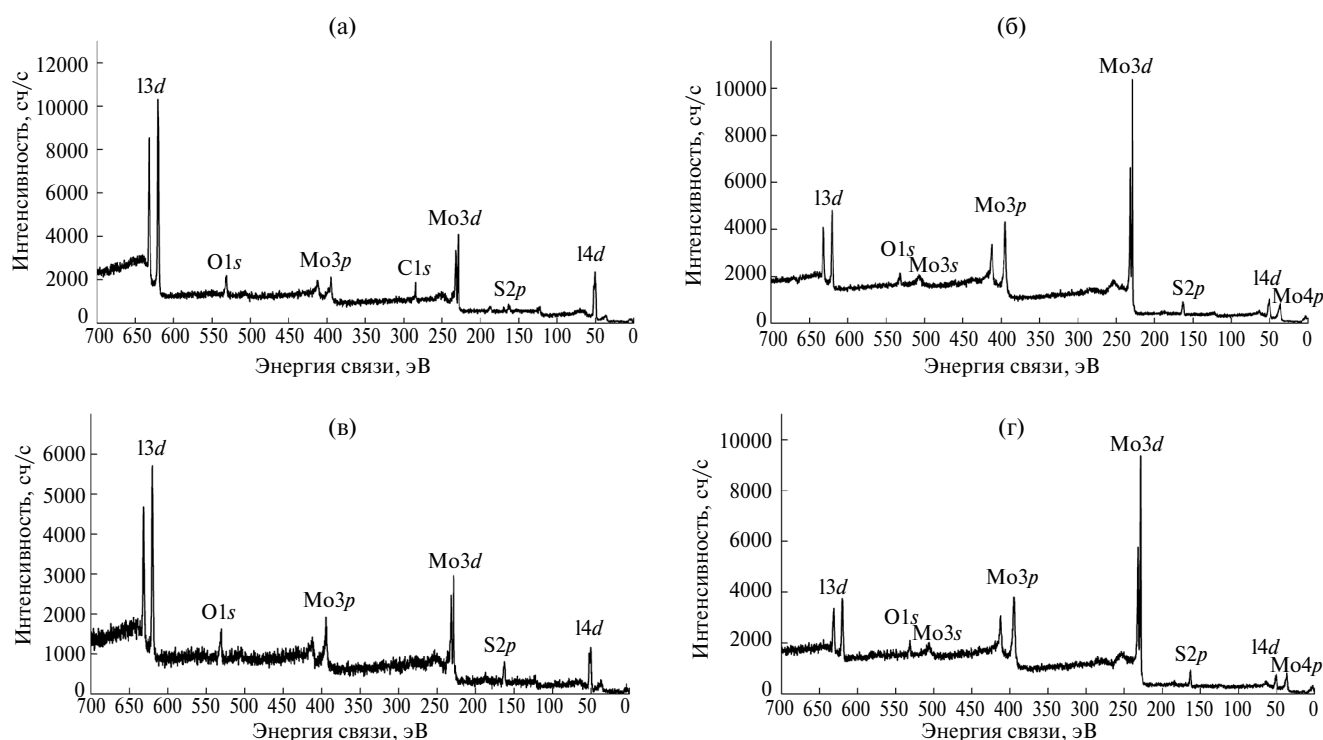


Рис. 2. Обзорные спектры фазы Шевреля $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$: (а) — образца, введенного “с воздуха”; (б) — образца после ионного травления; (в) — поверхности скола; (г) — травленной поверхности скола.

На обзорных спектрах наблюдаются основные аналитические линии элементов, входящих в состав фаз Шевреля: $\text{Mo } 3d$, $\text{S } 2p$ и $\text{I } 3d$, а также линии поверхностных адсорбатов $\text{C } 1s$ и $\text{O } 1s$. Анализ обзорных спектров показал, что в образцах, введенных с воздуха, присутствуют поверхностные загрязнения в виде углеводородов, оксидов молибдена и адсорбированных атомов кислорода (табл. 1).

Поверхность образца обогащена молибденом и йодом. В ходе ионного травления в течение 3 мин поверхностные загрязнения минимизируются. Различная скорость ионного травления элементов на поверхности сохраняет отклонение от стехиометрических пропорций. Концентрация элементов на сколотой *in situ* поверхности ближе к стехиометрической. Избыток йода может объясняться присутствием йода, интеркалированного в решетку фазы Шевреля. Спектр скола образца в вакуумной камере *in situ* близок к составу поверхности образца, введенного “с воздуха”. На спектре скола также присутствуют кислородные и углеродные загрязнения, хотя их количество меньше. Присутствие загрязнений, по-видимому, обусловлено сегрегацией примесей на поверхности гранул при синтезе и в результате окисления образцов при хранении на воздухе. Спектр травленной поверхности скола аналогичен спектру травленной поверхности, введенного с воздуха.

РФС-СПЕКТРЫ ОСНОВНЫХ УРОВНЕЙ

Для анализа химического состава поверхности и распределения электронной плотности в структуре фазы Шевреля были получены спектры основных уровней элементов, входящих в фазу Шевреля $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$. Сопоставление энергии пиков спектра области $\text{Mo } 3d$ металлического и окисленного молибдена с литературными данными позволяет предположить, что в атмосферных условиях фаза Шевреля покрывается оксидами со степенью окисления Mo^{+6} с энергией связи в области 233 эВ и Mo^{+4} с энергией в области 229 эВ [15] (рис. 3).

В ходе ионного травления поверхностный оксидный слой удаляется. Типичные спектры линий $\text{Mo } 3d$ фаз Шевреля представлены там же.

После ионного травления спектр представлен дублетами $\text{Mo } 3d$ с энергиями 228.8 и 229.2 эВ, относящимися к молибдену Mo^{2+} и Mo^{3+} в кластере фаз Шевреля (рис. 3) [16]. Асимметрия линий $\text{Mo } 3d$ вызвана частичным металлическим характером связей атомов молибдена в $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$.

Типичные линии серы $\text{S } 2p$ для фаз Шевреля представлены на рис. 4.

Спектр серы представлен уширенным неразрешаемым пиком (в отличие от MoS_2), относящимся к структуре фаз Шевреля, который раскладывается на дублеты $\text{S } 2p_{3/2}/2p_{1/2}$ с энергиями 162/163.2 и 163.7/164.9 эВ. Пики с энергией близкие к 162.3 эВ также могут относиться к дисульфиду молибдена. Кроме того присутствует дублет в области больших энергий связи, возможно, относящийся к халькогенсодержащим сегрегированным соединениям молибдена (удаляются после ионного травления).

На спектре области $\text{I } 3d$ можно выделить два дублета. Линия с энергией связи 620 эВ относится к I^{-1} в фазе Шевреля, а линия с энергией 620.9 эВ можно отнести к йоду, частично интеркалированного в решетку. В ходе травления интеркалированный йод частично удаляется (рис. 5).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ФАЗЫ ШЕВРЕЛЯ $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$

Спектры валентной зоны и полуостовных уровней $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ представлены на рис. 6.

Анализ валентной зоны фаз Шевреля с привлечением литературных данных позволяет предположить, что она образована $4d$ -состояниями молибдена вблизи уровня Ферми с максимумом в интервале 2–5 эВ и $3s$ -состояниями серы около 14 эВ (рис. 6). Полуостовные $\text{Mo } 4p$ -состояния расположены около 38 эВ. Аналогичное распределение электронной плотности наблюдается

Таблица 1. Атомные концентрации (%) элементов фаз Шевреля на поверхности по данным РФЭС

	Mo	S	I
Без обработки	40	22	38
После ионного травления	68	19	13
Скол	44	30	26
Скол после ионного травления	65	25	10

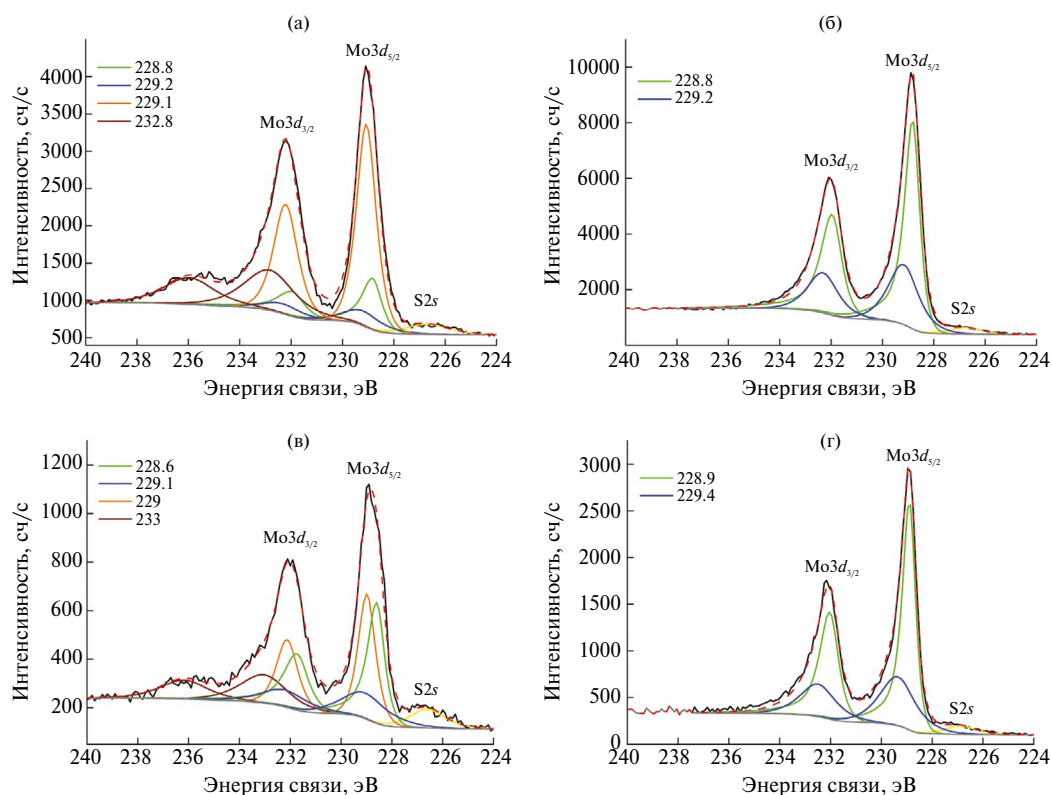


Рис. 3. Спектры Mo 3d фазы Шевреля $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$: (а) — образца, введенного “с воздуха”; (б) — образца после ионного травления; (в) — поверхности скола; (г) — травленной поверхности скола.

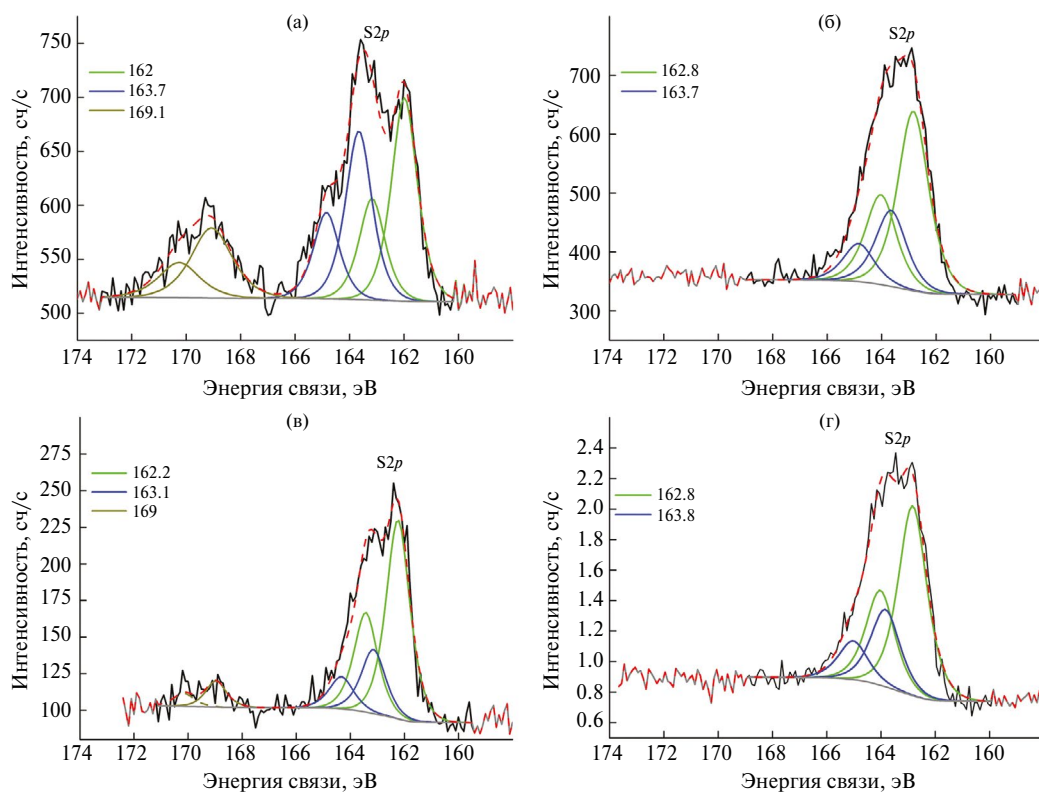


Рис. 4. Спектры S 2p фазы Шевреля $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$: (а) — образца, введенного “с воздуха”; (б) — образца после ионного травления; (в) — поверхности скола; (г) — травленной поверхности скола.

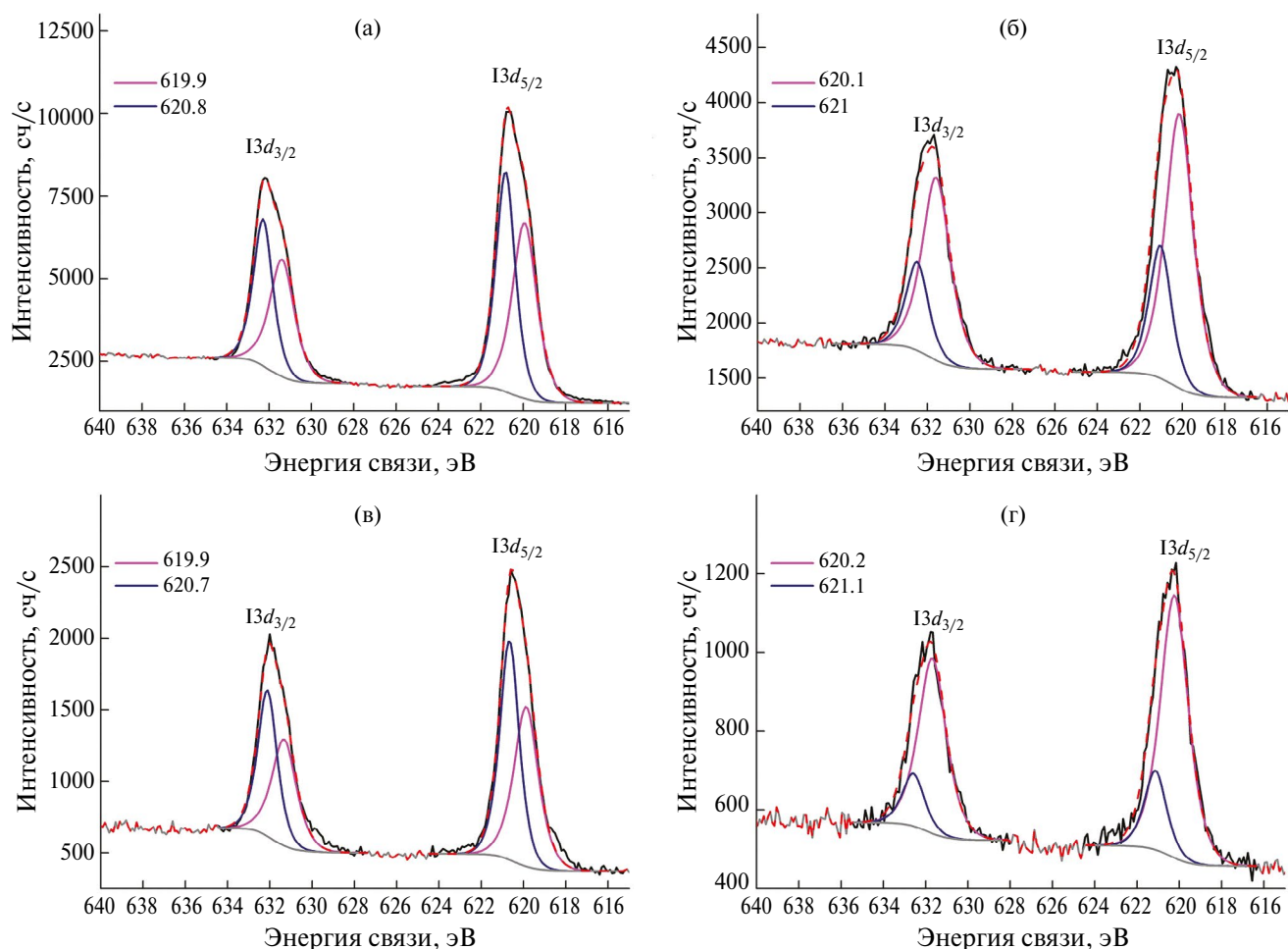


Рис. 5. Спектр $3d$ для фазы Шевреля $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$: (а) — образца, введенного “с воздуха”; (б) — образца после ионного травления; (в) — поверхности скола; (г) — травленной поверхности скола.

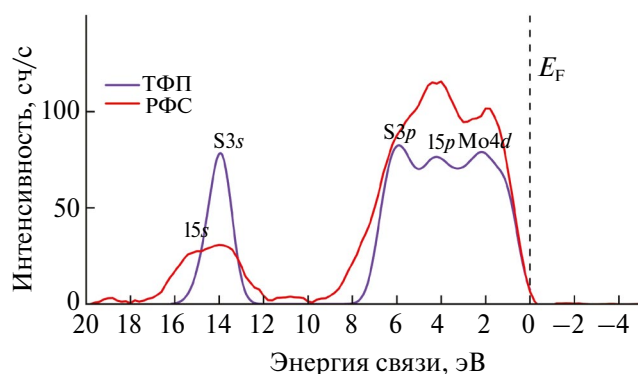


Рис. 6. Экспериментальный спектр валентной зоны поверхности скола соединения $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ и ТФП-расчет с инструментальным уширением: красная линия — эксперимент, синяя — ТФП-расчет.

для фаз Шевреля, таких как PbMo_6S_8 , SnMo_6S_8 и EuMo_6S_8 [17]. Результаты анализа хорошо согласуются с данными, полученными в работе [18], а также результатами резонансной фотоэмисси-

онной спектроскопии [19]. Согласно литературным данным, именно $4d$ -состояния молибдена ответственны за сверхпроводящие свойства фаз Шевреля [20]. Наличие заметной электронной плотности на уровне Ферми говорит о металлической проводимости в образце, которая обусловлена взаимодействием кластеров Mo_6 между собой.

Для сравнения электронной структуры валентной зоны $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ проводились численные расчеты в приближении теории функционала плотности (ТФП) с использованием программного обеспечения Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [21–23]. В результате структурной оптимизации была получена ромбоэдрическая структура с параметрами решетки $a = b = 9.690 \text{ \AA}$, $c = 10.577 \text{ \AA}$ и $\alpha = 120^\circ$, $\beta = \gamma = 90^\circ$, что согласуется с результатами рентгеновского фазового анализа образца для фазы $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ [12]. Для описания обменно-корреляционной энергии взаимодействия электронов использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) [24, 25]. Энергия отсечки

плоских волн составляла 550 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось по схеме Монкхорста—Пака с сеткой $23 \times 23 \times 21$ [26].

Расчеты электронной плотности хорошо коррелируют со спектрами валентной зоны $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, полученными в РФС-экспериментах на поверхности $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ (рис. 6) и с экспериментальными данными, полученными ранее [18, 19].

Исследование термостабильности образца при прогреве *in situ* в аналитической камере спектрометра до 400°C показало, что в ходе нагрева и охлаждения образца концентрация серы и йода относительно молибдена сначала слабо растет, а при дальнейшем нагреве понижается. После остывания в течение 16 ч концентрация вновь возрастает, что, по-видимому, говорит о том, что в структуре фаз Шевреля атомы серы и йода обладают заметной подвижностью в этом диапазоне температур. В ходе прогрева и охлаждения форма и энергия линий остовных уровней практически не меняются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электронной структуры фазы Шевреля $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что:

1. РФС-спектр остовных уровней элементов соединения $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ подобен другим фазам Шевреля и характеризуется линиями молибдена $3d$ с энергиями связи 228.8 и 229.1 эВ, относящимися к молибдену со степенями окисления 2+ и 3+, образующему кластер Mo_6 и уширенным спектром серы, который можно разложить двумя дублетами с линиями $2p_{3/2}$ серы ≈ 162.8 и 163.7 эВ, относящимися к атомам серы со степенью окисления –2 и линией $1\ 3d$ с энергией связи $1\ 3d_{5/2}$ 620 эВ, относящейся к йоду со степенью окисления –1, входящему в кристаллическую структуру фаз.

2. Энергии связей в спектрах молибдена $3d$ в фазах Шевреля меньше, чем в дисульфиде, что может свидетельствовать о том, что молибден в тройных сульфидах (фазах Шевреля) перераспределяет электронную плотность в кластере, выступая в роли слабого акцептора, в отличие от двойных сульфидов, где он присутствует в качестве донора.

3. Валентная зона халькогалогенида молибдена и изученных фаз Шевреля схожа и образована преимущественно $4d$ -состоянием молибдена с максимумом в интервале 2–5 эВ, что подтверждается ТФП-расчетами. Наблюдается

относительно высокая плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, что характерно для материалов с металлической проводимостью. Это, вероятно, говорит о том, что за проводящие и сверхпроводящие свойства фаз Шевреля отвечает кластер Mo_6 .

В составе исследуемых образцов $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ присутствуют дисульфид молибдена и некоординированные атомы йода и серы. На поверхности образцов наблюдаются оксиды молибдена MoO_2 и MoO_3 , а также кислородные и углеродные адсорбаты. Для устранения влияния примесных фаз и адсорбатов на электронную структуру и сверхпроводящие свойства планируются синтез и дальнейшие исследования высокочистых монокристаллических образцов фаз Шевреля.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ИФТТ РАН за предоставленную возможность проведения исследований с использованием оборудования центра.

ТФП-расчеты в рамках исследования выполнены с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ [27].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sergent M., Fischer Ø., Decroux M., Chevrel R.* // J. Solid State Chem. 1977. V. 22. № 1. P. 87. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90192-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90192-X)
2. *Peña O.* // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2015. V. 514. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2015.02.019>
3. *Chevrel R., Sergent M., Prigent J.* // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. № 4. P. 515. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90095-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90095-8)
4. *Fischer Ø.* // Appl. Phys. 1978. V. 16. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BF00931416>
5. *Giroud M., Genicon J.L., Tournier R., Geantet C., Peña O., Horyn R., Sergent M.* // J. Low Temp. Phys. 1987. V. 69. P. 419. <https://doi.org/10.1007/BF00683331>
6. *Morley N.A.* Superconducting $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ measured between 300 mK and T_c in high magnetic fields, using a new field-gradient torque magnetometer: PhD thesis. Durham University, 2003.
7. *Strachan J., Masters A.F., Maschmeyer T.* // Mater. Res. Bull. 2021. V. 139. P. 111286. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111286>

8. *Muthuraj D., Mitra S.* // Mater. Res. Bull. 2018. V. 101. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.031>
9. *Richard J., Benayad A., Colin J.-F., Martinet S.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 32. P. 17096.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03979>
10. *Maple M.B., Fischer Ø.* (eds.). Superconductivity in Ternary Compounds II: Superconductivity and Magnetism. New York: Springer Science & Business Media, 2012. 308 p.
11. AXIS Ultra DLD Operating Manual. Manchester: Kratos Analytical Ltd., 2009. Ref. 39-306. Rev. 4.
12. *Drobot D., Pisarev E., Starkov V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1984. V. 29. P. 629.
13. *Gražulis S.* (ed.). Crystallography Open Database (COD) [Electronic resource].
<http://www.crystallography.net>
14. *Hampshire D.P.* // Handbook of Superconductivity. Boca Raton: CRC Press, 2022. P. 178.
15. *Crist B.V.* // The XPS Library [Electronic resource]. 2021–2025.
<https://xpslibrary.com>
16. *Mason K.G., Mosqueda N., Vigil S.A., Del Pozo-Gonzalez P.N., Feiner S., Robinson K.P., Ynzunza J.M., Kumari A., Smiley R.E., La Plante E., Agbeworvi G., Moreno-Hernandez I.A., Velázquez J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 2025. V. 147. № 21. P. 18155.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5c04404>
17. *Комаров Г.Д., Ионов А.М., Протасова С.Г., Можиль Р.Н., Рыбченко О.Г.* // Высокоточная диагностика функциональных материалов: лабораторные и синхротронные исследования: сборник тезисов III Всероссийской молодежной конференции, Воронеж, 09–14 октября 2023 г. Воронеж: Научная книга, 2023. С. 80.
EDN: LQKHXD
18. *Kobayashi K., Fujimori A., Ohtani T., Dasgupta I., Jepsen O., Andersen O.K.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 19. P. 195109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195109>
19. *Ionov A.M., Mukovskii Ya.M., Danzenbacher S., Molodtsov S., Laubschat C.* // Phys. Low-Dimens. Struct. 2003. V. 7. P. 115.
20. *Chevrel R., Hirrien M., Sergent M.* // Polyhedron. 1986. V. 5. № 1–2. P. 87.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84891-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84891-3)
21. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>
22. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
23. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
24. *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 23. P. 13244.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
25. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
26. *Monkhorst H.J., Pack J.D.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. № 12. P. 5188.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
27. *Kostenetskiy P.S., Chulkevich R.A., Kozyrev V.I.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1740. P. 012050.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1740/1/012050>

Electronic Structure of the Chalcogenohalide Chevrel Phase $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$

G. D. Komarov^{1, *}, A. M. Ionov^{1, 2, **}, S. G. Protasova¹,
R. N. Mozhchil¹, O. G. Rybchenko¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, 142432 Russia*

²*National Research University “Higher School of Economics”, Moscow, 101000 Russia*

*e-mail: komarovgd@issp.ac.ru

**e-mail: ionov@issp.ac.ru

The electron density distribution in the crystal structure of the Chevrel phase $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, stabilized by replacing two sulfur atoms with iodine atoms, was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The samples synthesized by the ampoule method and characterized by X-ray diffraction showed high phase purity (> 90%) and exhibited a superconducting transition with a critical temperature $T_c \approx 12$ K. Analysis of the XPS core-level spectra showed that the Mo 3d level is represented by two doublets related to molybdenum atoms with oxidation states of 2+ and 3+, forming the Mo_6 cluster. It was found that the binding energy of molybdenum electrons in the cluster is lower than that in molybdenum disulfide (MoS_2) and close to that of metallic molybdenum, indicating that molybdenum clusters in Chevrel phases are isolated and that the surrounding atoms have only a weak effect on their electronic structure. Analysis of the electronic structure of the valence band revealed a noticeable electron density formed by molybdenum 4d states near the Fermi energy. An *in situ* study of thermal stability in the range of 22–400°C revealed reversible changes in the surface concentrations of S and I, indicating their high mobility in the crystal lattice. The obtained data are important for understanding the relationship between the electronic structure and functional properties of promising materials based on Chevrel phases.

Keywords: chevrel phases, $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$, X-ray photoelectron spectroscopy, electronic structure, molybdenum clusters, valence band, superconductivity.