

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)



На правах рукописи

Никонов Константин Семенович

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ВАНАДИЯ И ЦИРКОНИЯ (VSe_2 , VTe_2 ,
 $ZrSe_2$, $ZrTe_2$) И ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН.

Научный руководитель: **Бреховских Мария Николаевна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Зломанов Владимир Павлович**
Доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова», Химический
факультет, кафедра неорганической
химии

Маренкин Сергей Федорович
Доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт общей и
неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии
наук, главный научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых
веществ им. Г.Г. Девярых
Российской академии наук.**

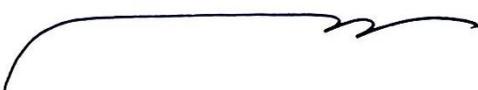
Защита диссертации состоится «16» июня 2021 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета ИОНХ.02.00.01 по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, в конференц-зале ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан «14» мая 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

 Бузанов Г. А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Слоистые дихалькогениды переходных элементов (transition metal dichalcogenides, TMDC) в настоящее время являются предметом многочисленных научных исследований благодаря разнообразию физических и физико-химических свойств материалов на основе этих соединений. Новый всплеск интереса к этому классу веществ связан с развитием представлений о 2D-состоянии вещества и технологических возможностей для его получения и характеристики.

Слоистая структура TMDC позволяет рассматривать эти вещества как квази-2D материалы и естественным образом определяет химические и физические свойства слоистых дихалькогенидов переходных элементов. Кристаллы TMDC образованы трехслойными блоками X-M-X, где X – атомы халькогена и M – атом переходного металла. Такое строение кристаллической решетки позволяет получать интеркаляционные соединения на основе TMDC путем введения атомов допанта в ван-дер-Ваальсову щель между тройными слоями матричного кристалла. Физические свойства материалов изменяются в зависимости от природы и количества допирующего элемента.

Выбор метода получения интеркаляционных соединений на основе слоистых дихалькогенидов переходных элементов во многом определяется природой элемента, атомы которого следует внедрить в кристаллическую структуру материала-матрицы. Так, большинство методов получения интеркаляционных соединений состава A_xMeX_2 , (A – щелочной металл, Me – переходный элемент, X – халькоген) подразумевает использование заранее выращенных кристаллов TMDC, тогда как внедрение атомов переходных элементов, таких как Cu, проводится на этапе роста кристаллов.

Разнообразие свойств и наличие возможностей для их целенаправленного изменения делают слоистые дихалькогениды переходных элементов перспективными материалами для множества практических применений в электронике, сенсорных материалах, катализе, химических источниках электроэнергии и смежных областях, но для того, чтобы в полной мере

реализовать заложенный в них потенциал, необходимо изучить и оптимизировать методы получения как самих кристаллов, так и интеркаляционных материалов на их основе.

Наиболее изученными представителями семейства слоистых дихалькогенидов переходных элементов являются дихалькогениды молибдена, вольфрама и титана, но менее подробно освещенные в научной литературе соединения, такие, как VX_2 и ZrX_2 ($X - Se, Te$) представляют не меньший интерес с научной и технологической точек зрения. Дихалькогениды ванадия, в частности, интересны наличием фазовых переходов при низких температурах, приводящих к возникновению волн зарядовой плотности в кристаллической структуре образца. Дихалькогениды циркония, за счет стабильности своей кристаллической решетки, более пригодны для получения интеркаляционных материалов на их основе, что открывает возможности для создания сенсоров и химических источников тока с применением этих соединений.

Цель работы состоит в оптимизации процесса синтеза слоистых дихалькогенидов состава VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ методом химического транспорта, в синтезе новых интеркаляционных соединений на основе VSe_2 и $ZrSe_2$, а также в определении влияния условий синтеза и природы допанта на физикохимические свойства исследуемых халькогенидов.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны диселениды и дителлуриды ванадия и циркония VX_2 и ZrX_2 , а также допированные образцы состава M_xVSe_2 , и M_xZrSe_2 , где $M - Li, K, Cs, Mn, Cu$. Такой выбор объектов обусловлен довольно широкими перспективами практического применения этих соединений (катализ, наноэлектроника, химические источники тока), нетривиальными физическими явлениями, которые основаны на фазовых переходах VSe_2 , VTe_2 , сравнительной легкостью получения интеркаляционных соединений ($ZrSe_2$), и меньшей изученностью по сравнению с MoS_2 и WS_2 .

Задачи работы. Достижение поставленной цели было связано с решением следующих конкретных задач:

- Получить крупные ($\sim 5 \text{ мм}^2$) кристаллы VX_2 и ZrX_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$)
- Изучить влияние условий синтеза, в частности, природы транспортного агента на свойства полученных кристаллов
- Определить оптимальные условия синтеза и роста кристаллов: температурный режим, природу и концентрацию транспортного агента и др.
- Разработать методики синтеза и получить соединения VSe_2 и $ZrSe_2$, допированные щелочными (Li, K, Cs) и переходными (Mn, Cu) металлами.
- Охарактеризовать полученные образцы и исследовать связанные с CDW-состоянием фазовые переходы в кристаллах VSe_2 и VTe_2 различными физико-химическими методами (КР-спектроскопия, РФЭС, СЭМ, СТМ и ЛРСА)
- Изучить электронную структуру полученных соединений Li_xZrSe_2 при помощи метода РФЭС с угловым разрешением.

Научная новизна работы.

- Предложена методика синтеза кристаллов VX_2 и ZrX_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) методом ХТР с использованием Cl_2 в качестве транспортного агента. В качестве источника транспортного агента впервые были использованы VCl_3 и $ZrOCl_2$.
- Проведена термодинамическая оценка процесса химического транспорта соединений VX_2 и ZrX_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) с использованием Cl_2 и I_2 .
- Исследована зависимость морфологии получаемых кристаллов от природы транспортного агента. Показано, что использование газообразного хлора приводит к увеличению размеров получаемых кристаллов VX_2 и к росту концентрации дефектов в кристаллической структуре. В случае VTe_2 от природы транспортного агента зависит структура образующегося кристалла.
- Синтезированы соединения Me_xZrSe_2 , где $Me = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ и Cs_xVSe_2 . Образцы Li_xZrSe_2 были получены с использованием раствора n-бутиллития. Для других образцов была разработана и впервые применена методика допирования объемных кристаллов парами щелочных металлов.
- Установлено, что интеркалирование Li в структуру $ZrSe_2$ смещает уровень Ферми, что придает зонной структуре соединения металлический характер.

Методом КР-спектроскопии показано, что в допированных щелочными металлами образцах возникают новые низкоэнергетические моды колебаний.

- В образцах VSe_2 и VTe_2 методами КР-спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии исследованы фазовые переходы, связанные с CDW-состоянием.
- Получены соединения Mn_xZrSe_2 , Cu_xVSe_2 , и Cu_xZrSe_2 , элементный состав которых на качественном уровне подтвержден методом ЛРСА.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса физико-химических методов, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

Практическая значимость работы.

- Разработаны методики синтеза кристаллов VX_2 и ZrX_2 с использованием Cl_2 в качестве транспортного агента, что позволяет управлять морфологией, размером и концентрацией дефектов в получаемых кристаллах.
- Предложен метод интеркаляции слоистых дихалькогенидов переходных элементов парами щелочных металлов при пониженном давлении, что позволяет получать объемные допированные образцы TMDC с теми металлами, для которых затруднительно получить органические прекурсоры для использования метода жидкофазной интеркаляции.
- Полученные в ходе работы сведения о методах синтеза и свойствах интеркаляционных соединений Me_xVSe_2 и Me_xZrSe_2 могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов.
- Разработаны методики синтеза и роста кристаллов Me_xVSe_2 и Me_xZrSe_2 , (Me – Mn, Cu), которые могут представлять интерес с технической точки зрения, как потенциальные люминофоры.

Положения, выносимые на защиту:

- Оценка термодинамических параметров процесса химического транспорта VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$.

- Методика синтеза кристаллов VX_2 и ZrX_2 ($X - Se, Te$) с использованием Cl_2 в качестве транспортного агента и результаты характеризации полученных образцов.

- Методики получения интеркаляционных соединений на основе VSe_2 и $ZrSe_2$, где $M - Li, K, Cs, Cu, Mn$ и результаты исследования химического состава, электронной структуры (для $ZrSe_2$), а также результаты исследования методом КР-спектроскопии.

- Результаты исследования фазовых переходов, связанных с CDW-состоянием в VSe_2 и VTe_2 методами КР и СТМ.

Личный вклад автора Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, и части спектроскопических измерений, а также участии в постановке целей и задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных. Разработка общих стратегий синтеза и роста кристаллов выполнена совместно с д.х.н. Бреховских М.Н. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Тамм М. Е. (ХФ МГУ). Спектроскопические исследования электронной структуры были выполнены совместно с М. Хеллом, Н. Эленом, к.ф.-м.н. Б. В. Сенковским и профессором А. Грюнайсом (II Physikalisches Inst. (г. Кельн). Рентгеноструктурный анализ части образцов VSe_2 (Cl_2) и $ZrSe_2$ был выполнен совместно с д.х.н. Егорышевой А. В. (ИОНХ РАН). Изображения СТМ записаны Т. Книспелем (II Physikalisches Inst. (г. Кельн). Изображения СЭМ были получены автором совместно с Садовниковым А. А. и Волковым В. В. (ИОНХ РАН).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих всероссийских и международных конференциях: 1) DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM) mit den folgenden Fachverbänden/-gruppen und Arbeitskreisen/-gruppen, Дрезден, 2017; 2) VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва, 2017; 3) Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов», Москва, 2017; 4) VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН,

Москва, 2018; 5) SPSTM-7 & LTSPM-1 International Conference 2018: Advances in high-precision and low-temperature Scanning Probe Microscopy, Неймеген, 2018; 6) XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н.А. Торопова, Санкт-Петербург, 2018; 7) IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва, 2019; 8) X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва, 2020; 9) XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, Томск, 2020

Публикации по теме диссертации. Основные материалы работы представлены в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, и 9 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Структура и объем работы. Представленная работа содержит 132 страницы, в том числе 42 рисунка и 22 таблицы, и включает в себя введение, 3 главы, выводы и список литературных источников.

Основное содержание работы. Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации работы, представлены научная новизна проведенных исследований и их практическая значимость.

В обзоре литературы приводятся основные сведения о структуре, физических свойствах, методах синтеза и практическом применении слоистых дихалькогенидов переходных элементов и интеркаляционных соединений на их основе, а также рассмотрены ключевые положения метода химических транспортных реакций и основные физические методы исследования TMDC.

В экспериментальной части приведены методики синтеза кристаллов TMDC и интеркаляционных соединений на их основе. Перечислены использованные в работе реактивы и оборудование, в том числе аналитическое.

В третьей главе изложены основные результаты диссертационной работы, приведены результаты исследований и их интерпретация.

Содержание работы

1. Синтез слоистых дихалькогенидов и интеркаляционных соединений на их основе.

1.1. Синтез кристаллов TMDC и термодинамическая оценка параметров процесса химического транспорта. Кристаллы слоистых дихалькогенидов VSe₂, VTe₂, ZrSe₂ и ZrTe₂ были выращены методом химических транспортных реакций с использованием Cl₂ и I₂ в качестве транспортных агентов.

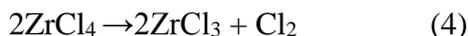
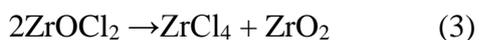
Кварцевую ампулу длиной 10-15 см промывали плавиковой кислотой и этиловым спиртом и прокаливали в пламени кислородной горелки. Исходные вещества в стехиометрических соотношениях помещали в ампулу и вносили рассчитанные количества транспортного агента, после чего ампулу вакуумировали до остаточного давления $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мБар (0.01 Па), запаивали и помещали в горизонтальную трубчатую печь.

Йод вносили в реакционную смесь в виде кристаллического I₂, запаянного в капилляр из пирекса ($t_{пл} \sim 600-700^{\circ}\text{C}$). В качестве источника хлора использовался трихлорид VCl₃, который при нагревании разлагался до инертного в данных условиях VCl₂ и газообразного Cl₂, вступающего в реакцию по схеме:

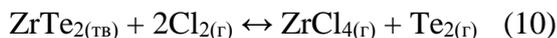
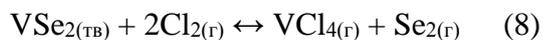
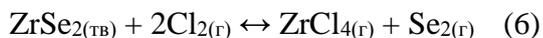


Трихлорид VCl₃ был выбран в качестве источника хлора благодаря своей относительной стабильности (по сравнению с VCl₄), и твердому агрегатному состоянию при комнатной температуре, что упрощает подготовку навески и отпайку кварцевой ампулы.

При синтезе дихалькогенидов циркония Cl₂ вносили в реакционную смесь в виде ZrCl₃ и ZrOCl₂, которые разлагались до Cl₂ и ZrCl₂ или ZrO₂ соответственно.



Ход процесса химического транспорта в системах MX_2/Cl_2 и MX_2/I_2 ($\text{M} = \text{Zr}$, V , $\text{X} = \text{Se}$, Te) приближенно описывают реакции (6)–(11)



Расчеты $\Delta_r G^0$ и K_p выполнены в предположении, что $\Delta_f H$ реакций в интервале 298–1400 К не зависит от температуры. В случае VI_4 и ZrI_4 расчет проводился с использованием приближенных значений энтропии образования, которые были экстраполированы на основе справочных значений S^0_{298} для родственных галогенидов.

Таблица 1, результаты оценки термодинамических параметров хим. транспорта

Состав	$\Delta_r S^0_{298}$	$\Delta_r H^0_{298}$	$\Delta_r G^0_{298}$	Возможность протекания	Направление транспорта
$\text{ZrSe}_2/\text{Cl}_2$	<0	<0	<0	Ограничена сверху по T	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
ZrSe_2/I_2	>0	<0	<0	Возможна	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
VSe_2/Cl_2	>0	<0	<0	Возможна	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
VSe_2/I_2	>0	>0	>0	Ограничена снизу по T	$T_{\text{гор}} \rightarrow T_{\text{хол}}$
$\text{ZrTe}_2/\text{Cl}_2$	<0	<0	<0	Ограничена сверху по T	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
ZrTe_2/I_2	>0	<0	<0	Возможна	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$

В таблице 1 представлены результаты оценки термодинамических характеристик процессов химического транспорта в рассмотренных системах и сделаны выводы о возможности протекания реакции и направлении переноса вещества в каждом случае согласно закономерностям, описанным в [1].

Тем не менее, из проведенных расчетов можно заключить, что с точки зрения термодинамики и с учетом перечисленных допущений ($\Delta_f H$ и S^0_{298}) выбор

транспортного агента оказывает наибольшее влияние на процесс транспорта VSe_2 , и незначительно влияет на ход транспорта $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$, а общее понижение температуры и увеличение величины перепада температур между зонами испарения и конденсации должно приводить к увеличению скорости транспорта.

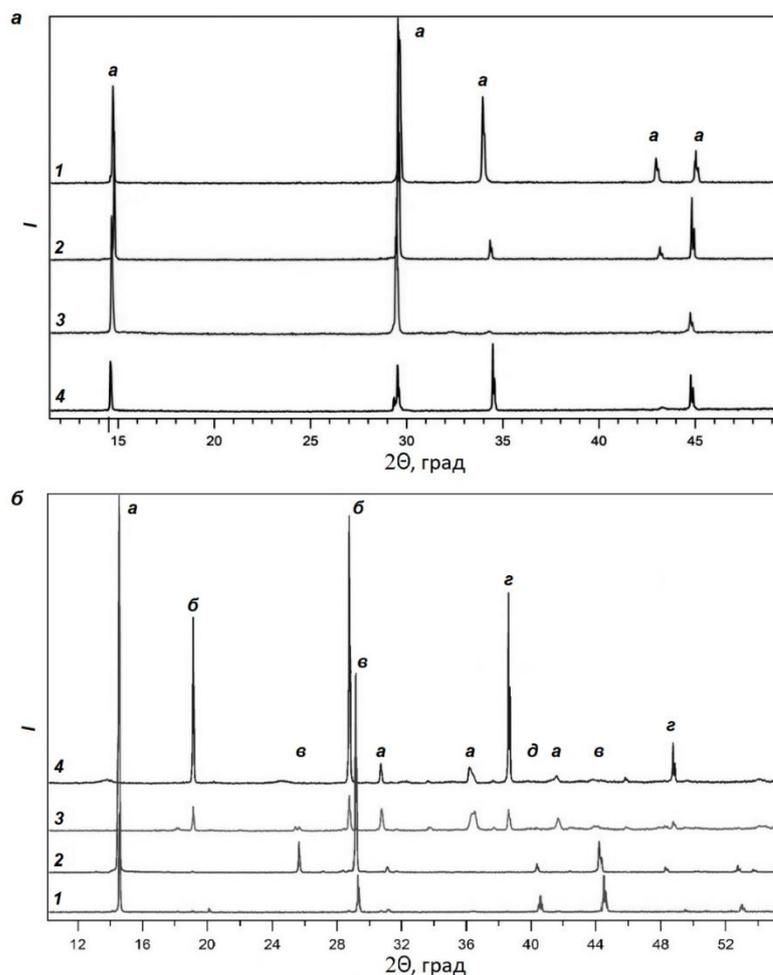


Рис. 1. Диффрактограммы образцов VSe_2 , образовавшихся в высокотемпературной области ампулы с Cl_2 (1) и I_2 (2) и в низкотемпературной области ампулы с Cl_2 (3) и I_2 (4). *a* – характеристические пики VSe_2 (PDF 01-074-1411) (А). Диффрактограммы образцов $ZrSe_2$, образованных в высокотемпературной области ампулы с I_2 (1) и Cl_2 (2) и в низкотемпературной области ампулы с I_2 (3) и Cl_2 (4): *a* – $ZrSe_2$ (PDF 03-065-3376), *б* – $ZrSe_3$ (PDF 00-036-1338), *в* – $ZrCl_2$ (PDF 01-072-1904), *г* – Zr_4Se_3 (PDF 00-015-0221), *д* – Se (PDF 00-027-0603) (Б).

Экспериментальные данные подтверждают заключения, изложенные в таблице 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов диселенидов ванадия и циркония, полученных с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортных агентов, приведены на рис. 1. В случае селенида ванадия в (высокотемпературной), равно как и в «холодной» зоне ампулы находится

чистый VSe_2 , что свидетельствует о полноте протекания синтеза и эффективной работе химического транспорта. В случае VSe_2 / Cl_2 образование кристаллов происходит по всей длине ампулы при загрузке стартовой навески в холодную зону. В случае VSe_2 / I_2 хорошо сформированные кристаллы образуются в горячей зоне ампулы. Согласно нашей оценке, в случае дителлурида циркония следует ожидать, что транспорт вещества будет протекать в направлении горячей зоны ампулы.

Наблюдаемые закономерности согласуются с выводами, сделанными на основе термодинамических расчетов.

В случае диселенида циркония в обоих случаях образование кристаллов наблюдается в горячей зоне ампулы, в то время как в холодной зоне происходит накопление $ZrSe_3$ и других побочных продуктов, что подтверждает тезис о том, что химический транспорт протекает в направлении высокотемпературной зоны ампулы.

2. Синтез интеркаляционных соединений на основе TMDC.

2.1. Получение интеркаляционных соединений VSe_2 и $ZrSe_2$: жидкофазная интеркаляция. Кристаллы VSe_2 и $ZrSe_2$, выращенные и очищенные как описано в разделе 1.1, были помещены в 1M раствор n-бутиллития в гексане на 72 часа в атмосфере аргона. Кристаллы VSe_2 под действием n-бутиллития быстро разрушились. Кристаллы $ZrSe_2$ были извлечены из раствора n-бутиллития, промыты гексаном и перенесены в аналитическую камеру без контакта с атмосферным воздухом.

*2.2. Получение Li_xZrSe_2 : напыление в газовой фазе *in situ*.* Для исследования методом ARPES несколько монослоев Li было напылено на свежий скол $ZrSe_2$ в условиях сверхглубокого вакуума (начальное давление $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ мБар). Количество Li контролировали с помощью кварцевых микровесов. Поверхность кристалла была предварительно прогрета с целью испарения адсорбированной на ней воды и легколетучих примесей и протравлена с помощью ионов аргона. В качестве источника лития использовались коммерческие геттеры SAES.

2.3. Получение Me_xXSe_2 ($Me - Li, K, Cs, X - V, Zr$): интеркаляция в газовой фазе. Для получения крупных кристаллов, интеркалированных атомами переходных элементов, кристаллы, выращенные и подготовленные как описано в разделе 1.1, были помещены в кварцевую ампулу и отделены от основного объема перетяжкой, как показано на рис. 2. В другую часть ампулы был помещен щелочной металл, после чего ампула была откачана до остаточного давления $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мБар и запаяна.

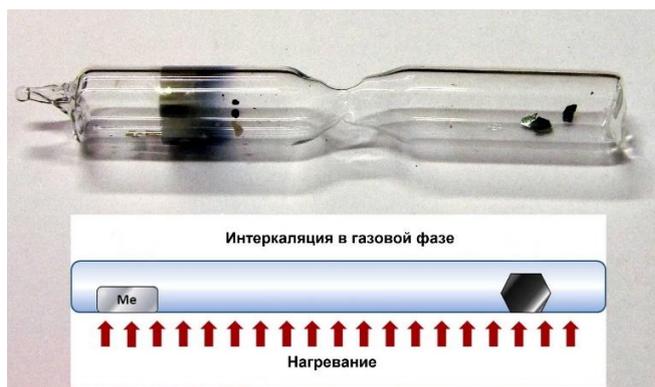


Рис. 2 Фотография ампулы и схема процесса интеркаляции щелочными металлами в газовой фазе

Содержащая металл половина ампулы была нагрета до температуры испарения металла, соответствующей установившемуся в ампуле давлению и оставлена на сутки в данных условиях.

2.4 Получение Mn_xZrSe_2 и Cu_xZrSe_2 : интеркаляция на этапе роста кристаллов. Для получения интеркалированных переходными металлами образцов TMDC в состав смеси исходных веществ, используемой для роста кристаллов, было добавлено рассчитанное количество металлических Mn и Cu соответственно. В остальном методика синтеза и роста кристаллов оставалась неизменной.

В главе 2 и 3 приведены результаты и их обсуждения

3. Характеризация и исследование полученных образцов

3.1. КР-спектры полученных образцов. С целью получения дополнительных сведений о фазовом составе полученных образцов выращенные кристаллы были исследованы методом КР-спектроскопии.

На рис. 3,4 и 5 приведены КР-спектры выращенных кристаллов. При комнатной температуре хорошо видны моды колебаний E_g (в плоскости слоя) и A_{1g} (перпендикулярно ей), соответствующие колебаниям кристаллической решетки образца. При понижении температуры образца картина рамановских пиков меняется, как будет показано в разделе 3.3.

На рис. 3 показаны рамановские спектры кристаллов VSe_2 , выращенных с I_2 (1) и Cl_2 (2) в качестве транспортных агентов, записанные при комнатной температуре. Видно, что положение характеристических пиков не зависит от транспортного агента.

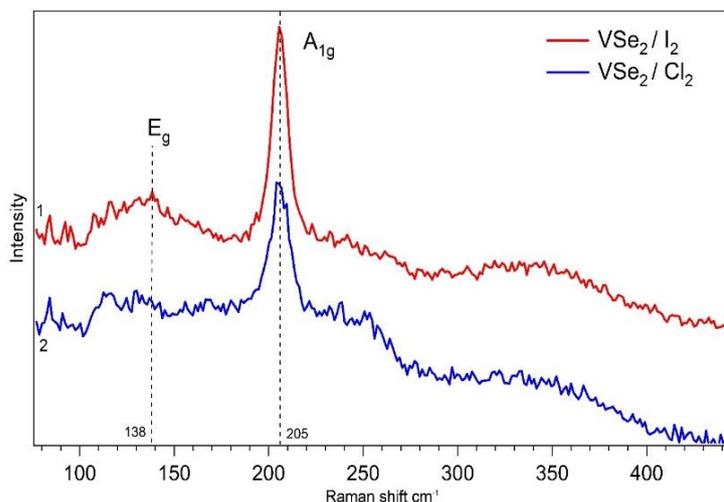


Рис. 3 КР-спектры образцов VSe_2 , выращенных с I_2 (1) и Cl_2 (2) в качестве транспортных агентов. $\lambda_{ex} = 532$ нм.

При этом пик A_{1g} (205 см^{-1}) в случае (2) оказывается шире и ниже (ширина на полувысоте (FWHM) $\sim 11 \text{ см}^{-1}$ против $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ для случая (1), что говорит о более высокой концентрации дефектов в кристалле. Это наблюдение подтверждается данными

микроскопии. В то же время, в работе [2] сообщается, что им удалось получить качественные кристаллы с использованием Cl_2 , из чего можно сделать вывод о том, что природа транспортного агента не является определяющим фактором для качества получаемых кристаллов. На рис. 4 представлены рамановские спектры образцов VTe_2 , с Cl_2 (1) и I_2 (2) в качестве транспортных агентов, записанные при комнатной температуре. На обоих спектрах хорошо видны пики на 145 см^{-1} и 234 см^{-1} . Характеристический пик в области 100 см^{-1} очень сильно уширен в обоих случаях. Пик в области 194 см^{-1} отчетливо выражен на спектре (1), но подавлен в случае (2). Различие в интенсивности пиков, находящихся на отметках 194 см^{-1} и 234 см^{-1} свидетельствует о образовании двух разных политипов VTe_2 , в которые перешли кристаллы VTe_2 при остывании. Выраженный пик, расположенный на 234 см^{-1} , свидетельствует о переходе образца VTe_2 / Cl_2 в CDW-фазу, в которой некоторые атомы V оказываются сдвинуты относительно оси b. Согласно литературным данным [3], образование такого политипа характерно для образцов с более высоким содержанием теллура (в пределах области гомогенности VTe_2), тогда как при избытке V этого сдвига не

наблюдается. Как видно из представленных КР-спектров, образец, выращенный с использованием Cl_2 , тяготеет к образованию искаженной структуры, описанной выше, в то время как образец, выращенный с использованием I_2 , таких свойств не проявляет.

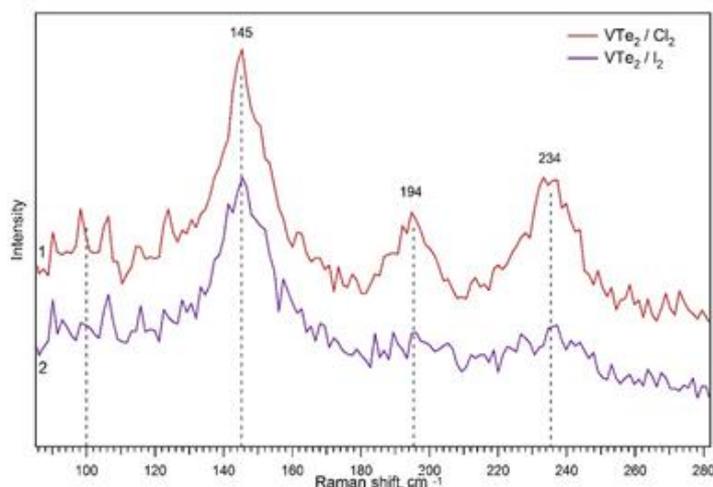


Рис. 4 КР-спектры образцов VTe_2 , выращенных с Cl_2 (1) и I_2 (2) в качестве транспортных агентов. $\lambda_{\text{ex}} = 532\text{nm}$.

Это может быть связано с тем, что некоторая часть ванадия была выведена из процесса химического транспорта, будучи связанной в инертный в условиях реакции VCl_2 , что в свою очередь обусловило избыток теллура в реакционной смеси.

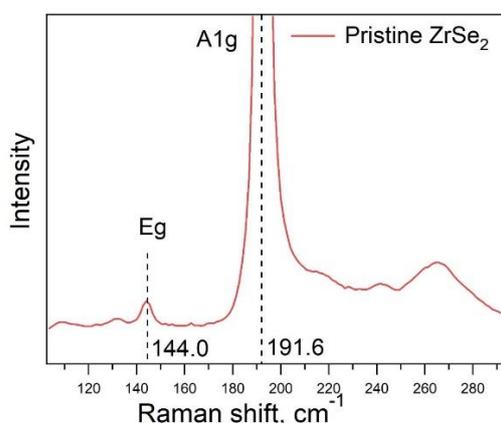


Рис. 5 КР-спектры образцов ZrSe_2 , выращенных с I_2 (2) в качестве транспортного агента. $\lambda_{\text{ex}} = 532\text{nm}$.

КР-спектр образца ZrSe_2 , выращенного с йодом, представлен на рис. 5. Характерные пики A_{1g} ($\sim 191\text{ cm}^{-1}$) и E_g ($\sim 144\text{ cm}^{-1}$) указывают на чистоту полученного соединения и высокое качество кристаллов. (Значение FWHM для A_{1g} составляет $\sim 4,5\text{ cm}^{-1}$).

образцы слоистых дихалькогенидов, допированные щелочными металлами, были исследованы методом КР-спектроскопии, чтобы подтвердить или опровергнуть образование интеркаляционных соединений. На рис. 6 – 8 показаны спектры комбинационного рассеяния образцов $X_x\text{MeSe}_2$ ($X = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$), записанные в области коротких ($0-100\text{ cm}^{-1}$) и нормальных ($100-500\text{ cm}^{-1}$) рамановских сдвигов.

3.2. КР-спектроскопия соединений $X_x\text{MeSe}_2$ ($X = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$). Полученные

На рис. 6 хорошо виден сдвиг характеристических пиков E_g и A_{1g} в образцах $ZrSe_2$, связанный с внедрением атомов щелочного металла в структуру кристалла. Пик E_g , соответствующий колебаниям атомов в плоскости кристалла, перемещается на $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ в сторону уменьшения энергии. Энергия пика A_{1g} , соответствующего колебаниям, перпендикулярным направлению слоев в кристалле, напротив, увеличивается на $\sim 8 \text{ см}^{-1}$. Такую же закономерность можно наблюдать на рис. 6 для образца VSe_2 , допированного Cs.

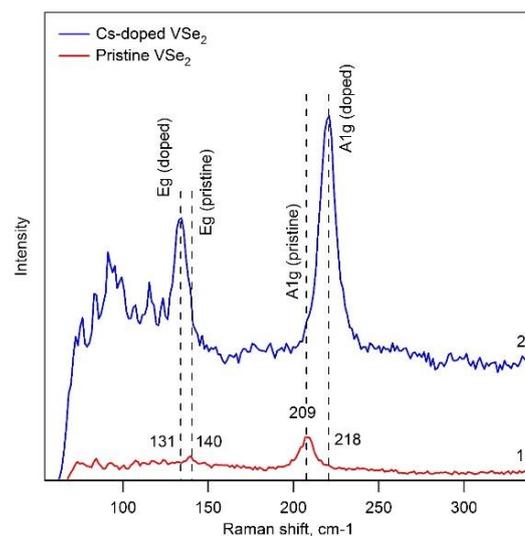
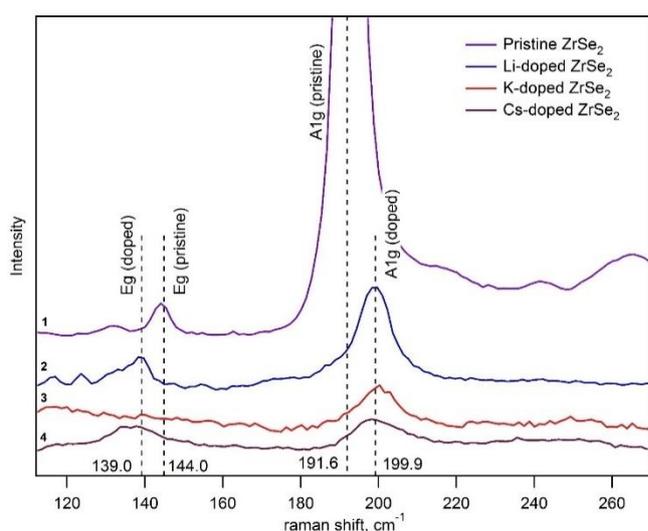


Рис 6. КР-спектры индивидуального в-ва (1), и допированных Li (2), K (3) и Cs (4) образцов $ZrSe_2$ Рис 7. КР-спектры инд. в-ва (1), и допированных Cs (2) образцов VSe_2

Из этого следует, что внесение примеси щелочных металлов в структуру TMDC увеличивает энергию колебаний A_{1g} (перпендикулярно слоям) и уменьшает энергию колебаний E_g (в плоскости слоев). Это явление можно объяснить изменением геометрии зарядов в кристалле: увеличением межслоевого расстояния и ослаблением взаимного влияния атомов халькогена и одновременным появлением новых заряженных центров (атомов щелочного металла) в ван-дер-Ваальсовой щели, что приводит к суммарному усилению одних и ослаблению других электростатических взаимодействий в структуре образца.

На рис. 8 представлены КР-спектры образцов $ZrSe_2$, записанные в области низких КР-сдвигов с использованием специального фильтра, что впервые позволило изучить КР-спектры допированных щелочными металлами слоистых дихалькогенидов Zr в области $20\text{-}100 \text{ см}^{-1}$. В этой области были обнаружены

пики, положение которых зависит от природы допанта: $\sim 51 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 71 \text{ см}^{-1}$ для Li, $\sim 38 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 62 \text{ см}^{-1}$ для K, и широкая полоса около $\sim 55 \text{ см}^{-1}$ в случае Cs. Наличие антистоксовой компоненты подтверждает КР-природу этих сигналов. Появление этих сигналов может быть объяснено рядом причин: во-первых, оно может свидетельствовать об изменениях кристаллической решетки и появлению дефектов в кристалле, связанных с взаимодействием дихалькогенида и паров щелочного металла в процессе интеркаляции.

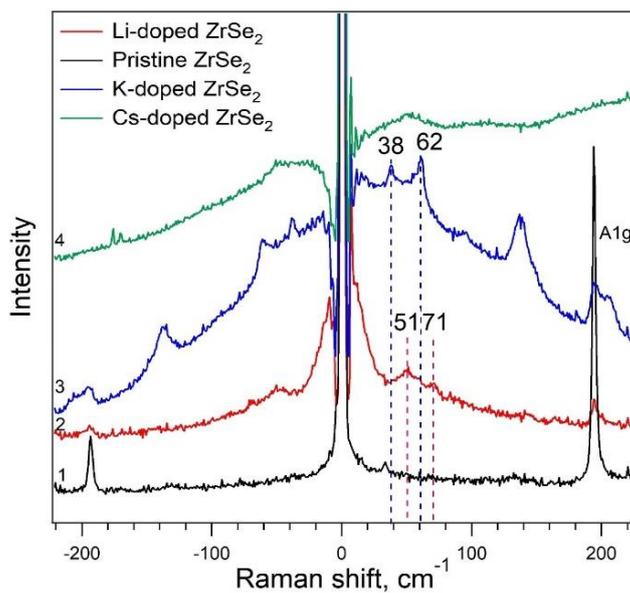


Рис 8. КР-спектры индивидуального в-ва (1), и допированных Li (2), K (3) и Cs (4) образцов ZrSe в области низких волновых чисел

Во-вторых, появление этих сигналов может быть связано с электронными переходами в образце, и в-третьих, они могут соответствовать колебанию атомов щелочных металлов.

Высокое качество полученных образцов, подтвержденное методами ARPES и LEED свидетельствует против предположения о дефектной

природе этих сигналов. Тот факт, что измерения проводились при комнатной температуре, делает маловероятным регистрацию электронных переходов в образце методом КР-спектроскопии. В свою очередь, то, что положение сигналов зависит от природы допанта, заставляет предположить, что наблюдаемые пики в области низких волновых сдвигов соответствуют колебаниям атомов допанта в структуре кристалла диселенида.

3.2. Фотозлектронная спектроскопия $ZrSe_2$ и Li_xZrSe_2 . Методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением была изучена электронная структура чистых и допированных литием кристаллов диселенида циркония. Измерения проводились при температуре 20 К и давлении, не

превышающем $5 \cdot 10^{-11}$ мБар на поверхности кристалла, сколотой в вакууме непосредственно перед измерением.

На рис. 9А видно, что в кристалле $ZrSe_2$ максимум валентной зоны приходится на точку Γ первой зоны Бриллюэна. Максимум валентной зоны лежит приблизительно на 1 eV ниже уровня Ферми, из чего следует, что образец обладает ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. В обработанном Li образце (рис. 9Б) в точке M появляется параболическая структура, соответствующая зоне проводимости и пересекающая уровень Ферми, что позволяет говорить о выраженных металлических свойствах образца.

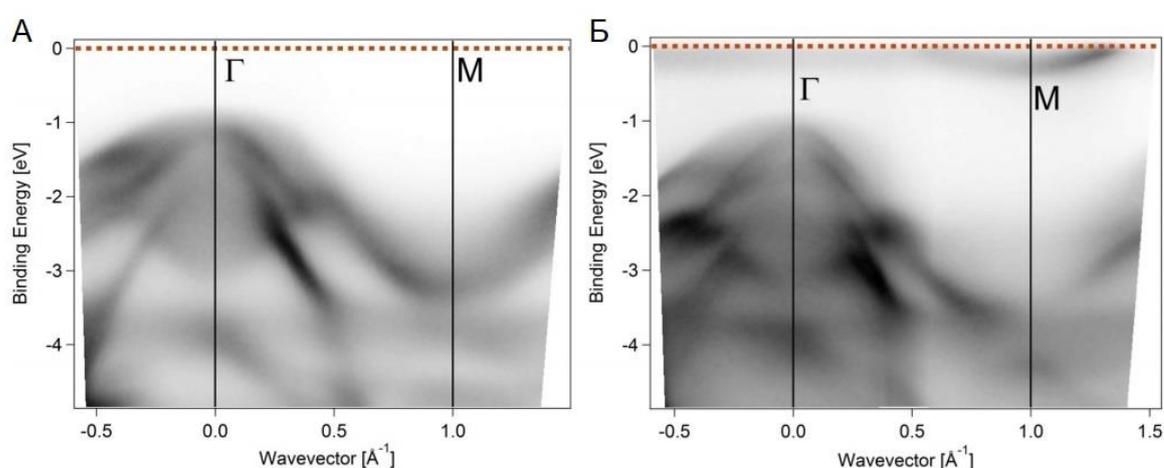


Рис. 9. Срез первой зоны Бриллюэна образцов $ZrSe_2$ (А) и Li_xZrSe_2 (Б). Пунктиром отмечен уровень Ферми.

Для расчета концентрации носителей заряда была построена карта поверхности Ферми при энергии фотонов, равной 36 eV. Установлено, что плотность носителей заряда составляет $4.7 \cdot 10^{14}$ электронов на квадратный сантиметр. Исходя из предположения, что каждый ион Li целиком передает свой заряд дихалькогенидной матрице, можно утверждать, что на две ячейки кристаллической решетки приходится приблизительно 1 атом Li.

3.3. Исследование образцов VSe_2 и $ZrSe_2$, допированных Cu и Mn методами СЭМ и ЛРСА. В отличие от образцов, допированных щелочными металлами, навеску Mn и Cu вносили в ростовую ампулу на этапе синтеза. Чтобы оценить влияние допирующих добавок на морфологию кристаллов, полученные образцы были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Образцы Cu_xZrSe_2 и Cu_xVSe_2 были получены путем внесения навески Cu в шихту на этапе синтеза в мольном соотношении 1:10 к количеству Zr или V.

Выращенные кристаллы внешне не отличались от кристаллов чистого дихалькогенида. С целью определения элементного состава полученные образцы были исследованы методом ЛРСА. Установлено, что содержание Cu в веществе образца Cu_xZrSe_2 колеблется в пределах 8-10 ат. %, что соответствует пропорции взятой навески Cu. Содержание Cu в образце Cu_xVSe_2 находится в пределах 6-8 ат. %.

Аналогичным образом были получены и исследованы образцы Mn_xVSe_2 и Mn_xZrSe_2 . Данные метода ЛРСА свидетельствуют об отсутствии заметных следов Mn в кристалле диселенида ванадия VSe_2 . В случае Mn_xZrSe_2 было показано, что богатые Mn области неравномерно распределены по объему образца. В исследованной области присутствуют отдельные точки, где содержание марганца колеблется вокруг величины в 1% (при 3% Mn в исходной навеске), а усредненное содержание марганца в области измерения равно 0,73%, что говорит о наличии богатых марганцем областей с содержанием Mn около 1% и областей, где интеркаляция не произошла или произошла в меньшей степени.

Несколотая поверхность кристаллов отличается присутствием разнообразных примесных фаз, концентрация Cu или Mn в которых может отличаться в несколько раз от концентрации допанта в веществе кристалла.

Сравнивая данные, полученные при исследовании образцов ZrSe_2 и VSe_2 , допированных Cu и Mn, можно заключить, что медь сравнительно легко встраивается в структуру слоистого дихалькогенида, а ее избыток осаждается на поверхности кристаллов в виде йодидных фаз, в то время как марганец распределяется по образцу крайне неравномерно, и вместо интеркаляции в межслоевое пространство, образует богатые марганцем примесные включения, локализованные в небольших областях на поверхности кристалла.

4. Волны зарядовой плотности в кристаллах VSe_2

14.1. Исследование волн зарядовой плотности в VSe_2 методом КР-спектроскопии. Нами было проведено исследование зависимости КР-спектра

кристаллов VSe_2 от температуры образца. Для этого выращенные методом химических транспортных реакций кристаллы VSe_2 были смонтированы на медный держатель, сколоты и быстро помещены в вакуумный криостат, чтобы минимизировать влияние атмосферы. В ходе измерений в криостате поддерживалось давление в пределах $1 \cdot 10^{-7}$ мБар. КР-спектры, записанные с шагом в 10К представлены на рис. 11.

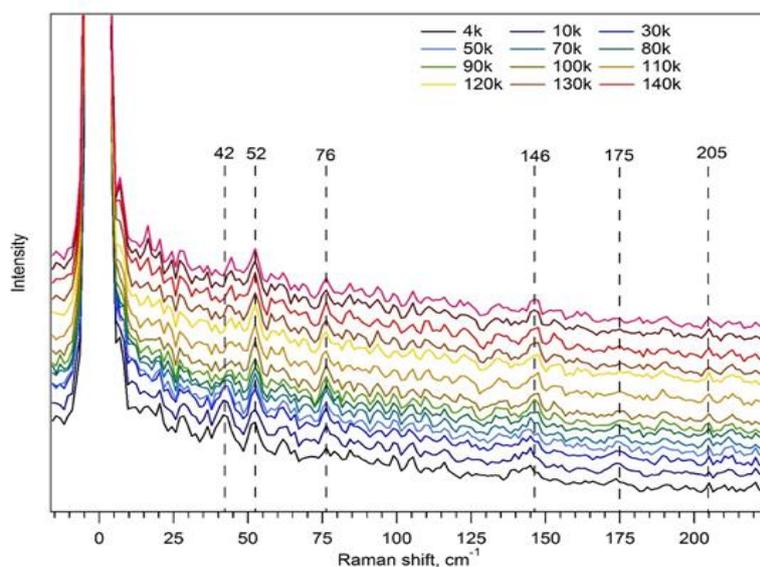


Рис. 11. КР-спектры VSe_2 , записанные в интервале температур 4 - 300К. $\lambda_{ex}=632nm$.

На рис. 11 видно, что интенсивность и ширина ряда пиков на КР-спектре VSe_2 зависит от температуры измерения. Пик E_g -моды колебаний, расположенный на отметке 146 см^{-1} , но практически сливающийся с фоном при комнатной температуре, становится отчетливо различим при $T = 170K$ и заметно меняет свою форму в области 80 К, что соответствует второму CDW-переходу в VSe_2 . Его интенсивность снижается, а параметр FWHM резко увеличивается. Одновременно при понижении температуры наблюдается сдвиг положения пика в область более низких рамановских сдвигов. Обратную зависимость можно наблюдать в области низких волновых чисел: пик, обладающий рамановским сдвигом 42 см^{-1} напротив, проявляется после перехода через отметку 80 К. Форма и положение пика A_{1g} , показанного на рис. 3., от температуры образца зависит незначительно.

4.2. Исследование волн зарядовой плотности в VSe_2 методом СТМ. Методом сканирующей туннельной микроскопии были проведены исследования CDW-структуры в образце VSe_2 , охлажденном до 5 К.

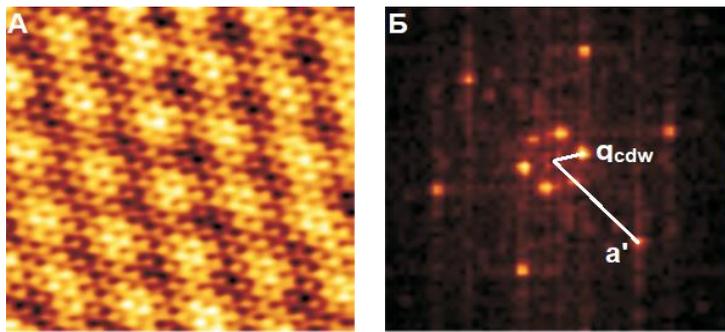


Рис. 12. STM-изображение поверхности VSe_2 (а) и результат Фурье-преобразования этого изображения (б). Изображение (а) получено при $U = -0.75$ V, $I = 0.2$ nA. Размер изображения 6.2×6.2 nm²

На рис. 12(а) показано СТМ-изображение поверхности кристалла VSe_2 при температуре 5 К. На рис. 12(б) показан результат Фурье-преобразования изображения (а), на котором явно видна гексагональная структура. Шесть внешних точек соответствуют векторам обратной решетки поверхности VSe_2 . Один из них обозначен как a' . Шесть внутренних точек возникают благодаря (4×4) -периодичности CDW-структуры, которая в пространстве обратной решетки описывается вектором $q_{cdw} = |a'|/4$.

4.3. Роль дефектов в формировании волн зарядовой плотности в кристаллах VSe_2 . Дефекты кристаллической структуры VSe_2 можно рассматривать в качестве центров, вокруг которых происходит пиннинг (pinning, закрепление) CDW-состояния. Периодичность искажения решетки нарушается вокруг дефектов, чтобы скомпенсировать энергетические напряжения, возникающие в кристаллической структуре. Это явление оказывает большое влияние на электронные свойства различных соединений, имеющих переход в CDW-состояние. Мы исследовали образцы VSe_2 с разной концентрацией дефектов, полученные с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортного агента. На рис. 13(а) показано изображение поверхности образца VSe_2 / I_2 при 5К, снятое на участке с повышенной концентрацией дефектов. Видно, что CDW-сверхструктура оказывается нарушена вокруг дефектов (темные участки изображения). Рисунок 13(б), полученный в результате фурье-преобразования, повторяет картину, наблюдаемую на рис. 41, но сигналы, соответствующие векторам сверхструктуры, оказываются смещены и размыты.

На рис. 13(в) показано изображение поверхности образца VSe_2 / Cl_2 , обладающего еще более высокой концентрацией дефектов. Можно утверждать,

что в реальном пространстве (4×4) -искажение, возникающее вследствие появления волн зарядовой плотности, практически незаметно, и интенсивность соответствующих сигналов в обратном пространстве (рис. 13(г)) значительно уменьшена.

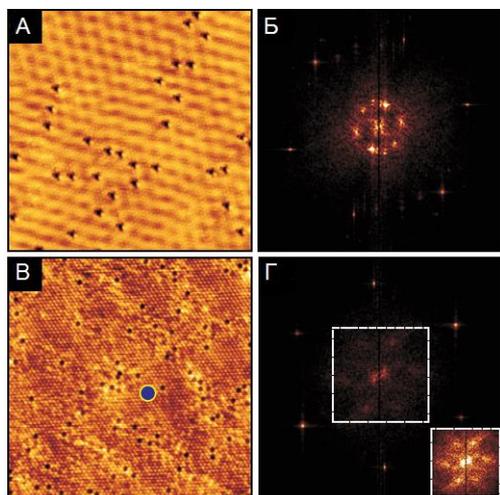


Рис. 13. (а) Поверхность кристалла VSe_2 / I_2 ($U = -0,3$ V, $I = 0,21$ нА), размер изображения 20×20 нм²). Плотность дефектов около 0.8% на ячейку кристаллической решетки. (б) Результат Фурье-преобразования (а). (в) поверхность кристалла VSe_2 / Cl_2 ($U = -0,355$ V, $I = 0,1$ нА), размер изображения 20×20 нм²). Плотность дефектов около 2% на ячейку кристаллической решетки. (г) – результат Фурье-преобразования (в). Врезка – центральная область (г) с усиленным контрастом.

На врезке показана центральная область рисунка с повышенным контрастом. Видно, что несмотря на повышенную концентрацию дефектов, в образце тем не менее сохраняется гексагональная симметрия сверхструктуры. Длина вектора обратной решетки увеличивается, а сам рисунок оказывается повернут приблизительно на 30° по сравнению с низкодефектным образцом. Мы предполагаем, что наличие дефектов ослабляет межслоевое взаимодействие, вследствие чего изменяется предпочтительная ориентация сверхструктуры относительно кристаллической решетки. Согласно нашим измерениям, величина запрещенной зоны не зависит от концентрации дефектов в образце (около 24 мэВ), что может говорить об отсутствии заметного влияния дефектов на стабильность CDW-состояния, хотя они очевидным образом влияют на однородность сопутствующего искажения кристаллической решетки.

Выводы

1. Исследован процесс химического транспорта слоистых дихалькогенидов ванадия (VSe_2 и VTe_2) и циркония ($ZrSe_2$ и $ZrTe_2$) и интеркаляционных соединений на их основе. На основе полученных данных разработаны новые методики получения кристаллов. С использованием I_2 и Cl_2 синтезированы образцы VX_2 и ZrX_2 ($X = Se, Te$) и Li_xZrSe_2 , K_xZrSe_2 , Cs_xZrSe_2 и Cs_xVSe_2 .

Установлено влияние условий синтеза и природы допирующих атомов на физические свойства соединений.

2. В результате проведенной в работе оценки термодинамических характеристик процесса химического транспорта VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортного агента, установлено, что перенос вещества протекает из низкотемпературной области ампулы в высокотемпературную область в случае VSe_2/Cl_2 , и в случаях $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ независимо от природы транспортного агента. В случае VSe_2/I_2 перенос вещества протекает в направлении низкотемпературной области. Показано, что скорость химического транспорта зависит от природы транспортного агента незначительно (с учетом допущений, касающихся выбора величин $\Delta_f H$ и S^0_{298}).

3. Кристаллы VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ выращены методом ХТР с использованием I_2 и впервые – Cl_2 в качестве транспортного агента. В качестве источника Cl_2 использованы VCl_3 , $ZrCl_4$ и $ZrOCl_2$. По результатам РФА, дифракции по Лауэ, КР-спектроскопии и РФЭС установлены структура и химический состав полученных кристаллов. Обнаружено, что кристаллы VSe_2 , полученные с использованием Cl_2 , были в среднем крупнее по сравнению с кристаллами, полученными с I_2 в аналогичных условиях, и обладали повышенной концентрацией дефектов. Показано, что в случае VTe_2 кристаллическая структура образца зависит от выбора транспортного агента.

4. Методом жидкофазной интеркаляции в растворе $n-BuLi$, а также путем напыления в условиях сверхглубокого вакуума ($1 \cdot 10^{-10}$ мБар) получены образцы Li_xZrSe_2 , K_xZrSe_2 , Cs_xZrSe_2 и Cs_xVSe_2 впервые синтезированы путем интеркаляции из газовой фазы. Экспериментально установлено, что при допировании Li обладающие полупроводниковыми свойствами кристаллы $ZrSe_2$ приобретают металлические свойства. Методом КР-спектроскопии показано возникновение низкоэнергетических мод колебаний в КР-спектре допированных образцов.

5. Синтезированы образцы VSe_2 и $ZrSe_2$, допированные Cu, и образцы $ZrSe_2$, допированные Mn, элементный состав которых подтвержден методом ЛРСА.

Обнаружено, что Си равномерно распределяется по объему кристалла, в то время как в случае Mn образуются включения с высокой концентрацией допанта. После допирования образца VSe₂ с помощью Mn примеси допанта в объеме вещества не обнаружено.

6. Методами КР-спектроскопии и СТМ исследованы низкотемпературные фазовые переходы в образцах VSe₂, выращенных с использованием I₂ и Cl₂. Методом КР-спектроскопии определена температура фазового перехода в CDW-состояние, равная $T_{\text{крит}} \approx 80\text{K}$. Установлено, что при температуре ниже 80K в VSe₂ наблюдается периодическое искажение кристаллической решетки, соответствующее (4x4) - сверхструктуре, связанной с возникновением волн зарядовой плотности. Сравнение образцов с различным содержанием дефектов выявило, что при повышении концентрации дефектов на поверхности образца происходит переориентация CDW-сверхструктуры, но величина запрещенной зоны в электронной структуре остается неизменной (~24 мэВ).

Список цитируемой литературы

1. Химические транспортные реакции / Шефер, Г.; д.х.н. проф. Н.П. Лужная. — Москва: Мир, 1964. — с. 189
2. A. Feroze, et al. // *Crystal growth & design*. — V.20. — №5. — 2020. — с. 2860-2865.
3. D. Won, et al. // *Adv. Mater.* — V.32. — №11. — 2020. — с. 1906578.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **К.С. Никонов**, М.Н. Бреховских, А.В. Егорышева, et al. // *Неорганические материалы* — V.53. — №11. — 2017. — с. 1153-1157. DOI: 10.7868/S0002337X17110045
2. **К. Nikonov**, N. Ehlen, B. Senkovskiy, et al. // *Dalton Trans.* — V.47. — №9. — 2018. — с. 2986-2991. DOI: 10.1039/C7DT03756B
3. W. Jolie, T. Knispel, N. Ehlen, **К. Nikonov**, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2019. — V. 99 — 115417. DOI: 10.1103/PhysRevB.99.115417
4. **Никонов К.С.**, Бреховских М.Н., Менщикова Т.К., et al. // *Неорганические материалы*. — 2019. — Т. 55. — №9. — с. 952-956. DOI: 10.1134/S0002337X19090094
5. **К.С. Никонов**, А.С. Ильясов, М.Н. Бреховских. // *Журн. неорг. химии*. — 2020. — Т. 65. — №9. — с. 1222-1228. DOI: 10.31857/S0044457X20090123

Благодарности

Автор выражает признательность научному руководителю д.х.н. Бреховских М.Н., коллективу лаборатории высокочистых веществ ИОНХ РАН, д.х.н. Федорову В.А., д.х.н. Егорышевой А.В., к.х.н. Тамм М.Е., проф. А. Грюнайсу и коллективу лаборатории спектроскопии наноматериалов (II Physikalisches Insitute, г. Кельн) за предоставленные возможности для работы, полезные советы и ценные комментарии.