

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Бреховских Мария Николаевна

Москва

2021

Оглавление

Список используемых сокращений	5
Введение	6
Актуальность работы.....	6
Цель работы	7
Объекты исследования	8
Задачи работы.....	8
Научная новизна работы	8
Практическая значимость работы	10
Положения, выносимые на защиту	10
Личный вклад автора	11
Апробация работы.....	11
Публикации по теме диссертации	12
Структура и объем работы	12
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Общая характеристика слоистых дихалькогенидов переходных элементов.....	13
1.1.1 Кристаллическая структура слоистых дихалькогенидов переходных элементов.....	13
1.1.2 Общая характеристика химических свойств дихалькогенидов переходных элементов.....	21
1.1.3 Методы получения слоистых дихалькогенидов переходных элементов	22
1.1.4 Физические свойства слоистых дихалькогенидов переходных элементов	28

1.2 Интеркаляционные соединения слоистых дихалькогенидов переходных элементов	33
1.2.1 Методы получения интеркаляционных соединений на основе TMDC.....	34
1.2.2 Свойства интеркаляционных соединений на основе TMDC	39
1.3 Методы исследования слоистых дихалькогенидов переходных элементов.....	40
1.3.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)	40
1.3.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	42
1.4 Применение слоистых дихалькогенидов переходных элементов	44
1.5 Итоги	48
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	50
2.1 Рост кристаллов и получение интеркаляционных соединений	50
2.1.1. Рост кристаллов методом химических транспортных реакций. 50	
2.1.2 Получение интеркаляционных соединений VSe ₂ и ZrSe ₂	54
2.1.3 Исходные вещества и синтетическое оборудование	56
2.2 Характеризация и исследование полученных образцов	58
2.2.1 КР-спектроскопия.....	58
2.2.2 Дифракционные методы исследования.....	59
2.2.3 Фотоэлектронная спектроскопия	60
2.2.4 Микроскопия.....	61
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	63
3.1 Термодинамическая оценка процессов химического транспорта VX ₂ и ZrX ₂	63

3.2 Характеризация полученных образцов.....	77
3.2.1 Кристаллы VX_2 и ZrX_2 ($X = Se, Te$)	77
3.2.2 Интеркаляционные соединения на основе VSe_2 и $ZrSe_2$	88
3.3 Волны зарядовой плотности в кристаллах VSe_2	109
3.3.1 Исследование волн зарядовой плотности в VSe_2 методом КР- спектроскопии.....	109
3.3.2 Исследование волн зарядовой плотности в VSe_2 методом СТМ	110
Выводы	116
Список литературы.....	118

Список используемых сокращений

TMDC	Слоистые дихалькогениды переходных элементов
MBE	Молекулярно-лучевая эпитаксия
CVD	Химическое осаждение из газовой фазы
XTP	Химические транспортные реакции
КР-спектроскопия	Спектроскопия комбинационного рассеяния, рамановская спектроскопия
XPS, РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ARPES	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением
XRD, РФА	Рентгенофазовый анализ
STM, СТМ	Сканирующая туннельная микроскопия
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
EDX	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
LEED	Дифракция медленных электронов
HER	Реакция эволюции водорода
CDW	Волны зарядовой плотности

Введение

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. Несмотря на это, исследование объемных кристаллов слоистых дихалькогенидов и разработка методов модификации их физических свойств остается важным направлением неорганической химии и современного материаловедения.

Слоистая структура TMDC позволяет рассматривать кристаллы этих соединений 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. Все ковалентные связи в кристалле лежат внутри этих тройных слоев, которые связаны между собой только слабыми ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Такое строение кристаллической решетки позволяет получать интеркаляционные соединения на основе TMDC путем ввода атомов интеркалирующего элемента в ван-дер-Ваальсову щель между тройными слоями матричного кристалла. Физические свойства материалов изменяются в зависимости от природы и количества интеркалянта.

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, в то время 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 ($X = \text{Se, Te}$)
- 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 ($X = \text{Se, Te}$) 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 ($X=Se, Te$) 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 $Me - Li, K, Cs$ 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 характеристики 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 участия 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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика слоистых дихалькогенидов переходных элементов

1.1.1 Кристаллическая структура слоистых дихалькогенидов переходных элементов

В основе уникальных свойств слоистых дихалькогенидов переходных элементов лежит особое строение их кристаллической структуры. Кристаллы TMDC состоят из обособленных тройных слоев, каждый из которых отделен от соседей ван-дер-Ваальсовой щелью. Каждый такой слой состоит из атомов халькогена, расположенных в двух параллельных плоскостях и атомов металла, зажатых между ними, как показано на рис. 1.

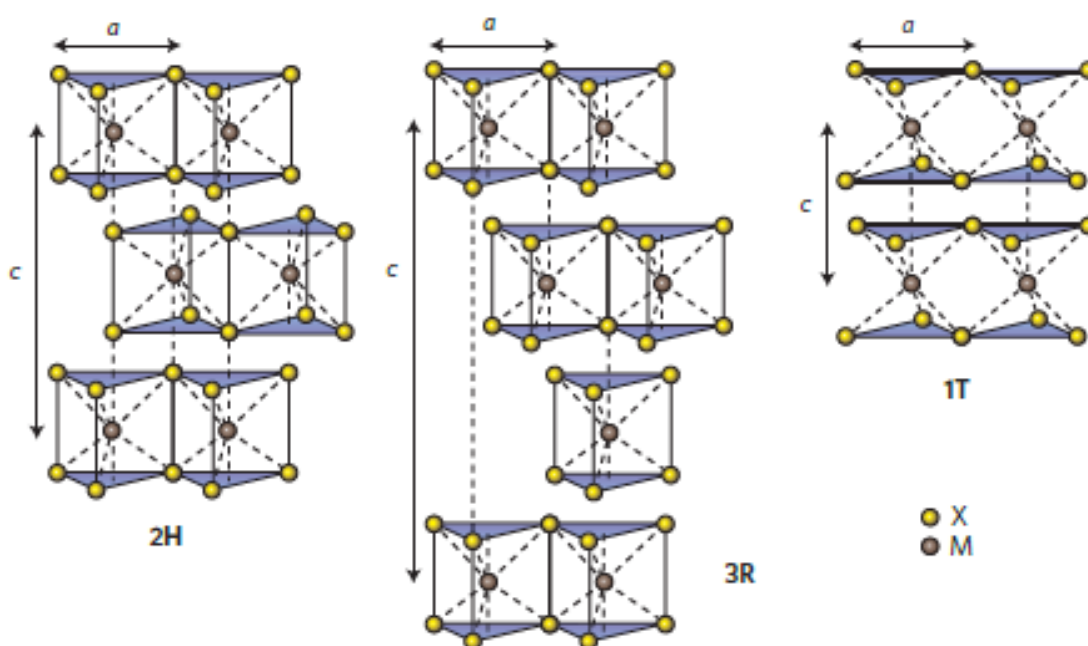


Рис. 1: Кристаллическая структура наиболее распространенных политипов слоистых дихалькогенидов переходных элементов X – атом халькогена, M – атом переходного металла. [1]

Существуют три наиболее широко распространенных политипа слоистых дихалькогенидов переходных элементов, обозначаемые как 2H, 3R и 1T (см. рис.1). Структурное различие между ними заключается в взаимном

расположении тройных слоев в кристалле, из которого следуют различия в физических свойствах.

Все ковалентные связи в кристалле лежат в пределах одного тройного слоя, который связан с соседями только слабыми ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Благодаря такому строению кристаллы TMDC легко скалываются вдоль атомных слоев и могут подвергаться легированию различными атомами и соединениями, которые встраиваются в пустоты между тройными слоями кристалла.

Ниже будут подробнее рассмотрены особенности строения кристаллической структуры исследуемых дихалькогенидов.

1.1.1.1 кристаллическая структура VSe_2

Как и большинство других слоистых дихалькогенидов, VSe_2 кристаллизуется в виде тонких гексагональных пластин, обладающих металлическим блеском. Каждый тройной слой в его структуре состоит из двух плоскостей атомов Se, между которыми расположена плоскость, состоящая из атомов V (см. рис 1).

Диселенид ванадия VSe_2 образует два стабильных политипа: 1Т- VSe_2 и 2Н- VSe_2 . Согласно термодинамическим расчетам, структура 2Н- VSe_2 является более стабильной в случае объемных кристаллов, в то время как для тонких пленок вплоть до монослоев, предпочтительней оказывается структура 1Т- VSe_2 . Разница в энергиях образования достаточно мала для того, чтобы ожидать фазовый переход от 2Н к 1Т-структуре по мере последовательного уменьшения толщины образца. [2]

Литературные данные о параметрах кристаллической решетки VSe_2 приведены в таблице 1. Так же в ней приводятся данные о параметрах кристаллической решетки, полученные в ходе этой работы. [3]

Таблица 1: Параметры кристаллической решетки VSe₂

образец	a	c	пр. группа	примечание	источник
VSe ₂	3,356	6,104	$P\bar{3}m1$	Кристалл	[4]
VSe ₂	3,34	6,12	$P\bar{3}m1$	Кристалл	[5]
VSe ₂	3,34-3,4	6,09-6,12	$P\bar{3}m1$	Кристалл в интервале от 100 до 900К	[6]
H-VSe ₂	3,29			Монослой	[2]
2H-VSe ₂	3,32	12,78	$P\bar{3}m1$	Кристалл	[2]
T-VSe ₂	3,28			Монослой	[2]
1T-VSe ₂	3,33	6,28	$P\bar{3}m1$	Кристалл	[2]
VSe ₂	3,35	6,13	$P\bar{3}m1$	Кристалл (выращен с Cl ₂)	[3]
VSe ₂	3,31	6,09	$P\bar{3}m1$	Кристалл (выращен с I ₂)	[3]
2H-VSe ₂	3,31	12,72	$P\bar{3}m1$	расчет DFT	[7]
1T-VSe ₂	3,32	6,21	$P\bar{3}m1$	расчет DFT	[7]

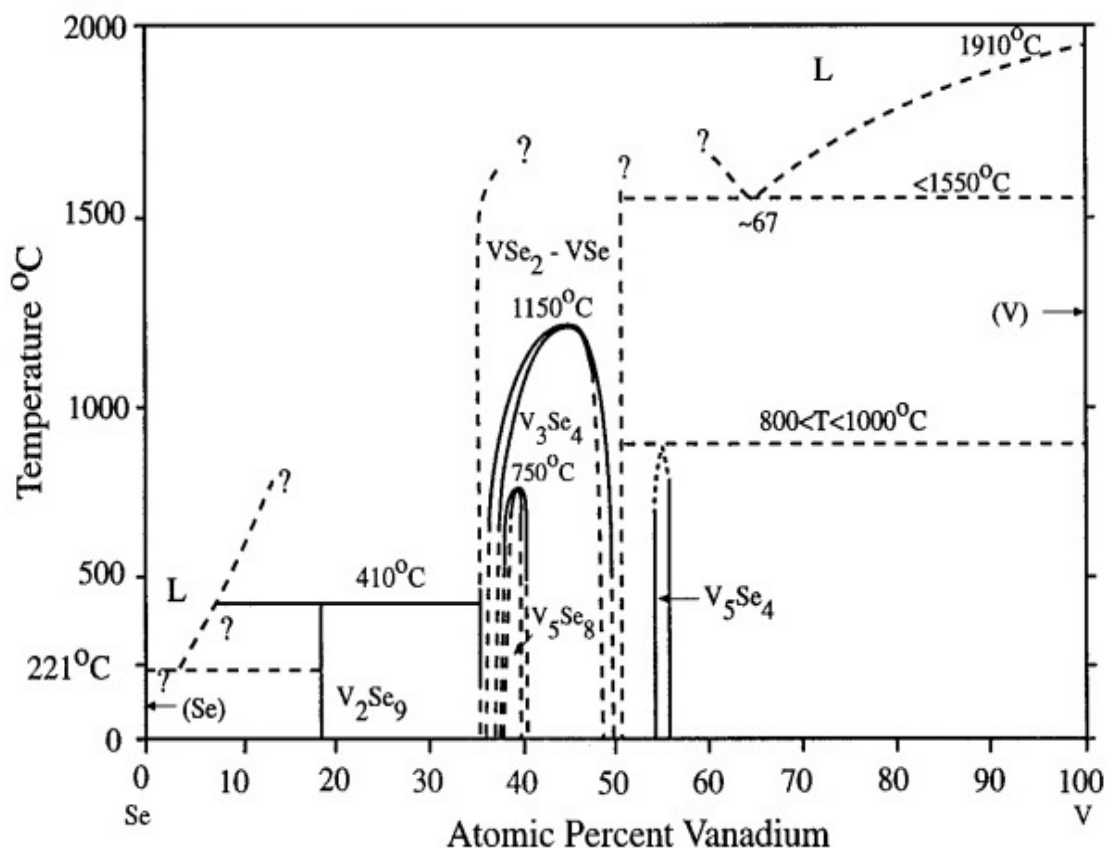


Рис. 2 Фазовая диаграмма системы V-Se [8]

Для диселенида ванадия характерна самоинтеркаляция дополнительными атомами ванадия, которые встраиваются в кристаллическую структуру между тройными слоями Se-V-Se и тем самым искажают ее. Изменение параметра c зависит от количества избыточного ванадия в образце. [9] С этим связано существование области гомогенности вокруг состава VSe_2 на фазовой диаграмме системы V-Se (рис. 2).

Фазовая диаграмма VSe_2 не была построена до конца, но на приведенном изображении (рис.2) видно, что в области составов около VSe_2 вещество плавится инконгруэнтно и при температурах, превышающих 1500°C , что затрудняет получение кристаллов диселенида ванадия методами кристаллизации из расплава, такими, как метод Бриджмена.

1.1.1.2 Кристаллическая структура VTe_2

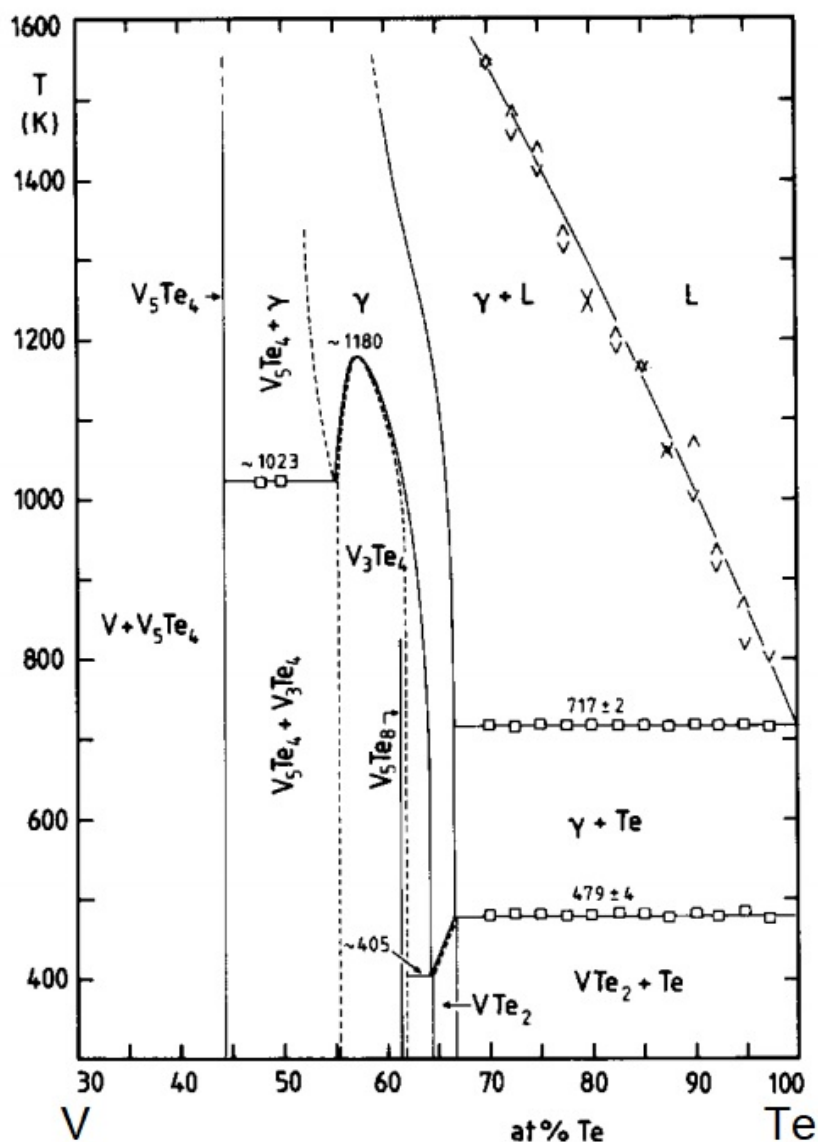


Рис. 3 Фазовая диаграмма системы V-Te. [10]

Было показано, что дителлурид ванадия VTe_2 может образовывать три различных полимифа в зависимости от температуры. α - VTe_2 подвергается обратимому переходу в β - VTe_2 при температуре 474К. При резком охлаждении вещество, полученное при температуре свыше 1100К кристаллизуется в форме γ - VTe_2 . Все эти соединения обладают искаженной структурой CdI_2 . [11] Считается, что взаимодействие атомов ванадия в структуре VTe_2 приводит к образованию зигзагообразных цепочек атомов ванадия, что в свою очередь способствует искажению кристаллической

структуры и образованию разноориентированных доменов в веществе кристалла. [12]

Как и в случае VSe_2 , VTe_2 склонен поглощать избыток ванадия, что приводит к появлению на фазовой диаграмме V-Te (рис. 3) области гомогенности в промежутке от 54 ат. % до 61 ат. % ванадия (от $V_{1.04}Te_2$ до $V_{1.11}Te_2$). [13]

Литературные данные о параметрах кристаллической решетки VTe_2 приведены в таблице 2. Так же в ней приводятся данные о параметрах кристаллической решетки, полученные в ходе этой работы. [3]

Таблица 2: Параметры кристаллической решетки VTe_2

образец	a	b	c	β	пр.группа	примечание	источник
VTe_2	3,638		6,582		$P\bar{3}m1$	Кристалл (>482K)	[12]
VTe_2	18,984	3,5947	6,12	134,62	$C2/m$	Кристалл (<482K)	[12]
VTe_2	19,318	3,564	9,025	133,4	$C2/m$	Кристалл (выращен с Cl_2)	[3]
VTe_2	19,054	3,597	9,067	134,4	$C2/m$	Кристалл (выращен с I_2)	[3]
VTe_2	19,041	3,613	9,079	134,63	$C2/m$	Кристалл (<482K)	[11]
VTe_2	3,64		6,58		$P\bar{3}m1$	Кристалл	[14]
2H- VTe_2	3,56	13,36			$P\bar{3}m1$	расчет DFT	[7]
1T- VTe_2	3,60	6,39			$P\bar{3}m1$	расчет DFT	[7]

1.1.1.3 Кристаллическая структура ZrSe₂

Диселенид циркония обладает кристаллической структурой CdI₂, и может быть получен как в форме 1T-ZrSe₂, так и в виде 2H-модификации. Квантово-химические расчеты показывают, что образование 1T-ZrSe₂ энергетически более выгодно, но разница в энергиях образования составляет приблизительно 0.1eV, чем обусловлена относительная стабильность обоих политипов. [15]

В таблице 3 приводятся данные о структуре кристаллов ZrSe₂ и характеристиках элементарной ячейки кристаллической решетки.

Таблица 3: параметры кристаллической решетки ZrSe₂

образец	a	c	пр.группа	примечание	источник
ZrSe ₂	3,789	6,165	P $\bar{3}$ m1	Кристалл (теор)	[16]
ZrSe ₂	3,732	6,114	P $\bar{3}$ m1	Кристалл (эксп)	[17]
LiZrSe ₂	3,761	6,690	P $\bar{3}$ m1	Кристалл, допированный Li (теор)	[16]
LiZrSe ₂	3,732	6,637	P $\bar{3}$ m1	Кристалл, допированный Li (эксп)	[18]
ZrSe _{1.96}	3,772	6,125	P $\bar{3}$ m1	Кристалл	[19]
ZrSe ₂	3,766	6,150	P $\bar{3}$ m1	Кристалл	[20]
2H-ZrSe ₂	3,69	12,85	P $\bar{3}$ m1	расчет DFT	[7]
1T-ZrSe ₂	3,77	6,18	P $\bar{3}$ m1	расчет DFT	[7]

Построенной фазовой диаграммы для системы Zr – Se в литературных источниках не обнаружено, но известно, что область гомогенности для $ZrSe_2$ лежит в пределах от $Zr_{1.03}Se_2$ до $Zr_{1.08}Se_2$. [21]

1.1.1.4 Кристаллическая структура $ZrTe_2$

Дителлурид циркония формирует кристаллы с структурным типом CdI_2 . Предпочтительным политипом является 1T- $ZrTe_2$. [22] Литературные сведения о параметрах кристаллической решетки приведены в таблице 4.

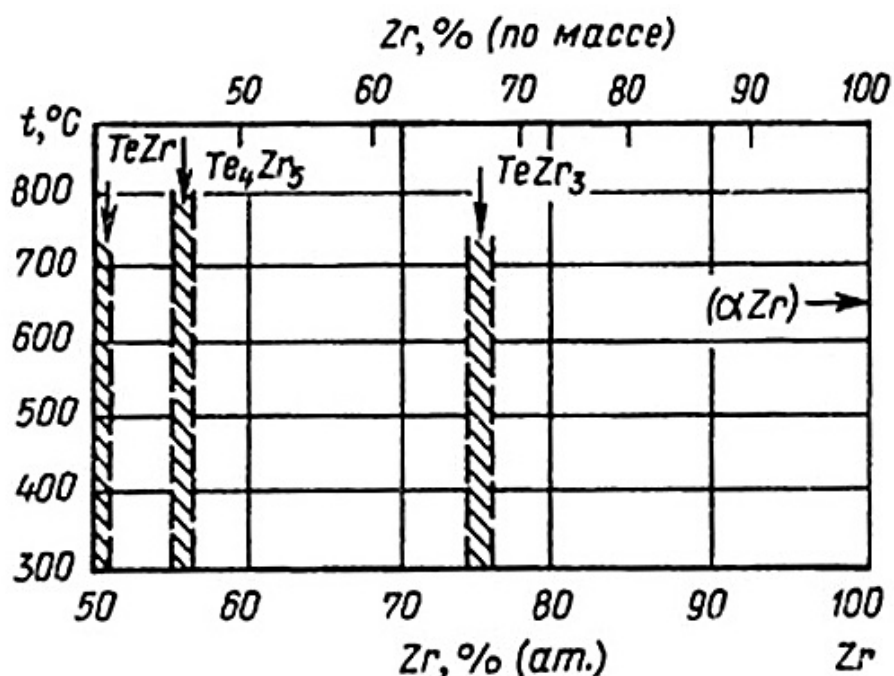


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы Zr – Te [23]

Фазовая диаграмма системы Zr-Te полностью не построена. На рис. 4 показаны несколько известных фаз, образующих области гомогенности при температуре до 800С. Исходя из имеющихся данных о свойствах родственных халькогенидов, следует ожидать наличия области гомогенности вокруг состава $ZrTe_2$, что подтверждается данными работы [24].

Таблица 4: параметры кристаллической решетки ZrTe₂

образец	a	c	пр. группа	примечание	источник
ZrTe ₂	3,945	6,644	P $\bar{3}$ m1	Кристалл	[20]
2H-ZrTe ₂	3,91	13,95	P $\bar{3}$ m1	расчет DFT	[7]
1T-ZrTe ₂	3,95	6,63	P $\bar{3}$ m1	расчет DFT	[7]
1T-ZrTe ₂	3,95	6,63	P $\bar{3}$ m1	Эксп.	[25]

1.1.2 Общая характеристика химических свойств дихалькогенидов переходных элементов

Дихалькогениды переходных элементов представляют собой бинарные соединения состава MX₂, обычно обладающие областью гомогенности вокруг этого состава. Часто встречается избыточное содержание металла вплоть до 5-10%, возникающее за счет встраивания атомов металла в пустоты Ван-дер-Ваальсовой щели между слоями кристалла.

Слоистые дихалькогениды переходных элементов не растворяются в воде, но медленно окисляются водой и кислородом воздуха с образованием диоксидов. Эти соединения разрушаются в горячих растворах кислот-окислителей и в расплавах щелочей. При взаимодействии с галогенами при нагревании образуются галогениды высоких степеней окисления. Это свойство широко применяется для получения крупных кристаллов TMDC методом химических транспортных реакций.

Различные соединения могут проникать в ван-дер-Ваальсову щель из раствора, увеличивая расстояние между двумя соседними слоями. Это явление может быть использовано для получения низкоразмерных материалов на основе слоистых дихалькогенидов переходных элементов.

Химические свойства и строение кристаллической решетки слоистых дихалькогенидов во многом определяет принципы и методики получения крупных кристаллов этих веществ и интеркаляционных соединений на их основе.

1.1.3 Методы получения слоистых дихалькогенидов переходных элементов

1.1.3.1 Основы метода химических транспортных реакций

Очень высокие, свыше 1000°C , температуры плавления и отсутствие подробных данных о виде фазовых диаграмм для большинства систем V-X и Zr-X (X – Se, Te) сильно осложняют получение кристаллов этих соединений методами роста из расплава, такими как метод Бриджмена-Стокбаргера, поэтому основным методом получения слоистых дихалькогенидов переходных элементов является метод химических транспортных реакций.

В основе этого метода лежит обратимая химическая реакция между исходными веществами (как правило, кристаллами TMDC или простыми веществами, взятыми в стехиометрических количествах) и веществом – транспортным агентом (в случае TMDC, как правило это I_2). Запаянная и вакуумированная ампула помещается в температурный градиент так, чтобы в условия в одном конце ампулы (т.н. зоне испарения) благоприятствовали протеканию прямой, а в другом (т.н. зоне роста) – обратной реакции между транспортируемым веществом и транспортным агентом. Схема этого процесса для случая VSe_2 и I_2 представлена на рис. 5. Основные закономерности этого процесса описаны в классической работе Харальда Шефера «Химические транспортные реакции». [26]

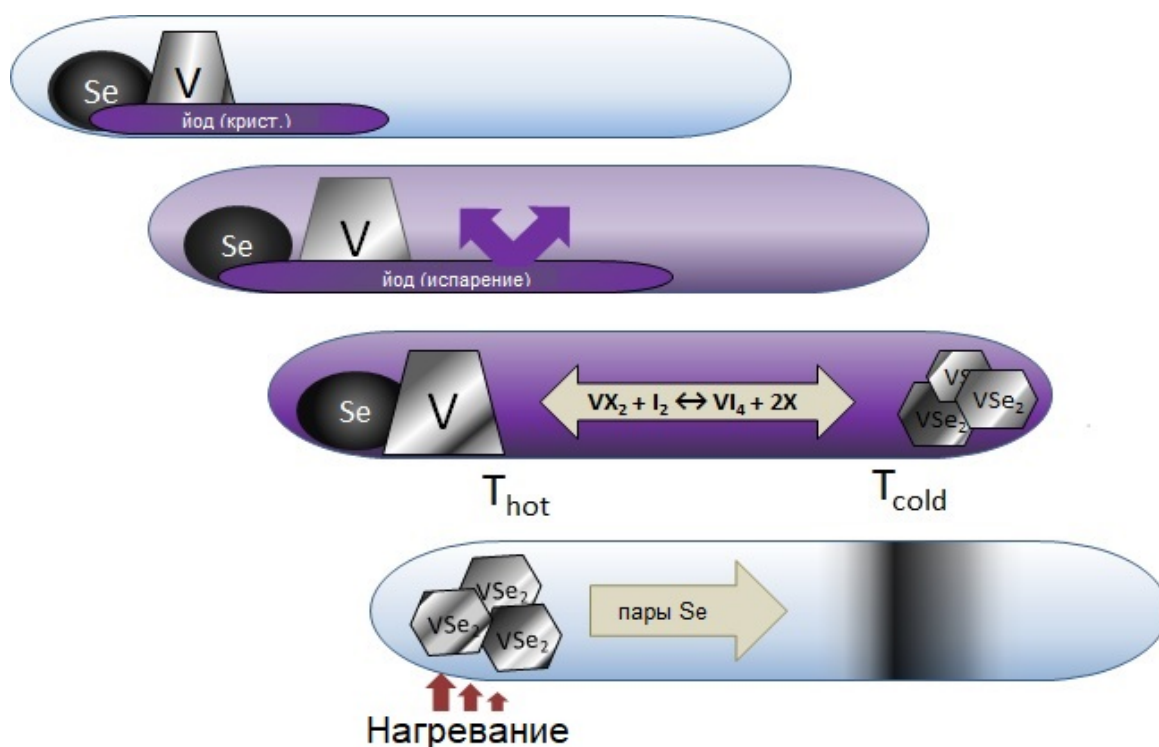


Рис. 5. Схема роста кристаллов методом ХТР и последующей очистки полученных кристаллов для случая VSe_2 и I_2 .

Согласно Шеферу, в ходе химического транспорта сосуществуют два механизма переноса материала между температурными зонами ростовой ампулы, и сочетание условий синтеза, формы и объема ампулы, выбора транспортного агента и других факторов будет определять скорость, направление и выход транспортного процесса.

Процесс химического транспорта можно поделить на несколько этапов: гетерогенную реакцию исходного вещества с транспортным агентом, перенос газовой фазы по градиенту температур и обратную реакцию с высвобождением транспортируемого вещества.

В интервале давлений между $1 \cdot 10^{-3}$ ат. и 3 ат. определяющее значение для скорости переноса газовой фазы имеет диффузия вдоль температурного градиента. Подавляющее большинство транспортных реакций протекают в этом диапазоне давлений, что позволяет рассматривать диффузный механизм массопереноса в качестве базовой модели при детальном рассмотрении физикохимических особенностей химического транспорта.

Касательно выхода и термодинамических особенностей процессов химического транспорта Шефер приводит ряд закономерностей, которые были эмпирически подтверждены для большого числа различных транспортных процессов.

1. Необходимо, чтобы твердая (или жидкая) фаза присутствовала только в одной части уравнения химической транспортной реакции.
2. В ходе реакции, равновесие которой сильно смещено влево или вправо, значительного транспорта вещества не происходит.
3. Направление переноса определяется знаком энтальпии реакции. При протекании экзотермической транспортной реакции происходит перенос из холодной в горячую зону, а при эндотермических – наоборот.
4. Каждому значению ΔS^0 транспортной реакции соответствует только одно значение ΔH^0 , которому соответствует наибольший выход транспортной реакции, т.е. максимальная эффективность транспортного процесса.
5. Если значение ΔS^0 сильно отлично от 0, то для эффективного транспорта необходимо, чтобы знаки ΔH^0 и ΔS^0 совпадали. Выход возрастает, когда $\log K_p$ стремится к 0.
6. Если значение ΔS^0 мало, то направление транспорта будет зависеть от значения ΔH^0 согласно п.3. В таком случае наиболее эффективно транспорт протекает при малых, но отличных от 0 значениях $\log K_p$. Когда $\Delta S^0 = \Delta H^0 = \log K_p = 0$, транспортная реакция не протекает.
7. Из п.5 следует, что в случае, когда $\Delta S^0 \gg 0$, т.е. при возрастании числа молей вещества в газовой фазе, следует ожидать переноса вещества в направлении области с более низкой температурой. В случае $\Delta S^0 \ll 0$, напротив, следует ожидать переноса в направлении более горячей области.

8. Значение выхода химической транспортной реакции возрастает при увеличении абсолютного значения ΔS^0 безотносительно знака, если ΔH^0 возрастает в том же направлении.
9. Изменение температуры оказывает большое влияние на выход транспортной реакции в том случае, когда при этом резко изменяется значение $\log K_p$.

1.1.3.2 Применение метода химических транспортных реакций для синтеза дихалькогенидов V и Zr

Условия роста кристаллов диселенида ванадия с использованием I_2 были предложены в работе [9]. Там же был рассмотрен механизм процесса и подтверждено участие VI_4 в процессе массопереноса. Эта методика в дальнейшем стала общепринятым способом получения кристаллов диселенида ванадия (например, в [27]). Авторы [4] при росте кристаллов не использовали транспортный агент, чтобы избежать возникновения йодидных примесей, что привело к значительному замедлению процесса роста (около 0.8 см^2 за две недели). В рамках данного исследования нами был предложен метод получения кристаллов VSe_2 с использованием Cl_2 в качестве транспортного агента [3].

Процесс роста кристаллов дителлурида ванадия был описан с использованием различных транспортных агентов, таких как I_2 [14], $TeCl_4$ [11], VCl_3 [3].

Наиболее распространенным транспортным агентом для роста кристаллов диселенида циркония является I_2 [28] [29]. В ходе этой работы мы исследовали возможность получения кристаллов $ZrSe_2$ с использованием Cl_2 в качестве транспортного агента. [30]

Дителлурид циркония был получен с использованием I_2 в качестве транспортного агента [20].

Для некоторых дихалькогенидов, например, TiSe_2 [31] описано применение метода химических транспортных реакций для получения 2D-материалов на их основе. Для получения низкоразмерных образцов вместо объемных кристаллов необходимо значительно замедлить скорость роста кристаллов и поместить в область кристаллизации подложку, которая будет направлять и упорядочивать образование двумерного покрытия. Для достижения этого эффекта, следует увеличить длину диффузионного пути, т.е. длину ампулы, уменьшить ее сечение, понизить разницу температур на концах ростовой ампулы и подобрать подходящий транспортный агент. В цитируемой работе, например, в качестве транспортного агента вместо традиционного I_2 был использован AgCl , разлагающийся с выделением Cl_2 . В результате авторы получили многочисленные флейки толщиной 3-8 нм и длиной 4-10 μm .

Метод химических транспортных реакций является основным методом синтеза кристаллов слоистых дихалькогенидов переходных элементов, но тем не менее, нельзя не упомянуть ряд альтернативных подходов к получению образцов этих соединений.

1.1.3.3 Гидротермальный синтез

В работе [32] предложен метод получения микроскопических кристаллов диселенида ванадия методом гидротермального синтеза в мягких (по сравнению с методом химического транспорта) условиях. В ходе совместного восстановления NH_4VO_3 и SeO_2 муравьиной кислотой HCOOH объемные кристаллы VSe_2 были получены в водном растворе при 200°K и повышенном давлении.

Авторы указывают, что гидротермальный метод получения халькогенидов переходных металлов может быть распространен на целый ряд других соединений подобного состава. (В качестве примера приводятся соединения Ag_2Se , CdSe , NiSe , PbSe , SnSe и ZnSe).

Несмотря на то, что эта работа посвящена синтезу и исследованию свойств объемных кристаллов, говоря о методах синтеза TMDC нельзя не упомянуть важнейшие методы получения тонких пленок слоистых дихалькогенидов, которые являются перспективным материалом для самых разных технологических решений.

1.1.3.4 Метод осаждения из газовой фазы

Метод осаждения из газовой фазы используется для получения тонких пленок вещества на подложке, расположенной в потоке газа-носителя. Скорость роста, толщина и морфология получаемых таким образом пленок можно контролировать, изменяя температуру, скорость потока, природу используемых прекурсоров и материал подложки. Данный метод может быть использован для получения тонких, вплоть до монослоев, пленок различного состава. [33]

В литературе описано получение дисульфида и диселенида ванадия методом осаждения из газовой фазы с использованием серы или селена и VCl_3 в качестве исходных элементов и h-BN, кремния и оксида кремния в качестве подложки. В качестве газа-носителя использовалась смесь H_2 и Ar. Для пленок VS_2 удалось добиться толщины в 7.9 нм, и 49 нм для пленок VSe_2 . [34] Использование $VOCl_3$ и t-Bu₂Se в качестве исходных веществ приводит к росту многочисленных кристаллитов, ориентированных перпендикулярно стеклянной подложке. Аналогичный результат был получен для $[V(NMe_2)_4]$ (тетракиسدиметиламида ванадия). [35]

Дисульфид циркония был выращен методом осаждения из газовой фазы на подложке из h-BN с использованием серы и $ZrCl_4$ в качестве исходных веществ [36]. Сведений о получении $ZrSe_2$, $ZrTe_2$ и VTe_2 в литературных источниках найти не удалось.

1.1.3.5 Молекулярно-лучевая эпитаксия и родственные методы.

При использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии подложку-мишень помещают в камеру, где создаются условия сверхглубокого (порядка $1 \cdot 10^{-9}$ мБар и ниже) вакуума, и начинают испарение прекурсора таким образом, чтобы подложка оказалась на пути потока вещества. Контроль за толщиной пленок как правило осуществляется при помощи кварцевых микровесов, где роль сенсора играет кристалл пьезоэлектрического кварца, частота колебаний которого зависит от толщины пленки, растущей на его поверхности.

На данный момент этот метод позволяет достигать наивысшей степени контроля за толщиной синтезируемых пленок и выращивать образцы, содержащие строго заданное количество молекулярных слоев. Зачастую оборудование для лучевой эпитаксии применяется вместе с аналитическим оборудованием в рамках одной установки, что позволяет *in situ* проводить исследования уязвимых к внешним условиям образцов и в динамике изучать изменение свойств растущего материала.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии были получены тонкие пленки множества различных TMDC, в том числе VSe_2 [37], [38], VTe_2 [39], $ZrSe_2$ [40] и $ZrTe_2$ [41].

1.1.4 Физические свойства слоистых дихалькогенидов переходных элементов

1.1.4.1. Общая характеристика физических свойств дихалькогенидов переходных элементов

Слоистые дихалькогениды переходных элементов IV и V группы образуют плоские шестиугольные кристаллы серого цвета, обладающие ярко выраженным металлическим блеском. Кристаллы этих соединений представляют собой мягкие пластины, оставляющие на бумаге след, наподобие графита. При изменении температуры они претерпевают ряд

фазовых превращений, которые будут подробно рассмотрены ниже. Благодаря своему строению, они легко раскалываются по межслоевым промежуткам, вплоть до нескольких молекулярных слоев, на чем основан метод механической эксфолиации. Для них характерны очень высокие температуры плавления и испарения, что определяет методы получения и роста кристаллов этих соединений. Электронные и оптические свойства TMDC варьируются в зависимости от состава каждого конкретного соединения, толщины кристалла и ряда других параметров.

Интерес, который представляют слоистые дихалькогениды переходных элементов с научной и технологической точек зрения, во многом основан на разнообразии фазовых переходов, которые могут происходить в этих веществах, тем самым в широком диапазоне изменяя их физико-химические свойства.

1.1.4.2. Фазовые превращения в кристаллах TMDC IV и V групп

Характерные для слоистых дихалькогенидов фазовые превращения можно поделить на три основные группы: превращения, связанные с изменением симметрии кристаллической решетки вещества, превращения, связанные с переходом в сверхпроводящее состояние, и, наконец, превращения, связанные с появлением так называемых волн зарядовой плотности (Charge Density Waves, CDW) – периодического искажения кристаллической структуры, возникающего при низких температурах.

Волнами зарядовой плотности называется наблюдаемое при определенных условиях периодическое смещение ионов относительно их места в кристаллической решетке. Считается, что такое смещение обусловлено особенностями поверхности Ферми исследуемого материала и связано с наличием в ней повторяющихся участков. Различают соразмерный и несоизмерный CDW-переход, различие между которыми заключается в том, что в первом случае период искажения кристаллической решетки включает в

себя целое число ячеек исходной, неискаженной структуры, а в случае несоразмерного CDW-перехода такая зависимость отсутствует. В некоторых случаях CDW-состояние может быть соразмерным вдоль одной плоскости и несоразмерным перпендикулярно ей.

Диселенид ванадия $1T-VSe_2$ демонстрирует переходы в CDW-состояние при $\sim 110K$ и $\sim 80K$, причем искажение кристаллической структуры является трехмерным. Методами сканирующей туннельной микроскопии было показано, что лежащий в плоскости кристалла компонент CDW-искажения в $1T-VSe_2$ является соразмерным, а выходящий из плоскости – несоразмерным [42] [43] [44]. Литературные источники сходятся в том, что уменьшение толщины образца $1T-VSe_2$ приводит к значительному повышению температуры, при которой совершается CDW-переход, но в то же время разные исследователи называют различные температуры. [45] [32] [46] [47]. В литературных источниках не удалось обнаружить упоминания о CDW-переходе в $2H-VSe_2$.

Объемные кристаллы теллурида ванадия обладают искаженной структурой $1T'-VTe_2$, которую иногда называют «ленточной» структурой. В литературе существуют упоминания о высокотемпературном CDW-переходе в объемных кристаллах VTe_2 при $420K$. [48] При переходе к 2D-состоянию взаимное влияние слоев исключается, что приводит к возникновению неискаженной структуры $1T-VTe_2$, в которой были обнаружены волны зарядовой плотности при температуре $20K$ [49]. В то же время, на основе данных РФЭС с угловым разрешением (ARPES) сообщается, что в силу особенностей поверхности Ферми в монослоях $1T-VTe_2$ CDW-состояние оказывается подавленным по сравнению с VSe_2 . [50] В тонких пленках дителлурида ванадия, выращенных при помощи молекулярной лучевой эпитаксии наблюдались CDW-переходы при $240K$ и $135K$. [51]

Диселенид циркония $ZrSe_2$ не демонстрирует CDW-перехода. [52]

Сведения о фазовых превращениях дителлурида циркония $ZrTe_2$ в литературе ограничены. Известно, что в отличие от $ZrSe_2$, который

встречается в виде объемных кристаллов как в виде 2H, так и 1T-модификации, $ZrTe_2$ был описан только в виде 1T- $ZrTe_2$. [53]

Было показано, что гидрогенизация поверхности диселенида и дителлурида циркония в 2D-состоянии приводит к переходу из 1T в 2H-состояние, что сопровождается изменением электронных и магнитных свойств материала. [54]

1.1.4.3 Электронные свойства и зонная структура TMDC IV и V групп

Существуют многочисленные теоретические и экспериментальные работы, посвященные описанию электронной структуры слоистых дихалькогенидов IV и V групп. Электронная структура этих соединений изменяет свое строение при переходе от объемных кристаллов к тонким пленкам и монослоям.

Объемные кристаллы VSe_2 и VTe_2 как правило обладают металлическими свойствами, превращаясь в узкозонные полупроводники при переходе от объемных кристаллов к монослоям в случае 2H-модификации и сохраняя металлическое строение в случае 1T-политипа.

Дихалькогениды циркония $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ в виде объемных кристаллов являются типичными полупроводниками и сохраняют эти свойства при переходе к тонким пленкам и монослоям.

Электронная структура слоистых дихалькогенидов переходных элементов может значительно изменяться в зависимости от размерности образца (3D или 2D), наличия или отсутствия дефектов в структуре кристалла, внутренних и внешних напряжений, присутствия интеркалированных атомов или молекул других веществ и так далее. Такая восприимчивость позволяет в широких пределах управлять электронными свойствами получаемых материалов на основе TMDC, благодаря чему технология слоистых дихалькогенидов является перспективным направлением для создания наноэлектронных и сенсорных устройств.

Таблица 5. Электронное строение VSe_2 и VTe_2

Соединение	Слойность	Эл. свойства	Запрещенная зона, eV	Лит.
1T- VSe_2	3D	Полупроводник	1,32-1,48 / 1,39 (эксп)	[27]
1T- VSe_2	2D	металл	—	[55]
2H- VSe_2	3D	металл	—	[55]
2H- VSe_2	2D	Полупроводник	0,24	[55]
VSe_2	3D	Металл	—	[56]
VSe_2	2D	Металл	—	[56]
2H- VSe_2	2D	Полупроводник	0,19	[57]
1T- VTe_2	3D	Металл	—	[58]
1T- VTe_2	2D	Металл	—	[55]
2H- VTe_2	3D	Металл	—	[15]
2H- VTe_2	2D	Полупроводник	0,18	[55]

В таблицах 5 и 6 приведены литературные сведения об электронном строении и величине запрещенной зоны в различных образцах слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония.

Таблица 6: Электронное строение ZrSe₂ и ZrTe₂

Соединение	Слойность	Эл. свойства	Запрещенная зона, eV	Лит.
1T-ZrSe ₂	3D	Полупроводник	0,9	[59]
1T-ZrSe ₂	2D	Полупроводник	1,2	[59]
1T- ZrSe ₂	2D	Полупроводник	1.1	[60]
1T-ZrSe ₂	2D	Полупроводник	0,42	[61]
2H-ZrTe ₂	3D	Полупроводник	0,38	[15]
1T-ZrTe ₂	2D	Металл	—	[62]

Кроме фазовых переходов, которые зависят от условий среды, в которой находится образец (температуры, давления, и т.д.), важным способом получения материалов с заданными свойствами является внедрение атомов или молекул посторонних соединений в структуру вещества-носителя. Слоистое строение TMDC делает эти вещества удобной матрицей для получения разного рода интеркаляционных и легированных соединений, обладающих широким спектром новых свойств.

1.2 Интеркаляционные соединения слоистых дихалькогенидов переходных элементов

Слоистая структура TMDC располагает к внедрению атомов или молекул сторонних веществ в пустоты кристаллической решетки – в первую очередь, в так называемую ван-дер-Ваальсову щель между тройными слоями X-M-X (X – S, Se, Te, M – переходный элемент) (рис. 6).

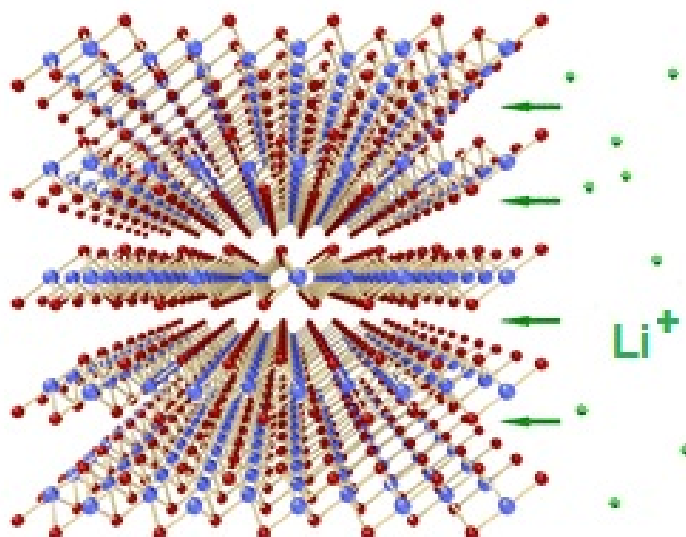


Рис. 6. Схематическое изображение интеркаляции кристалла TMDC ионами Li^+ , которые занимают пустоты между слоями кристаллической решетки.

Примесь сторонних веществ в кристаллах и пленках TMDC может оказывать серьезное влияние на физические и химические свойства образца. Легирование кристаллов TMDC различными добавками является важным элементом различных технических процессов, в равной степени как самоцель – для тонкой настройки физикохимических свойств получаемого материала, так и как промежуточный этап при получении материала, обладающего требуемыми параметрами (например, при жидкофазной эксфолиации кристаллов TMDC).

1.2.1 Методы получения интеркаляционных соединений на основе TMDC

1.2.1.1 Интеркаляция в жидкой фазе

Исторически одним из первых методов получения интеркаляционных соединений на основе TMDC стала интеркаляция в жидкой среде. В основном, этот метод применяется для получения объемных кристаллов, допированных щелочными металлами или органическими молекулами, как с целью

получения материала на основе допированного TMDC, так и с целью последующей эксфолиации для получения двумерных флейков вещества.

Методом жидкофазной интеркаляции с использованием *n*-бутиллития (*n*-BuLi) было получено большинство соединений состава Li_xMX_2 , где X – S, Se, Te, а M – переходные элементы 4 и 5 подгрупп периодической системы (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) [18], а так же MoX_2 и WX_2 (X – S, Se). [63]

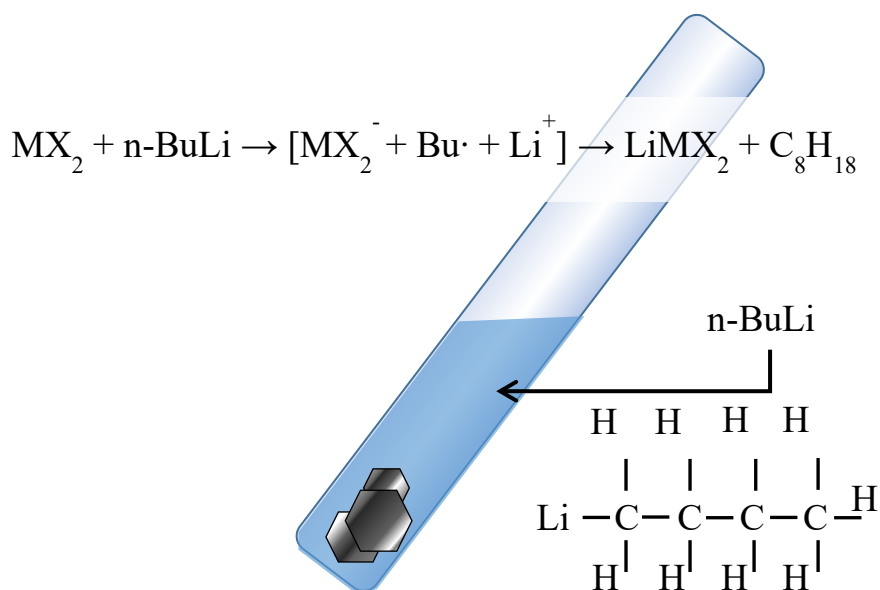


Рис. 7, схема получения интеркаляционных соединений TMDC состава LiMX_2 с использованием *n*-бутиллития.

На рис. 7 схематично показан механизм получения интеркаляционных соединений LiMX_2 , как он описан в работе [63]. Кристаллы исходного соединения погружают в 1М-раствор *n*-BuLi в выбранном органическом растворителе, как правило, гексане или гептане, и выдерживают в растворе до завершения реакции. Из-за высокой реакционной способности *n*-BuLi и склонности вступать в бурную реакцию с водяным паром и кислородом атмосферы, реакция проводится в боксе с инертной атмосферой (обычно

аргоном). Этот метод был использован как промежуточная ступень для получения монослоев MoS₂ путем химической эксфолиации. [64]

Другой подход к жидкофазной интеркаляции щелочных металлов в структуру слоистых дихалькогенидов основан на способности щелочных и щелочноземельных металлов растворяться в жидком аммиаке. Рассчитанное количество допанта растворяют в жидком аммиаке (~ -40° C) и погружают кристаллы TMDC в полученный раствор. Таким образом были получены допированные щелочными и щелочноземельными металлами слоистые дихалькогениды VI группы периодической системы (MoS₂, MoSe₂, WS₂, WSe₂, TaS₂). [65] [66]

В качестве источника ионов Li⁺, Na⁺ и K⁺ при получении слоистых дихалькогенидов, допированных щелочными металлами, были успешно использованы нафталениды щелочных металлов (рис 8). Интеркаляция ионов Li⁺, Na⁺ и K⁺ проводилась в качестве промежуточного этапа при получении монослоев MoS₂, MoSe₂, TiS₂, TiSe₂, TaS₂, NbS₂ и NbSe₂. [67]

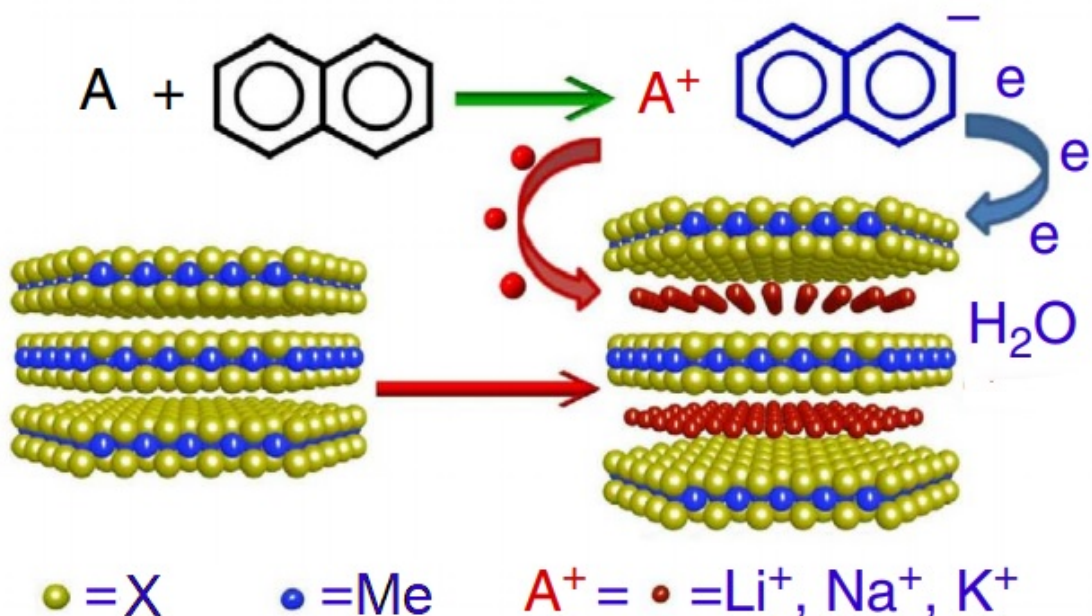


Рис. 8. Нафталенидный способ получения интеркаляционных соединений на основе TMDC. X – S, Se, Te. Me – переходный элемент [65]. Рисунок из [67].

1.2.1.2 Интеркаляция в газовой фазе

Интеркаляция в газовой фазе является основным методом внесения допирующих добавок в тонкие пленки слоистых дихалькогенидов, и в меньшей степени применима для интеркаляционных материалов на основе объемных кристаллов. Ключевой недостаток метода состоит в уязвимости кристаллов TMDC к агрессивной среде, в которую необходимо поместить кристаллы в ходе синтеза. Так, в ходе данного исследования мы подвергали кристаллы диселенида ванадия воздействию паров Na, K и Cs при пониженном давлении, и в двух случаях из трех (Na, K), наблюдалось стремительное разрушение образцов. Только в случае Cs температура паров была достаточно мала, чтобы предотвратить разрушение кристаллов в ходе реакции с парами металла.

Использование метода интеркаляции слоистых соединений парами металла было подробно описано для процесса получения интеркаляционных соединений графита со щелочными металлами. [68] Речь идет о двузонном методе, где графит и интеркалирующее соединение помещают в разные области вакуумированной и запаянной кварцевой ампулы. Изменение температурного градиента, давления паров и сечения ампулы позволяет контролировать ход процесса интеркаляции. Нам удалось адаптировать этот метод для получения таких соединений, как K_xZrSe_2 , Cs_xZrSe_2 , [69] и Cs_xSe_2 .

Интеркаляция в газовой фазе *in situ* является одним из самых распространенных методов получения образцов TMDC, допированных сторонними веществами для исследования их физических свойств. Кристаллы или тонкие пленки TMDC в вакуумной камере помещают в поток вещества, испаряемого в камеру с металлических стержней, из тиглей или при разложении веществ-прекурсоров. Современное оборудование позволяет на атомном уровне регулировать скорость испарения вещества и проводить исследование физических свойств полученных образцов в той же установке, что позволяет изучать динамику процесса, полностью исключая возможность

контакта образца с атмосферным кислородом и водяным паром. [69] [70] [71] [72].

1.2.1.3. Электрохимическая интеркаляция

Еще одним методом интеркаляции, в основе которого лежат процессы, имеющие важное значение для создания литий-ионных батарей и их аналогов, является электрохимическая интеркаляция атомов сторонних веществ в структуру слоистых дихалькогенидов. Металл-интеркалянт выступает здесь в качестве анода, а кристалл TMDC – в качестве катода электрохимической ячейки. Под действием электрического поля ионы интеркалянта проникают между слоями TMDC, встраиваясь в пустоты между отрицательно заряженными атомами халькогена. [73] [74] [75]

1.2.1.4. Интеркаляция на этапе синтеза

Менее активные допирующие добавки, например, d-элементы, такие, как Cu, Ag или Mn, могут быть внесены в кристаллы TMDC на этапе синтеза. Навеска допирующего элемента помещается в ростовую ампулу и участвует в процессе химического транспорта. К достоинствам этого метода следует отнести простоту реализации и равномерность распределения допирующего агента по всему объему образца. В то же время, внесение навески допирующего элемента в ростовую ампулу ограничивает возможности контроля за количеством вещества, которое в конечном итоге оказывается встроено в структуру образца TMDC. Таким способом были получены образцы состава $Cu_{0,07}ZrSe_2$ [76], $Ag_{0,25}ZrSe_2$ [77], Mn_xTiS_2 [78] и др. Следует отметить, что в случае внесения допирующего агента в реакционную смесь на этапе синтеза повышается вероятность замещения металла дихалькогенида-матрицы на атом допанта, вместо попадания последнего в ван-дер-Ваальсову щель кристаллической структуры.

1.2.2 Свойства интеркаляционных соединений на основе TMDC

Внедрение интеркалирующих веществ в кристаллы слоистых дихалькогенидов переходных элементов приводит к изменению физических и физикохимических свойств образца, начиная с параметров кристаллической решетки и заканчивая магнитными свойствами и зонной структурой вещества.

Интеркаляция посторонних веществ может быть как способом управлять физическими свойствами материала, так и промежуточной ступенью для получения низкоразмерных материалов на основе этого вещества. С точки зрения электрохимических применений, интерес представляет сам процесс интеркаляции-деинтеркаляции, создающий разность потенциалов на разных концах электрохимической ячейки.

1.2.2.1 Влияние на кристаллическую структуру

Попадание атомов постороннего вещества в пустоты кристаллической структуры TMDC приводит к искажению кристаллической структуры. Наибольшее изменение обычно претерпевает параметр c кристаллической решетки, так как внедрение атомов в ван-дер-Ваальсову щель как правило приводит к увеличению расстояния между тройными слоями в кристалле TMDC. [18] [79] Известны случаи, когда нанесение постороннего элемента на тонкие пленки TMDC приводило к изменению политипа образца: так, при гидrogenизации тонких пленок дихалькогенидов циркония происходит переход из 1T в 2H-состояние. [54] Обратного эффекта удалось добиться, вводя Li или Na в тонкие пленки MoS₂ – при этом наблюдается переход из 2H в 1T-состояние. [80] [81]

1.2.2.2 Влияние на физические свойства

Получение образцов с заданными физическими свойствами является основной задачей исследований, связанных с интеркаляцией посторонних элементов в структуру слоистых дихалькогенидов.

Интеркаляция положительно заряженных ионов металла, таких как Li, [69] Cu [76] или Cs [60] вызывает изменение электронной структуры образца TMDC. Обладающие полупроводниковыми свойствами образцы TMDC (ZrSe₂ в приведенных примерах) приобретают отчетливо выраженную металлическую электронную структуру.

Интеркаляция переходных металлов 4 группы (Ti и Zr) обычно служит для улучшения трибологических свойств материала. Введение атомов этих элементов ослабляет межслоевое взаимодействие и облегчает механическое скалывание параллельно слоям кристаллической структуры. Элементы 5 группы (V и Nb) используются для повышения плотности носителей заряда в образце. Интеркаляция рения в некоторых случаях приводит к изменению политипа кристаллической решетки. [82]

Интеркаляция посторонних элементов в структуру TMDC, способного к CDW-переходу, как правило, подавляет этот переход за счет дополнительных возмущений и дефектов, вносимых в кристаллическую решетку атомами интеркалянта. [83] [84]

1.3 Методы исследования слоистых дихалькогенидов переходных элементов

1.3.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния (Рамановская спектроскопия)

Метод КР-спектроскопии основан на явлении неупругого (Рамановского) рассеяния монохроматического светового пучка на веществе. Изменение длины волны рассеянного света называется рамановским сдвигом, и его величина позволяет получать разнообразную информацию о структуре, химическом составе и физических свойствах образца. Основной вклад в формирование КР-спектра вносят фононы – кванты колебаний атомов кристаллической решетки образца. На рис. 9 схематически представлены различные моды колебаний атомов в решетке TMDC и их обозначения.

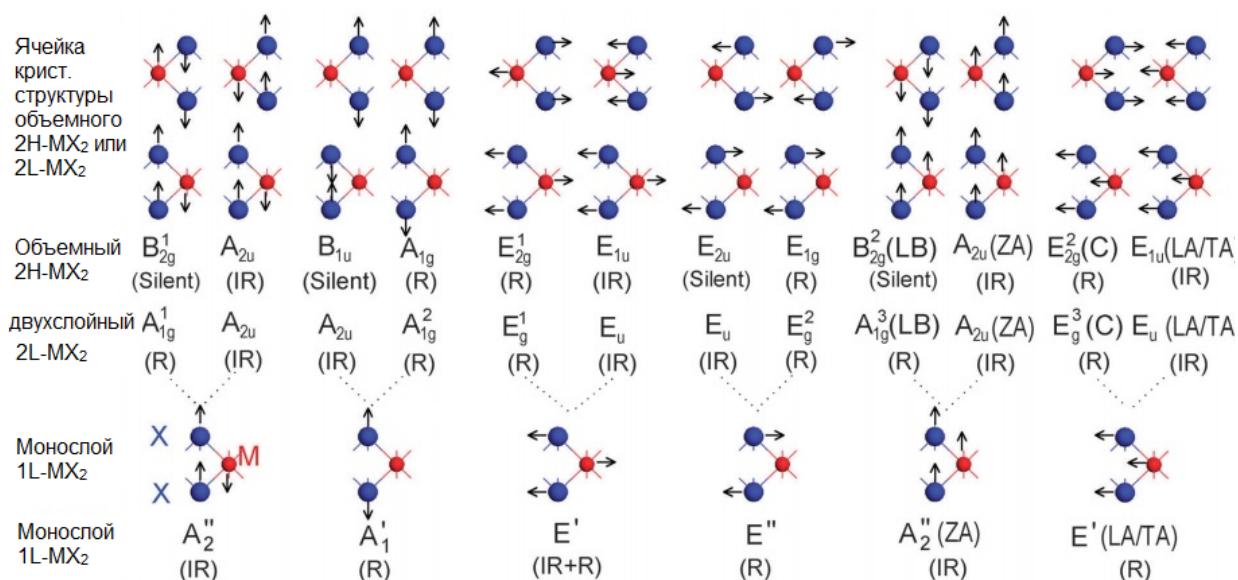


Рис. 9. Виды возможных колебаний в кристаллической решетке объемного, двухслойного (2L) и монослойного (1L) образца TMDC и их обозначения. Буквой R обозначены КР-активные колебания, IR – ИК-активные. [85]

При фазовых переходах или уменьшении размерности образца положение и интенсивность характеристических пиков может меняться, что делает КР-спектроскопию мощным инструментом для изучения поведения вещества *in situ*. Дополнительные возможности открывает использование резонансной КР-спектроскопии, когда длину возбуждающего излучения подбирают таким образом, чтобы энергия падающего света была близка к энергии электронных переходов в исследуемом веществе. Использование этого метода позволяет на порядки повысить интенсивность получаемого рамановского сигнала, но в то же время приводит к заметному увеличению вклада фотолюминесцентных процессов в итоговую спектральную картину. [86]

Основные фоновые моды колебаний в кристаллах слоистых халькогенидов V и Zr представлены в таблице 7. Для кристаллов TMDC при комнатной температуре характерно наличие двух ярко выраженных мод колебаний - A_{1g} и E_g, перпендикулярной и параллельной плоскости слоев соответственно. Интенсивность КР-сигнала, соответствующего A_{1g}, как правило, заметно превышает интенсивность сигнала E_g.

Таблица 7: Характеристические пики в КР-спектрах TMDC

Соединение	A_{1g} , cm^{-1}	E_g , cm^{-1}	CDW , cm^{-1}			Лит.	
1T-VSe ₂	211	143	50	62	174	[87]	
1T-VSe ₂ ~50nm	210,5	144,4	121,5	157,3	189,9	[34]	
1T-ZrSe ₂	194,5	145,5	Не наблюдается			[88]	
VTe ₂ ~7nm	138	119	CDW-I, cm^{-1}		CDW-II, cm^{-1}		[89]
			~142	123	~141,5	~123	
ZrTe ₂	145	104	—			[90]	

Интеркаляция сторонних атомов в структуру слоистых дихалькогенидов переходных элементов приводит к искажению кристаллической структуры и изменению энергий колебаний кристаллической решетки, которое в свою очередь может отражаться на форме кривой КР-спектра образца. В то же время, в некоторых случаях эффект интеркаляции может не оказывать заметного влияния, как показано в работе [91]. В ходе данной работы было показано, что внедрение атомов щелочных металлов в структуру слоистых дихалькогенидов приводит к появлению низкоэнергетических мод колебаний в КР-спектре. [69]

1.3.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy, ARPES) являются мощными инструментами, позволяющими получить информацию о

химическом составе и электронном строении образцов. Эти методы основаны на явлении внешнего фотоэффекта. Исследуемый образец помещают в поток рентгеновского излучения и регистрируют количество испускаемых электронов, их энергию и, в случае ARPES, угол, под которым они покидают образец. Эта информация позволяет составить представление о энергии связи электронов в образце, а следовательно, о химическом составе и состоянии атомов поверхностного слоя вещества. Использование ARPES позволяет визуализировать различные сечения зонной структуры образца в координатах обратной решетки.

Важной особенностью этой группы методов является очень малая глубина проникновения. Сигнал, регистрируемый прибором, несет информацию о поверхностном слое образца толщиной порядка 5 нм. По этой причине методы фотоэлектронной спектроскопии широко используются для исследования тонких пленок и наноразмерных структур различных веществ и материалов. Зачастую исследуемый образец синтезируют непосредственно в установке *in situ*, а в случаях, когда это невозможно, проводят исследования свежего скола или предварительно протравленной поверхности.

Метод ARPES позволил детально изучить изменения зонной структуры VSe_2 в ходе фазовых переходов, связанных с возникновением волн зарядовой плотности. Показано, что периодическое искажение кристаллической решетки VSe_2 в CDW-состоянии обусловлено наличием элементов поверхности Ферми, совпадающих при переносе на определенный вектор обратной решетки (т.н. нестинг (nesting)) в образце. [92] В работе [93] описаны результаты исследования монослойного образца VSe_2 на подложке из двухслойного графена, и показано наличие высокотемпературного (350K) CDW-перехода, связанного с идеальным нестингом, наблюдающемся в монослое VSe_2 в таких условиях. Магнитные свойства объемного и монослойного VSe_2 также были изучены при помощи ARPES в работе [94]. Авторы делают вывод о том, что

волны зарядовой плотности подавляют ферромагнетизм в изученных образцах.

Исследование 2D-теллурида ванадия VTe_2 методом ARPES показало характерное для металлов строение поверхности Ферми и отсутствие CDW-перехода несмотря на практически идеальный нестинг, что отличает теллурид VTe_2 от изоструктурного ему селенида VSe_2 . [95]

Зонная структура слоистого диселенида циркония была подробно описана в ряде работ, например [59] [96]. Данные ARPES показывают, что объемные кристаллы диселенида циркония обладают зонной структурой, характерной для полупроводниковых материалов. Согласно [59], ее строение при уменьшении числа слоев в образце остается неизменным. Интеркаляция атомов сторонних элементов в слоистую структуру $ZrSe_2$ может приводить к изменению зонной структуры и возникновению металлических свойств, как показано на примере меди [97], а также щелочных металлов. [60] [69]

В отличие от диселенида циркония, объемные кристаллы дителлурида $ZrTe_2$ обладают металлическими свойствами [20]. Тонкие пленки $ZrTe_2$ проявляют свойства полуметалла, а при толщине в один молекулярный слой становятся электронным аналогом графена. [98] Замещение атомов Te на Se приводит к появлению полупроводниковых свойств. [99]

1.4 Применение слоистых дихалькогенидов переходных элементов

Уникальные свойства слоистых дихалькогенидов переходных элементов привлекли к ним пристальное внимание как исследователей, так и инженеров. Спектр возможных применений TMDC огромен и простирается от смазочных материалов и аккумуляторных батарей до нанoeлектроники и катализаторов (рис.10).

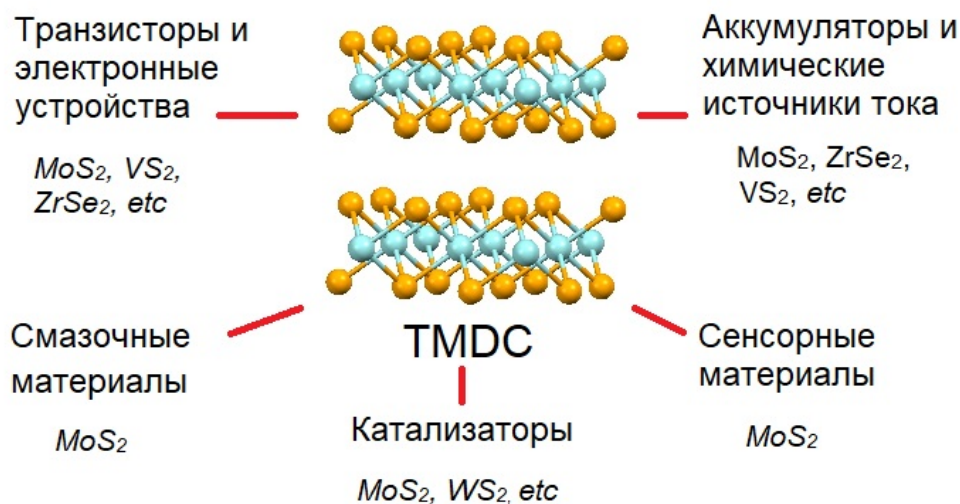


Рис. 10 Области применения слоистых дихалькогенидов

Последние десятилетия современная электроника на основе кремниевых микросхем настолько продвинулась по пути миниатюризации составных частей, что критически важную роль в конструировании новых устройств на кремниевой основе стали играть квантовые эффекты и проблемы отвода тепла, выделяемого при совершении операций в ходе работы системы. В этой связи, а также в контексте достижений манчестерской группы по получению графена, внимание ученых и конструкторов обратилось на 2D-материалы: графен и TMDC. В отличие от первого, большинство слоистых дихалькогенидов переходных элементов как правило обладают полупроводниковыми свойствами, на ключевой параметр которых – ширину запрещенной зоны – можно влиять при помощи интеркаляции, изменения количества слоев в образце, повышения давления и механическими воздействиями (растяжением или сжатием образца.) Совокупность этих факторов дала толчок для развития полевых транзисторов на основе слоистых дихалькогенидов переходных элементов. Впервые работающий прототип такого устройства был сконструирован на основе дисульфида молибдена MoS_2 . [100] В дальнейшем были созданы транзисторы на основе VS_2 [101], ZrS_2 [102], ZrSe_2 [59], и др.

Относительно низкотехнологичной, но оттого не менее важной областью применения слоистых дихалькогенидов переходных элементов можно считать использование наноструктур на основе этих соединений в качестве смазочных материалов. [82] [103]

Дихалькогениды переходных элементов, обладающие металлическими свойствами, могут быть использованы в качестве катализаторов при получении водорода для нужд современной энергетики. От существующих катализаторов на основе благородных металлов TMDC отличается сравнительная дешевизна и возможность получения 2D-материалов на их основе, что позволяет задействовать большую площадь поверхности и различие в каталитических способностях плоскостей и кромок пластин материала.

Так называемая реакция HER (Hydrogen Evolution Reaction) протекает на катоде в процессе электрохимического разложения воды на водород и кислород. Эффективность процесса повышается при использовании катализаторов, к примеру, платины. Было показано, что каталитически активные центры располагаются как на кромках, так и на плоскостях наноматериалов на основе металлических TMDC, что позволяет использовать их в качестве экономически выгодной и эффективной замены платиновым катализаторам в реакции HER. [104]

Альтернативой реакции HER является метод разложения воды, использующий солнечную энергию. При поглощении фотонов в полупроводнике возникают электрон-дырочные пары, которые в свою очередь, запускают разложение воды на поверхности катализатора. Чтобы предотвратить рекомбинацию электрон-дырочных пар в систему необходимо добавить еще один каталитический элемент, отвечающий определенным требованиям: нижний край зоны проводимости должен лежать ниже восстановительного потенциала H^+/H_2 , а верхний край валентной зоны должен находиться выше, чем окислительный потенциал H_2O/O_2 . Этим условиям

отвечает ряд слоистых дихалькогенидов, таких как MoS_2 и WS_2 на подложках из оксида титана или сульфида кадмия. [104]

Электрохимические свойства и структура слоистых дихалькогенидов переходных элементов позволяют рассматривать их как перспективный материал для создания химических источников тока и аккумуляторных батарей. Наиболее популярными материалами для создания химических источников тока на данный момент считаются смешанные оксиды лития и переходного металла (например, LiCoO_2) в качестве катода и графит в качестве анодного материала. К достоинствам графита следует отнести его дешевизну и природное слоистое строение, но недостаточно высокая емкость (372 mAh/g) побуждает продолжать поиски альтернативных материалов. Определенные успехи в этой области были достигнуты при исследовании возможностей слоистых дихалькогенидов переходных элементов, таких, как MoX_2 , WX_2 , VS_2 , TiS_2 (где X – S, Se) и др. [105] [106]

Недавние исследования в области Na-ионных батарей позволяют рассматривать их как потенциальную замену привычным Li-ионным аккумуляторам. В силу разницы в размерах ионов Li^+ и Na^+ графит не может быть использован в качестве анодного материала в батареях на основе ионов Na, что позволяет рассматривать возможность использования слоистых дихалькогенидов, таких как MoS_2 и WS_2 . [107]

За счет высокого отношения площади поверхности к объему образца наноматериалы на основе TMDC могут служить основой для создания различных сенсорных материалов. На основе флейков MoS_2 были созданы сенсорные материалы, реагирующие на присутствие NO_2 , NH_3 и водяных паров в атмосфере. [108] Важным направлением в этой области стала разработка биосенсоров на основе TMDC, способных реагировать на следы биологически активных молекул, таких как ДНК [109], глюкозу [110], H_2O_2 [111] и т.д.

1.5 Итоги

Несмотря на то, что строению, свойствам и применению слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония посвящено меньше работ, чем их аналогам на основе элементов VI группы, эти соединения достаточно подробно освещены в научной литературе. Они обладают характерной для всех TMDC слоистой структурой, которая определяет их физические свойства и склонность к образованию областей гомогенности вокруг состава MeX_2 за счет самоинтеркаляции атомов металла в межслоевое пространство (ван-дер-Ваальсова щель).

Основным методом синтеза крупных кристаллов дихалькогенидов V и Zr являются химические транспортные реакции с использованием газа-носителя, в роли которого как правило выступает I_2 . Большое научное и прикладное значение имеет 2D-состояние слоистых дихалькогенидов V и Zr, к которому переходят путем механической эксфолиации объемных кристаллов, методами химического осаждения из газовой фазы и молекулярно-лучевой эпитаксии.

Физические свойства слоистых дихалькогенидов V и Zr сильно зависят от политипа, размерности и примесей, которые присутствуют в образце. В общем случае, дихалькогениды V проявляют металлические свойства, которые усиливаются при легировании электронодонорными примесями и переходе к тонким пленкам и монослоям вещества, а дихалькогениды Zr чаще обладают характеристиками полупроводников, так же переходя к металлам при легировании электронодонорными примесями. Слоистые дихалькогениды ванадия при температурах $\sim 110K$ и $\sim 80K$ подвергаются фазовым переходам в состояние волн зарядовой плотности, которое сопровождается периодическим искажением кристаллической решетки образца.

Строение слоистых дихалькогенидов располагает к образованию интеркаляционных соединений за счет встраивания атомов допанта в ван-дер-Ваальсову щель между слоями кристаллической решетки. Наиболее распространенными методами получения объемных образцов таких соединений являются жидкофазная интеркаляция из раствора

металлоорганических соединений, таких, как $n\text{-BuLi}$ или нафталениды металлов, а в тех случаях, где необходимо получить тонкие пленки легированного вещества, прибегают к методам напыления в условиях глубокого вакуума. В этой работе мы адаптировали для кристаллов TMDC метод интеркаляции из газовой фазы, ранее описанный для получения интеркалированного графита. Менее активные легирующие добавки, такие как Cu или Mn , как правило, вносят в ростовую шихту на этапе синтеза.

Особенности структуры и физикохимических свойств слоистых дихалькогенидов переходных элементов обуславливают широкие перспективы их применения в таких областях, как наноэлектроника, промышленный катализ, альтернативные химические источники электроэнергии и сенсорные материалы. За последние годы было предложено большое количество технологических решений на основе слоистых дихалькогенидов переходных элементов.

Исходя из представленных литературных сведений представляется перспективным изучение особенностей синтеза и свойств кристаллов слоистых дихалькогенидов VSe_2 , VTe_2 , ZrSe_2 и ZrTe_2 , что включает в себя исследование возможности использования альтернативных транспортных агентов в процессе химического транспорта и роста кристаллов, изучение возможности и разработка методик получения этих соединений, легированных щелочными и переходными металлами, а так же исследование влияния условий роста и легирующих добавок на физико-химические свойства полученных образцов.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Рост кристаллов и получение интеркаляционных соединений

2.1.1. Рост кристаллов методом химических транспортных реакций

Кристаллы дихалькогенидов ванадия и циркония были выращены методом химических транспортных реакций с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортных агентов.

Кварцевую ампулу длиной 10-15 см промывали плавиковой кислотой и этиловым спиртом, чтобы устранить загрязнения и сгладить дефекты и трещины в материале, и затем прокаливали в пламени кислородной горелки, чтобы испарить воду, адсорбированную на стенках ампулы. Исходные вещества в стехиометрических соотношениях помещали в подготовленную кварцевую ампулу и вносили рассчитанные количества транспортного агента, после чего ампулу вакуумировали до остаточного давления около $1 \cdot 10^{-4}$ мБар (0.01 Па) и запаивали. Запаянную ампулу помещали в горизонтальную трубчатую печь, в которой создавался температурный градиент, необходимый для протекания химического транспорта. Фотографии ампулы и капилляра показаны на рис. 11.

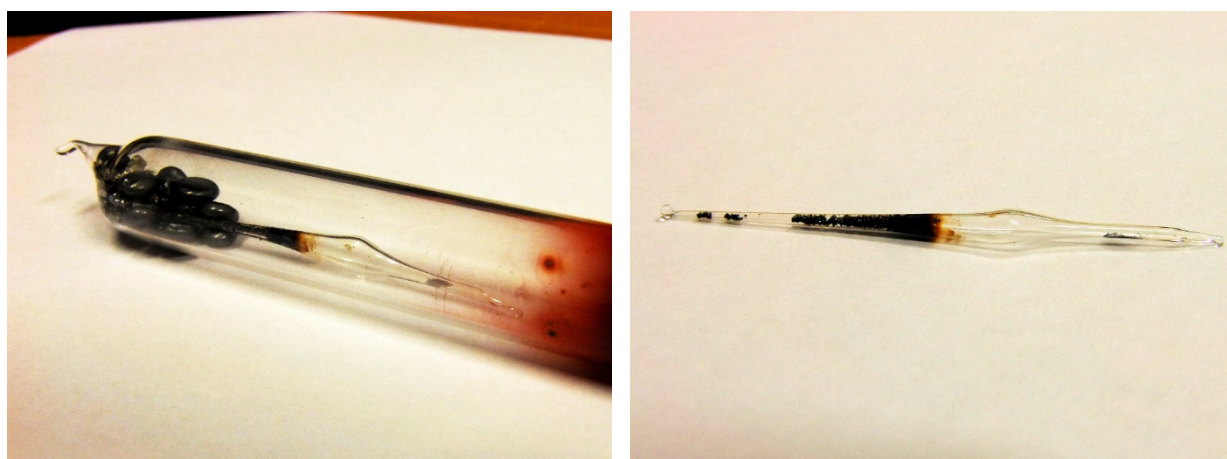
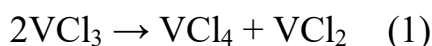


Рис. 11. Навеска в ростовой ампуле (а) и запаянный капилляр с кристаллическим I_2 (б), подготовленные для синтеза методом ХТР.

2.1.1.1 Рост кристаллов VSe_2 и VTe_2 методом химических транспортных реакций

Кристаллы диселенида и дителлурида ванадия были получены методом ХТР с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортного агента. Йод вносили в реакционную смесь в виде кристаллического I_2 , запаянного в капилляр из пирекса ($t_{пл} \sim 600-700^\circ C$). При выходе печи на температуру роста капилляр разрушался, выпуская пары йода в реакционную смесь. В качестве источника хлора использовался трихлорид VCl_3 , который при нагревании разлагался до инертного в данных условиях VCl_2 и газообразного Cl_2 , вступающего в транспортную реакцию. Реакции 1-2 суммируют ход протекания этого процесса:



Трихлорид VCl_3 был выбран в качестве источника хлора благодаря своей относительной стабильности (по сравнению с VCl_4), и твердому агрегатному состоянию при комнатной температуре, что упрощает подготовку навески и отпайку кварцевой ампулы. Внесение транспортного агента в виде газообразного хлора несоизмеримо усложняет процесс подготовки ростовой ампулы и потому представляется нецелесообразным.

Размеры ростовой ампулы влияют на параметры диффузионной составляющей процесса массопереноса. В ходе эксперимента использовались кварцевые ампулы круглого сечения длиной 12 см и диаметром 1,2 см. В тех случаях, когда размер получаемых кристаллов не имел решающего значения, использовались кварцевые ампулы диаметром 0,5 см.

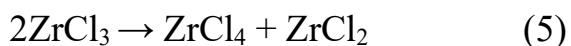
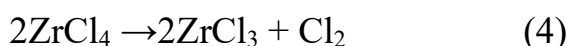
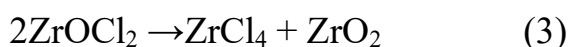
При хорошо подобранных условиях синтеза для получения кристаллов среднего размера 5x5 мм достаточно 48-72 часов. Выбранные условия химического транспорта указаны в таблице (8).

Таблица 8: Условия роста кристаллов

Система	Транспортный агент	Длина ампулы, см	Температура	
			Холодная зона	Горячая зона
VSe ₂	I ₂	12	800	850
VSe ₂	Cl ₂	12	800	850
VTe ₂	I ₂	12	800	850
VTe ₂	Cl ₂	12	800	850

2.1.1.2 Рост кристаллов ZrSe₂ и ZrTe₂ методом химических транспортных реакций

Кристаллы диселенида и дителлурида циркония были получены методом ХТР с использованием I₂ и Cl₂ в качестве транспортного агента. Йод вносили в реакционную смесь в виде кристаллического I₂, запаянного в капилляр из пирекса. Cl₂ вносили в реакционную смесь в виде ZrCl₃ и ZrOCl₂, которые разлагались до Cl₂ и ZrCl₂ или ZrO₂ соответственно. Эти процессы описываются реакциями 3-5.



При хорошо подобранных условиях синтеза для получения кристаллов среднего размера 5x5 мм достаточно 48-72 часов. Выбранные условия химического транспорта указаны в таблице (9).

Таблица 9: Условия роста кристаллов

Система	Транспортный агент	Длина ампулы	Температура	
			Холодная зона	Горячая зона
ZrSe ₂	I ₂	12	850	915
ZrSe ₂	Cl ₂	12	850	915
ZrTe ₂	I ₂	12	850	925
ZrTe ₂	Cl ₂	12	850	925

2.1.1.3 Очистка и подготовка образцов для анализа

Полученные кристаллы дихалькогенидов нагревались при пониженном давлении до температуры $\sim 500^\circ\text{C}$, чтобы удалить избыток халькогена и другие летучие примеси, осажденные на их поверхности. Очищенные таким образом кристаллы промывались этиловым спиртом и высушивались.

Свежий скол кристалла для измерений, чувствительных к состоянию поверхности, получали с использованием клейкой ленты или эпоксидной смолы, с помощью которой на поверхности кристалла фиксировался небольшой предмет, который можно было использовать как рычаг внутри вакуумной камеры.

На поверхности держателя для образцов кристаллы монтировали с помощью эпоксидной смолы с проводящими добавками (Ag) или с помощью полосок из титановой фольги, которые наваривали на металл держателя точечной сваркой.

В ряде экспериментов, связанных с поверхностно-чувствительными методами исследования, такими как ARPES или КР-спектроскопия, поверхность образцов была предварительно протравлена с помощью потока

ионов аргона. Для этого в аналитической камере создавалось давление аргона, равное $1 \cdot 10^{-7}$ мбар, образец помещали напротив выходного отверстия источника ионизации и подвергали облучению потоком ионов Ar в течение 5-20 минут.

2.1.2 Получение интеркаляционных соединений VSe_2 и $ZrSe_2$

2.1.2.1 Получение Li_xMeSe_2 : жидкофазная интеркаляция

Кристаллы VSe_2 и $ZrSe_2$, выращенные и очищенные как описано в разделе 2.1.1, 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. Для исследования методом КР интеркалированные образцы были помещены в капилляры прямоугольного сечения из боросиликатного стекла (Hilgenberg) с толщиной стенок $\sim 0,125$ мм в атмосфере аргона и запечатаны парафином с обоих концов.

2.1.2.2 Получение Li_xZrSe_2 : напыление в газовой фазе *in situ*

Для измерения методом ARPES несколько монослоев Li было напылено на свежий скол $ZrSe_2$ в условиях сверхглубокого вакуума (начальное давление $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ мБар). Поверхность кристалла была предварительно прогрета с целью испарения адсорбированной на ней воды и легколетучих примесей и протравлена с помощью ионов аргона. Качество поверхности контролировали с помощью дифракции медленных электронов (Low-Energy Electron Diffraction, LEED). Количество напыляемого Li регулировалось с помощью кварцевых микровесов. Напыление проходило при температуре 20K. В качестве источника лития использовались коммерческие геттеры SAES.

2.1.2.3 Получение Me_xXSe_2 (Me – Li, K, Cs, X – V, Zr): интеркаляция в газовой фазе

Для получения крупных кристаллов, интеркалированных атомами переходных элементов методом интеркаляции в газовой фазе, кристаллы, выращенные и подготовленные как описано в разделе 2.1.1, были помещены в кварцевую ампулу и отделены от основного объема бутылочным горлышком, как показано на рис. 12. В другую часть ампулы был помещен щелочной металл, после чего ампула была откачана до остаточного давления $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мБар и запаяна.

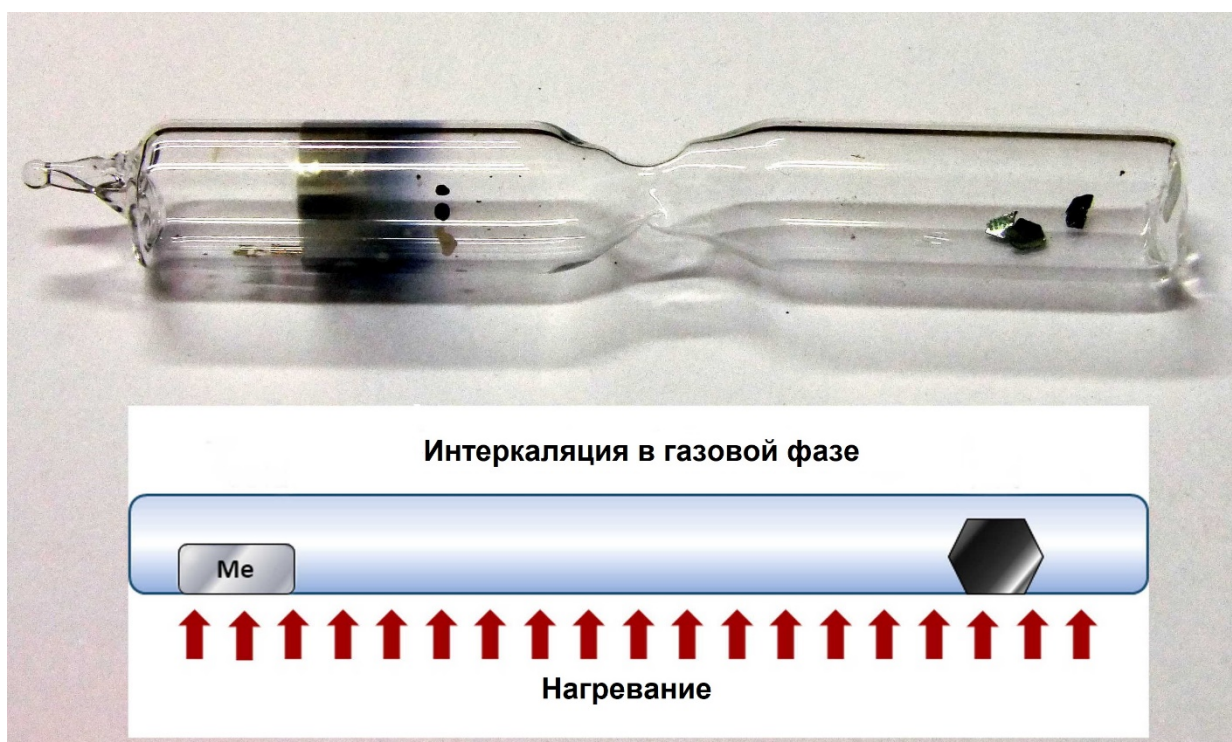


Рис. 12 Фотография ампулы и схема процесса интеркаляции щелочными металлами в газовой фазе на примере Cs и $ZrSe_2$.

Содержащая металл половина ампулы была нагрета до температуры испарения металла, соответствующей установившемуся в ампуле давлению (см. таблицу 10) и оставлена на сутки в данных условиях.

Таблица 10: температуры испарения Li, K и Cs при пониженном давлении

Давление, мБар	Li	K	Cs
10^{-8}	235°C	21°C	-16°C
10^{-6}	306°C	65°C	22°C
10^{-4}	404°C	123°C	80°C

После завершения синтеза ампула была вскрыта в атмосфере аргона, ее содержимое без контакта с воздухом помещено в тонкостенный капилляр прямоугольного сечения и герметично запечатано для дальнейшей характеристики.

2.1.2.4 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 (см. 2.1.1) было добавлено рассчитанное количество металлических Mn и Cu соответственно. В остальном методика синтеза и роста кристаллов оставалась неизменной.

2.1.3 Исходные вещества и синтетическое оборудование

2.1.3.1 Синтетическое оборудование

Для синтеза и роста кристаллов VX_2 и ZrX_2 и интеркаляционных соединений на их основе были использованы горизонтальные трубчатые печи: однозонная печь SNOL 1250 и специально доработанная двухзонная печь на основе BOREL TU 1400. Манипуляции с интеркалированными кристаллами проводились в перчаточных боксах в атмосфере аргона. Перемещение интеркалированных образцов между перчаточным боксом и измерительными

приборами проводилось либо в запечатанных капиллярах, либо внутри специально сконструированного транспортного отсека вакуумной установки, снабженного манипулятором и клапаном для откачки. (рис. 13). Для изготовления ампул использовалась газовая горелка с подачей кислорода (в качестве топлива использовалась стандартная пропан-бутановая смесь газов). Откачка ампул проводилась при помощи форвакуумного мембранного насоса (Pfeiffer MVP 040) и иногда с использованием турбомолекулярного насоса (Pfeiffer HighPace 300) в тех случаях, где требовалось создать более низкое давление. Напыление *Li in situ* проводилось на оборудовании установки ВаД ЕIPh синхротрона Elettra (г. Триест).

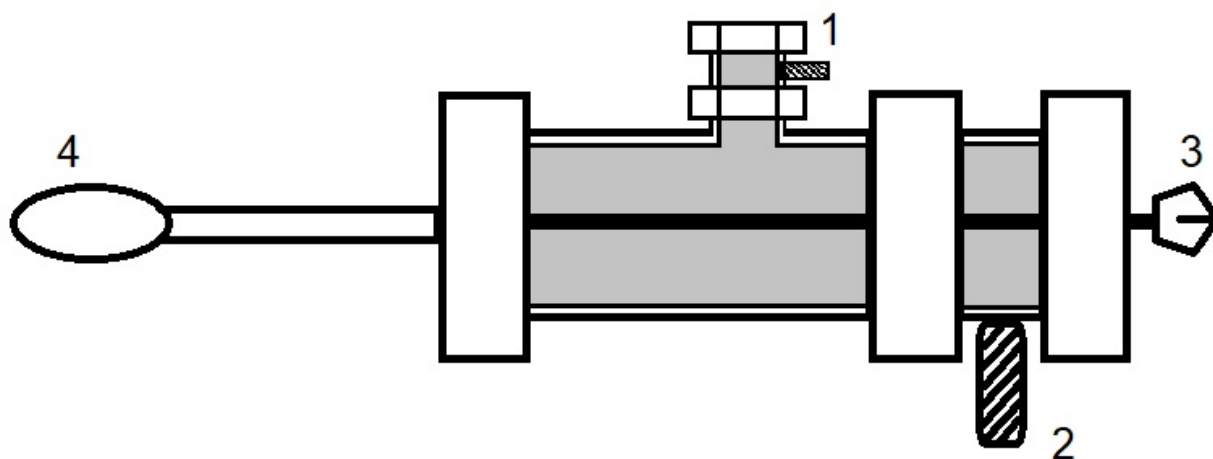


Рис. 13. Схематическое изображение транспортного отсека. 1,2 – вакуумные клапаны, 3 – клешня манипулятора, 4 – рукоять манипулятора.

2.1.3.2 Исходные вещества

Список реактивов и исходных веществ, использованных в ходе исследования, приведен в таблице 11.

Таблица 11: используемые вещества и реактивы

V	Sigma-Aldrich, 99,9%, металл
Zr	Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$, металлическая пена
Se	ОС.Ч., 99,99%, гранулы
Te	ОС.Ч., 99,99%, гранулы
VCl ₃	Sigma-Aldrich, 99,7%, порошок
ZrCl ₄	Ланхит, $>99,9\%$, порошок
I ₂	Sigma-Aldrich, $\geq 99.99\%$, кристаллы
Li	Sigma-Aldrich, 99%, гранулы
n-BuLi	Sigma-Aldrich, 1M раствор в гексане
K	Goodfellow, 99.97%, металл в вакуумированной ампуле
Cs	Goodfellow, 99.9%, металл в вакуумированной ампуле
Cu	Sigma-Aldrich, электролитическая, $\geq 99.9\%$
Mn	ОС.Ч., 99%, металл

2.2 Характеризация и исследование полученных образцов

2.2.1 КР-спектроскопия

Исследования полученных образцов методом КР-спектроскопии проводились с целью характеристики полученных образцов, а также исследования влияния транспортного агента и легирующих добавок на

свойства выращенных кристаллов. В образцах VSe_2 методом КР-спектроскопии был изучен фазовый переход в CDW-состояние.

Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием КР-спектрометра Renishaw, оснащенного оптическим микроскопом. Измерения проводились с использованием возбуждающего излучения длиной 532 нм и 633 нм. Интенсивность и время экспозиции были подобраны таким образом, чтобы свести к минимуму повреждения образца. Для измерений при пониженной температуре использовался переносной миникриостат, охлаждаемый при помощи жидкого гелия (при давлении $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мБар) или главная аналитическая камера установки ($\sim 1 \cdot 10^{-10}$ мБар).

Исследования, не связанные с интеркаляцией атомов посторонних элементов, проводили на свежей поверхности образца. Свежий скол поверхности получали при помощи клейкой ленты непосредственно перед измерением на воздухе или при помощи приклеенного эпоксидной смолой проволочного кольца при измерении в условиях глубокого вакуума.

Образцы, чувствительные к воздействию атмосферного воздуха, готовили к эксперименту в перчаточном боксе в атмосфере аргона, и либо переносили в аналитическую камеру в специально сконструированном контейнере, либо запечатывали в тонкостенные прямоугольные капилляры (Hilgenberg) при помощи свечного воска. Использование капилляров позволяло проводить измерения при помощи микроскопа. Полученные спектры обрабатывались с помощью программного обеспечения Igor Pro.

2.2.2 Дифракционные методы исследования

Дифракционные методы исследования были использованы для характеристики образцов и определения параметров кристаллической решетки.

2.2.2.1 Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов (LEED) использовалась для оценки качества поверхности в ходе подготовки образцов к дальнейшей характеристике методами КР- и фотоэлектронной спектроскопии. Измерения проводились при помощи источника медленных электронов с экраном-детектором (Scienta Omicron). Для получения изображения использовался диапазон энергий 30-90 мЭв.

2.2.2.2 Дифракция по Лауэ

Дифракция по методу Лауэ была использована для анализа кристаллической структуры кристаллических образцов VSe_2 , VTe_2 и $ZrSe_2$. В качестве источника рентгеновского излучения использовался генератор Siemens Kristalloflex 710. Интерпретация полученных изображений проводилась с помощью программного обеспечения CLIP (Cologne Laue Indexation Program).

2.2.2.3 Рентгенофазовый анализ

Кристаллические образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance. Для получения дифрактограмм использовалось $Cu K\alpha$ – излучение. Интерпретация полученных данных проводилась с использованием баз данных PDF и COD. Расчет параметров кристаллической решетки по методу Ритвельда проводился с помощью программного обеспечения Topas R.

2.2.3 Фотоэлектронная спектроскопия

Методы фотоэлектронной спектроскопии использовались для характеристики образцов, исследования химического состава, и, в случае ARPES, для изучения электронной структуры образца.

2.2.3.1 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химический состав и состояние атомов поверхностных слоев образцов VSe_2 , VTe_2 и $ZrSe_2$ был исследован при помощи метода РФЭС. Измерения

проводились на установках RGLB и HE-SGM синхротрона BESSY II (г. Берлин, Германия).

2.2.3.2 РФЭС с угловым разрешением (ARPES)

Исследования электронной структуры образцов проводились на установках RGLB (BESSY II) и BaD ElPh (Elettra, г. Триест, Италия). Измерения проводились на свежем сколе кристалла, обезгаженном при нагревании и протравленном потоком ионов аргона. Качество поверхности контролировали методом LEED in situ. Подготовка образцов и измерения проводились в условиях сверхглубокого вакуума.

2.2.4 Микроскопия

Микроскопические методы исследования использовались для определения морфологии и элементного состава полученных образцов, а также для исследования фазовых переходов VSe_2 в CDW-состояние.

2.2.4.1 Оптическая микроскопия

Микрофотографии поверхности образцов были получены с использованием оптического микроскопа Renishaw, совмещенного с КР-спектрометром и металлографического микроскопа МИМ-7.

2.2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

Изображения СЭМ были получены на микроскопе Zeiss NVision с максимальным увеличением до $9 \cdot 10^5$ раз. Разрешающая способность микроскопа зависит от энергии электронов и равна 1.1 нм при 20 кВ и 2.5 нм при 1 кВ. Микроскоп оснащен также детектором Oxford X-Max, который позволяет проводить энергодисперсионный микроанализ образцов. Съемка проводилась в условиях глубокого вакуума ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$ мБар) в режиме InLens, позволяющем оценить морфологию и рельеф поверхности образца, и в режиме химического контраста EsB. Образцы были сколоты на воздухе при помощи клейкой ленты непосредственно перед помещением в аналитическую камеру прибора. Исследование проведено на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

2.2.4.3 EDX

Элементный анализ методом EDX был проведен на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН. Для измерения использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss NVision 40. Съемка проводилась в условиях глубокого вакуума ($\sim 2 \cdot 10^{-6}$ мБар). Образцы были закреплены на металлическом держателе при помощи проводящей клейкой ленты, сколоты на воздухе и помещены в вакуумную камеру установки.

2.2.4.4 Сканирующая туннельная микроскопия

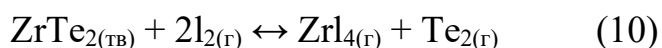
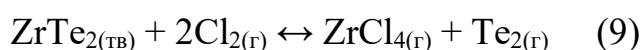
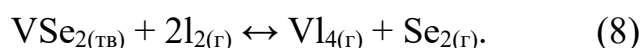
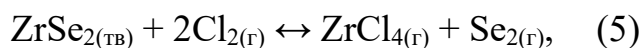
Кристаллы VSe_2 были закреплены на держателе с помощью серебросодержащей эпоксидной смолы и помещены в низкотемпературную STM-систему производства Createc. Образцы были сколоты в условиях сверхглубокого вакуума и помещены в криостат. При подготовке образцов и в ходе измерений давление в системе не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ мБар. Измерения проводились при температуре 5 К.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Термодинамическая оценка процессов химического транспорта VX_2 и ZrX_2

Для полноценного понимания закономерностей химического транспорта слоистых дихалькогенидов необходимо провести приближенную термодинамическую оценку параметров процессов, протекающих в ходе переноса вещества внутри ростовой ампулы. Этот расчет позволит оптимизировать условия синтеза вещества, подобрав необходимые температуры горячей и холодной зон печи.

Ход процесса химического транспорта в системах MX_2/Cl_2 и MX_2/I_2 ($M = Zr, V, X = Se, Te$) приближенно описывают реакции (5)–(10)



Расчеты $\Delta_r G^0$ и K_p проводились 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. Необходимость этих допущений связана с отсутствием надежных экспериментальных данных о термодинамических параметрах йодидов (IV) ванадия и циркония в литературных источниках. Результаты вычислений приведены в табл. 12.

Таблица 12: Приближенные термодинамические параметры реакций химического транспорта

Состав	$\Delta_r H^0_{298}$, кДж/моль	$\Delta_r S^0_{298}$, кДж/(моль К)	$\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль	$K_p^{(298)}$	$\Delta_r G^0_{1188}$, кДж/моль	$K_p^{(1188)}$	$\Delta_r G^0_{1123}$, кДж/моль	$K_p^{(1123)}$
ZrSe ₂ /Cl ₂	-414.3	-0.10	-382.31	1.17	-287.7	1.029	-	-
ZrSe ₂ /I ₂	-41.4	0.18	-95.59	1.04	-257.7	1.026	-	-
VSe ₂ /Cl ₂	-259.9	0.28	-344.20	1.15	-	-	-606.6	1.06
VSe ₂ /I ₂	49.5	0.14	5.09	0.99	-	-	-117.9	1.01
ZrTe ₂ /Cl ₂	-518,1	-0,12	-482,16	1.21	-297.2	1.041		
ZrTe ₂ /I ₂	-145,2	0,16	-195,44	1.08	-410.2	1.056		

Зависимость K_p от температуры представлена на рис. 14-15. Судя по форме представленных кривых, поведение константы равновесия реакции (8) при изменении температуры отличается от такового для реакций (5)–(7). В температурном интервале 300–1400 К K_p убывает для реакций (5)–(7) и (9) – (10) и возрастает для реакции (8). Во всех четырех случаях скорость изменения K_p уменьшается по мере возрастания температуры.

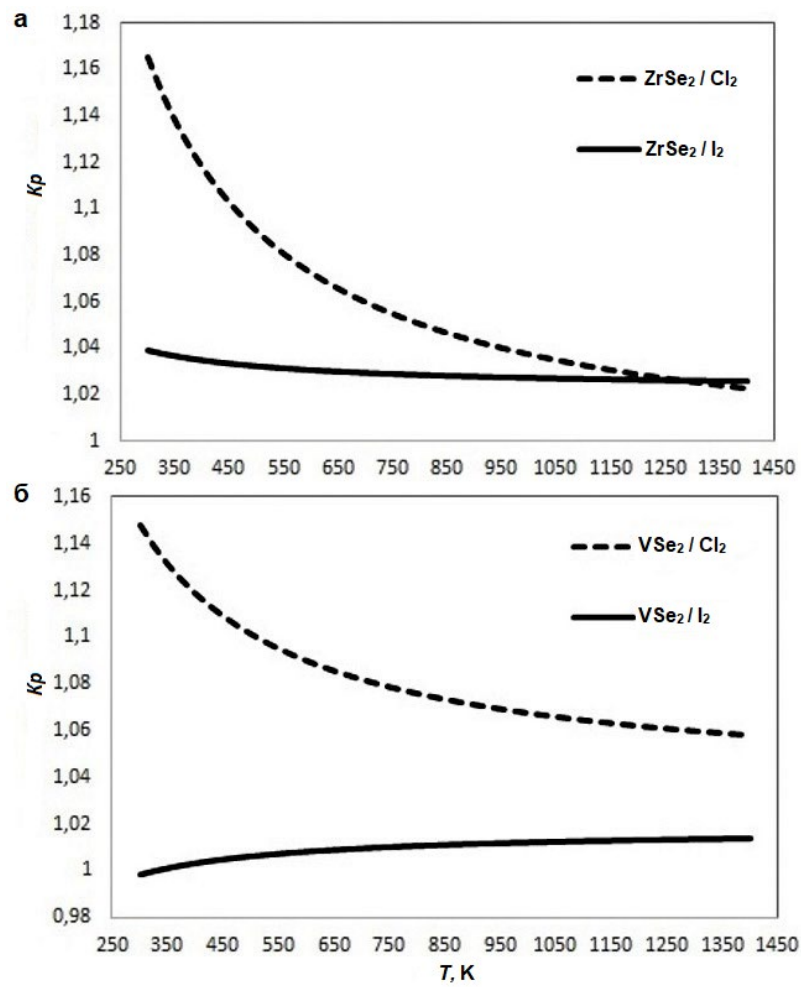


Рис. 14. Зависимости K_p от T для $ZrSe_2$ (а) и VSe_2 (б).

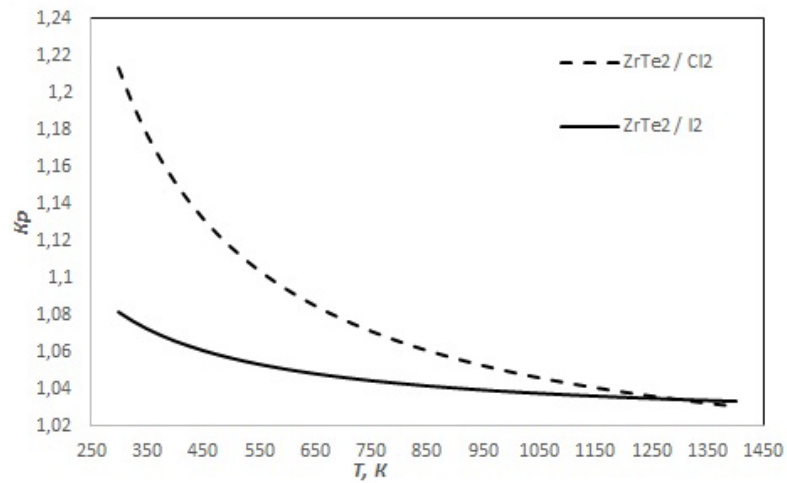


Рис. 15. Зависимости K_p от T для $ZrTe_2$

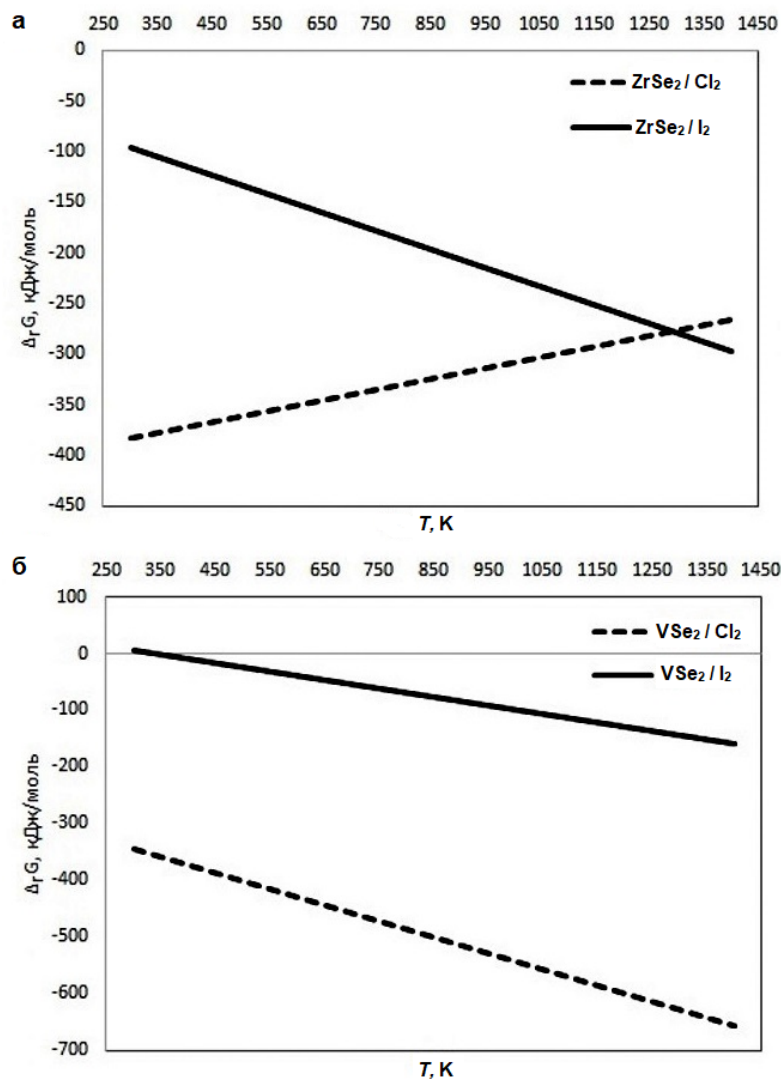


Рис. 16. Зависимости $\Delta_r G$ транспорта $ZrSe_2$ (а) и VSe_2 (б) от T .

На графиках видно, что константа равновесия реакции химического транспорта при использовании Cl_2 во всех трех случаях сильнее зависит от температуры, чем при использовании I_2 , на основании чего можно заключить, что использование I_2 в качестве транспортного агента может быть более толерантным к неоптимально подобранному температурному режиму, т.е. транспортный процесс может протекать в нужном направлении в более широком температурном интервале.

Зависимость свободной энергии Гиббса $\Delta_r G$ реакций (5) - (10) от температуры приведена на рис. 16-17. С учетом вышеперечисленных допущений мы получаем, что значение $\Delta_r G$ уменьшается с ростом

температуры для реакций (5), (7) и (8). В случае (6) значение $\Delta_r G$ увеличивается, и при $T = 3889.7$ К становится больше нуля. Для реакции (8) $\Delta_r G_{298}^\circ$ оказывается незначительно >0 , но переходит через 0 при повышении температуры.

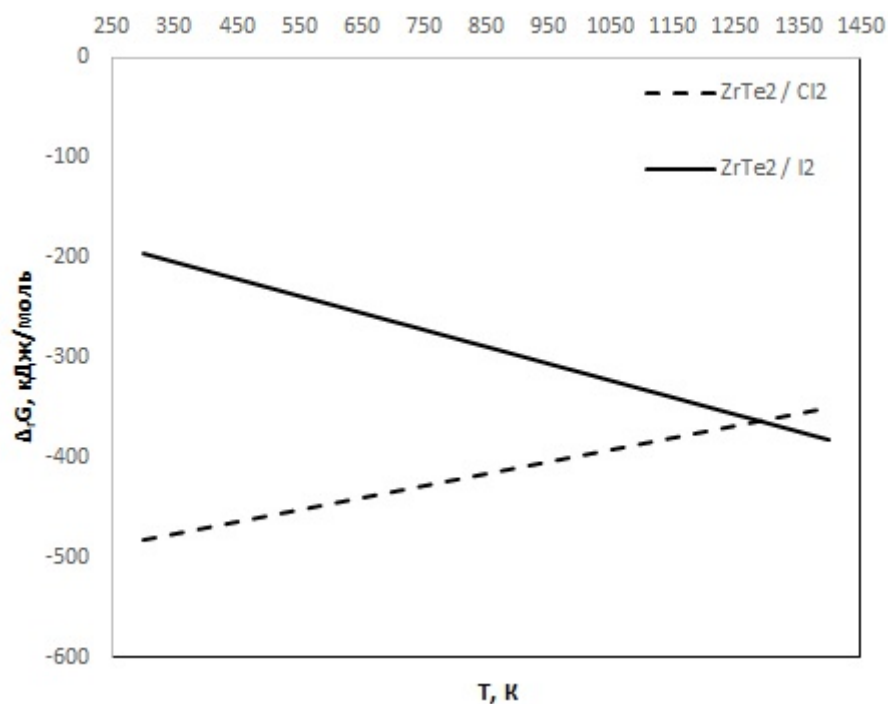


Рис. 17. Зависимости $\Delta_r G$ транспорта $ZrTe_2$ от T .

Взаимные соотношения $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ позволяют спрогнозировать поведение транспортной реакции в каждом конкретном случае согласно правилам, изложенным Шефером в работе [26] (см раздел 1.1.3.1). Результаты этой оценки представлены в табл. 13.

Таблица 13: Оценка возможности протекания транспортной реакции и направления переноса

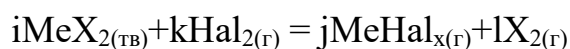
Состав	$\Delta_r S^0_{298}$	$\Delta_r H^0_{298}$	$\Delta_r G^0_{298}$	Возможность протекания	Направление транспорта
ZrSe ₂ /Cl ₂	<0	<0	<0	Ограничена сверху по T	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
ZrSe ₂ /I ₂	>0	<0	<0	Возможна	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
VSe ₂ /Cl ₂	>0	<0	<0	Возможна	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
VSe ₂ /I ₂	>0	>0	>0	Ограничена снизу по T	$T_{\text{гор}} \rightarrow T_{\text{хол}}$
ZrTe ₂ /Cl ₂	<0	<0	<0	Ограничена сверху по T	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$
ZrTe ₂ /I ₂	>0	<0	<0	Возможна	$T_{\text{хол}} \rightarrow T_{\text{гор}}$

Согласно Шеферу, когда в процессе химического транспорта преобладает диффузионный механизм переноса, скорость движения вещества A описывается соотношением (11):

$$\dot{n}(A) = \frac{n(A)}{t} = \frac{i}{j} \cdot \frac{\Delta p}{\Sigma p} \cdot \frac{\bar{T}^{0,75} \cdot q}{s} \cdot 0.6 \cdot 10^{-4} \quad (11)$$

Здесь:

- $\dot{n}(A)$ скорость транспорта (моль/час)
- i, j, k, l стехиометрические коэффициенты в уравнении транспортной реакции ($\text{Me} - \text{Zr, V}; \text{X} - \text{Se, Te}; \text{Hal} - \text{I, Cl}$)



- Δp : парциальное давление транспортируемой фазы (бар)
- Σp : общее давление (бар)
- \bar{T} : средняя температура вдоль диффузионного пути (К)
- q : сечение диффузионного пути /(см²)

- s : длина диффузионного пути (см)
- t : продолжительность эксперимента (час)

Когда количество моль газообразных веществ не изменяется в ходе реакции (как в нашем случае, так как Se и Te в условиях реакции склонны образовывать димеры $\text{Se}_{2(\text{газ})}$ и $\text{Te}_{2(\text{газ})}$), величина $\frac{\Delta p}{\Sigma p}$ является постоянной. В таком случае выход реакции не будет зависеть от общего давления в ростовой ампуле, а только от разницы парциальных давлений и средней температуры на диффузионном пути.

С использованием уравнения 11 была изучена зависимость скорости транспортного процесса от природы транспортного агента (I_2 или Cl_2) и от разницы между температурами зон испарения и конденсации. Из полученного ранее значения K_p была рассчитана степень превращения α для реакций 5-10 при температуре синтеза (915°C для ZrSe_2 и ZrTe_2 , 850°C для VSe_2). Результаты расчета представлены на рис 18-21.

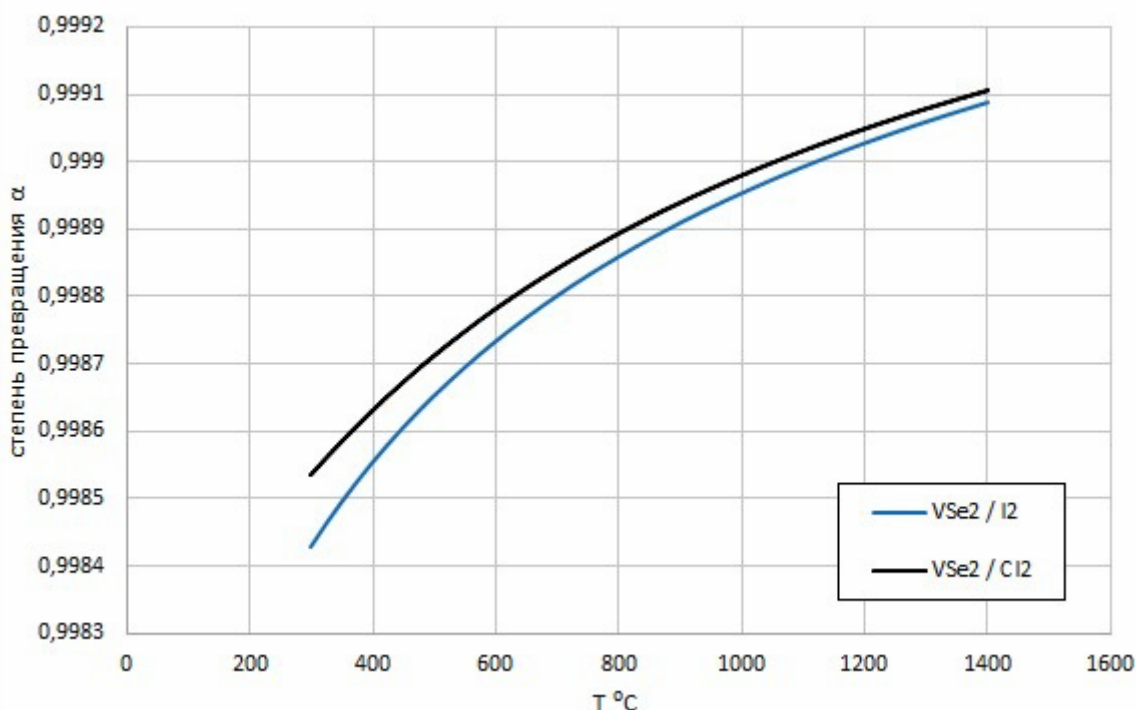


Рис. 18. Зависимость степени превращения VSe_2 в реакциях (7) и (8) от температуры.

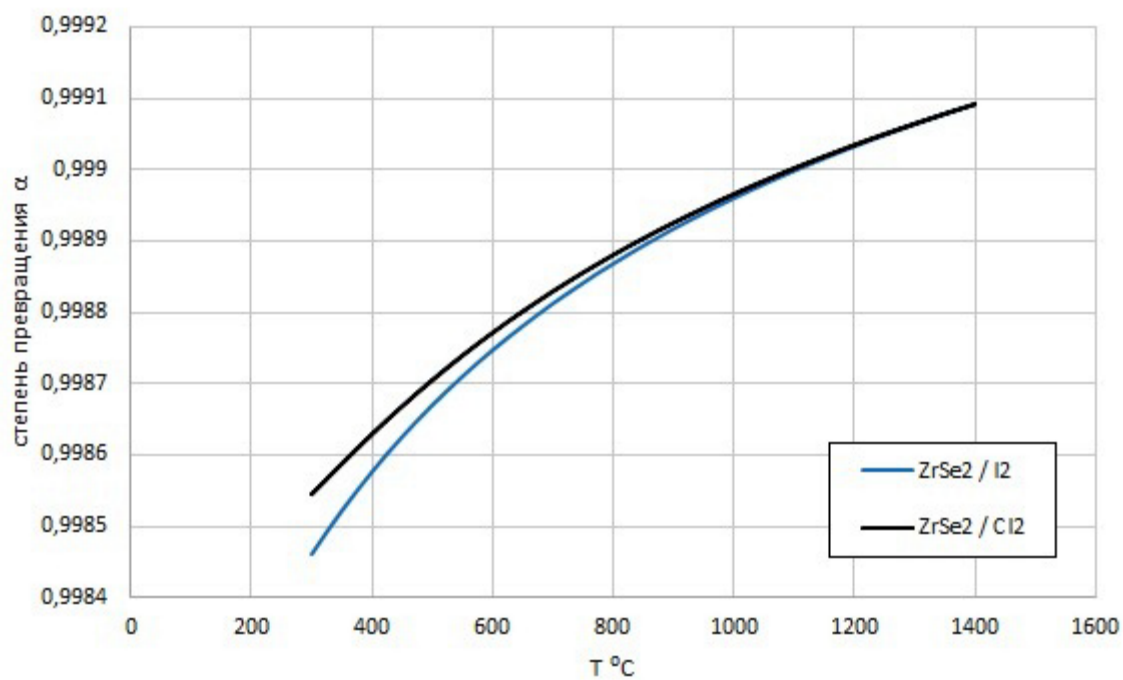


Рис. 19. Зависимость степени превращения $ZrSe_2$ в реакциях (5) и (6) от температуры.

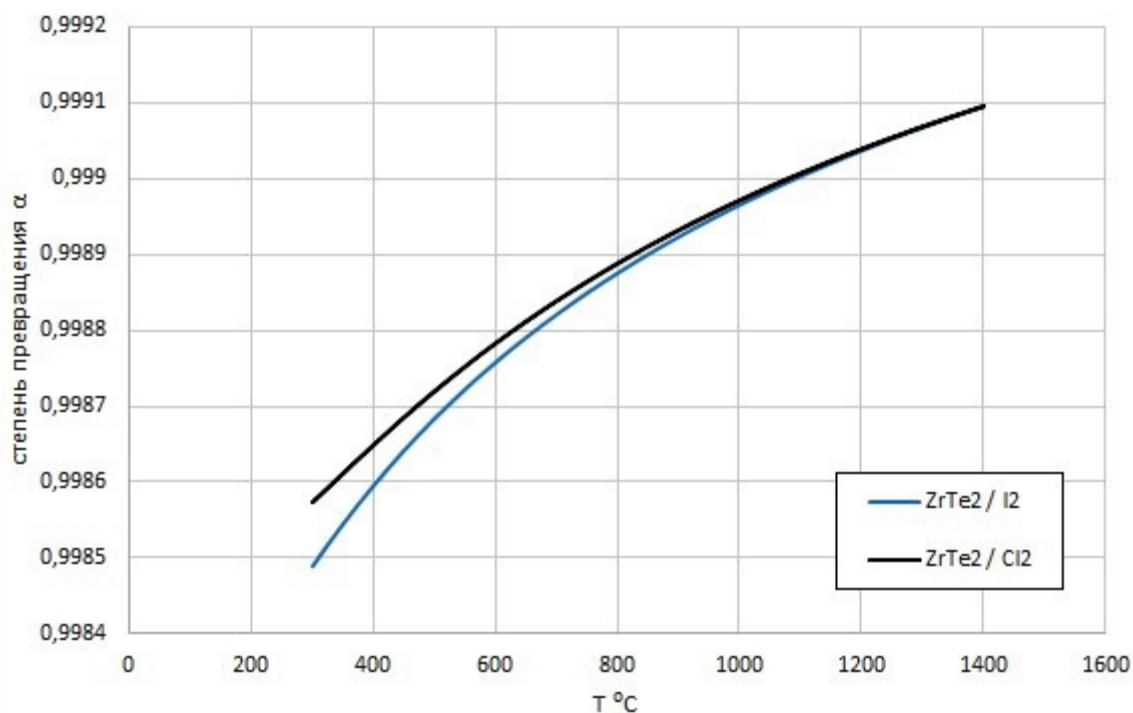


Рис. 20. Зависимость степени превращения $ZrTe_2$ в реакциях (9) и (10) от температуры.

Из рисунков 18-20 видно, что степень превращения транспортируемого вещества во всех шести случаях в условиях эксперимента приближается к 0,999. В случае $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ использование Cl_2 в качестве транспортного агента приводит к более полному переходу транспортируемого вещества в газовую фазу в температурной области, лежащей до $\sim 900^\circ C$, причем с повышением температуры разница в значениях α уменьшается. В случае VSe_2 наблюдается та же тенденция, но сближение кривых происходит заметно медленнее и пересечения в области до $1400^\circ C$ не наступает.

На рис. 21-23 представлены зависимости скорости переноса вещества от температуры в системах VSe_2 / I_2 , VSe_2 / Cl_2 , $ZrSe_2 / I_2$, $ZrSe_2 / Cl_2$, $ZrTe_2 / I_2$ и $ZrTe_2 / Cl_2$.

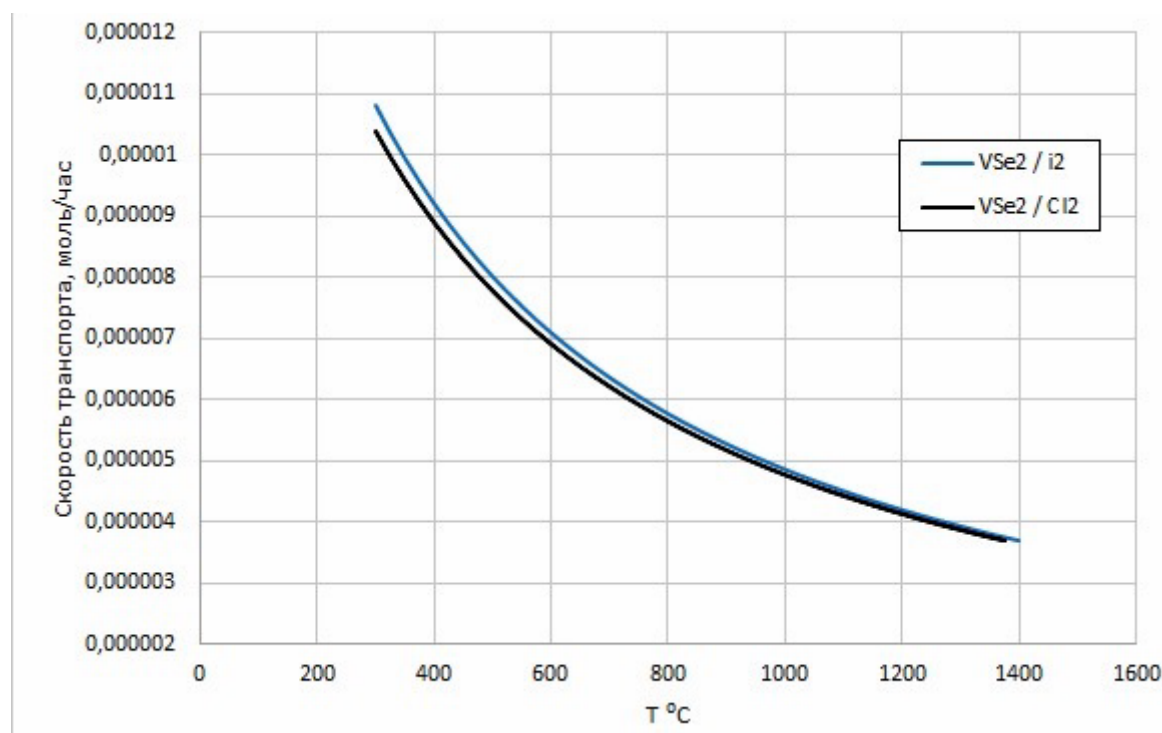


Рис. 21. Зависимость скорости переноса VSe_2 в ходе химической транспортной реакции. ΔT между горячей и холодной зонами ампулы равна 100К.

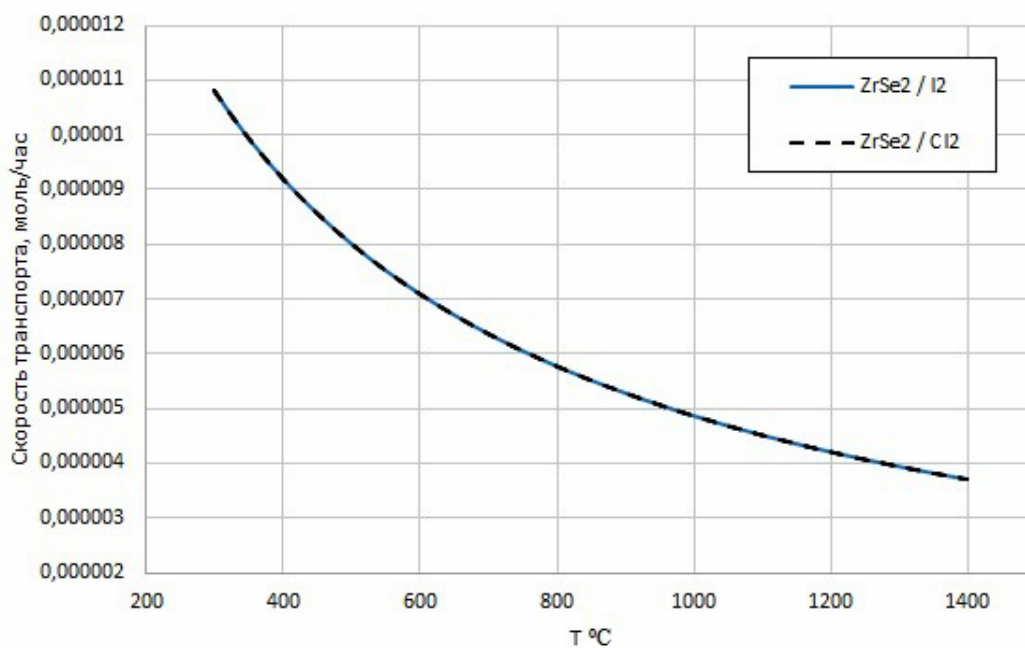


Рис. 22. Зависимость скорости переноса $ZrSe_2$ в ходе химической транспортной реакции. ΔT между горячей и холодной зонами ампулы равна 100К

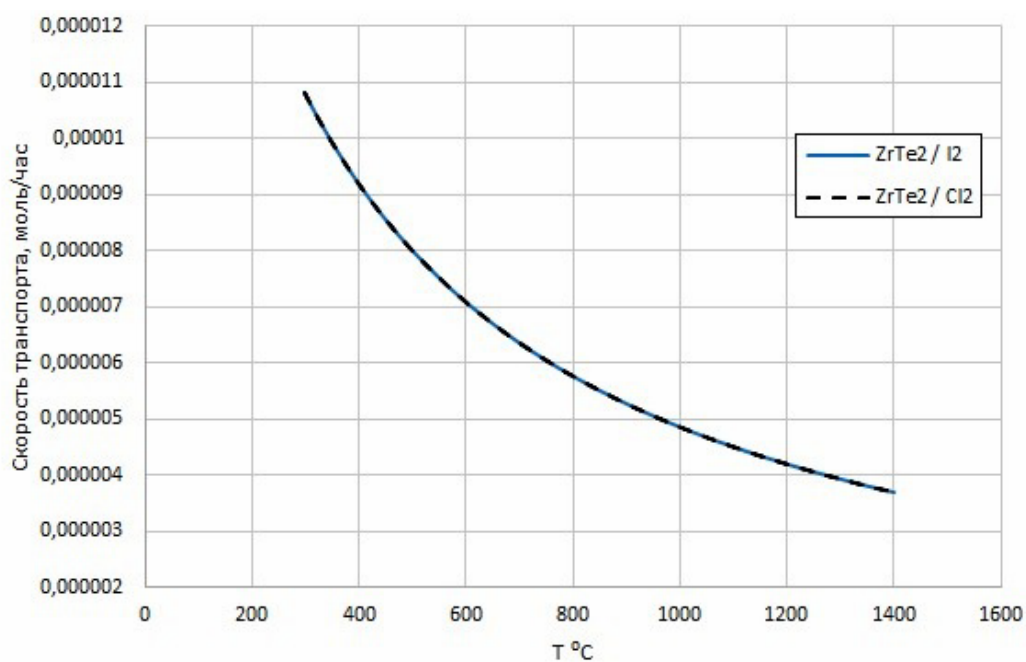


Рис. 23. Зависимость скорости переноса $ZrTe_2$ в ходе химической транспортной реакции. ΔT между горячей и холодной зонами ампулы равна 100К

Из результатов оценки видно, что в условиях эксперимента скорость транспорта во всех случаях была равна приблизительно $5 \cdot 10^{-6}$ моль/час в случае $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ и $5,5 \cdot 10^{-6}$ моль/час в случае VSe_2 . Эти величины соответствуют приблизительно 1,15 мг / час для VSe_2 , 1,25 мг / час в случае $ZrSe_2$ и 1,7 мг / час для $ZrTe_2$. Скольکو-то заметная разница в скорости транспорта при использовании разных транспортных агентов возникает только в случае VSe_2 / Cl_2 и VSe_2 / I_2 , что можно объяснить различиями в термодинамических характеристиках соответствующих реакций.

На рис. 24-26 показана зависимость скорости транспорта от величины перепада температур между зонами испарения и роста кристаллов. Температура зоны испарения в том расчете соответствовала той, которая использовалась в эксперименте.

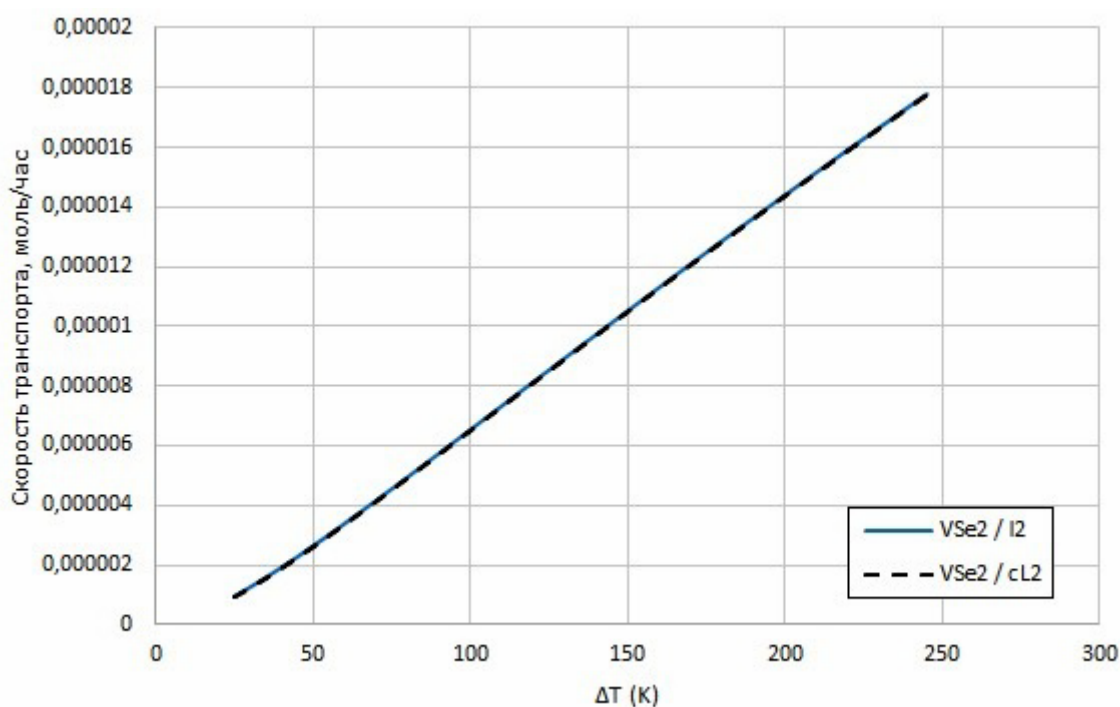


Рис. 24. Зависимость скорости транспорта VSe_2 от разницы температур горячей и холодной зоны ΔT при $T_{гор.} = 850^\circ C$

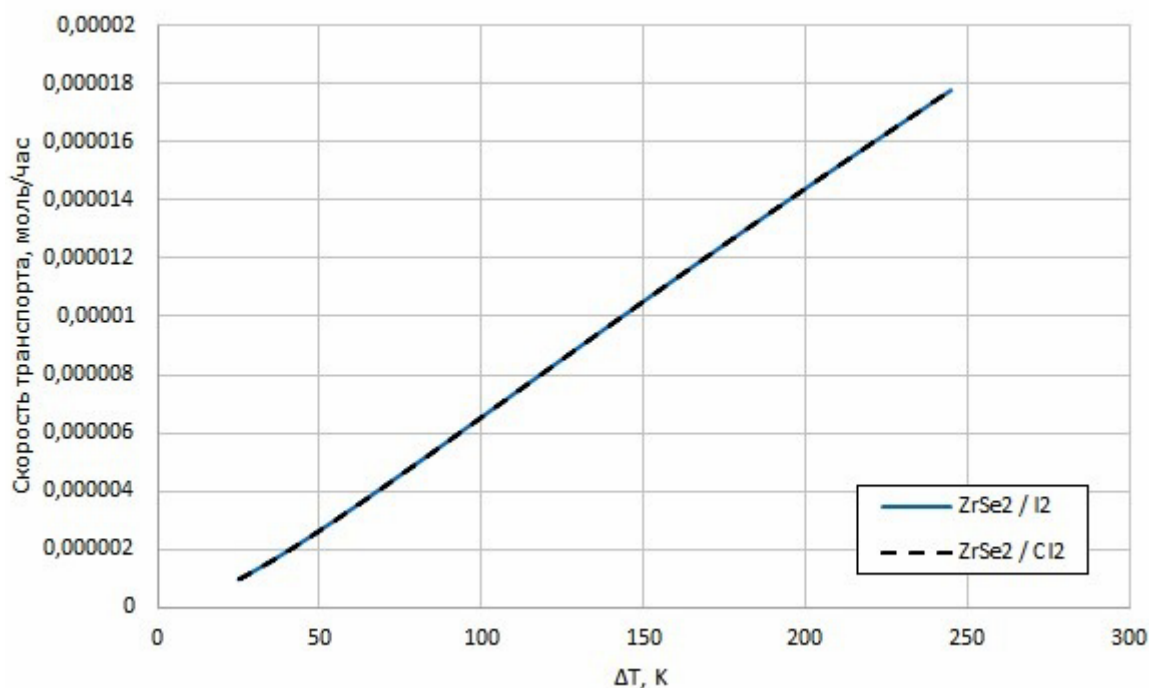


Рис. 25. Зависимость скорости транспорта $ZrSe_2$ от разницы температур горячей и холодной зоны ΔT при $T_{гор.} = 915^\circ C$

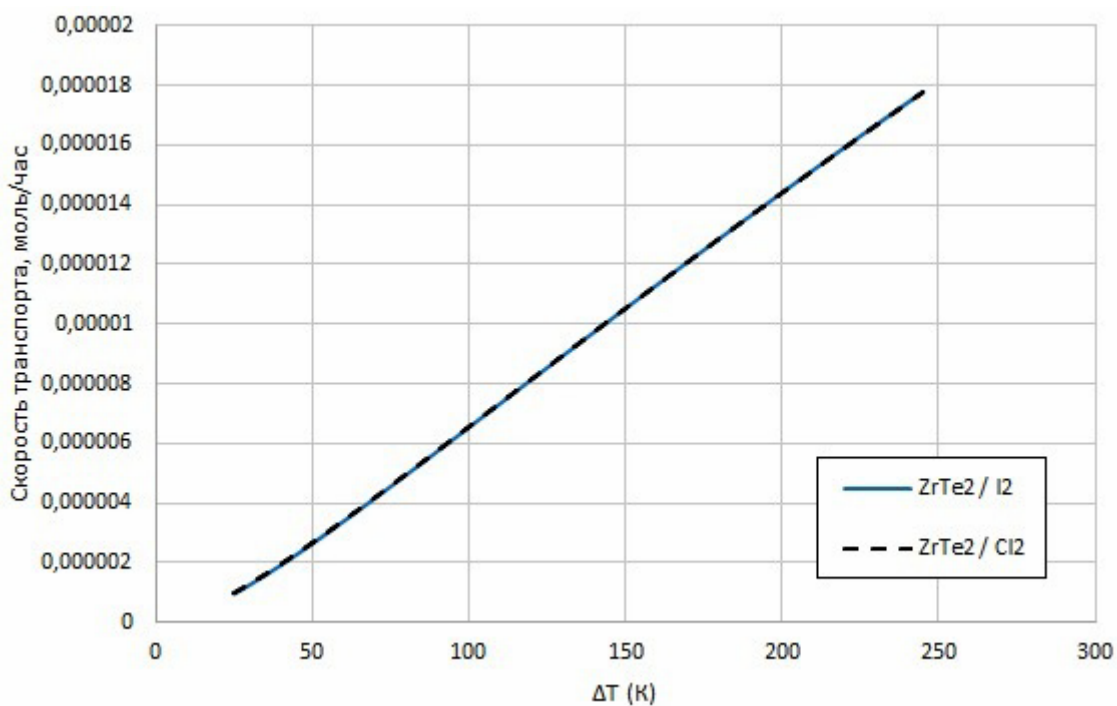


Рис. 26. Зависимость скорости транспорта $ZrTe_2$ от разницы температур горячей и холодной зоны ΔT при $T_{гор.} = 915^\circ C$

Из рис. 24-26 видно, что на диапазоне значений ΔT от 50 до 200К зависимость скорости транспорта от ΔT во всех шести случаях приближается к линейной и увеличивается с ростом ΔT . Это связано с увеличением разницы парциальных давлений газообразных фаз в разных концах ампулы.

За отсутствием литературных данных при расчетах использовалась модель идеального газа, что объясняет столь высокое сходство значений скорости переноса вещества во всех шести случаях. Уточнение законов поведения газовых фаз в соответствии с уравнением ван-дер-Ваальса для реальных газов позволило бы точнее рассчитать разницу в парциальных давлениях веществ в разных концах ампулы, что является одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на диффузионную компоненту массопереноса, которая преобладает в условиях эксперимента ($P \sim 2$ атм. $T \sim 800-915^\circ\text{C}$). [26]

Тем не менее, из проведенных расчетов можно заключить, что с точки зрения термодинамики и с учетом вышеперечисленных допущений выбор транспортного агента оказывает наибольшее влияние на процесс транспорта VSe_2 , и незначительно влияет на транспорт $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$, а общее понижение температуры и увеличение величины перепада температур между зонами испарения и конденсации должно приводить к увеличению скорости протекания транспорта. Следует отметить, что увеличение скорости транспорта не означает автоматического увеличения размера получаемых кристаллов в силу конкуренции процессов роста и образования новых зародышевых центров, что можно наблюдать при использовании Cl_2 в качестве транспортного агента для получения кристаллов $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$.

Экспериментальные данные подтверждают заключения, изложенные в таблице 3. Результаты рентгенофазового анализа образцов диселенидов ванадия и циркония, полученных с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортных агентов, приведены на рис. 18.

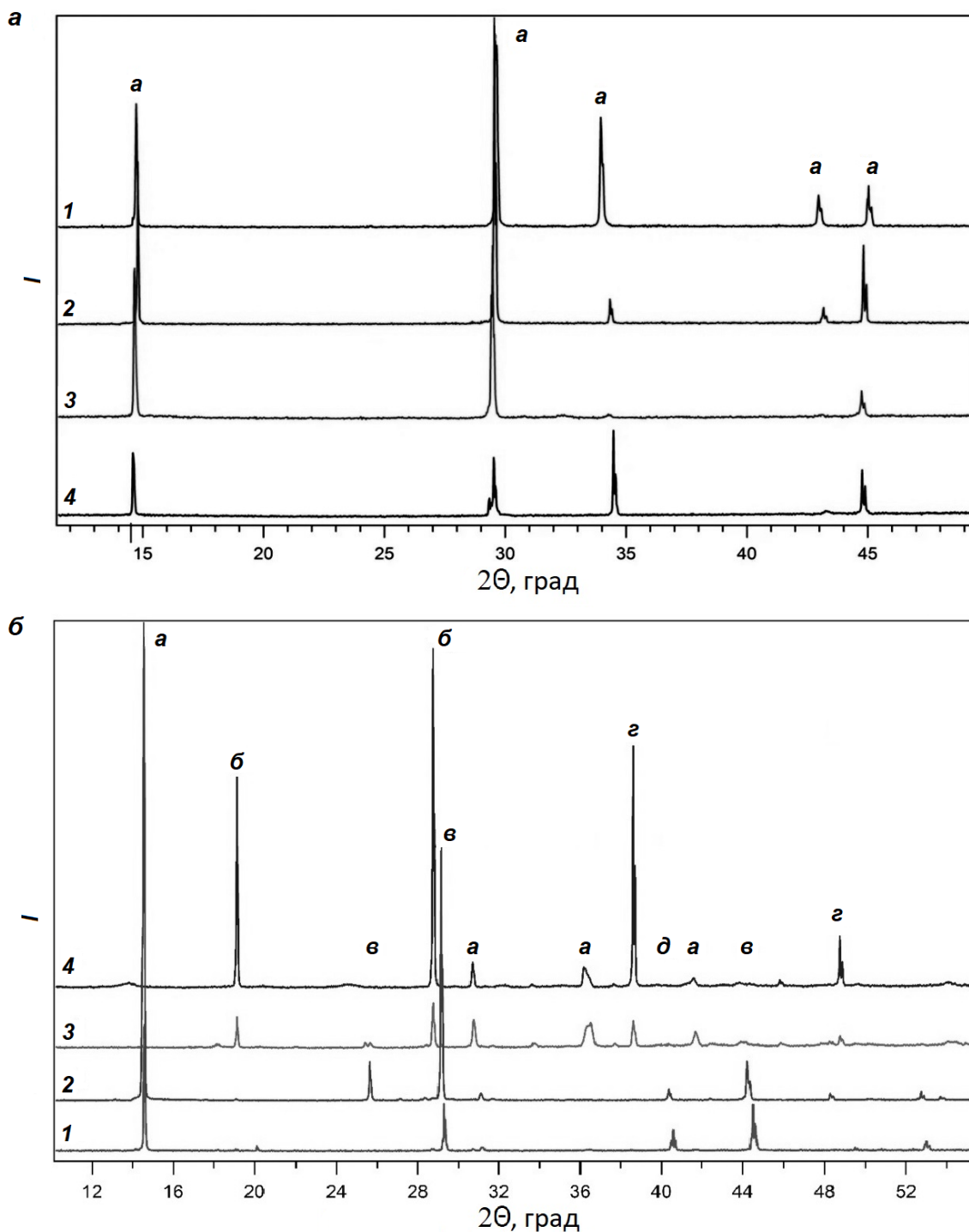


Рис. 18. Дифрактограммы образцов VSe_2 , образованных в высокотемпературной области ампулы с Cl_2 (1) и I_2 (2) и в низкотемпературной области ампулы с Cl_2 (3) и I_2 (4). *a* – характеристические пики VSe_2 (PDF 01-074-1411) (А). Дифрактограммы образцов $ZrSe_2$, образованных в высокотемпературной области 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).

На рис. 18 представлены дифрактограммы образцов VSe_2 и $ZrSe_2$, полученных методом химического транспорта с использованием Cl_2 и I_2 в качестве транспортных агентов. В случае селенида ванадия в «горячей» (высокотемпературной), равно как и в «холодной» (низкотемпературной) 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. 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.

Согласно нашей оценке термодинамических параметров протекания транспортных реакций с участием дителлурида циркония следует ожидать, что транспорт вещества будет протекать в направлении горячей зоны ампулы.

3.2 Характеризация полученных образцов

3.2.1 Кристаллы VX_2 и ZrX_2 ($X = Se, Te$)

В ходе данной работы были получены образцы кристаллов VSe_2 , $ZrSe_2$, VTe_2 и $ZrTe_2$. Все они представляют собой серые пластинки с металлическим блеском. В основе этих кристаллов лежит гексагональное строение. Размеры и степень обособленности отдельных кристаллов зависят от условий синтеза. Используемые в этом исследовании кристаллы были выращены в условиях, указанных в разделах 2.1.1.1 и 2.1.1.2. На рис. 19 приведены фотографии полученных образцов.

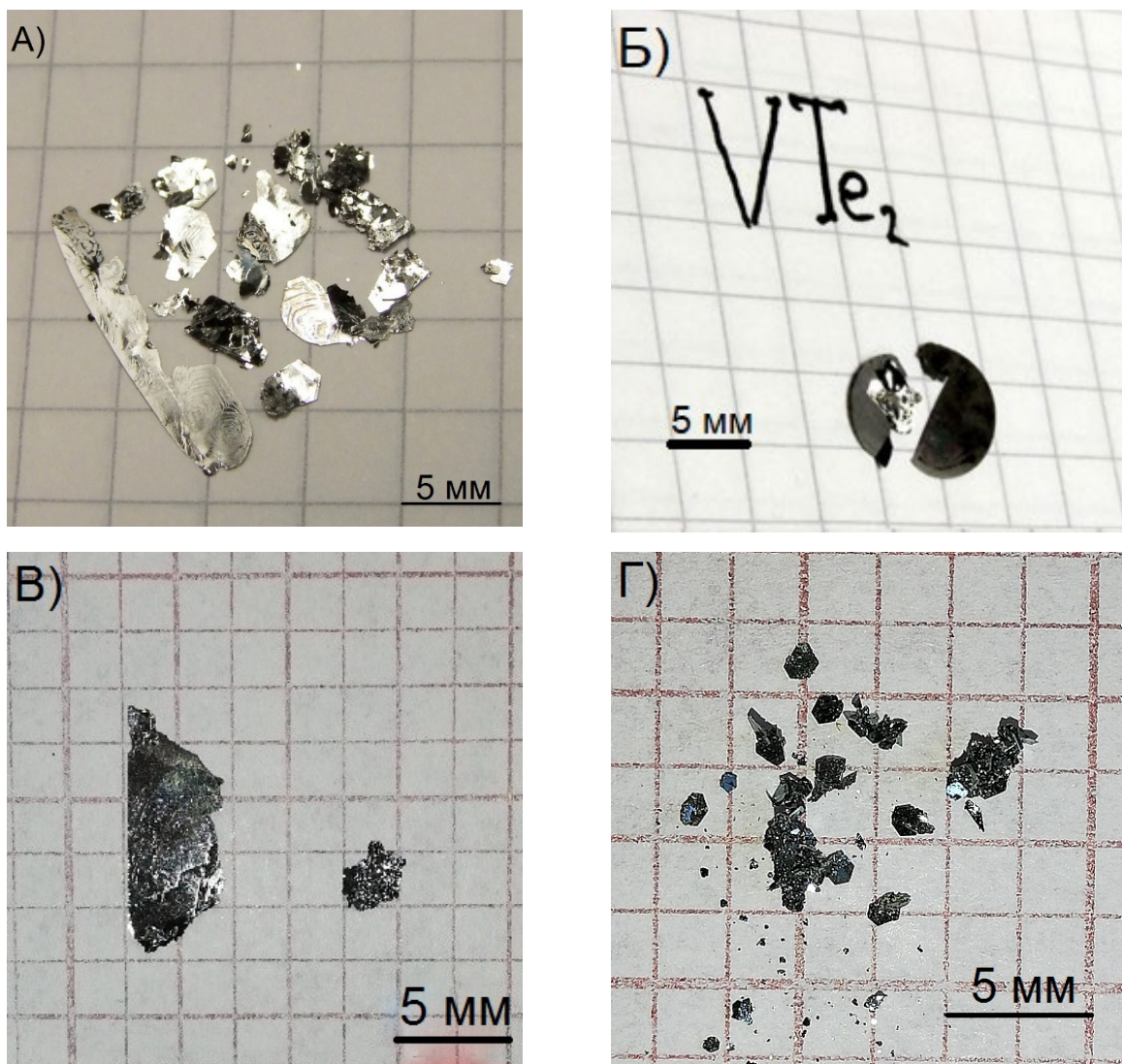


Рис. 19, фотографии извлеченных из ампулы кристаллов слоистых дихалькогенидов, выращенных методом ХТР с использованием различных транспортных агентов. А) VSe_2 / I_2 , Б) VTe_2 / I_2 , В) VSe_2 / Cl_2 , Г) $ZrSe_2 / Cl_2$

На рис. 19 (А) показано сравнение размеров крупного кристалла VSe_2 , выращенного с I_2 в качестве транспортного агента и выращенного в таких же условиях кристалла VSe_2 , при росте которого в качестве транспортного агента использовался Cl_2 (В). В то же время, как будет показано ниже, кристаллы VSe_2 / Cl_2 обладали повышенной концентрацией дефектов. В случае $ZrSe_2$ наблюдалась обратная тенденция. Средний размер кристаллов, выращенных с использованием Cl_2 уступал размеру кристаллов, полученных при помощи йодного транспорта.

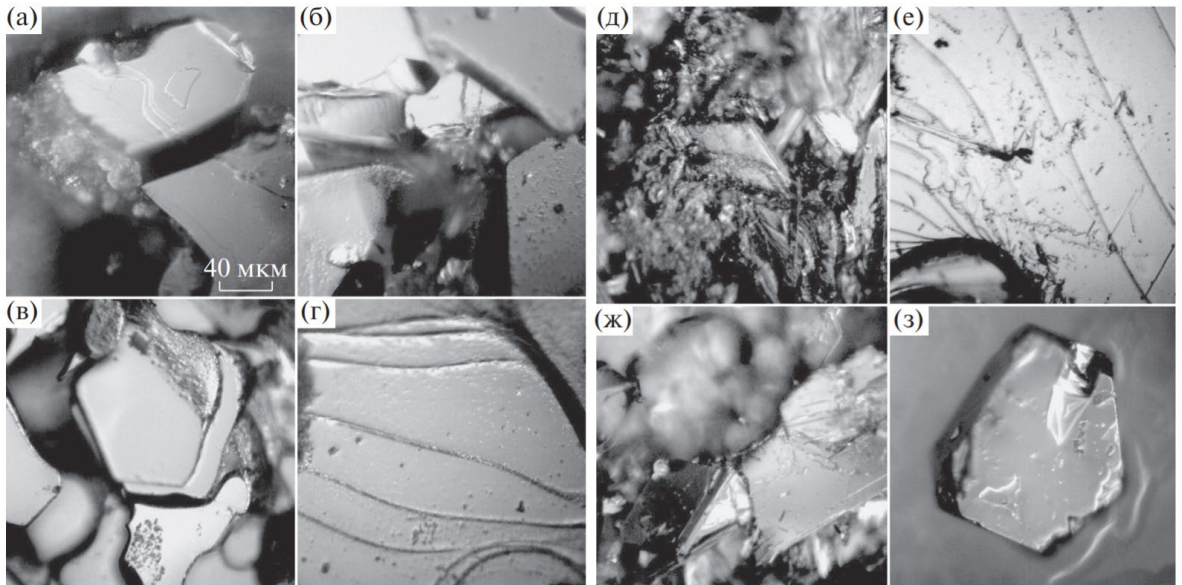


Рисунок 20. Микрофотографии вещества, извлеченного из высокотемпературной (гор.) и низкотемпературной (хол.) зоны ростовых ампул: VSe_2/Cl_2 : а – (хол.), б – (гор.); VSe_2/I_2 : в – (хол.), г – (гор.); $ZrSe_2/Cl_2$: д – (хол.), е – (гор.); $ZrSe_2/I_2$: ж – (хол.), з – (гор.). Все изображения получены при одинаковом увеличении.

На микрофотографиях кристаллов, представленных на рис. 20. можно видеть характерные для гексагональной сингонии углы, составляющие 120° (а,б,в,з), линии роста, свидетельствующие о слоистом строении кристаллов (г,е). На рис. 20ж виден прямоугольный кристалл $ZrSe_3$, относящийся к основной примесной фазе в образце.

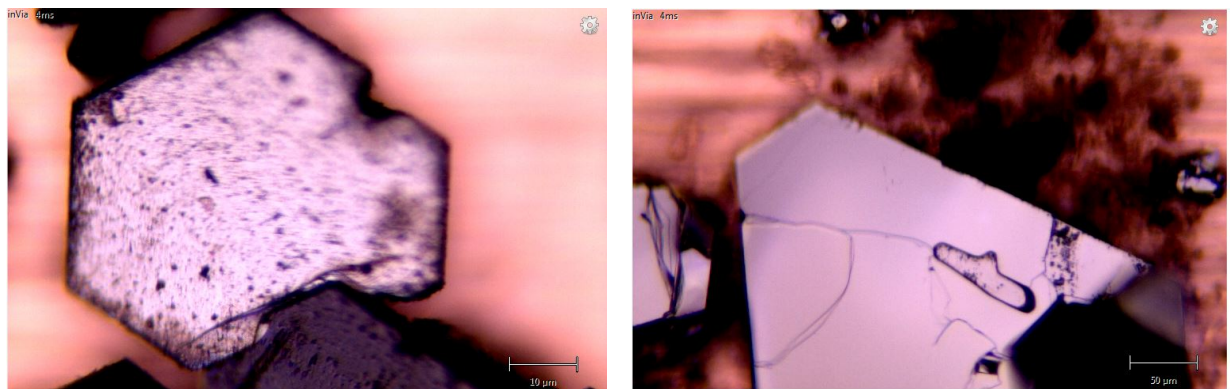


Рис 21 Кристалл VSe_2 , извлеченный из ростовой ампулы (а) и свежий скол кристалла VSe_2 из той же ампулы (б)

Разница между необработанной и свежесколотой поверхностью хорошо видна на рис. 21, где представлены нетронутый и сколотый кристаллы VSe_2 .

3.2.1.1 Дифракционные методы исследования

Строение и параметры кристаллической решетки были изучены рядом дифракционных методов исследования: РФА, LEED и рентгеновской дифракцией по методу Лауэ.

Структура и фазовый состав образцов VX_2 и ZrX_2 ($X = Se, Te$) были исследованы методами РФА и дифракции по Лауэ. На рис. 22 представлены лауэграммы образцов VX_2 ($X = Se, Te$), полученных с помощью I_2 и Cl_2 в качестве транспортных агентов.

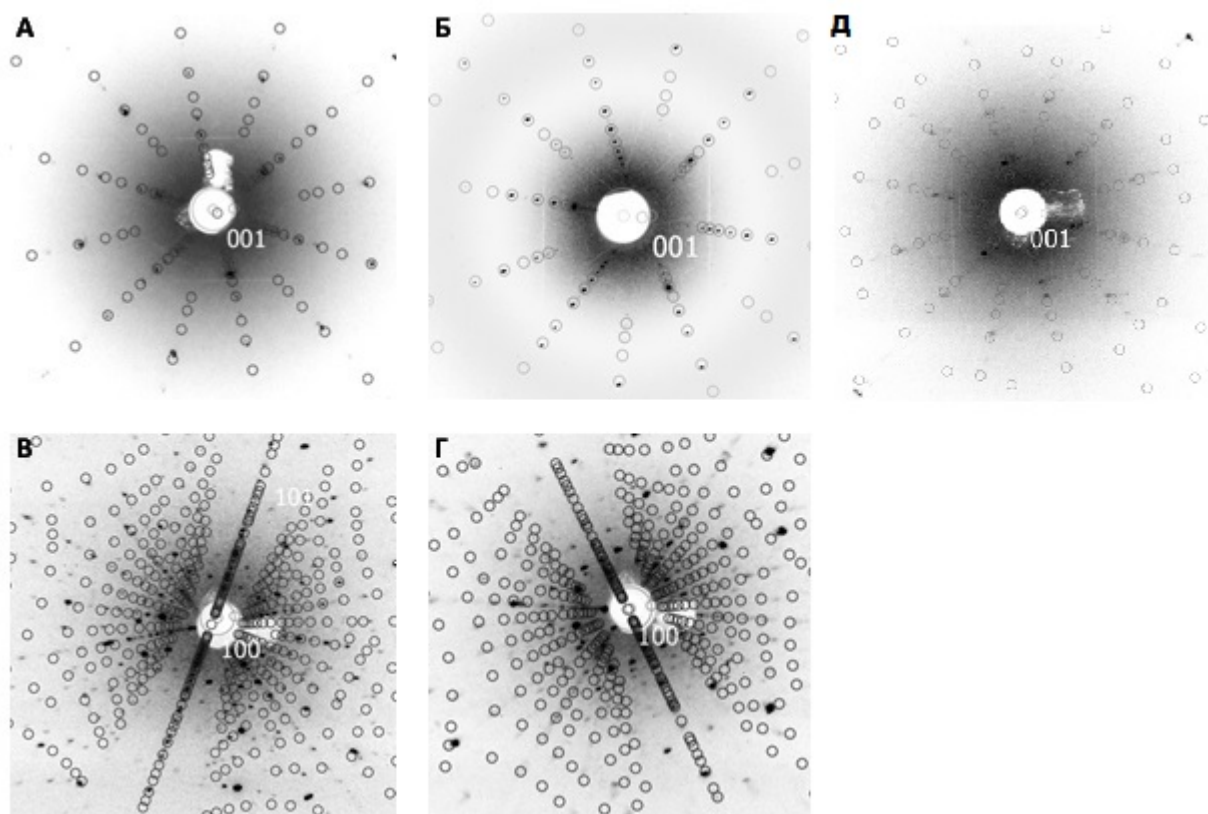


Рис. 22 Лауэграммы кристаллов VSe_2 (А, Б) и VTe_2 (В, Г). Образцы А и В были получены с использованием I_2 в качестве транспортного агента. Образцы Б и Г были получены с использованием VCl_3 . Серые окружности на рисунке обозначают теоретические положения рефлексов, соответствующих структуре образца. На рис. 22(д) показана лауэграмма образца $ZrSe_2 / I_2$

В таблице 14 приведены параметры кристаллической решетки, рассчитанные по полученным лауэграммам. Видно, что образцы VSe_2 и $ZrSe_2$ обладают гексагональной структурой (пр. группа 164), а кристаллы VTe_2 перешли в низкотемпературную модификацию с пониженной симметрией (пр. группа 12).

Таблица 14: Расчет параметров кристаллической решетки согласно данным дифракции по Лауэ

Образец	Пр. группа	a	b	c	α	β	γ
VSe_2/I_2	164	3.2038	3.2038	6.2095	90	90	120
VSe_2/Cl_2	164	3.3193	3.3193	6.0941	90	90	120
VTe_2/I_2	12	19.324	3.667	9.205	90	133.3	90
VTe_2/Cl_2	12	19.318	3.564	9.025	90	133.4	90
$ZrSe_2/I_2$	164	3.6579	3.6579	6.0139	90	90	120

Рассчитанные на основе данных РФА параметры кристаллической решетки приведены в таблице 15. Фазовый состав полученных образцов подтверждает предположения, изложенные в разделе 3.1.

Таблица 15: параметры решетки

Образец	Пространственная группа	a	b	c
VSe ₂ /I ₂	164	3.31(13)	3.31(13)	6.09(1)
VSe ₂ /Cl ₂	164	3.353(3)	3.353(3)	6.132(12)
VTe ₂ /I ₂	12	19.054(6)	3.597(1)	9.067(3)
VTe ₂ /Cl ₂	12			

Метод дифракции низкоэнергетических электронов, или LEED, использовался для предварительной оценки качества поверхности на свежем сколе перед дальнейшей характеристикой. Изображения, полученные этим методом, приведены на рис. 23. Отчетливая шестиугольная картина рефлексов говорит о гексагональном строении, высоком качестве поверхности и отсутствии поликристаллических сrostков внутри исследуемого участка.

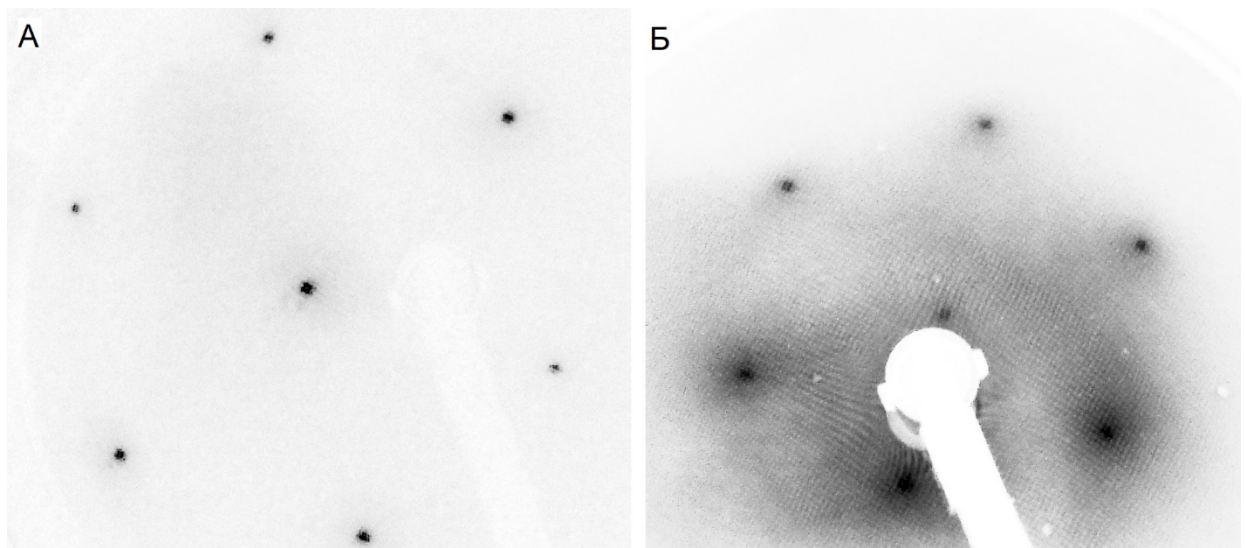


Рис. 23 Картина рефлексов свежей поверхности VSe₂ (А) и VTe₂ (Б), полученная методом дифракции медленных электронов (LEED)