

### 3.2.2.2 КР-спектры полученных образцов

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

На рис. 23,24 и 26 приведены КР-спектры выращенных кристаллов. При комнатной температуре хорошо видны моды колебаний  $E_g$  (в плоскости слоя) и  $A_{1g}$  (перпендикулярно ей), соответствующие колебаниям кристаллической решетки образца. Продолжительная экспозиция в атмосферных условиях как правило приводит к окислению вещества под пятном луча, что накладывает ограничения на мощность возбуждающего излучения. При понижении температуры образца картина КР-пиков меняется, как будет показано в разделе 3.3.

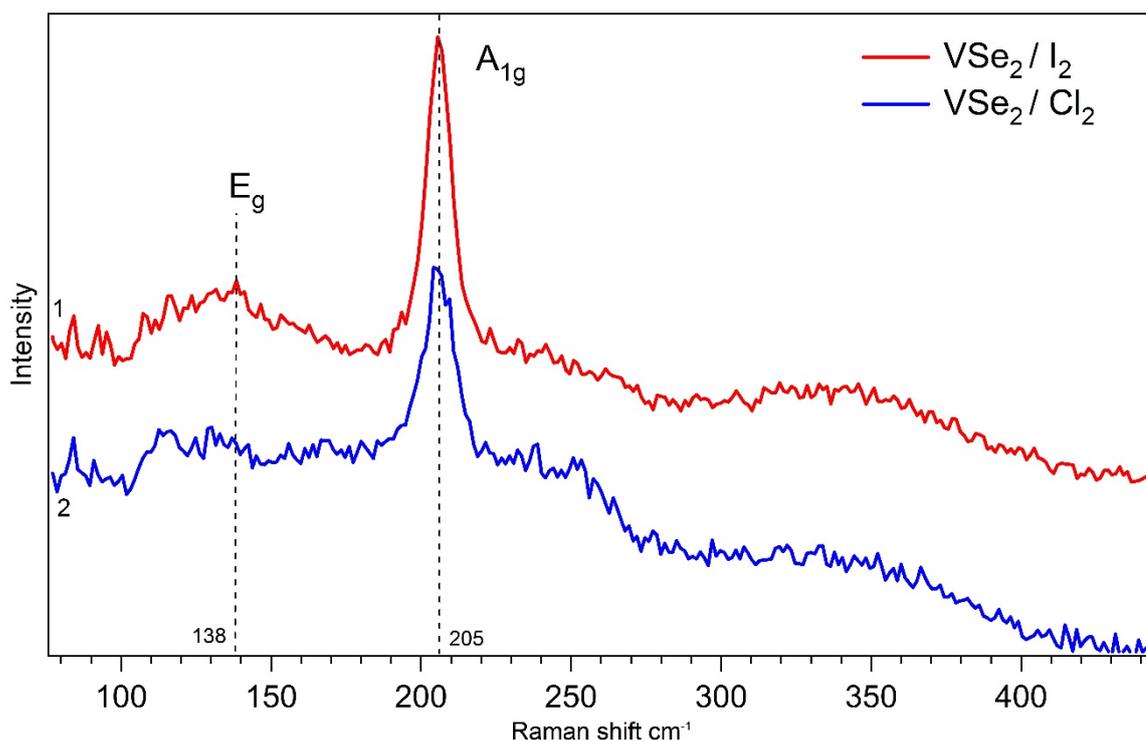


Рис. 23 КР-спектры образцов  $\text{VSe}_2$ , выращенных с  $\text{I}_2$  (1) и  $\text{Cl}_2$  (2) в качестве транспортных агентов.  $\lambda_{\text{ex}} = 532\text{nm}$ .

На рис. 23 показаны КР-спектры кристаллов  $\text{VSe}_2$ , выращенных с  $\text{I}_2$  (1) и  $\text{Cl}_2$  (2) в качестве транспортных агентов, записанные при комнатной

температуре. Видно, что положение характеристических пиков не зависит от транспортного агента. При этом пик  $A_{1g}$  ( $205 \text{ см}^{-1}$ ) в случае (2) оказывается шире и ниже (ширина на полувысоте (FWHM)  $\sim 11 \text{ см}^{-1}$  против  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  для случая (1), что говорит о более высокой концентрации дефектов в кристалле. Это наблюдение подтверждается данными микроскопии. В то же время, в работе [112] сообщается, что им удалось получить качественные кристаллы с использованием  $\text{Cl}_2$ , из чего можно сделать вывод о том, что природа транспортного агента не является определяющим фактором для качества получаемых кристаллов.

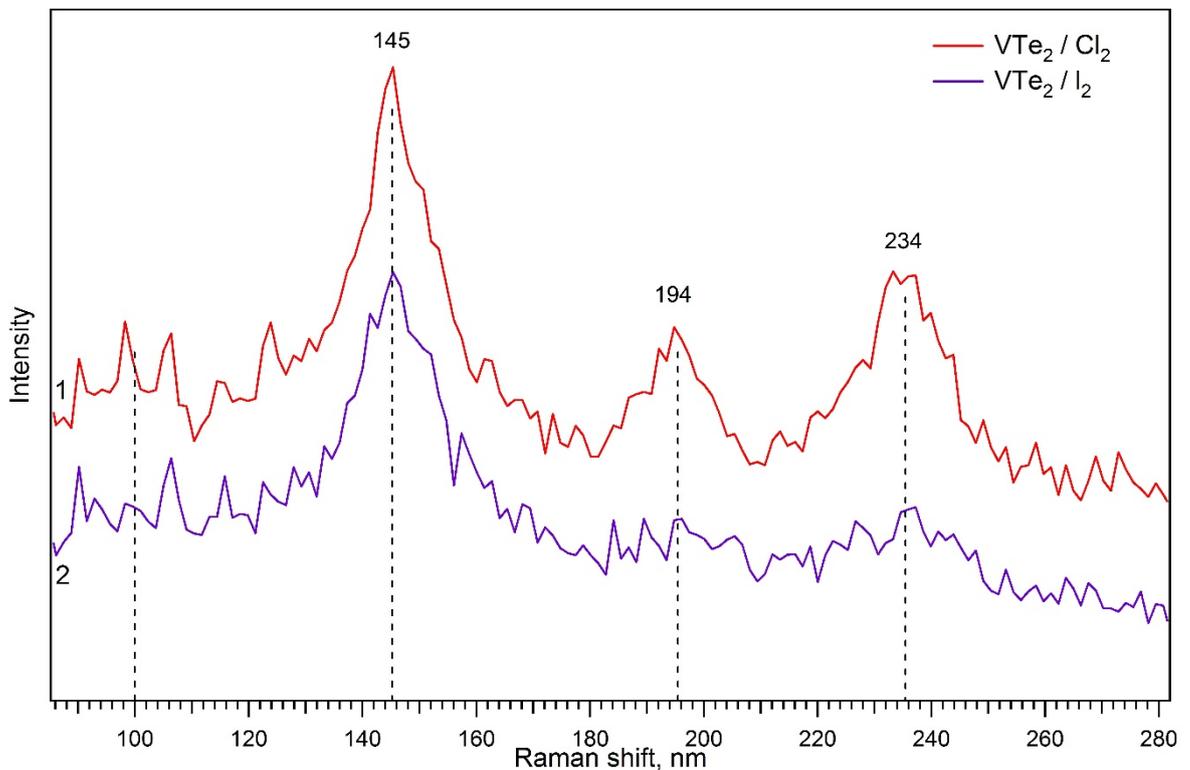


Рис. 24 КР-спектры образцов  $\text{VTe}_2$ , выращенных с  $\text{Cl}_2$  (1) и  $\text{I}_2$  (2) в качестве транспортных агентов.  $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$ .

На рис. 24 представлены КР-спектры образцов  $\text{VTe}_2$ , с  $\text{Cl}_2$  (1) и  $\text{I}_2$  (2) в качестве транспортных агентов, записанные при комнатной температуре. На обоих спектрах отчетливо видны пики на  $145 \text{ см}^{-1}$  и  $234 \text{ см}^{-1}$ . Ожидаемый на основании литературных данных пик в области  $100 \text{ см}^{-1}$  очень сильно уширен

в обоих случаях. Пик в области  $194\text{ см}^{-1}$  отчетливо выражен на спектре (1), но подавлен в случае (2).

Различие в интенсивности пиков, находящихся на отметках  $194\text{ см}^{-1}$  и  $234\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о образовании двух разных политипов  $\text{VTe}_2$ , в которые перешли при остывании выращенные при  $T=850^\circ\text{ С}$  кристаллы  $\text{VTe}_2$ .

Ярко выраженный пик, расположенный на  $234\text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о переходе образца  $\text{VTe}_2/\text{Cl}_2$  в CDW-фазу, характеризующуюся периодическим искажением кристаллической решетки, при котором некоторые атомы V оказываются сдвинуты относительно оси b (рис. 25, тип 2) Согласно литературным данным [24], образование такого политипа характерно для образцов с более высоким содержанием теллура (в пределах области гомогенности  $\text{VTe}_2$ ), в то время, как избыток V приводит к образованию CDW-фазы, не имеющей такого искажения (тип 1).

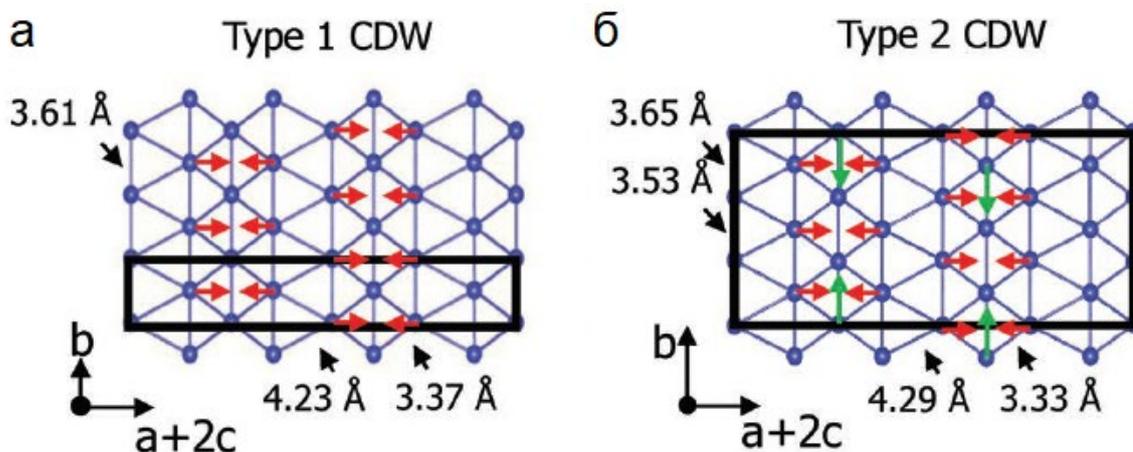


Рис. 25. Периодическое искажение кристаллической решетки  $\text{VTe}_2$ , тип 1 (а) и тип 2 (б), [24].

Как видно из представленных КР-спектров, образец, выращенный с использованием  $\text{Cl}_2$ , тяготеет к кристаллизации в виде политипа 2, в то время как образец, выращенный с использованием  $\text{I}_2$  образовал кристалл, обладающий структурой политипа 1. Это может быть связано с тем, что

некоторая часть ванадия была выведена из процесса химического транспорта, будучи связанной в инертный в условиях реакции  $VCl_2$ , что в свою очередь обусловило локальный избыток теллура в реакционной смеси.

Спектр образца  $ZrSe_2$ , выращенного с йодом, представлен на рис. 26.

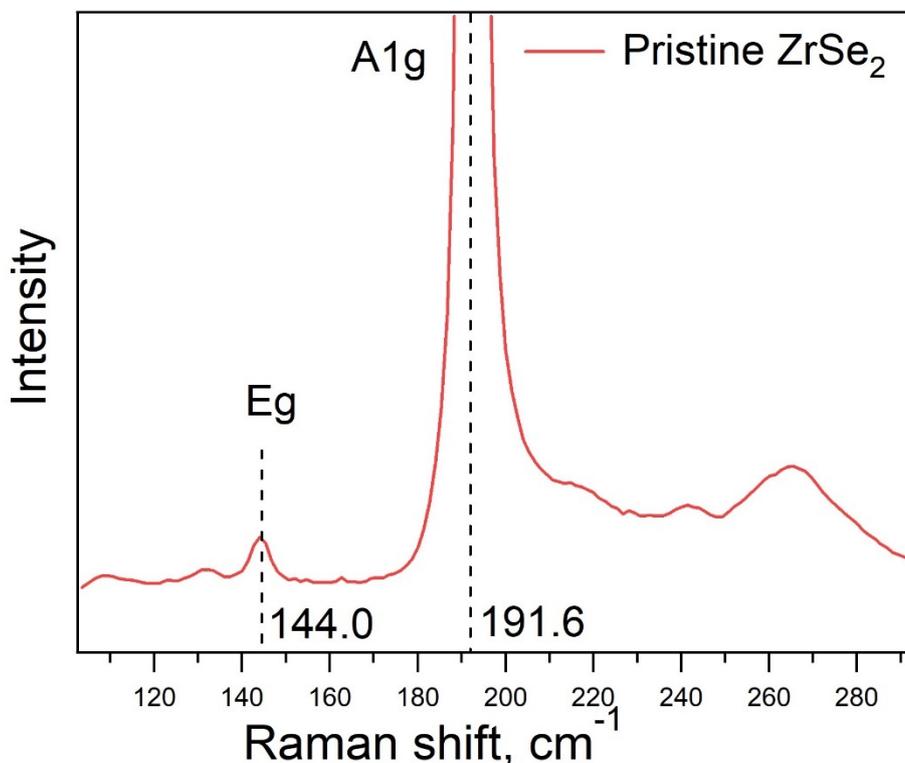


Рис. 26 КР-спектры образцов  $ZrSe_2$ , выращенных с  $I_2$  (2) в качестве транспортного агента.  $\lambda_{ex} = 532nm$ .

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

### 3.2.2.3 XPS – спектроскопия полученных образцов.

Химический состав полученных образцов был изучен методом РФЭС с целью обнаружения малых примесей посторонних элементов, в частности, следов транспортного агента.

На рис. 27 представлены РФЭС-спектры синтезированных кристаллов. Результаты рентгеновского фотоэлектронного анализа подтверждают однофазность полученных образцов.

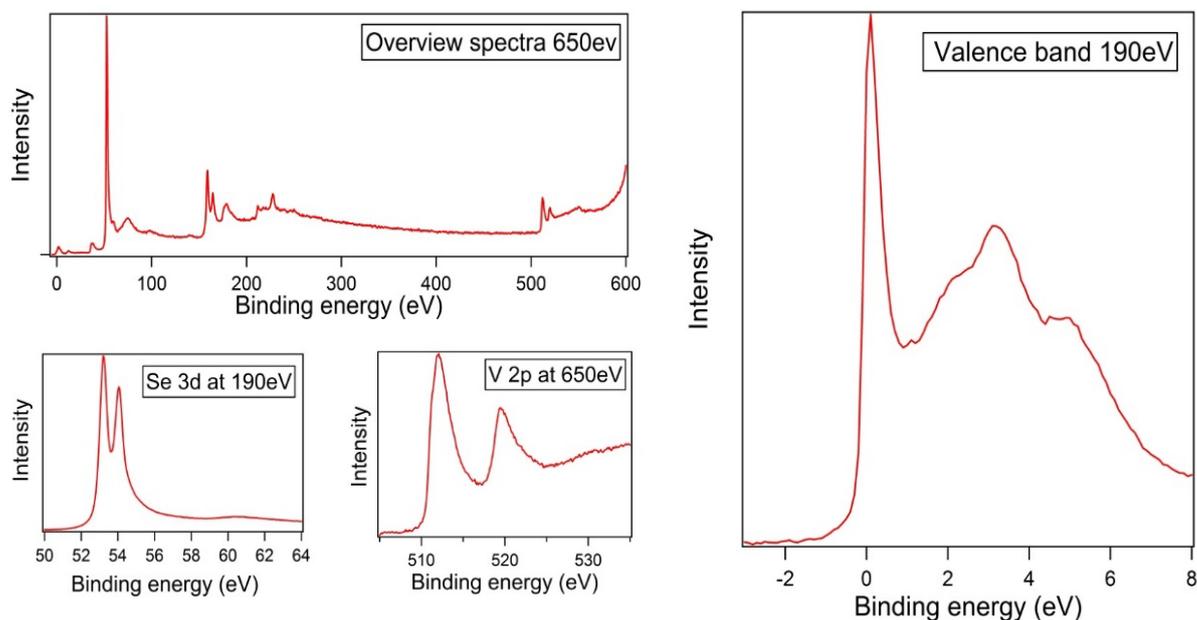


Рис 27. РФЭС-спектр образца  $VSe_2$ , выращенного с помощью  $I_2$  в качестве транспортного агента. А) – обзорный спектр образца, Б) – структура валентной зоны, В) и Г) – характеристические пики Se 3d и V 2p соответственно.

Определение стехиометрических соотношений из данных РФЭС в случае слоистых дихалькогенидов оказывается сильно затруднено тем, что свой вклад в интенсивность разных характеристических пиков дают не только электроны атомов поверхностного тройного слоя, но и электроны атомов нижележащих слоев, из-за чего результаты расчетов, основанных на относительной интенсивности пиков различных элементов в образце оказываются сильно искажены.

Помимо определения различных примесных фаз, возможности рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии могут быть использованы для исследования образцов слоистых дихалькогенидов, легированных

различными щелочными и щелочными металлами, что будет рассмотрено ниже.

### 3.2.2 Интеркаляционные соединения на основе $VSe_2$ и $ZrSe_2$

#### 3.2.2.1 Соединения $X_xMeSe_2$ ( $X = Li, K, Cs$ )

В ходе этой работы нами были получены и исследованы образцы состава  $Li_xZrSe_2$ ,  $K_xZrSe_2$ ,  $Cs_xZrSe_2$  и  $Cs_xVSe_2$ .

Таблица 16: возможность интеркаляции щелочных металлов в объемных образцах  $VSe_2$  и  $ZrSe_2$  из газовой фазы.

	Li (пары)	n-BuLi	K (пары)	Cs (пары)
$VSe_2$	—	—	—	+
$ZrSe_2$	—	+	+	+

Кристаллы  $ZrSe_2$  удалось проинтеркалировать парами Li в условиях сверхвысокого вакуума (с использованием геттеров) и при погружении кристалла в 1M раствор n-BuLi в гексане. При контакте образцов  $VSe_2$  с раствором n-BuLi, равно как и с парами щелочных металлов за исключением Cs, наблюдалось быстрое разрушение кристаллов. В случае  $ZrSe_2$  интеркаляция объемных кристаллов парами K и Cs в ростовой ампуле прошла успешно. Реализовать интеркаляцию кристаллов парами Li в кварцевой ампуле не удалось из-за того, что пары металла вступали в реакцию с веществом стенок ампулы и разрушали их.

При насыщении образца щелочными металлами поверхность кристалла теряла металлический блеск и приобретала ярко выраженную окраску: зеленую в случае  $ZrSe_2 / Li$  и синюю в случае остальных интеркалятов (см. рис. 28). Во всех случаях наблюдалась деградация поверхности кристалла: на рис.

28 видны трещины, возникшие там, где концентрация металла оказалась достаточно высока для того, чтобы вступить в реакцию с веществом кристалла вместо интеркаляции.

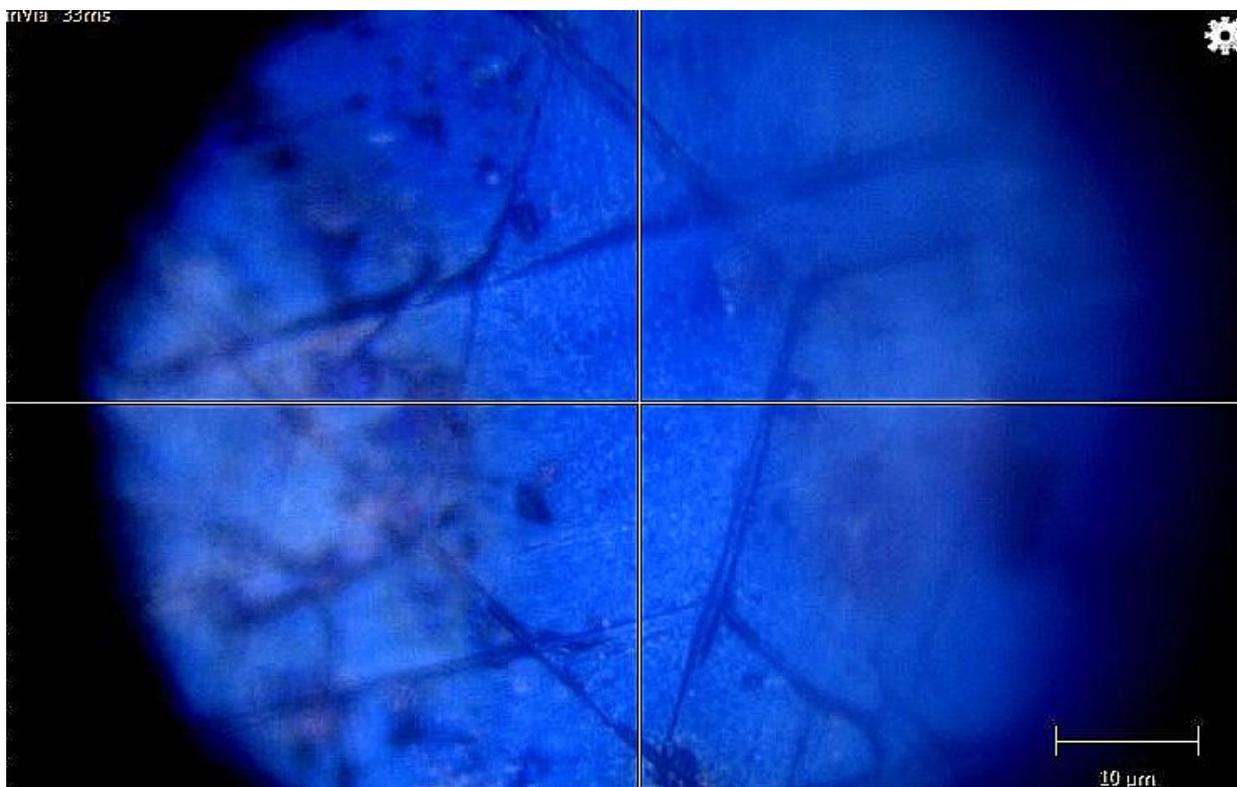


Рис. 28. Микрофотография кристалла  $ZrSe_2$  после интеркаляции Cs. Снимок получен на оптическом микроскопе Renishaw.

### 3.2.2.2 КР-спектроскопия соединений $X_xMeSe_2$ ( $X = Li, K, Cs$ )

Полученные образцы слоистых дихалькогенидов, легированные щелочными металлами, были исследованы методом КР-спектроскопии, чтобы подтвердить или опровергнуть образование интеркаляционных соединений.

На рис. 29 – 31 показаны спектры комбинационного рассеяния образцов  $X_xMeSe_2$  ( $X = Li, K, Cs$ ), записанные в области коротких ( $0-100\text{ см}^{-1}$ ) и нормальных ( $100-500\text{ см}^{-1}$ ) рамановских сдвигов. На рис. 29 хорошо виден сдвиг характеристических пиков  $E_g$  и  $A_{1g}$  в образцах  $ZrSe_2$ , связанный с внедрением атомов щелочного металла в структуру кристалла. Пик  $E_g$ , соответствующий колебаниям атомов в плоскости кристалла, перемещается на  $\sim 5\text{ см}^{-1}$  в сторону уменьшения энергии колебаний (из положения  $\sim 144\text{ см}^{-1}$  в

положение  $\sim 139 \text{ cm}^{-1}$ ). Энергия пика  $A_{1g}$ , соответствующего колебаниям, перпендикулярным направлению слоев в кристалле, напротив, увеличивается на  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  (с  $191,6 \text{ cm}^{-1}$  до  $\sim 199,9 \text{ cm}^{-1}$ ).

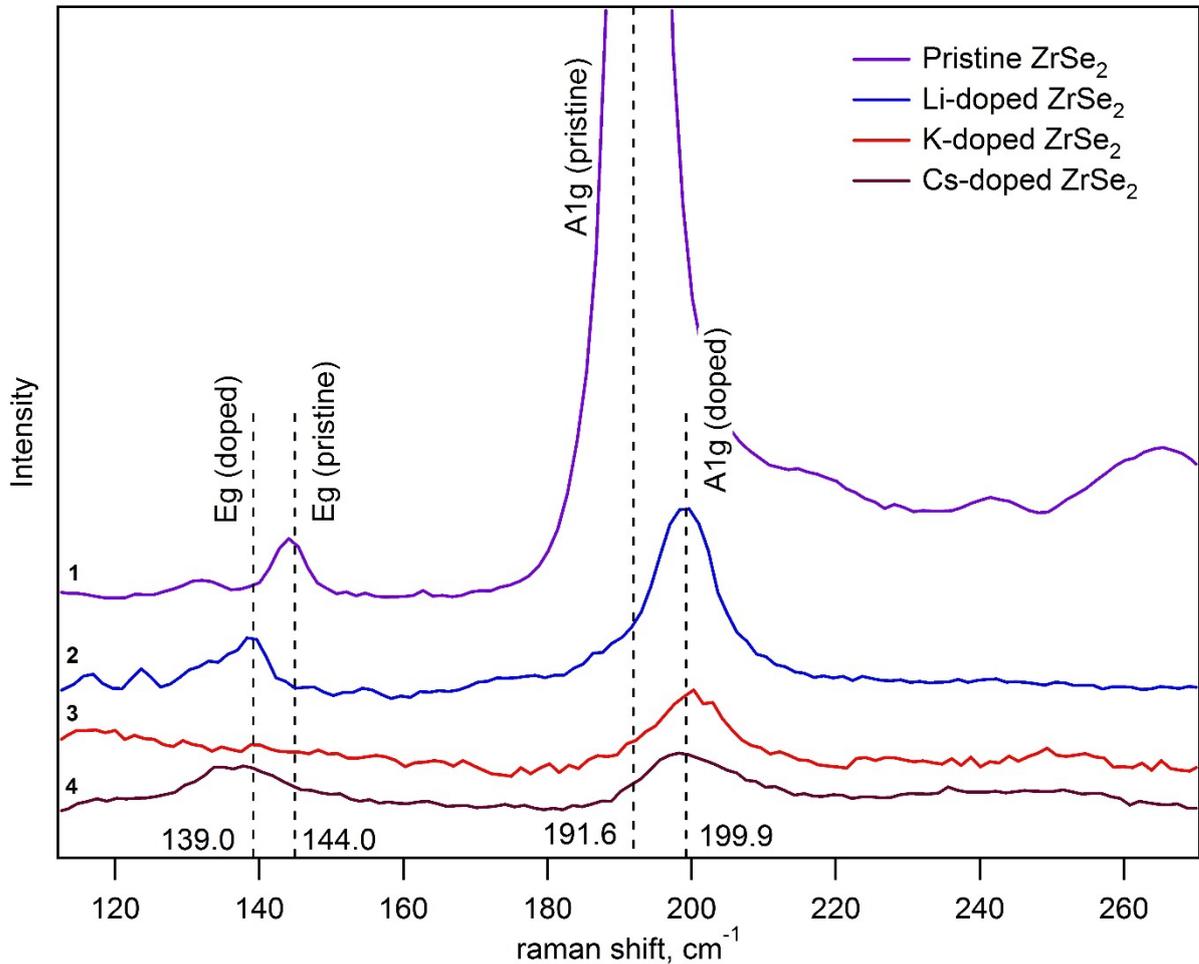


Рис 29. КР-спектры чистого (1), и допированных Li (2), K (3) и Cs (4) образцов  $ZrSe_2$

Из этого следует, что внесение примеси щелочных металлов в структуру TMDC увеличивает энергию колебаний  $A_{1g}$  (перпендикулярно слоям) и уменьшает энергию, необходимую для возбуждения колебаний  $E_g$  (в плоскости слоев). Это явление можно объяснить изменением геометрии зарядов в кристалле: увеличением межслоевого расстояния и ослаблением взаимного влияния атомов халькогена и одновременным появлением новых заряженных центров (атомов щелочного металла) в ван-дер-Ваальсовой щели,

что приводит к суммарному усилению одних и ослаблению других электростатических взаимодействий в структуре образца.

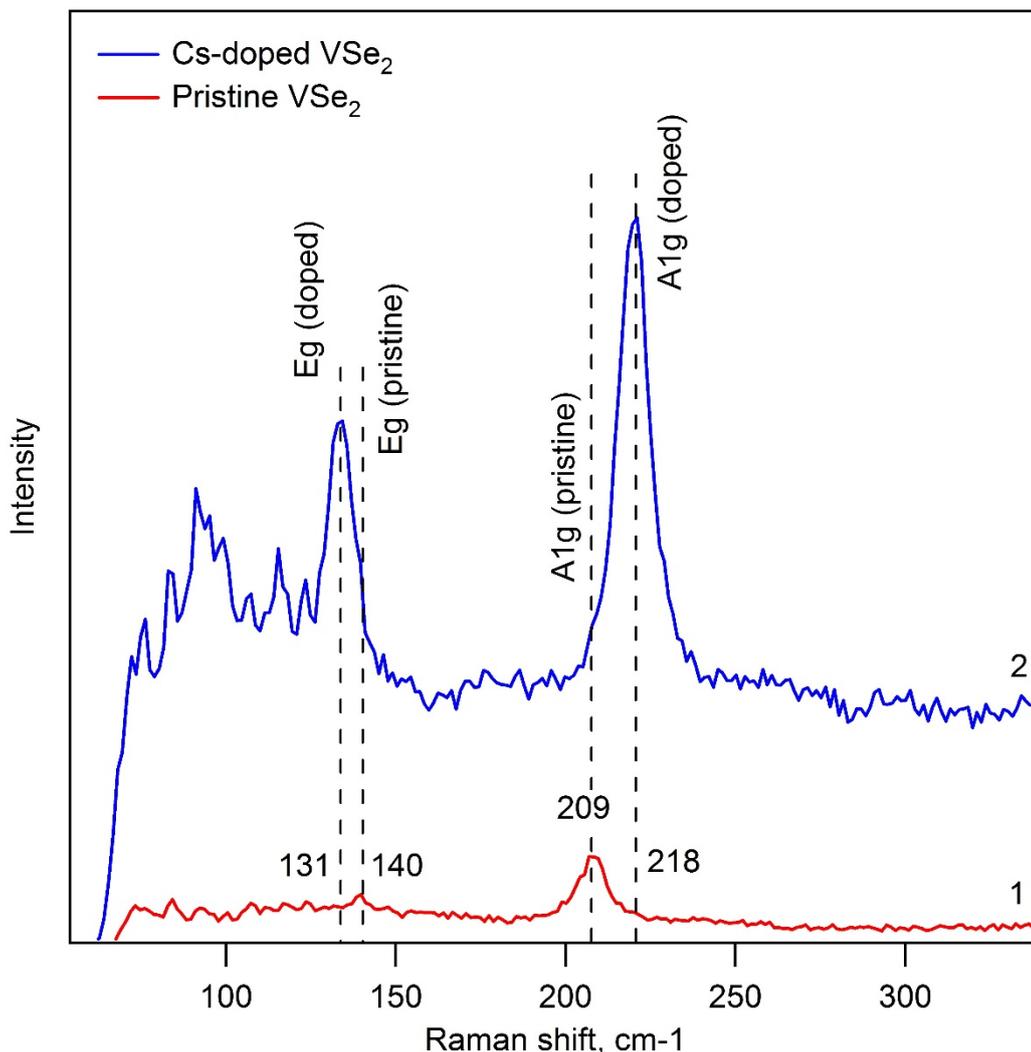


Рис 30. КР-спектры чистого (1), и допированного Cs (2) образцов VSe<sub>2</sub>

Такую же закономерность можно наблюдать на рис. 30 для образца VSe<sub>2</sub>, допированного Cs. Энергия колебательной моды Eg уменьшается ( $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$  до  $\sim 131 \text{ cm}^{-1}$ ), а моды A1g увеличивается (с  $\sim 209 \text{ cm}^{-1}$  до  $\sim 218 \text{ cm}^{-1}$ ) при введении атомов Cs в структуру кристалла VSe<sub>2</sub>.

На рис. 31 представлены КР-спектры образцов ZrSe<sub>2</sub>, записанные в области низких КР-сдвигов с использованием специального фильтра, что впервые позволило изучить КР-спектры допированных щелочными металлами слоистых дихалькогенидов Zr в области  $20\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ . В этой области были

обнаружены пики, положение которых зависит от природы допанта:  $\sim 51 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 71 \text{ cm}^{-1}$  для Li,  $\sim 38 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 62 \text{ cm}^{-1}$  для K, и широкая полоса около  $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$  в случае Cs. Наличие антистоксовой компоненты подтверждает КР-природу ЭТИХ СИГНАЛОВ.

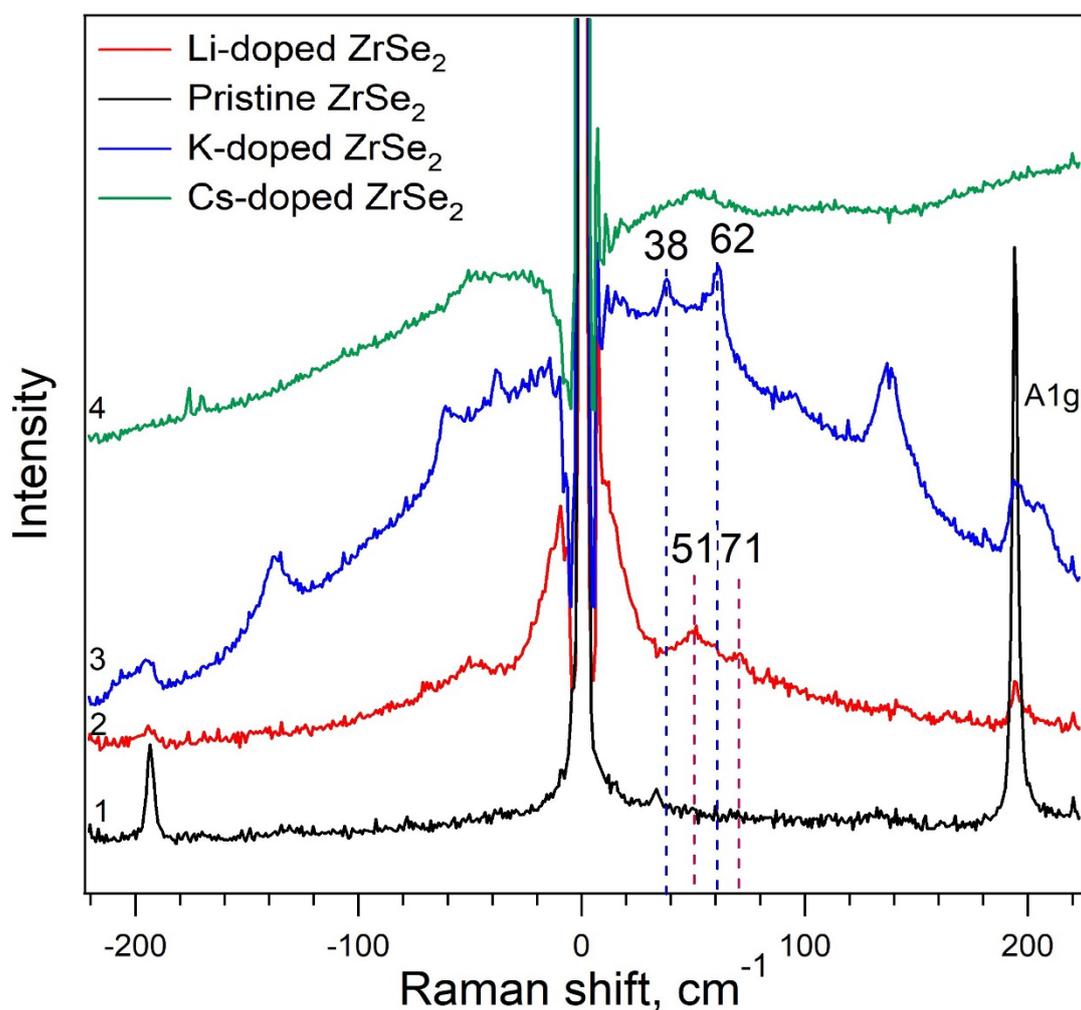


Рис 31. КР-спектры чистого (1), и допированных Li (2), K (3) и Cs (4) образцов ZrSe в области низких волновых чисел

Появление этих сигналов может быть объяснено рядом причин: во-первых, оно может свидетельствовать об изменениях кристаллической решетки и появлению дефектов в кристалле, связанных с взаимодействием дихалькогенида и паров щелочного металла в процессе интеркаляции. Во-вторых, появление этих сигналов может быть связано с электронными

переходами в образце, и в-третьих, они могут соответствовать колебанию атомов щелочных металлов.

Высокое качество полученных образцов, подтвержденное методами ARPES и LEED свидетельствует против предположения о дефектной природе этих сигналов. Тот факт, что измерения проводились при комнатной температуре, делает маловероятным регистрацию электронных переходов в образце методом КР-спектроскопии. В свою очередь, то, что положение сигналов зависит от природы допанта, заставляет предположить, что наблюдаемые пики в области низких волновых сдвигов соответствуют колебаниям атомов допанта в структуре кристалла диселенида.

### **3.2.2.3 Фотоэлектронная спектроскопия $ZrSe_2$ и $Li_xZrSe_2$**

Методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением была изучена электронная структура чистых и допированных литием кристаллов диселенида циркония. Измерения проводились при температуре 20 К и давлении, не превышающем  $5 \cdot 10^{-11}$  мБар на поверхности кристалла, сколотой в вакууме непосредственно перед измерением.

На рис. 32А видно, что в кристалле  $ZrSe_2$  максимум валентной зоны приходится на точку  $\Gamma$  первой зоны Бриллюэна. Максимум валентной зоны лежит приблизительно на 1 eV ниже уровня Ферми, из чего следует, что образец обладает ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. В обработанном Li образце (рис. 32Б) в точке M появляется параболическая структура, соответствующая зоне проводимости и пересекающая уровень Ферми, что позволяет говорить о выраженных металлических свойствах образца.

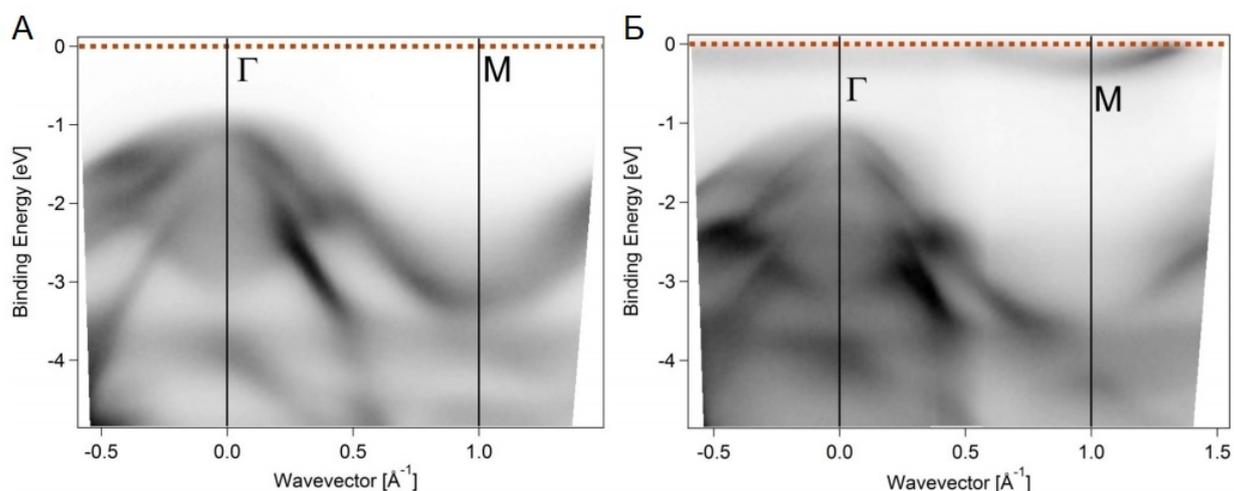


Рис. 32. Срез первой зоны Бриллюэна образцов  $ZrSe_2$  (А) и  $Li_xZrSe_2$  (Б). Пунктиром отмечен уровень Ферми.

Для расчета концентрации носителей заряда была построена карта поверхности Ферми при энергии фотонов, равной 36 eV. Из площади эллипса, отмеченного на рис. 33 (А) следует, что плотность носителей заряда составляет  $4.7 \cdot 10^{14}$  электронов на квадратный сантиметр. Исходя из предположения, что каждый ион Li целиком передает свой заряд дихалькогенидной матрице, можно утверждать, что на две ячейки кристаллической решетки приходится приблизительно 1 атом Li.

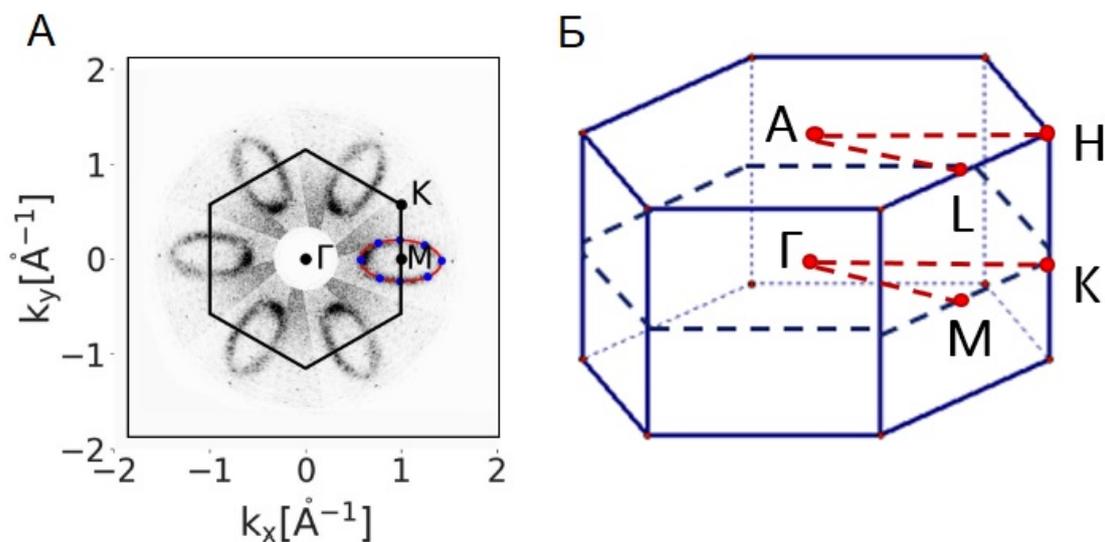


Рис. 33. Карта поверхности Ферми образца  $Li_xZrSe_2$  (А) при энергии фотонов  $h\nu = 36$  eV, и схема первой зоны Бриллюэна образца  $ZrSe_2$  (Б).

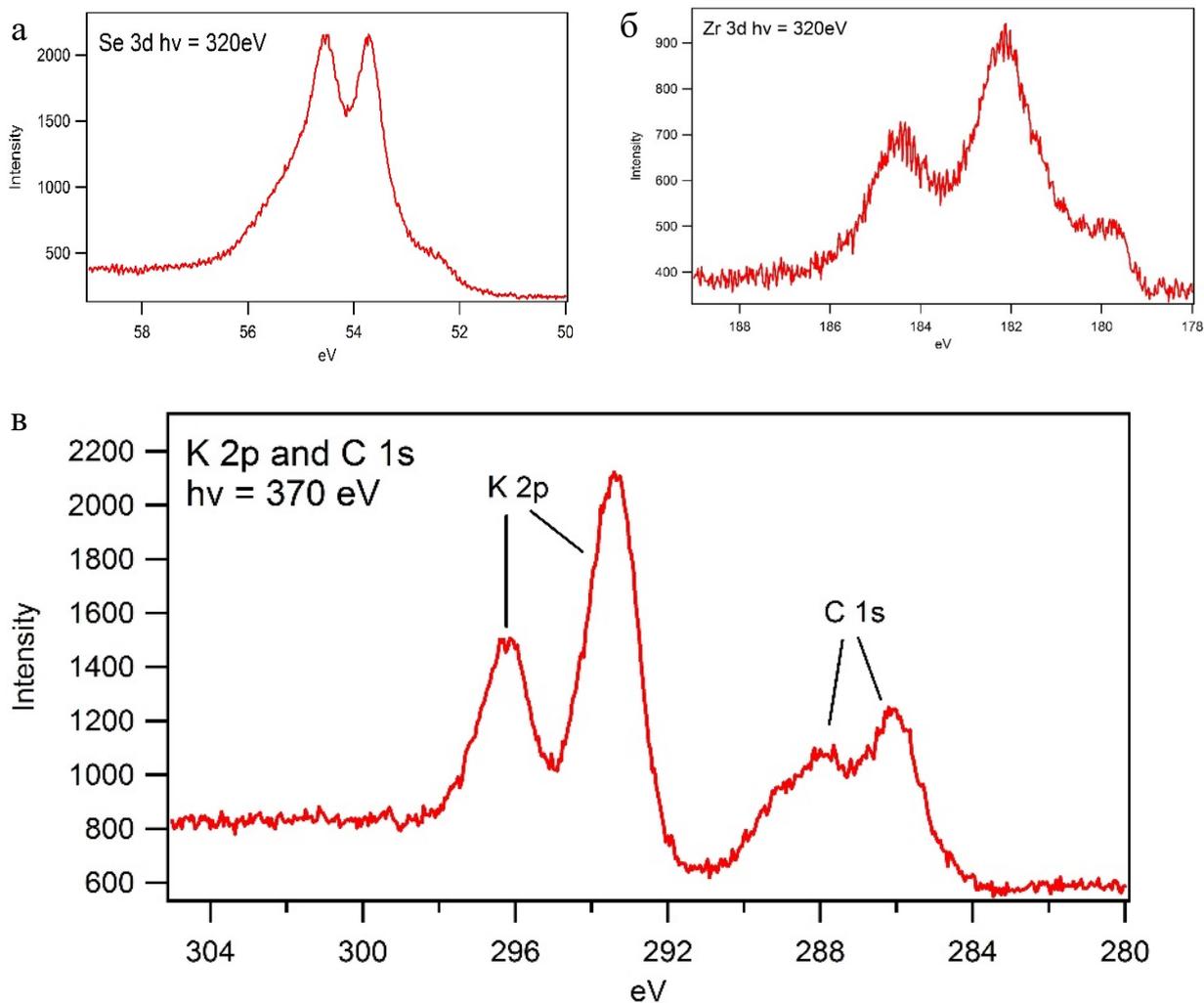


Рис 34 РФЭС-спектры образца  $ZrSe_2$ , допированного К. Показаны хзараактеристические пики Se 3d (а), Zr 3d (б), и К 2p (в).

Спектры РФЭС образца  $ZrSe_2$ , интеркалированного К, представлены на рис. 34. Отчетливый пик К свидетельствует о присутствии атомов калия в структуре образца. Наличие углеродной примеси скорее всего объясняется загрязнением поверхности кристалла эпоксидным клеем, которым образец был закреплен на держателе перед измерением.

### 3.2.2.4 Соединения $Mn_xMeSe_2$ : общая характеристика

Образцы  $Mn_xMeSe_2$  были получены методом химических транспортных реакций. Навеска Mn была помещена в ростовую ампулу вместе с исходными

веществами (Se в гранулах, металлические V и Zr и запаянный в капилляре йод в качестве транспортного агента. Полученные кристаллы были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии, РФЭС и EDX.

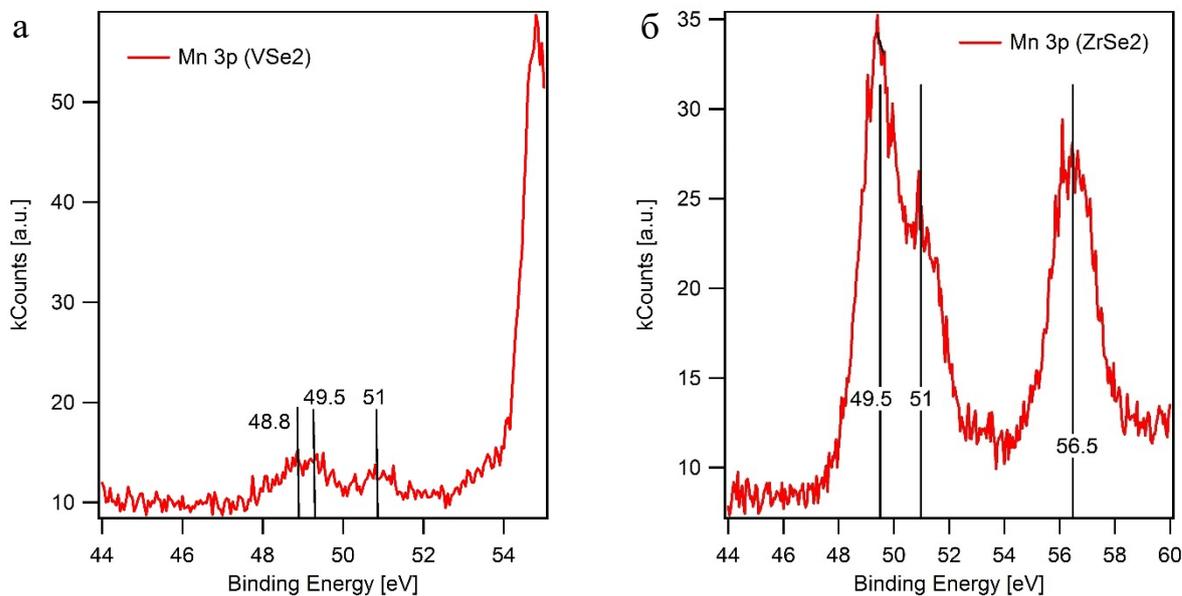


Рис. 35 РФЭС-спектры образцов VSe<sub>2</sub> (а) и ZrSe<sub>2</sub> (б), допированных Mn

На рис. 35. представлены участки XPS-спектров VSe<sub>2</sub> и ZrSe<sub>2</sub>, допированных Mn. На обоих участках хорошо виден пик в области 54-56 eV, соответствующий 3p-электронам селена. Дублет пиков в области 48.8-49.5 eV соответствует 3p-электронам марганца, что говорит о присутствии интеркалированных атомов Mn в структуре образца. На рис. 35(Б) на сигнал марганца накладывается пик 4s-электронов Zr, так же расположенный в области 50 eV.

Наличие на обоих спектрах пика в области 51 eV можно объяснить наличием в образцах атомов Mn, находящихся в разных химических формах – к примеру, в виде допанта и в виде селенида или йодида. Пик, соответствующий сильнее окисленному образцу, будет сдвинут в сторону более высоких энергий связи. Еще более вероятно, что пик, расположенный в области 51 eV на обоих спектрах, соответствует 4d-электронам йода,

использовавшегося при синтезе обоих образцов в качестве транспортного агента.

### 3.2.2.5 Соединения $Mn_xZrSe_2$ : характеристика с помощью методов СЭМ и EDX

В отличие от образцов, легированных щелочными металлами, навеску Mn и Cu вносили в ростовую ампулу на этапе синтеза. Чтобы оценить влияние легирующих добавок на морфологию кристаллов, полученные образцы были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии.

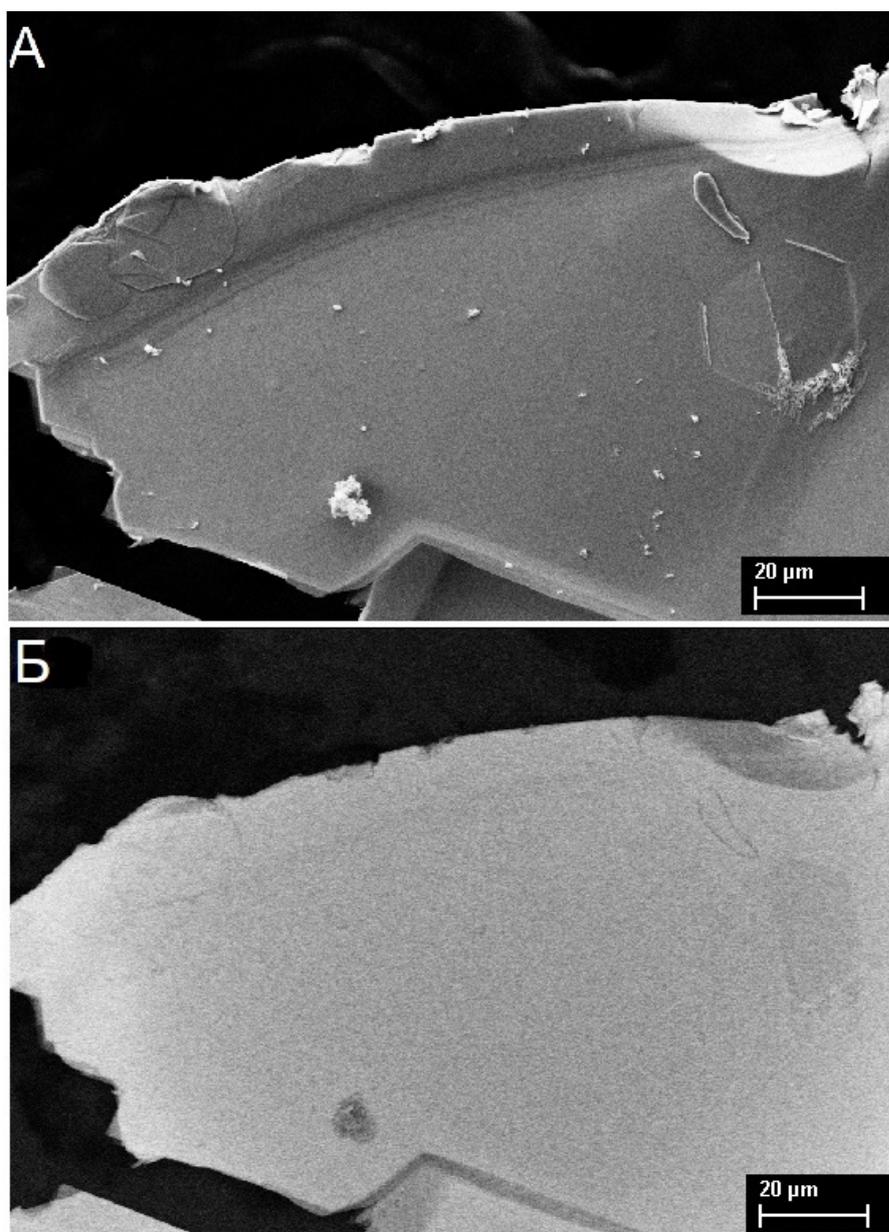


Рис. 36 Изображения поверхности кристалла  $Mn_xZrSe_2$ , полученные методом СЭМ в режиме топографии (а) и химического контраста (б)

На микрофотографиях, полученных методом СЭМ (рис 36 и 37), можно видеть элементы с углами в  $60^\circ$  и  $30^\circ$  характерные для кристаллов с гексагональной кристаллической решеткой. Химический состав образца остается однородным на всей площади поверхности, как видно на рис. 36(б) и подтверждено методом EDX (см. ниже).

На рис. 37 видны многочисленные вторичные кристаллы, формирование которых, по всей видимости, было спровоцировано произвольным изменением температурного режима в ходе синтеза.

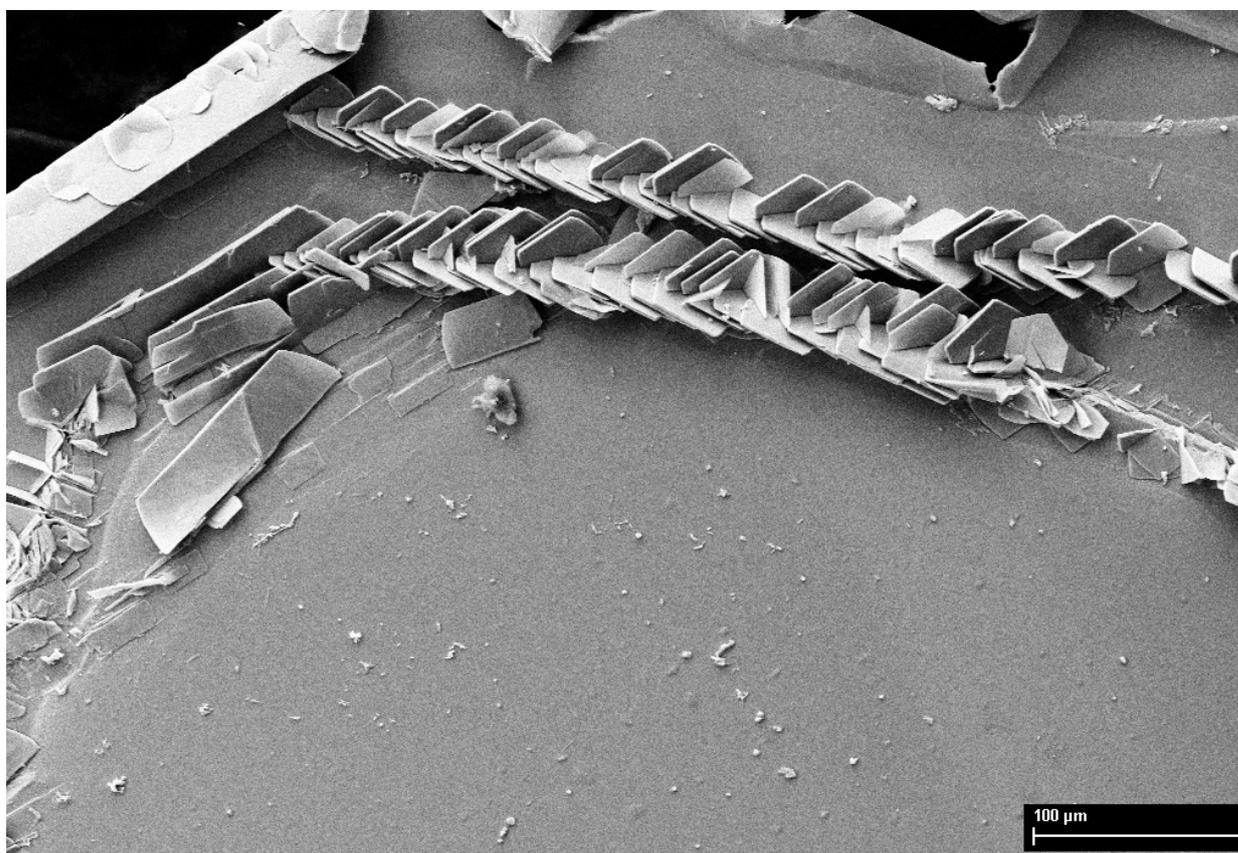


Рис. 37 Изображение поверхности кристалла  $Mn_xZrSe_2$ , полученное методом СЭМ.

Тяготеющая к прямоугольной форма побочных кристаллов в левой верхней части изображения говорит о возможном образовании моноклинных кристаллов триселенида циркония  $ZrSe_3$  в этой области, что подтверждается результатами EDX-анализа.

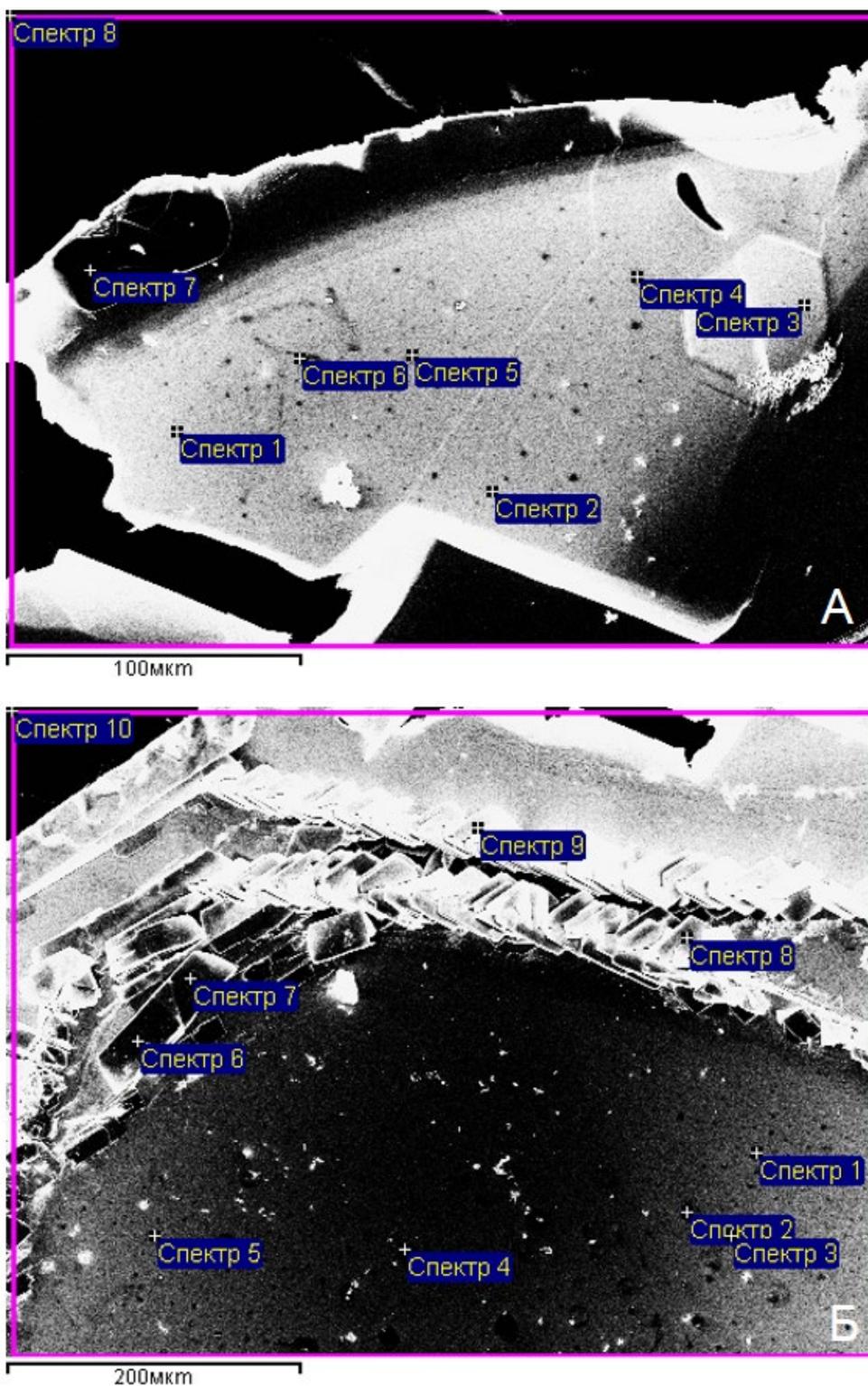


Рис. 38. Изображения поверхности кристаллов  $Mn_xZrSe_2$ , полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Крестиками отмечены точки измерения состава поверхности методом EDX. EDX-спектры 8 (а) и 10 (б) содержат усредненные данные по всей области сканирования.

Таблица 17: элементный состав образца  $ZrSe_2$ , выращенного из стехиометрической навески с добавлением 3% Mn, по данным EDX (область сканирования показана на рис. 38(a))

Спектр	O, %	Cu, %	Mn, %	Se, %	Zr, %	I, %	Mn/Zr,%	Se/Zr
1	31,93	0	0	45,89	22,19	0	0	2,068
2	16,22	0	1,08	55,5	27,2	0	4	2,04
3	13,33	0	0	56,85	29,81	0	0	1,907
4	28,44	0	1,07	46,91	23,58	0	4,5	1,989
5	24,77	0	0	50,04	25,19	0	0	1,987
6	45,43	0,55	0	35,14	18,03	0,86	0	1,949
7	10,79	0	0,99	65,29	22,06	0,86	4,4	2,96
8	43,76	0	0,73	37,93	17,57	0	4,1	2,159

В таблицах 17 и 18 приведены результаты EDX-исследования элементного состава двух образцов  $ZrSe_2$  с Mn, выращенных с использованием  $I_2$  в качестве транспортного агента. Измерения проводились в точках 1-7 и 1-9 на рис. 38 (а) и (б) соответственно. Спектры 8 (38а) и 10 (38б) суммируют сигнал со всей изображенной на рисунке области.

Таблица 18: элементный состав образца  $ZrSe_2$ , выращенного из стехиометрической навески с добавлением 3% Mn, по данным EDX (область сканирования показана на рис. 38(б))

Спектр	O, %	Cu, %	Mn, %	Se, %	Zr, %	I, %	Mn/Zr,%	Zr/Se
1	0	0	0	65,53	34,47	0	0	1,901
2	20,09	0	0	52,41	27,5	0	0	1,906
3	22,55	0	0	50,54	26,92	0	0	1,877
4	48,74	0,82	0	31,24	17,52	1,69	0	1,783
5	0	0	0	65,95	34,05	0	0	1,937
6	0	0	0	73,68	26,32	0	0	2,799
7	0	0	0	74,73	25,27	0	0	2,957
8	0	0	0	80,2	19,8	0	0	4,051
9	0	0	3,25	74,96	21,79	0	15	3,44
10	16,57	0	0,77	56,25	26,41	0	3	2,13

Из полученных данных можно заключить, что примесь транспортного агента в образцах отсутствует, или по крайней мере, не достигает предела чувствительности прибора. Исключениями являются точки 6-7(а) и 4(б). Первые две точки расположены на ступеньках, образованных вторичными кристаллами, а третья представляет собой черную окружность, скорее всего, представляющую собой микрокаплю расплава примесного вещества. Иными

словами, примесь  $I_2$  присутствует не в материале кристалла, а в примесных фазах, образованных в процессе химического транспорта.

В двух точках (6а и 4б) была обнаружена примесь меди, скорее всего, возникшая из-за наличия меди в навеске марганца. Обе эти точки так же отличаются очень высоким содержанием кислорода, что нехарактерно для материала кристалла  $ZrSe_2$ , из чего можно заключить, что в образце наличествует медесодержащая примесная фаза.

Из данных EDX следует, что интеркалированные Mn области довольно неравномерно распределены по объему образца. Так, в области, показанной на рис. 38(а) присутствуют три точки (2,4,6), где содержание марганца колеблется вокруг величины в 1%, а усредненное содержание марганца в области измерения равно 0,73% (спектр 8а), что говорит о наличии богатых марганцем областей с содержанием Mn около 1% и областей, где интеркаляция не произошла или произошла в меньшей степени. На рис. 38(б) Mn присутствует только в точке 9, которая соответствует примесной фазе с повышенным содержанием селена, но в то же время, усредненное содержание Mn по площади измерения (спектр 10Б) равно 0,77%, что приближается к значению, полученным для измерения 8А, из чего можно сделать вывод, что усредненное содержание Mn по различным кристаллам является постоянной величиной.

На рис. 38(б) можно видеть область поверхности, где сформировались побочные кристаллы состава  $ZrSe_3$  (точки 6 и 7), что подтверждается данными элементного анализа.

Повышенное содержание кислорода характерно для точек, где нарушены стехиометрические соотношения Zr и Se, что позволяет предположить, что в них накапливались примесные фазы, более чувствительные к воздействию атмосферного кислорода. Более высокий средний процент кислорода в образце, показанном на рис. 38(а) скорее всего говорит о неудачно сколотой поверхности кристалла.

### 3.2.2.6 Соединения $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$ : характеристика с помощью метода EDX

Образцы  $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$  были получены путем внесения навески Cu в шихту на этапе синтеза в мольном соотношении 1:10 к количеству Zr. Выращенные кристаллы внешне не отличались от кристаллов чистого  $\text{ZrSe}_2$ . С целью определения элементного состава полученные образцы были исследованы методом EDX



Рис. 39. СЭМ-изображение свежего скола кристалла  $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$ .

На рис. 39 показано СЭМ-изображение свежего скола поверхности кристалла  $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$  и отмечены области сканирования при определении элементного состава. Результаты представлены в таблице 19. Установлено, что содержание Cu в веществе образца колеблется в пределах 8-10 ат.%, что соответствует пропорции взятой навески Cu.

Таблица 19: Результаты EDX-исследования свежей поверхности образца  $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$ .

Область	Содержание Cu (мольные %)	Примечания
1	9	Вся область на рис. 39.
2	10	
3	8	
4	8	

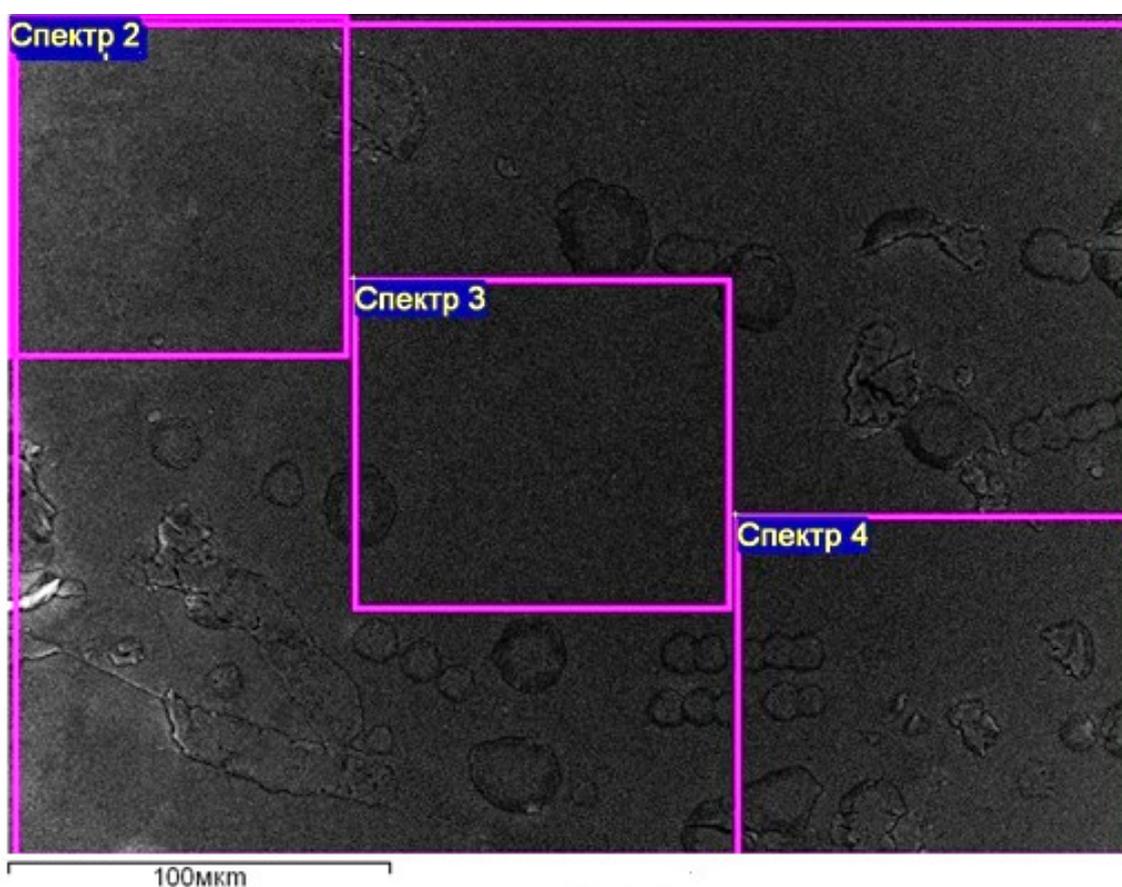


Рис. 40. СЭМ-изображение поверхности кристалла  $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$  после извлечения из ростовой ампулы

На рис. 40 показано СЭМ изображение поверхности кристалла  $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$  в том виде, в котором кристалл был извлечен из ростовой ампулы. На поверхности видны побочные кристаллы гексагональной формы. Как и на

рис.39, рамки отмечают области сканирования при определении элементного состава. Результаты представлены в таблице 20.

Таблица 20: Результаты EDX-исследования поверхности образца  $Cu_xZrSe_2$ , извлеченного из ростовой ампулы

Область	Содержание Cu (мольные %)	Примечания
1	33	Вся область на рис. 40.  Большое количество примесных фаз
2	13	
3	13	
4	35	

Согласно данным EDX на поверхности кристалла наблюдается повышенная концентрация йода. Следует ожидать, что атомы I связываются в ходе синтеза в различные примесные йодидные фазы и осаждаются на поверхности растущих кристаллов. Этим можно объяснить более чем двукратную разницу в содержании Cu в различных точках исследованной области. Так, как видно на рис. 40, богатая медью и йодом область 4 содержит большое количество примесных образований, которые вносят существенный вклад в соотношение элементов на ее поверхности.

### 3.2.2.6 Соединения $Cu_xVSe_2$ : характеристика с помощью метода EDX

Образцы  $Cu_xVSe_2$  были получены путем внесения навески Cu в шихту на этапе синтеза в мольном соотношении 1:10 к количеству V. Выращенные кристаллы внешне не отличались от кристаллов чистого  $VSe_2$ . С целью определения элементного состава полученные образцы были исследованы методом EDX.

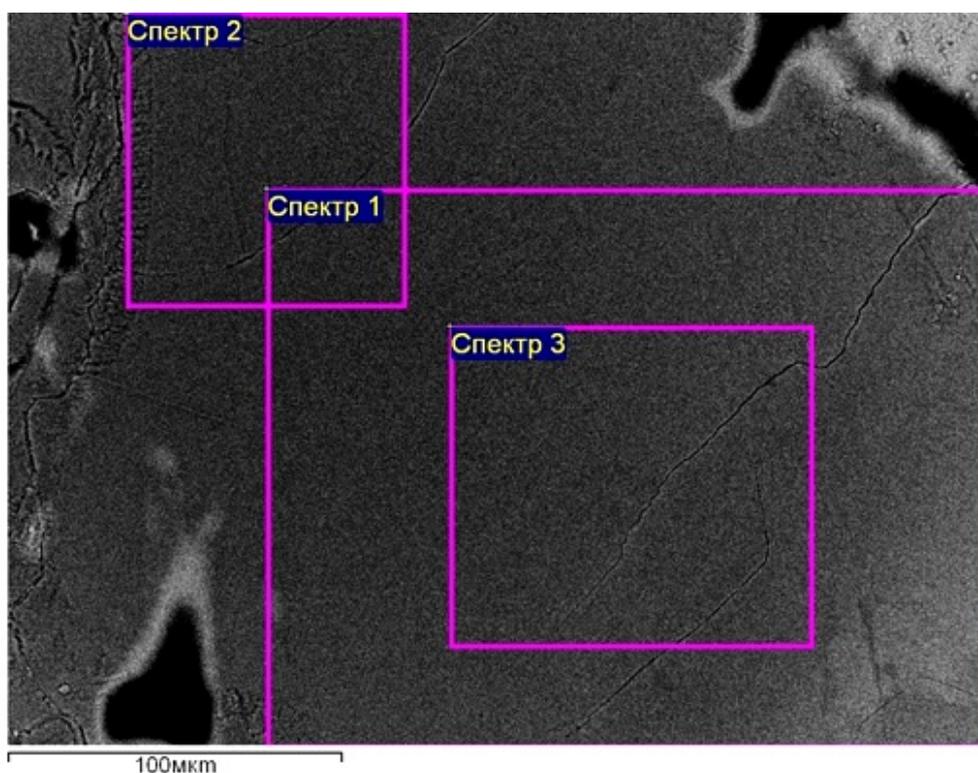


Рис. 41. СЭМ-изображение свежего скола кристалла  $\text{Cu}_x\text{VSe}_2$

На рис. 41 показано СЭМ-изображение свежего скола поверхности кристалла  $\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$  и отмечены области сканирования при определении элементного состава. Результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21: Результаты EDX-исследования свежего скола поверхности образца  $\text{Cu}_x\text{VSe}_2$

Область	Содержание Cu (мольные %)	Примечания
1	8	.
2	6	
3	8	

На рис. 42 показано СЭМ-изображение поверхности кристалла  $\text{Cu}_x\text{VSe}_2$  в том виде, в котором кристалл был извлечен из ростовой ампулы.

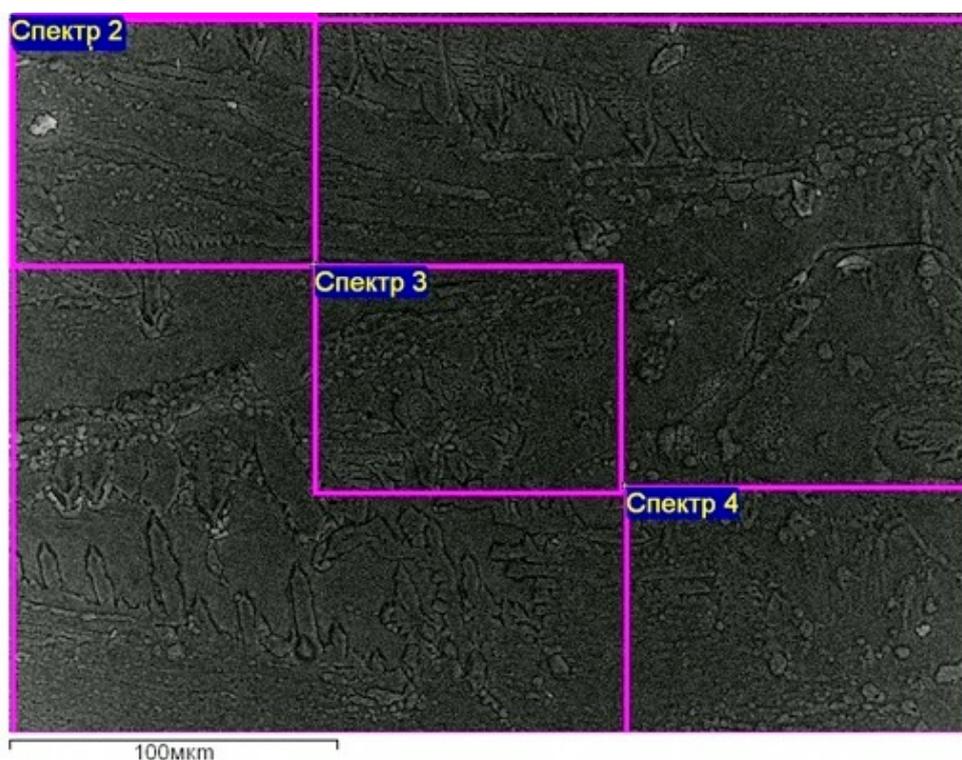


Рис. 42. СЭМ-изображение поверхности кристалла  $\text{Cu}_x\text{VSe}_2$  после извлечения из ростовой ампулы

На поверхности несклоного кристалла видно большое количество структур сложной формы, которые принадлежат различным примесным фазам, осажденным на поверхности кристалла в ходе синтеза. Результаты EDX-анализа представлены в таблице 22.

Таблица 22: Результаты EDX-исследования поверхности образца  $\text{Cu}_x\text{VSe}_2$ , извлеченного из ростовой ампулы

Область	Содержание Cu (мольные %)	Примечания
1	87	Вся область на рис. 42.  Содержание Cu было рассчитано как отношение мольных долей Cu и V в предположении, что отношение V к Se неизменно.
2	72	
3	104	
4	102	

Как и в случае с сколотой поверхностью  $ZrSe_2$ , данные EDX свидетельствуют о высоком содержании йода и меди, неравномерно распределенных по поверхности образца. В то же время, разброс содержания меди в сколотом образце значительно меньше, из чего можно сделать вывод о том, что приблизительно 6-8% (мольных)  $Cu$  встраивается в структуру кристалла-носителя, а остальное осаждается на его поверхности в виде примесных фаз.

### 3.2.2.6 Соединения $Mn_xVSe_2$ : характеристика с помощью метода EDX

Аналогичным образом был получен и исследован образец  $Mn_xVSe_2$ . На рис. 43 показано СЭМ-изображение свежего скола поверхности кристалла  $Mn_xVSe_2$ . Данные метода EDX свидетельствуют об отсутствии заметных следов  $Mn$  в исследованных областях, зато, как и в случае  $Mn_xZrSe_2$ , было обнаружено присутствие небольшого, в пределах 4%, содержания меди, которой, судя по всему, был загрязнен используемый в ходе синтеза марганец.

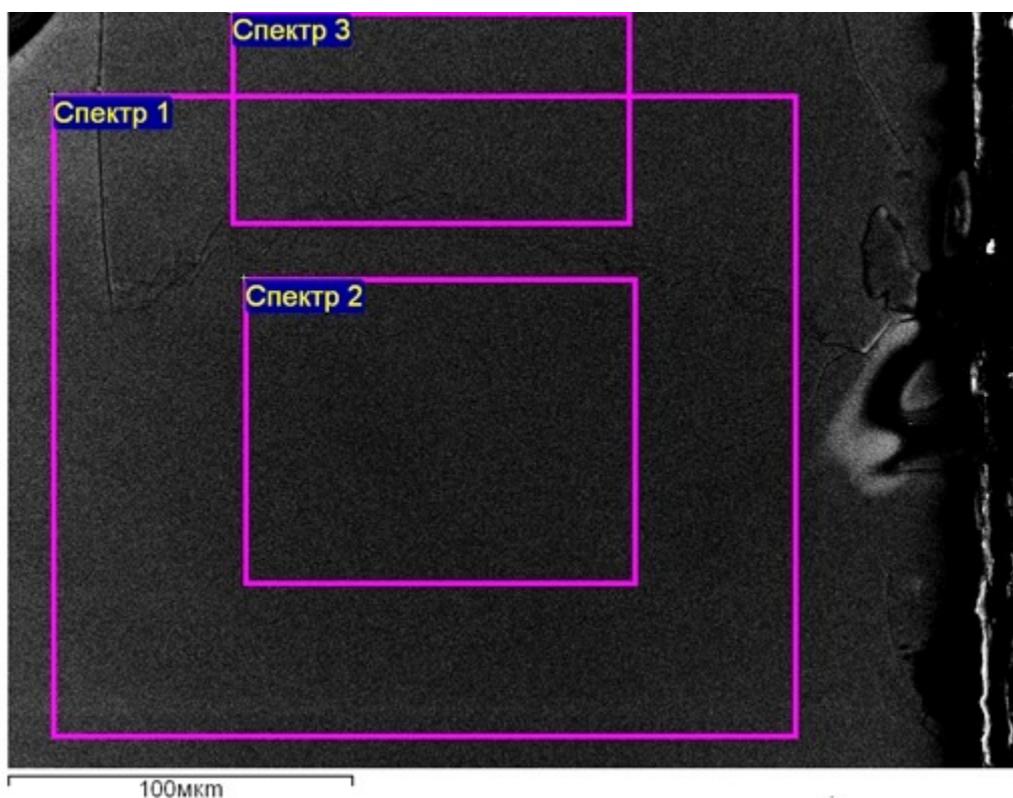


Рис. 43. СЭМ-изображение свежего скола кристалла  $Mn_xVSe_2$

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

### **3.3 Волны зарядовой плотности в кристаллах $VSe_2$**

#### **3.3.1 Исследование волн зарядовой плотности в $VSe_2$ методом КР-спектроскопии**

Нами было проведено исследование зависимости КР-спектра кристаллов  $VSe_2$  от температуры образца. Для этого выращенные методом химических транспортных реакций кристаллы диселенида ванадия были смонтированы на медный держатель, сколоты и быстро помещены в вакуумный криостат, чтобы минимизировать влияние атмосферы. В ходе измерений в криостате поддерживалось давление в пределах  $1 \cdot 10^{-7}$  мБар. КР-спектры, записанные с шагом в 10К представлены на рис. 39.

На рис.39 видно, что интенсивность и ширина ряда пиков на КР-спектре  $VSe_2$  зависит от температуры измерения. Пик  $E_g$ -моды колебаний, расположенный на отметке  $146 \text{ см}^{-1}$ , но практически сливающийся с фоном при комнатной температуре, становится отчетливо различим при  $T=170\text{K}$  и заметно меняет свою форму в области 80К, что соответствует второму CDW-переходу в  $VSe_2$ . Его интенсивность снижается, а параметр FWHM (ширина на полувысоте) резко увеличивается. Одновременно при понижении температуры наблюдается сдвиг положения пика в область более низких рамановских сдвигов. Обратную зависимость можно наблюдать в области низких волновых чисел: пик, обладающий рамановским сдвигом  $43 \text{ см}^{-1}$  напротив, проявляется после перехода через отметку 80К.

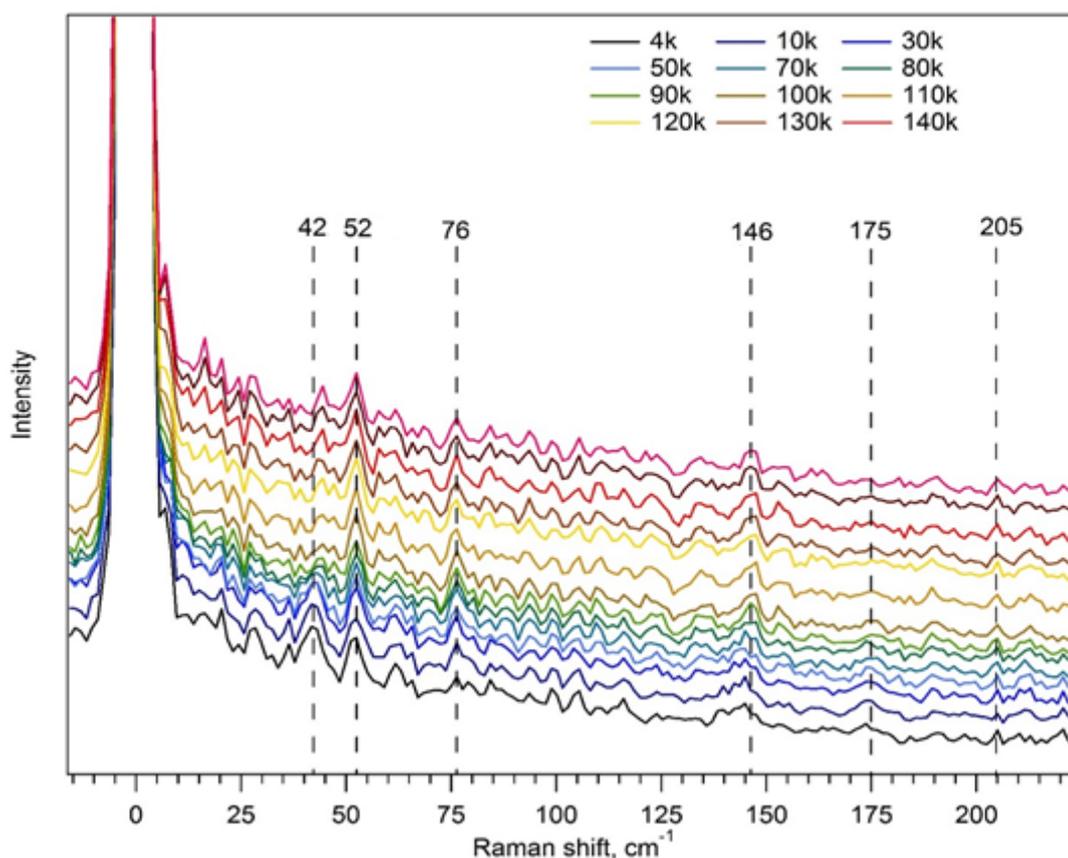


Рис. 39. КР-спектры VSe<sub>2</sub>, записанные в интервале температур 4 - 300К.  $\lambda_{\text{сх}}=632\text{нм}$ .

Подводя итоги, можно сказать, что в КР-спектрах образца VSe<sub>2</sub>, записанных в интервале температур 4-300К хорошо виден фазовый переход при 80К, соответствующий, согласно литературным данным, переходу в состояние соразмерных волн зарядовой плотности.

### 3.3.2 Исследование волн зарядовой плотности в VSe<sub>2</sub> методом СТМ

Методом сканирующей туннельной микроскопии были проведены исследования CDW-структуры в образце VSe<sub>2</sub>, охлажденном до 5К.

На рис. 40(а) показано СТМ-изображение поверхности кристалла VSe<sub>2</sub> при температуре 5К. На рис. 40(б) показан результат Фурье-преобразования изображения (а), на котором явно видна гексагональная структура. Шесть внешних точек соответствуют векторам обратной решетки поверхности VSe<sub>2</sub>. Один из них обозначен как  $a'$ . Шесть внутренних точек возникают благодаря

(4x4)-периодичности CDW-структуры, которая в пространстве обратной решетки описывается вектором  $q_{cdw} = |a'|/4$ .

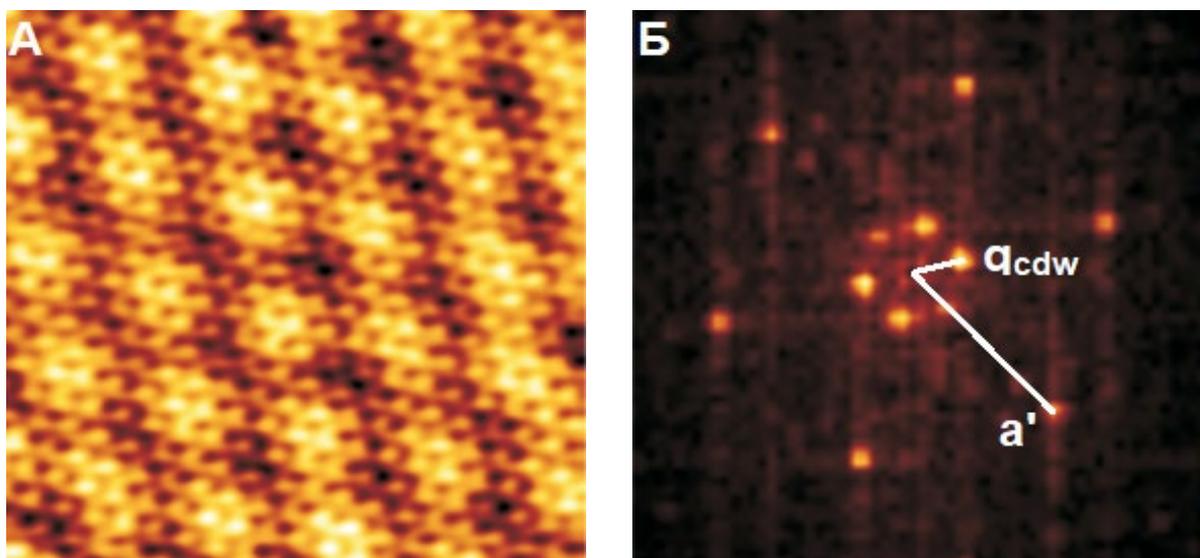


Рис. 40. STM-изображение поверхности  $VSe_2$  (а) и результат Фурье-преобразования этого изображения (б). Изображение (а) получено при  $U = -0.75$  V,  $I = 0.2$  nA. Размер изображения  $6.2 \times 6.2$  nm<sup>2</sup>

На рис. 41 (а) показано изображение поверхности  $VSe_2$ , полученное при других условиях съемки. Видно, что темные и светлые области инвертированы по сравнению с рис. 40 (а), что затрудняет однозначное определение атомов V и Se на полученных изображениях. Это явление связано с двумя конкурирующими факторами: с одной стороны, атомы Se находятся на поверхности образца, т.е. ближе к сканирующему зонду. С другой стороны, основной вклад в плотность состояний  $VSe_2$  рядом с уровнем Ферми вносят d-орбитали атомов ванадия. В результате соотношение темных и светлых областей на получаемых изображениях сильно зависит от нюансов условий съемки в каждом конкретном случае.

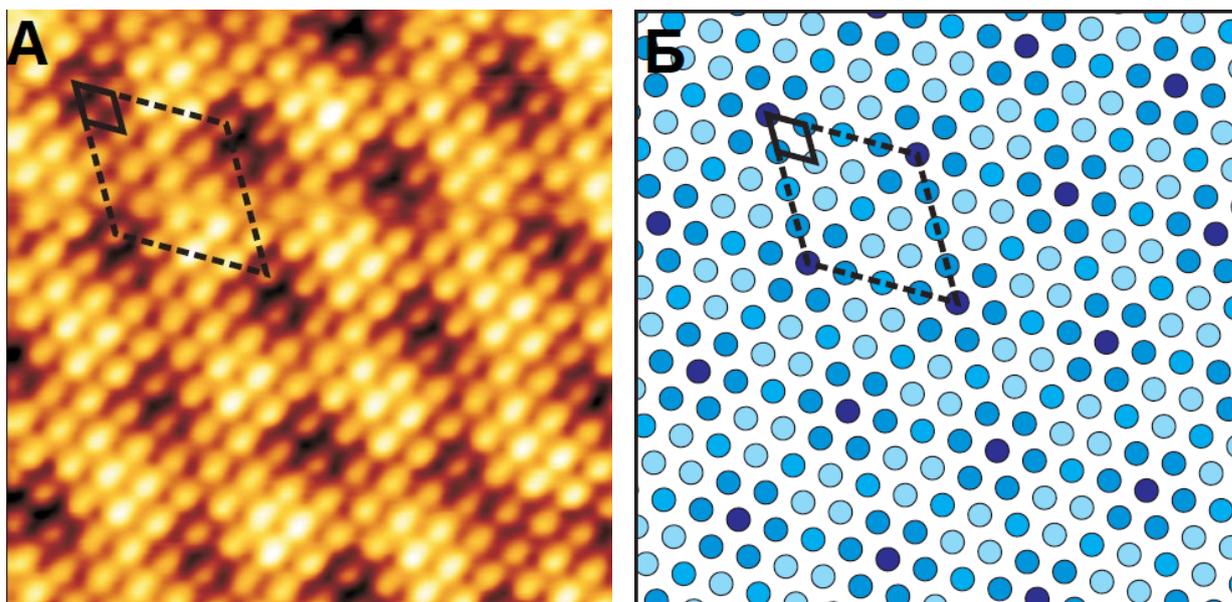


Рис. 41. STM-изображение поверхности  $VSe_2$  (а) и схематичное изображение положения атомов (б). Изображение (а) получено при  $U = -0.2 \text{ V}$ ,  $I = 0.5 \text{ nA}$ , Размер изображения  $5.3 \times 5.3 \text{ nm}^2$

На рис. 41(б) показано схематическое расположение атомов на поверхности образца  $VSe_2$ . Разные цвета демонстрируют структурное искажение, связанное с волнами зарядовой плотности. Непрерывный черный ромб отмечает кристаллическую решетку  $VSe_2$ , а пунктиром обозначена ячейка сверхструктуры, возникающей в результате CDW-искажения поверхности. Видно, что ячейка кристаллической решетки  $VSe_2$  4 раза повторяется вдоль сторон ячейки сверхструктуры.

### 3.2.3.3 Роль дефектов в формировании волн зарядовой плотности в кристаллах $VSe_2$

Дефекты кристаллической структуры  $VSe_2$  можно рассматривать в качестве центров, вокруг которых происходит пиннинг (pinning, закрепление) CDW-состояния. Периодичность искажения решетки нарушается вокруг дефектов, чтобы скомпенсировать энергетические напряжения, возникающие в кристаллической структуре. Это явление оказывает большое влияние на электронные свойства различных соединений, обладающих волнами

зарядовой плотности. Мы исследовали образцы  $VSe_2$  с разной концентрацией дефектов, полученные с использованием  $I_2$  и  $Cl_2$  в качестве транспортного агента. На рис. 42(а) показано изображение поверхности образца  $VSe_2 / I_2$  при 5К, снятое на участке с повышенной концентрацией дефектов. Видно, что CDW-сверхструктура оказывается нарушена вокруг дефектов (темные участки изображения). Рисунок 42(б), полученный в результате фурье-преобразования, повторяет картину, наблюдаемую на рис. 40, но сигналы, соответствующие векторам сверхструктуры, оказываются смещены и размыты. На рис. 42 (в) показано изображение поверхности образца  $VSe_2 / Cl_2$ , обладающего еще более высокой концентрацией дефектов. Можно утверждать, что в реальном пространстве  $(4 \times 4)$ -искажение, возникающее вследствие появления волн зарядовой плотности, практически незаметно, и интенсивность соответствующих сигналов в обратном пространстве (рис. 42 (г)) значительно уменьшена. На врезке показана центральная область рисунка с повышенным контрастом. Видно, что несмотря на повышенную концентрацию дефектов, в образце тем не менее сохраняется гексагональная симметрия сверхструктуры. Длина вектора обратной решетки увеличивается, а сам рисунок оказывается повернут приблизительно на  $30^\circ$  по сравнению с низкодефектным образцом. Это может быть связано с тем, что наличие дефектов ослабляет межслоевое взаимодействие, вследствие чего изменяется предпочтительная ориентация сверхструктуры относительно кристаллической решетки.

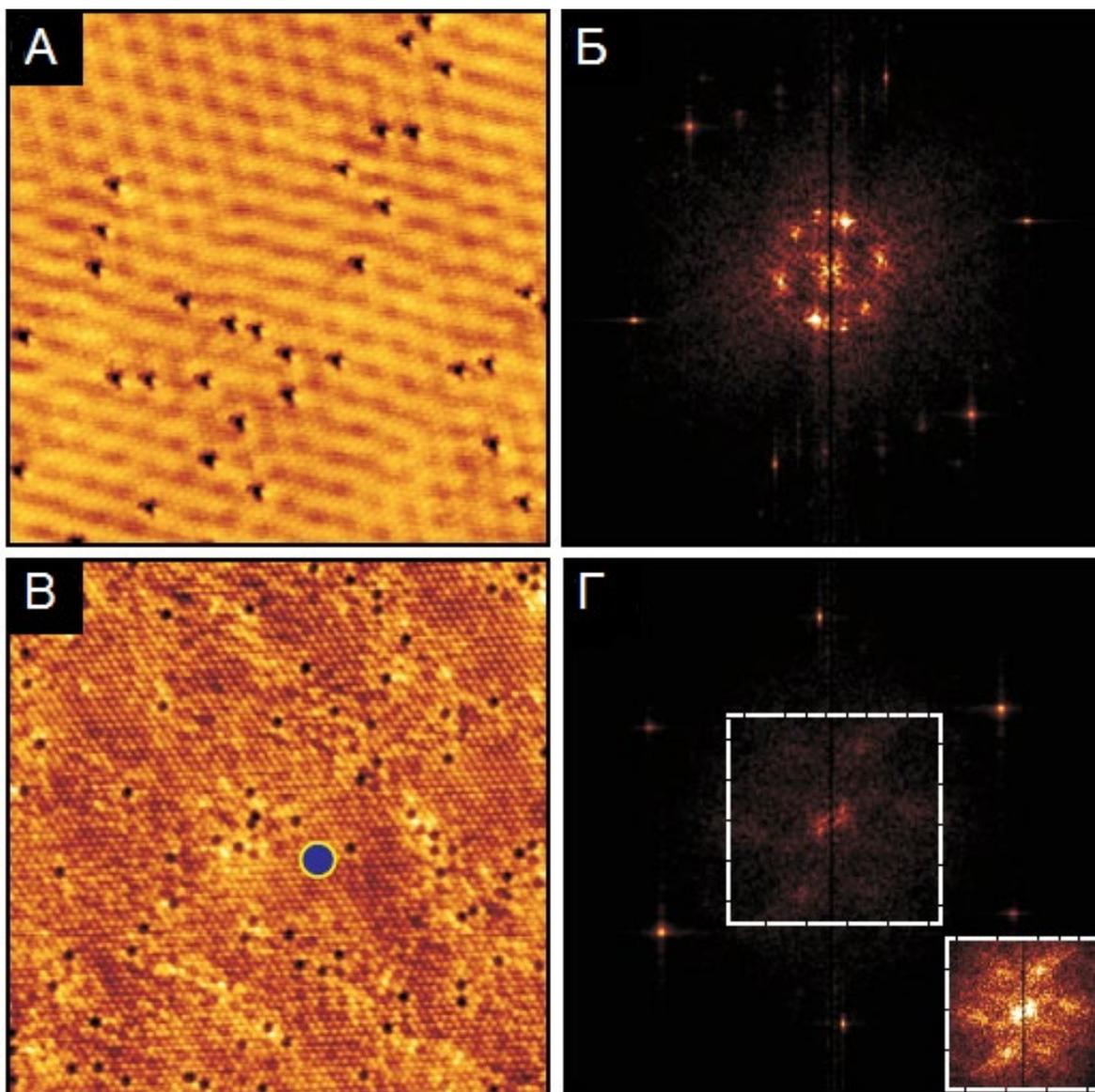


Рис. 42. (а) - Поверхность кристалла  $VSe_2/I_2$  ( $U = -0,3$  V,  $I = 0,21$  нА), размер изображения  $20 \times 20$  нм<sup>2</sup>). Плотность дефектов около 0.8% на ячейку кристаллической решетки. (б) – Результат Фурье-преобразования (а). (в) – поверхность кристалла  $VSe_2/Cl_2$  ( $U = -0,355$  V,  $I = 0,1$  нА), размер изображения  $20 \times 20$  нм<sup>2</sup>). Плотность дефектов около 2% на ячейку кристаллической решетки. (г) – результат Фурье-преобразования (в). Врезка – центральная область (г) с усиленным контрастом.

Интересно, что согласно нашим измерениям, величина запрещенной зоны не зависит от концентрации дефектов в образце (около 24 мэВ), что может говорить об отсутствии заметного влияния дефектов на стабильность CDW-

состояния, хотя они очевидным образом влияют на однородность сопутствующего искажения кристаллической решетки. Масштабы искажения позволяют предположить наличие слабого механизма закрепления (пиннинга) CDW-состояния на дефектах кристаллической структуры.

## Выводы

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

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

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

4. Методом жидкофазной интеркаляции в растворе  $n-BuLi$ , а также путем напыления в условиях сверхглубокого вакуума ( $1 \cdot 10^{-10}$  мБар) получены образцы  $Li_xZrSe_2$ ,  $K_xZrSe_2$ ,  $Cs_xZrSe_2$  и  $Cs_xVSe_2$  впервые синтезированы путем

интеркаляции из газовой фазы. Экспериментально установлено, что при допировании Li обладающие полупроводниковыми свойствами кристаллы  $ZrSe_2$  приобретают металлические свойства. Методом КР-спектроскопии показано возникновение низкоэнергетических мод колебаний в КР-спектре допированных образцов.

5. Синтезированы образцы  $VSe_2$  и  $ZrSe_2$ , допированные Cu, и образцы  $ZrSe_2$ , допированные Mn, элементный состав которых подтвержден методом ЛРСА. Обнаружено, что Cu равномерно распределяется по объему кристалла, в то время как в случае Mn образуются включения с высокой концентрацией допанта. После допирования образца  $VSe_2$  с помощью Mn примеси допанта в объеме вещества не обнаружено.

6. Методами КР-спектроскопии и СТМ исследованы низкотемпературные фазовые переходы в образцах  $VSe_2$ , выращенных с использованием  $I_2$  и  $Cl_2$ . Методом КР-спектроскопии определена температура фазового перехода в CDW-состояние, равная  $T_{крит} \approx 80K$ . Установлено, что при температуре ниже 80K в  $VSe_2$  наблюдается периодическое искажение кристаллической решетки, соответствующее  $(4 \times 4)$  - сверхструктуре, связанной с возникновением волн зарядовой плотности. Сравнение образцов с различным содержанием дефектов выявило, что при повышении концентрации дефектов на поверхности образца происходит переориентация CDW-сверхструктуры, но величина запрещенной зоны в электронной структуре остается неизменной ( $\sim 24$  мэВ).

## Список литературы

1. Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides // Nature nanotechnology. — V.7. — 2012. — с. 699-712.
2. Z. Hui, S. Liting, D. Yumei, T. Chuanjia, H. Xiao Tunable Electronic and Magnetic Properties from Structure Phase Transition of Layered Vanadium Diselenide // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. — V.32. — №4. — 2017. — с. 574-578.
3. K. S. Nikonov, M. N. Brekhovskikh, A. V. Egorysheva, T. K. Menshchikova, V. A. Fedorov Chemical Vapor Transport Growth of Vanadium(IV) Selenide and Vanadium(IV) Telluride Single Crystals// Inorganic Materials. — V.53. — №11. — 2017. — с. 1126-1130.
4. C. S. Yadav, A. K. Rastogi Electronic transport and specific heat of 1T-VSe<sub>2</sub> // Solid State Communications. — V.150. — №13, 2010. — с. 648-651.
5. K. Hayashi, M. Nakahira Stability and The Equilibrium Selenium Vapor Pressure of the VSe<sub>2</sub> Phase// Journal of solid state chemistry. — V.24. — 1978. — с. 153-161.
6. G. A. Wieggers The characterization of VSe<sub>2</sub>: a study of the thermal expansion // J.Phys.C: Solid State Phys. — V.14. — 1981. — с. 4225-4235.
7. C. M. O. Bastos, R. Besse, J. L. F. Da Silva, G. M. Sipahi Ab initio Investigation of Structural Stability and Exfoliation Energies in Transition Metal Dichalcogenides based on Ti-, V-, and Mo-Group Elements // Phys. Rev. Materials. — V.3. — № 4. — 2019. — с. 044002.
8. J. F. Smith Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys // J. F. Smith — Огайо ASM International, 1989. — с. 329.

9. T. Ohtani, H. Nakamura, M. Nakahira, M. Ishii Growth of single crystals of  $V_xSe_2$  by chemical transport with iodine// Journal of the Less Common Metals. — V.77. — №2. — 1981. — c. 185-190.
10. P. Terzieff, H. Ipsier, E. Wachtel Transition metal-chalcogen systems IX: The vanadium-tellurium system — phase diagram and magnetic properties // Journal of the Less Common Metals. — V.119. — № 1. — 1986. — c. 1-12.
11. T. Ohtani, S. Onoue, M. Nakahira Phase relationship and properties in the V-Te system // Mat. Res. Bull. — V.19 — 1984. — c. 1367-1375.
12. K. D. Bronsema, G. W. Bus, G. A. Wiegers The Crystal Structure of Vanadium Ditelluride,  $V_{1+x}Te_2$  // Journal of solid state chemistry. — V.53. — №3. — 1984. — c. 415-421.
13. T. Ohtani, K. Hayashi, M. Nakahira, H. Nozaki Phase transition in  $V_{1+x}Te_2$  ( $0.04 \leq x \leq 0.11$ ) // Solid State Communications. — V.40. — №5. — 1981. — c. 629-631
14. K. R. Patel Structural Property Measurement of Vanadium Ditelluride Single Crystals Grown by CVT Technique // Indian journal of applied research. — V.6. — №4. — 2016. — c. 570-572.
15. F. A. Rasmussen, K. S. Thygesen Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides // J. Phys. Chem. C. — V.119. — №23. — 2015. — c. 13169-13183.
16. A. Ghafari, C. Janowitz, R. Manzke The effect of lithium intercalation on the electronic structure of the ternary compound semiconductors  $ZrSe_{2-x}S_x$  // J. Phys.: Condens. Matter. — V.25. — №31. — 2013. — c. 315502.
17. S. G. Patel, S. K. Arora, M. K. Agarwal CVT growth of zirconium sulphoselenide single crystal // Bulletin of Materials Science. — V.21. — №4. — 1998. — c. 297-301.

18. D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, G. W. Hull, J. V. Waszczak Convenient Preparation and Physical Properties of Lithium Intercalation Compounds of Group 4B and 5B Layered Transition Metal Dichalcogenides // *Inorg. Chem.* — V.15. — №1. — 1976. — с. 17-21.
19. C. R. Whitehouse, A. A. Balchin Non-stoichiometry in  $ZrS_2$  and  $ZrSe_2$  // *Phys. Stat. Sol. A.* — V.47 — №2. — 1978. — с. 173-176.
20. I. Kar, J. Chatterjee, L. Harnagea, Y. Kushnirenko, A. V. Fedorov, D. Shrivastava, B. Büchner, P. Mahadevan, and S. Thirupathaiah Metal-chalcogen bond-length induced electronic phase transition from semiconductor to topological semimetal in  $ZrX_2$  (X = Se and Te) // *Phys. Rev. B* — V.101. — 2020. — с. 165122
21. A. Gleizes, Y. Jeannin Nonstoichiometry in the  $ZrSe_2$  Phase // *Journal of Solid State Chemistry.* — V.1. — №2. — 1970. — с. 180-184.
22. S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis 2D transition metal dichalcogenides // *Nature Reviews Materials,* — V.2. — 2017. — с. 17033
23. T. Matkovic, M. Kesic-Racan, P. Matkovic Phase investigation in the Te-Zr equilibrium diagram // *Journal of Less Common Metals.* — V.138. — №1. — 1988. — с. 1-4.
24. D. Won, D. H. Kiem, H. Cho, D. Kim, Y. Kim, M. Y. Jeong, C. Seo, J. Kim, J.-G. Park, M. J. Han, H. Yang, S. Cho Polymorphic Spin, Charge, and Lattice Waves in Vanadium Ditelluride // *Adv. Mater.* — V.32. — №11. — 2020. — с. 1906578.
25. *Structural Chemistry of Layer-Type Phases* / F. Hulliger; F. Lévy. — Springer Netherlands, 1976. — с. 391.
26. *Химические транспортные реакции* / Шефер, Г.; д.х.н. проф. Н.П. Лужная. — Москва:Мир, 1964. — с. 189

27. K.R. Patel, R.D. Vaidya, M.S. Dave, S.G. Patel Crystal structure and band gap measurements of vanadium diselenide single crystals // *Scientia Acta Xaveriana*. — V.1. — №1. — 2009. — с. 5-15.
28. X. Zheng, H. Kuriyaki, K. Hirakawa Electrical Anisotropy of Layered Compound ZrSe<sub>2</sub> and HfSe<sub>2</sub> // *Journal of the Physical Society of Japan*. — V.58. — №2. — 1989. — с. 622-626.
29. S. G. Patel, M. K. Agarwal, N. M. Batra, D. Lakshminarayana Electrical properties of zirconium diselenide single crystals grown by iodine transport method // *Bulletin of Materials Science*. — V.21. — №3. — 1998. — с. 213-217.
30. К. С. Никонов, М. Н. Бреховских, Т. К. Меншикова, В. А. Федоров Рост кристаллов ZrSe<sub>2</sub> методом химических транспортных реакций с использованием Cl<sub>2</sub> в качестве транспортного агента // *Неорганические материалы*. — т.55. — №9. — 2019. — с. 952-956.
31. J. Wang, H. Zheng, G. Xu, L. Sun, D. Hu, Zh. Lu, L. Liu, J. Zheng, Ch. Tao, L. Jiao Controlled synthesis of two-dimensional 1T-TiSe<sub>2</sub> with charge density wave transition by chemical vapor transport // *Journal of American Chemical Society*. — V.138. — №50. — 2016. — с. 16216-16219.
32. К. Xu, P. Chen, X. Li, C. Wu, Y. Guo, J. Zhao, X. Wu, Yi Xie Ultrathin Nanosheets of Vanadium Diselenide: A Metallic Two-Dimensional Material with Ferromagnetic Charge-Density-Wave Behavior // *Angew. Chem. Int. Ed.* — V.52. — 2013. — с. 10477 - 10481.
33. M. Bosi, Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: a review// *RSC Adv.* — V.92. — 2015. — с. 75500-75518.
34. M. Hossain, J. Wu, W. Wen, H. Liu, X. Wang, L. Xie Chemical Vapor Deposition of 2D Vanadium Disulfide and Diselenide and Raman

- Characterization of the Phase Transitions // *Adv. Mater. Interfaces.* — V.5. — №16. — 2018. — c. 1800528.
35. N. D. Boscher, C. S. Blackman, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, A. G. Prieto Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium diselenide thin films // *Applied Surface Science.* — V.253, — 2007. — c. 6041–6046.
36. M. Zhang, Y. Zhu, X. Wang, Q. Feng, S. Qiao, W. Wen, Y. Chen, M. Cui, J. Zhang, C. Cai, L. Xie Controlled Synthesis of ZrS<sub>2</sub> Monolayer and Few Layers on Hexagonal Boron Nitride // *Journal of the American Chemical Society.* — V.137. — №22. — 2015. — c. 7051–7054.
37. Z.-L. Liu, X. Wua, Y. Shao, J. Qi, Y. Cao, L. Huang, C. Liu, J.-O. Wang, Q. Zheng, Z.-L. Zhu, K. Ibrahim, Y.-L. Wang, H.-J. Gao Epitaxially grown monolayer VSe<sub>2</sub>: an air-stable magnetic two-dimensional material with low work function at edges // *Science Bulletin.* — V.63. — №7. — 2018. — c. 419-425.
38. M. Bonilla, S. Kolekar, Y. Ma, H. C. Diaz, V. Kalappattil, R. Das, T. Eggers, H. R. Gutierrez, M.-H. Phan, M. Batzill Strong room-temperature ferromagnetism in VSe<sub>2</sub> monolayers on van der Waals substrates // *Nature Nanotechnology.* — V.13. — 2018. — c. 289-293.
39. X. Ma, T. Dai, S. Dang, S. Kang, X. Chen, W. Zhou, G. Wang, H. Li, P. Hu, Z. He, Y. Sun, D. Li, F. Yu, X. Zhou, H. Chen, X. Chen, S. Wu, S. Li Charge Density Wave Phase Transitions in Large-Scale Few-Layer 1T-VTe<sub>2</sub> Grown by Molecular Beam Epitaxy // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — V.11. — №11. — 2019. — c. 10729-10735.
40. P. Tsipas, D. Tsoutsou, J. Marquez-Velasco, K. E. Aretouli, E. Xenogiannopoulou, E. Vassalou, G. Kordas, A. Dimoulas Epitaxial ZrSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> semiconductor v.d. Waals heterostructures on wide band gap AlN substrates // *Microelectronic Engineering.* — V.147. — 2015. — c. 269-272.

41. P. Tsipas, D. Tsoutsou, S. Fragkos, R. Sant, C. Alvarez, H. Okuno, G. Renaud, R. Alcotte, T. Baro, A. Dimoulas Massless Dirac Fermions in ZrTe<sub>2</sub> Semimetal Grown on InAs(111) by van der Waals Epitaxy // ACS Nano. — V.12. — №2. — 2018. — c. 1696-1703.
42. J. Mahy, J. Van Landuyt, S. Amelinckx Diffraction Evidence for Superstructures in Vanadium Diselenide // physica status solidi (a). — V.74. — №2. — 1982. — c. K89-K91
43. K. Tutsumi X-ray diffraction of the periodic lattice distortion associated with a charge-density wave in 1T-VSe<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. — V.26. — №10. — 1982. — c. 5756-5759.
44. D. J. Eaglesham, R. L. Withers, D. M. Bird Charge-density-wave transitions in 1T-VSe<sub>2</sub> // Journal of Physics C: Solid State Physics. — V.19. — №3. — 1986. — c. 359-367
45. J. Yang, W. Wang, Y. Liu, H. Du, W. Ning, G. Zheng, C. Jin, Y. Han, N. Wang, Z. Yang, M. Tian, Y. Zhang Thickness dependence of the charge-density-wave transition temperature in VSe<sub>2</sub> // Appl. Phys. Lett. — V.105. — 2014. — c. 063109
46. Á. Pásztor, A. Scarfato, C. Barreteau, E. Giannini, C. Renner Dimensional crossover of the charge density wave transition in thin exfoliated VSe<sub>2</sub> // 2D Materials. — V.4. — №4. — 2017. — c. 041005
47. J. Feng, D. Biswas, A. Rajan, M. D. Watson, F. Mazzola, O. J. Clark, K. Underwood, I. Markovi, M. McLaren, A. Hunter, D. M. Burn, L. Duffy, S. Barua, G. Balakrishnan, F. Bertran, P. Le Fevre, T. Kim, G. van der Laan, T. Hesjedal, P. Wahl, P. D. C. King Electronic Structure and Enhanced Charge-Density Wave Order of Monolayer VSe<sub>2</sub> // Nano Lett. — V.18. — №7. — 2018. — c. 4493-4499.

48. W. Dongyeun, C. Suyeon, Y. Heejun Room temperature charge density waves in vanadium ditelluride ( $VTe_2$ ) // APS March Meeting 2018. Los Angeles, California. — V.63. — №1. — 2018. — c. c18.00005
49. P. M. Coelho, K. Lasek, K. N Cong, J. Li, W. Liu, I. I. Oleynik, M. Batzill Monolayer modification of  $VTe_2$  and its charge density waves // The journal of physical chemistry letters. — V.10. — №17. — 2019. — c. 4987-4993.
50. K. Sugawara, Y. Nakata, K. Fujii, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, T. Sato Monolayer  $VTe_2$ : incommensurate fermi surface nesting and suppression of charge density waves // Phys. Rev. B. — V.99. — №24. — 2019. — c. 241404
51. X. Ma, T. Dai, S. Dang, S. Kang Charge density phase transitions in large scale few-layer 1T- $VTe_2$  grown by molecular beam epitaxy// ACS Applied materials and interfaces. — V.11. — №11. — 2019. — c. 10729-10735.
52. Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures / R. M. A. Lieth. — Springer Science & Business Media, 2013. — c. 280.
53. S. Lebègue, T. Björkman, M. Klintonberg, R. M. Nieminen, O. Eriksson Two-Dimensional Materials from Data Filtering and Ab Initio Calculations // Phys. Rev. X. — V.3. — №3. — 2013. — c. 031002
54. Y. Qu, H. Pan, C. T. Kwok Hydrogenation-controlled phase transition on two-dimensional transition metal dichalcogenides and their unique physical and catalytic properties // Scientific reports. — V.6. — №1. — 2016. — c. 34186
55. A. H. M. A. Wasey, S. Chakrabarty, G. P. Das Quantum size effects in layered  $VX_2$  ( $X = S, Se$ ) materials: Manifestation of metal to semimetal or semiconductor transition // Journal of Applied Physics. — V.117. — №6. — 2015. — c. 064313

56. M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets // *Nature Chemistry*. — V.5. — №4. — 2013. — c. 263–275.
57. F. Li, K. Tu, Z. Chen Versatile Electronic Properties of VSe<sub>2</sub> Bulk, Few-Layers, Monolayer, Nanoribbons, and Nanotubes: A Computational Exploration// *J. Phys. Chem. C*. — V.118. — №36. — 2014. — c. 21264–21274.
58. H.-R. Fuh, C.-R. Chang, Y.-K. Wang, R. F. L. Evans, R. W. Chantrell, H.-T. Jeng, Newtype single-layer magnetic semiconductor in transition-metal dichalcogenides VX<sub>2</sub> (X = S, Se and Te) // *Scientific Reports* V.6. — №1. — 2016. — c. 32625
59. M. J. Mleczko, C. Zhang, H. R. Lee, H-H. Kuo, B. Magyari-Köpe, R. G. Moore, Z.-X. Shen, I. R. Fisher, Y. Nishi, E. Pop HfSe<sub>2</sub> and ZrSe<sub>2</sub>: Two-dimensional semiconductors with native high- $\kappa$  oxides // *Science Advances*. — V.3. — №8. — 2017. — c. 1700481
60. H. E. Brauer, H. I. Starnberg, L. J. Holleboom, H. P. Hughes The electronic structure of ZrSe<sub>2</sub> and Cs<sub>x</sub>ZrSe<sub>2</sub> studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — V.7. — №40. — 1995. — c. 7741–7760.
61. Q. Zhao, Y. Guo, K. Si, Z. Ren, J. Bai, X. Xu, Q. Zhao, Y. Guo, K. Si Elastic, electronic, and dielectric properties of bulk and monolayer ZrS<sub>2</sub>, ZrSe<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub>, HfSe<sub>2</sub> from van der Waals density-functional theory // *Physica Status Solidi (b)*. — V.254. — №9. — 2017. — c. 1700033
62. H. Guo, N. Lu, L. Wang, X. Wu, X. C. Zeng Tuning Electronic and Magnetic Properties of Early Transition Metal Dichalcogenides via Tensile Strain // *J. Phys. Chem. C*. — V.118. — №13. — 2014. — c. 7242–7249.

63. M. B. Dines Lithium intercalation via n-Butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides // *Mat. Res. Bull.* — V.10. — 1975. — c. 287-291.
64. P. Joensen, R. F. Frindt, S. R. Morrison Single-layer MoS<sub>2</sub>// *Mat. Res. Bull.* — V.21. — №4. — 1986. — c. 457-461.
65. G. V. S. Rao, M. W. Shafer, S. Kawarazaki, A. M. Toxen Superconductivity in alkaline earth metal and Yb intercalated group VI layered dichalcogenides // *Journal of Solid State Chemistry.* — V.9. — №4. — c. 323–329.
66. R. B. Somoano, A. Rembaum Superconductivity in Intercalated Molybdenum Disulfide // *Physical Review Letters.* — V.27. — №7. — 1971. — c. 402-404.
67. J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. T. Nai, H. S. Shin, H. Y. Jeong, B. Liu, K. P. Loh High yield exfoliation of two-dimensional chalcogenides using sodium naphthalenide // *Nature Communications.* — V.5. — 2014. — c.2995
68. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus Intercalation compounds of graphite // *Advances in Physics.* — V.51. — №1. — 2002. — c. 1-186.
69. K. Nikonov, N. Ehlen, B. Senkovskiy, N. Saigal, A. Fedorov, A. Nefedov, C. Wöll, G. Di Santo, L. Petaccia, A. Grüneis. Synthesis and spectroscopic characterization of alkali-metal intercalated ZrSe<sub>2</sub> // *Dalton Trans.* — V.47. — №9. — 2018. — c. 2986-2991.
70. H. E. Brauer, I. Ekvall, H. Olin, H. I. Starnberg, E. Wahlstroem, H.P. Hughes, V.N. Strocov Na intercalation of VSe<sub>2</sub> studied by photoemission and scanning tunneling microscopy // *Physical Review B.* — V.55. — №15. — 1977. — c. 10022-10026.

71. Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Structures / H.P. Hughes, H. Starnberg. — Берлин: Springer Science & Business Media, 2006. — с. 506.
72. H. E. Brauer, H. I. Starnberg, L. J. Holleboom, H. P. Hughes, V. N. Strocov Modifying the electronic structure of  $\text{TiS}_2$  by alkali metal intercalation // *J. Phys.: Condens. Matter.* — V.11. — №45. — 1999. — с. 8957-8973
73. E. Hitz, J. Wan, A. Patel, Y. Xu, L. Meshi, J. Dai, Y. Chen, A. Lu, A. V. Davydov, L. Hu Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into  $\text{NbSe}_2$  Nanosheets // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — V.8. — №18. — 2016. — с. 11390-11395.
74. Y. Onuki, R. Inada, S. Tanuma, S. Yamanaka, H. Kamimura, Electrochemical characteristics of  $\text{ZrSe}_2$  in a secondary lithium battery // *Solid State Ionics* — V.8. — №2. — 1983. — с. 141–145.
75. A. H. Thompson, J. C. Scanlon, C. R. Symon The electrochemical reaction of Li with  $\text{VSe}_2$  and implications on the ionicity of intercalation compounds // *Solid State Ionics.* — V.1. — №1-2. — 1980. — с. 47-57.
76. Z. Muhammad, K. Mu, H. Ly, C. Wu, Z. ur Rehman, M. Habib, Z. Sun, X. Wu, L. Song Electron doping induced semiconductor to metal transitions in  $\text{ZrSe}_2$  layers via copper atomic intercalation // *Nano Research.* — V.11. — №9. — 2018. — с. 4914–4922.
77. Z. A. Yagafarova, N. N. Bikkulova Structure of intercalation compound  $\text{Ag}_{0.25}\text{ZrSe}_2$ // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* — V.73. — №3. — 2009. — с. 428-429.
78. M. Inoue, H. Negishi Chemical Vapor Growth and Manganese Metal Intercalation of  $\text{TiS}_2$ // *Journal of the physical society of Japan.* — V.53. — №3. — 1984. — с. 943-946.

79. D. W. Murphy, C. Cros, F. J. di Salvo, J. V. Waszczak Preparation and Properties of  $\text{Li}_x\text{VS}_2$  ( $0 < x < 1$ ) // *Inorg. Chem.* — V.16. — №12. — 1977. — c. 3027–3031
80. Y. Cheng, A. Nie, Q. Zhang, L.-Y. Gan, R. Shahbazian-Yassar, U. Schwingenschlogl Origin of the Phase Transition in Lithiated Molybdenum Disulfide // *ACS Nano.* — V.8. — №11. — 2014. — c. 11447-11453.
81. P. Gao, L. Wang, Y. Zhang, Y. Huang, K. Liu Atomic-Scale Probing of the Dynamics of Sodium Transport and Intercalation-Induced Phase Transformations in  $\text{MoS}_2$  // *ACS Nano.* — V.9. — №11. — 2015. — c. 11296-11301.
82. A. A. Tedstone, D. J. Lewis, P. O'Brien Synthesis, Properties, and Applications of Transition Metal-Doped Layered Transition Metal Dichalcogenides // *Chem. Mater.*, 28, 7, 2016. — c. 1965-1974.
83. C. S. Yadav, A. K. Rastogi Transport and Magnetic properties of  $\text{Fe}_x\text{VSe}_2$  ( $x = 0-0.33$ ) // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — V.20. — №46. — 2008. — c. 465219
84. F. Di Salvo, J. Waszczak The effect of Fe substitution on the charge density wave In  $\text{VSe}_2$  // *Journal de Physique Colloques.* — V.37. — №c4. —1976. — c. 157-161.
85. X. Zhang, X.-F. Qiao, W. Shi, J.-B. Wu, D.-S. Jiang, P.-H. Tan Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material // *Chem. Soc. Rev.* — V.44. — №9. — 2015. — c. 2757-2785.
86. J.-U. Lee, H. Cheong Resonance Raman effects in transition metal dichalcogenides // *Journal of Raman Spectroscopy.* — V.49. — №1. — 2017. — c. 66-75.

87. S. Sugai, K. Murase, S. Uchida, S. Tanaka Investigation of the charge density waves in 1T-VSe<sub>2</sub> by raman scattering // Journal de Physique Colloques. — V.42. — №6. — 1981. — c. 740-742.
88. S. Mañas-Valero, V. García-López, A. Cantarero, M. Galbiati, Raman Spectra of ZrS<sub>2</sub> and ZrSe<sub>2</sub> from Bulk to Atomically Thin Layers // Appl. Sci. — V.6. — №9. — 2016. — c. 264.
89. X. Ma, T. Dai, S. Dang, S. Kang, X. Chen, W. Zhou, G. Wang, H. Li, P. Hu, Z. He, Y. Sun, D. Li, F. Yu, X. Zhou, H. Chen, X. Chen, S. Wu, S. Li Charge Density Wave Phase Transitions in Large-Scale Few-Layer 1T-VTe<sub>2</sub> Grown by Molecular Beam Epitaxy // ACS Appl. Mater. Interfaces. — V.11. — №11, — 2019. — c. 10729-10735.
90. M. Hangyo, S.-I. Nakashima, A. Mitsuishi Raman spectroscopic studies of MX<sub>2</sub>-type layered compounds // Ferroelectrics. — V.52. — №1, — 1983. — c. 151-159.
91. P. C. Klipstein, C. M. Pereira, R. H. Friend Transport and Raman studies of the group IV layered compounds and their lithium intercalates: Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>ZrS<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>ZrSe<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>HfS<sub>2</sub> and Li<sub>x</sub>HfSe<sub>2</sub> // Philosophical Magazine Part B. — V.56. — №5. — 1987. — c. 531-559.
92. K. Terashima, T. Sato, H. Komatsu, T. Takahashi, N. Maeda, K. Hayashi Charge-density wave transition of 1T-VSe<sub>2</sub> studied by angle-resolved photoemission spectroscopy // Phys. Rev. B. — V.68. — 2003. — c. 155108.
93. G. Duvjir, B. K. Choi, I. Jang, S. Ulstrup, S. Kang, L. T. Thi, S. Kim, Y. Choi, C. Jozwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, J.G. Park, R. Sankar, K.S. Kim, J. Kim, Y. J. Chang Emergence of a Metal-Insulator Transition and High-Temperature Charge-Density Waves in VSe<sub>2</sub> at the Monolayer Limit. // Nano Lett.— V.18. — №9, — 2018. — c. 5432-5438.

94. A. O. Fumega, M. Gobbi, P. Dreher, W. Wan, C. González-Orellana, M. Peña-Díaz, C. Rogero, J. Herrero-Martín, P. Gargiani, M. Ilyn, M. M. Ugeda, Victor Pardo, S. Blanco-Canosa Absence of Ferromagnetism in VSe<sub>2</sub> Caused by Its Charge Density Wave Phase // J. Phys. Chem. C. — V.123. — №45. — 2019. — c. 27802-27810.
95. K. Sugawara, Y. Nakata, K. Fujii, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, T. Sato Monolayer VTe<sub>2</sub>: Incommensurate Fermi surface nesting and suppression of charge density waves // Phys. Rev. B. — V.99. — 2019. — c. 241404(R).
96. A. Ghafari, M. Moustafa, G. Di Santo, L. Petaccia, C. Janowitz Opposite dispersion bands at the Fermi level in ZrSe<sub>2</sub> // Appl. Phys. Lett. — V.112. — 2018. — c. 182105.
97. Z. Muhammad, K. Mu, H. Lv, Ch. Wu, Z. ur Rehman, M. Habib, Zh. Sun, X. Wu, Li Song Electron doping induced semiconductor to metal transitions in ZrSe<sub>2</sub> layers via copper atomic intercalation // Nano Research. — V.11. — №9. — 2018. — c. 4914–4922.
98. P. Tsipas, D. Tsoutsou, S. Fragkos, R. Sant, C. Alvarez, H. Okuno, G. Renaud, R. Alcotte, T. Baron, A. Dimoulas Massless Dirac Fermions in ZrTe<sub>2</sub> Semimetal Grown on InAs(111) by van der Waals Epitaxy // ACS Nano. — V.12. — №2. — 2018. — c. 1696-1703.
99. Z. Muhammad, B. Zhang, H. Lv, H. Shan, Z. ur Rehman, Sh. Chen, Zh. Sun, X. Wu, A. Zhao, Li Song Transition from Semimetal to Semiconductor in ZrTe<sub>2</sub> Induced by Se Substitution // ACS Nano. — V.14. — №1. — 2020. — c. 835-841.
100. T. Roy, M. Tosun, J. S. Kang, A. B. Sachid, S. B. Desai, M. Hettick, C. C. Hu, A. Javey Field-Effect Transistors Built from All Two-Dimensional Material Components // ACS Nano, — V.8. — № 6. — 2014. — c. 6259-6264.

101. Q. Ji, C. Li, J. Wang, J. Ni, Y. Gong, Z. Zhang, Q. Fang, Y. Zhang, J. Shi, L. Liao, X. Wu, Lin Gu, Z. Liu, Y. Zhang Metallic Vanadium Disulfide Nanosheets as a Platform Material for Multifunctional Electrode Applications // *Nano Lett.* — V.17. — №8. — 2017. — c. 4908-4916.
102. Y. Shimazu, Y. Fujisawa, K. Arai, T. Iwabuchi, K. Suzuki Synthesis and Characterization of Zirconium Disulfide Single Crystals and Thin-Film Transistors Based on Multilayer Zirconium Disulfide Flakes // *Chemnanomat.* — V.4. — №10. — 2018. — c. 1078-1082.
103. J. Yang, H. Yao, Y. Liu, Y. Zhang Synthesis and Tribological Properties of WSe<sub>2</sub> Nanorods // *Nanoscale Res Lett.* — V.3. — №12. — 2008. — c. 481–485.
104. H. Li, X. Jia, Q. Zhang, X. Wang Metallic Transition-Metal Dichalcogenide Nanocatalysts for Energy Conversion // *Chem.* — V.7. — №12. — 2018. — c. 1510-1537.
105. Y. Y. Lee, G. O. Park, Y. S. Choi, J. K. Shon, J. Yoon, K. H. Kim, W.-S. Yoon, H. Kim, J. M. Kim Mesoporous transition metal dichalcogenide ME<sub>2</sub> (M = Mo, W; E = S, Se) with 2-D layered crystallinity as anode materials for lithium ion batteries // *RSC Adv.* — V.6. — 2016. — c. 14253-14260.
106. G. L. Holleck, J. R. Driscoll Transition metal sulfides as cathodes for secondary lithium batteries — II. titanium sulfides // *Electrochimica Acta.* — V.22. — №6. — 1977. — c. 647-655.
107. X. Xie, Z. Ao, D. Su, J. Zhang, G. Wang MoS<sub>2</sub>/Graphene Composite Anodes with Enhanced Performance for Sodium-Ion Batteries: The Role of the Two-Dimensional Heterointerface // *Advanced Functional Materials.* — V.25. — №9, — 2015. — c. 1393-1403.
108. D. J. Late, Y.-K. Huang, B. Liu, J. Acharya, S. N. Shirodkar, J. Luo, A. Yan, D. Charles, U. V. Waghmare, V. P. Dravid, C. N. R. Rao Sensing

- Behavior of Atomically Thin-Layered MoS<sub>2</sub> Transistors // ACS Nano. — V.7. — №6. — 2013. — c. 4879-4891.
109. A. B. Farimani, K. Min, N. R. Aluru DNA Base Detection Using a Single-Layer MoS<sub>2</sub> // ACS Nano. — V.8. — №8. — 2014. — c. 7914-7922.
110. J. Huang, Y. He, J. Jin, Y. Li, Z. Dong, R. Li A novel glucose sensor based on MoS<sub>2</sub> nanosheet functionalized with Ni nanoparticles // Electrochimica Acta. — V.136. — 2014. — c. 41-46.
111. T. Wang, H. Zhu, J. Zhuo, Z. Zhu, P. Papakonstantinou, G. Lubarsky, J. Lin, M. Li Biosensor Based on Ultrasmall MoS<sub>2</sub> Nanoparticles for Electrochemical Detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Released by Cells at the Nanomolar Level // Anal. Chem. — V.85. — №21. — 2013. — c. 10289-10295.
112. A. Feroze, H.R. Na, Y.C. Park, J.H. Jun, M.H. Jung, J.H. Lee, J.H. Kim, M.J. Seong, S. Hong, S.H. Chun, S. Lee In-Depth Structural Characterization of 1T-VSe<sub>2</sub> Single Crystals Grown by Chemical Vapor Transport // Crystal growth & design. — V.20. — №5. — 2020. — c. 2860-2865.