

Электронное допирование NbSe₂

В.В. Еременко, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко, М.Ю. Шведун

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: Sirenko@ilt.kharkov.ua*

Л.М. Куликов

Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, г. Киев-142, 03680, Украина

Ю.Т. Петрусенко, В.М. Борисенко, А.Н. Астахов, Д.Ю. Баранков

*Национальный научный центр НАН Украины «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина*

Статья поступила в редакцию 2 марта 2009 г.

Методами рентгеновской и электронной дифрактометрии исследовано влияние облучения быстрыми электронами на свойства диселенида ниобия гексагональной модификации 2H-NbSe₂. Обнаруженные изменения дифрактограмм объясняются перераспределением электронной плотности при облучении, а именно ее увеличением в плоскостях с большой плотностью упаковки — базисных и призматических — {110}, {210}. Появление диффузного рассеяния рентгеновских лучей и электронов при больших дозах облучения связывается с ростом плотности электронной ферми-жидкости.

Методами рентгенівської та електронної дифрактометрії досліджено вплив опромінення швидкими електронами на властивості диселеніду ніобію гексагональної модифікації 2H-NbSe₂. Виявлені зміни дифрактограм пояснюються перерозподілом електронної густини при опроміненні, а саме її збільшенням в площинах з великою щільністю упаковки — базисних та призматичних — {110}, {210}. Поява дифузного розсіювання рентгенівських променів і електронів при великих дозах опромінення зв'язується зі зростанням щільності електронної фермі-рідини.

PACS: 72.10.-d Теория электронного переноса; механизмы рассеяния;
74.25.Jb. Электронная структура.

Ключевые слова: быстрые электроны, рентгеновская и электронная дифракция, электронная плотность.

1. Введение

Особенности низкотемпературных свойств гексагональной модификации слоистого диселенида ниобия 2H-NbSe₂ стимулировали множество исследований формирования волны зарядовой плотности (температура перехода $T_{CDW} \approx 33\text{K}$), так как ни одна из существующих теоретических моделей не описывает наблюдаемых экспериментальных зависимостей. Вместе с тем до настоящего времени нет однозначной идентификации эволюции кристаллической структуры и электронного спектра этого соединения не только при понижении температуры, но даже под влиянием внешних воздействий при комнатной температуре. Поэтому нами проведен

цикл исследований методами электронографии и рентгеновской дифрактометрии влияния облучения быстрыми электронами на свойства соединения 2H-NbSe₂. Настоящая работа является первой частью этого цикла и представляет результаты исследований при комнатной температуре.

Кристаллическая структура 2H-NbSe₂ состоит из гексагональных трехслойников Se-Nb-Se [1]. Трехслойники связаны слабой ван-дер-ваальсовой связью между атомами селена из соседних плоскостей. Элементарная ячейка содержит два трехслойника, повернутых относительно друг друга на 60°. Соответствующая пространственная группа симметрии — D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$). Электронный спектр этого соединения отличается пиком

плотности состояний вблизи уровня Ферми, формируемым, согласно зонным расчетам [2], d_z -орбиталями Nb и sp -орбиталями Se. Известно, что электронное облучение влияет на свойства диселенида ниобия, в частности на кинетику перехода в состояние волн зарядовой плотности [3,4]. Вызванный облучением быстрыми электронами разрыв межатомных связей может способствовать формированию замкнутых наноструктур [5]. Вместе с тем структурные исследования облученных образцов 2H-NbSe_2 крайне малочисленны. Поэтому в настоящей работе проведено исследование влияния облучения быстрыми электронами на дифракцию электронов и рентгеновских лучей в 2H -политипе NbSe_2 .

2. Эксперимент

2.1. Образцы для исследования

Микронные порошки диселенида ниобия получены взаимодействием исходных элементов в стехиометрическом соотношении (порошок ниобия, ГОСТ 26252-84, 99,90 %; гранулы селена, ГОСТ 6738, ОСЧ 17-3, 99,997 %) в вакуумированных ($\sim 0,01$ Па) кварцевых ампулах, прошедших предварительное травление ($\text{HNO}_3:\text{HF}=3:1$), промывание (дистиллированная вода, ацетон) и дегазацию (~ 1 Па, 1100–1200 К). Синтез из элементов выполнен двухтемпературным методом (1000–1050 К) по механизму пар–жидкость–твердая фаза, с целью дальнейшей гомогенизации продукты взаимодействия подвергли дополнительному отжигу (1000–1050 К, 30 часов) с последующей конденсацией возможных паров селена в «холодной» зоне (470 К) при охлаждении. По результатам рентгеновских исследований полученные порошки — гомогенные и характеризуются слоистой структурой 2H (структурный тип 2H-TaS_2), параметры элементарной ячейки: $a = 0,34398(5)$ нм, $c = 1,2514(5)$ нм, что соответствует известным литературным сведениям по кристаллическим структурам 2H-NbSe_2 и его автоинтеркалятов $2\text{H-Nb}_{1+y}\text{Se}_2$ ($0 \leq y \leq 0,29$) [6].

По данным количественного химического анализа, состав порошков соответствует $2\text{H-Nb}_{1,015(2)}\text{Se}_2$, т.е. слоистая структура в незначительной степени является автоинтеркалированной: атомы «избыточного» ниобия ($y = 0,015(2)$) находятся в октаэдрических пустотах межслоевого пространства, где действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы [6]. Средние размеры частиц микронных порошков $2\text{H-Nb}_{1,015(2)}\text{Se}_2$ составляют 10–20 мкм.

Полученные порошки 2H-NbSe_2 были также аттестованы при комнатной температуре с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции, подтвердивших их 2H -политип.

Облучение быстрыми электронами осуществлялось в ускорителе «ELIAS» ННЦ ХФТИ. Энергия пучка ускоренных электронов составляла $\sim 2,4$ МэВ со

стабильностью 1%. Параметры мишени NbSe_2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры мишени NbSe_2 .

Параметр	Nb	Se	Мишень
Z_i	41	34	$Z_a = 7,3$
A_i , г	92,9	79	$A_a = 15,3$
C_i , ат. доли	0,33	0,67	1
ρ_i , г/см ³	8,57	4,82	$\rho_a = 6,44$
$E_d^{(i)}$, эВ	40	40	40

Здесь Z_i — атомный номер элемента, A_i — его атомный вес, C_i — атомная доля, ρ_i — плотность, E_d — граничная энергия смещения ядра.

Дозы для образцов составляли: M1 = 22 Мрад (10^{15} электрон/см²), M2 = 220 Мрад (10^{16} электрон/см²), M3 = 2200 Мрад (10^{17} электрон/см²). Обозначение M0 соответствует исходному необлученному образцу. Глубина проникновения электронов в образец с приведенными параметрами составляла 0,2 мм. Следовательно, можно считать, что весь участвующий в рассеянии рентгеновских лучей и электронов объем образца облучен практически однородно.

Вероятность смещений атомов $\sigma_D(E)$ под влиянием облучения, приводящих к образованию вакансионных дефектов, определяется первичной энергией электронов E . Известно, что если энергия отдачи ядра E_n превышает граничную энергию смещения E_d , то атом покидает свое первоначальное положение и переходит в некоторое промежуточное положение. Если же $E_n > 2E_d$, этот атом может инициировать каскад атомных столкновений с образованием распределения смещенных атомов, описываемых каскадной функцией. Максимальная энергия, передаваемая ядру электроном с начальной энергией E , определяется атомным весом ядра. Была рассчитана зависимость $\sigma_D(E)$ для исследованного материала. Для малых энергий электронов она сильно зависит от значения пороговой энергии смещения E_d . Так, при $E_d = 40$ эВ (таблица 1) создание радиационных дефектов начинается с энергии электронов $E \sim 0,83$ МэВ. Максимальная энергия первично выбитого атома E_n^{\max} составляет 175 эВ для атома Nb и 205 эВ для атома Se.

2.2. Рентгеновские измерения

Рентгеновские исследования проводились во ФТИНТ НАНУ на серийном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

Рентгеновские исследования проведены по обычной схеме Брэгга–Брентано. Использовалось $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучение с длиной волны $\lambda = 1,5374$ Å. Измерения

интенсивности рассеянного излучения велись в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$. Точность определения положения пиков на дифрактограмме составляла $0,1^\circ$.

2.3. Электронография

Электронограммы исследованных образцов были получены на электронном просвечивающем микроскопе JEM 100С XII с ускоряющим напряжением 100 кВ. При малых экспозициях, применявшихся в наших экспериментах, вряд ли следует ожидать заметного влияния зондирующего излучения на результаты эксперимента [7].

3. Результаты эксперимента

На рис. 1,а сопоставлены рентгеновские дифрактограммы необлученного порошка диселинида ниобия, образец М0, и облученного наибольшей дозой образца М3. На рис. 1,б сопоставлены рентгеновские дифрактограммы образцов, облученных промежуточными дозами (М1 и М2). Обращает на себя внимание сильная зависимость интенсивности брэгговских пиков (002), (004), (006) от дозы облучения электрона-

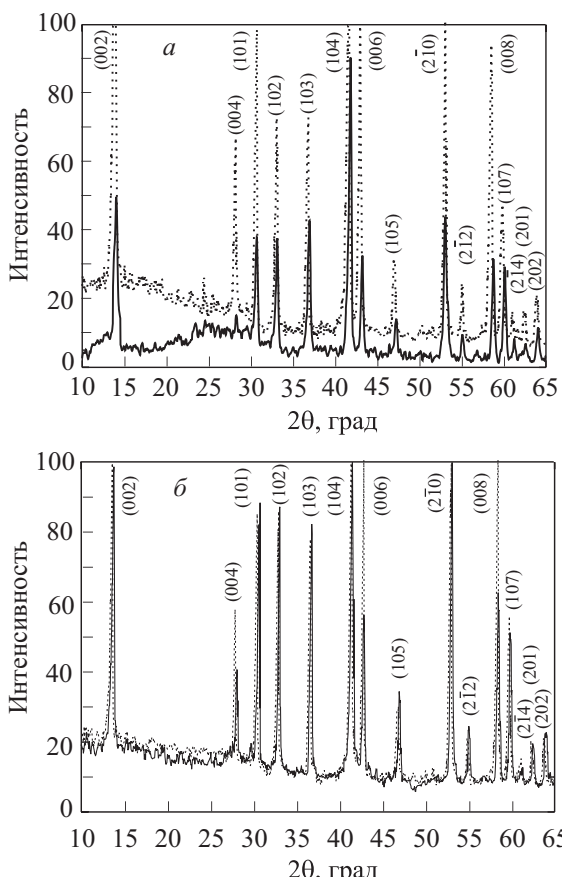


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы NbSe₂, облученного различными дозами быстрых электронов: (—) — образец М0, (···) — образец М3 (а); (—) — образец М1, (···) — образец М2 (б).

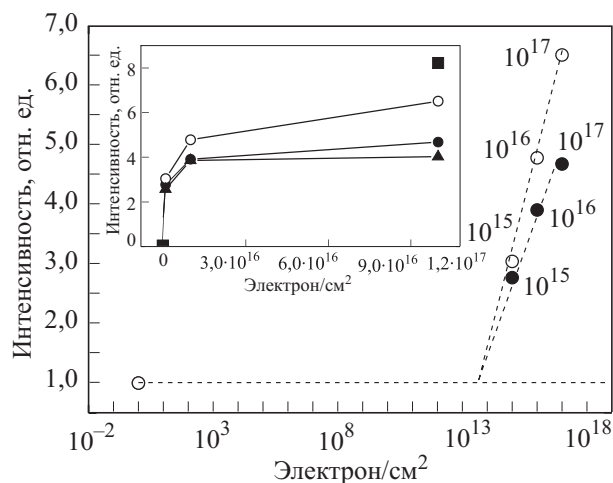


Рис. 2. Зависимость интенсивности брэгговских пиков на рентгеновской дифрактограмме от дозы облучения. Обозначения: (■) — (002), (●) — (004), (○) — (006), (▲) — (008).

ми. Рисунок 2 иллюстрирует эту же зависимость в полупрологическом масштабе, а вставка на рисунке — эту зависимость, но в обычном масштабе. В обоих случаях речь идет об относительной интенсивности, т.е. об отношении интенсивности упомянутых брэгговских пиков образцов, облученных дозами (М1, М2 и М3), к интенсивности этих же пиков у необлученного образца М0. Зависимость эта имеет пороговый характер: лишь при достижении порогового значения дозы (около 10^{14} электрон/см²) начинается заметное усиление интенсивности брэгговских пиков.

На рис. 1,а видно появление при большой дозе облучения (образец М3) диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Результаты электронографического исследования в JEM 100С XII приведены на рис. 3. Электронограммы

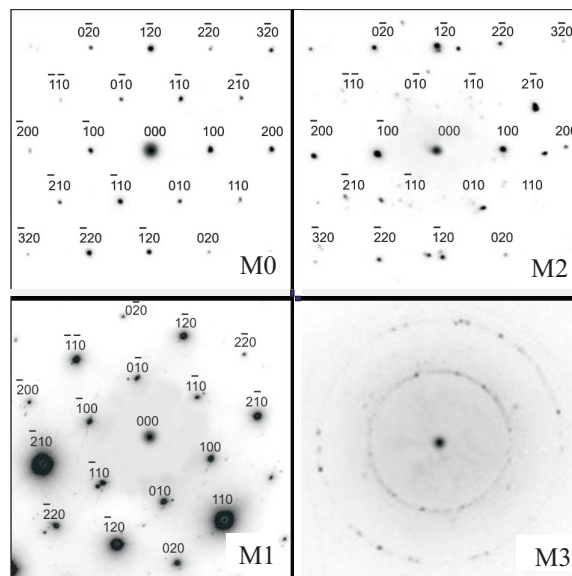


Рис. 3. Электронограммы монокристаллических фрагментов образцов NbSe₂, облученных различными дозами быстрых электронов.

образцов М0 и М1 являются проекциями узловой плоскости (001) обратной решетки. Электронограммы получены от отдельных монокристаллических фрагментов образца (т.е. отдельных частиц микронных размеров). С ростом дозы сильно возрастает интенсивность отражений от плоскостей прямой решетки {110} и {210} (межплоскостные расстояния для этих плоскостей одинаковы и они дают отражения под одним и тем же углом и при рентгенографическом исследовании, но разные рефлекс на электронограммах). Рефлекс (002) при такой ориентации образца на электронограмме не виден, для того чтобы он наблюдался, необходимо получить электронограмму от плоскости (100) обратной решетки, то есть направить первичный пучок вдоль a_1 или a_2 . Другими словами, он наблюдается, если в положении отражения находится узловая плоскость (100) обратной решетки. Электронограмма образца с максимально использованной дозой облучения М3 свидетельствует о появлении диффузного рассеяния.

4. Обсуждение

Дифрактограммы свидетельствуют о том, что симметрия кристаллической структуры при облучении не изменяется и описывается пространственной группой D_{6h}^4 ($R\bar{6}_3/mmc$). Наблюдающееся усиление интенсивности брэгговских пиков (002), (004) и (006), по-видимому, связано с разрывом электронных связей, прежде всего ван-дер-ваальсовых, а также ковалентных связей между атомами селена. Следует отметить, что упомянутые пики обусловлены отражениями от плоскостей, параллельных базисной плоскости ab (т.е. перпендикулярной оси c).

Ранее, исследуя влияние облучения электронами на магнитную восприимчивость диселенида ниобия [8], мы пришли к выводу, что облучение разрывает Se–Se связи и образует dangling bonds. При этом электронная плотность в $NbSe_2$ перераспределяется и возрастает не только восприимчивость, обусловленная by dangling bonds, но и основная часть восприимчивости, относящаяся к парамагнетизму Паули [9] свободных электронов. В силу слоистости $NbSe_2$ естественно предположить, что вследствие такого перераспределения часть электронов остается свободными, но в основном они локализуются в трехслойниках Se–Nb–Se, преимущественно у атомов Se (electron doping). Это приводит к усилению брэгговских отражений от плоскостей, параллельных базисной, и плоскостей типа {110} и {210}, в которых высока плотность атомов Se.

Появление диффузного рассеяния как на рентгеновских, так и на электронных дифрактограммах при максимальной дозе облучения, по-видимому, обусловлено тем, что освободившиеся из-за разрыва связей электроны увеличивают плотность электронной ферми-жидкости.

Заключение

Под действием облучения электронами высокой энергии в образцах диселенида ниобия $2H-NbSe_2$ происходит разрыв ван-дер-ваальсовых связей Se–Se и перераспределение электронной плотности — наблюдается эффект electron doping. Этот эффект приводит к обогащению электронами сэндвичей Se–Nb–Se и, как следствие, к селективному увеличению интенсивности брэгговских отражений от плоскостей с большой плотностью атомов селена, а также к появлению диффузного рассеяния, по-видимому, обусловленного повышением плотности электронной ферми-жидкости.

Исследования проведены в рамках проекта №4119 и финансировались НАНУ и УНТЦ.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н., н.с. А.В. Котко (Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины) за выполнение электронографии.

1. J.A. Wilson and A.D. Ioffe, *Adv. Physics* **18**, 193 (1969).
2. L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 784 (1973).
3. B. Ruzicka et al., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4136 (2001).
4. H. Mutka, *Phase Transitions* **11**, 221 (1988).
5. D.H. Galvan, J.-H. Kim, M.B. Maple, and E. Adem, *Fullerene Sci. Technol.* **8**, 225 (2001).
6. R.M.A. Lieth and J.C.J.M. Terhell, Dordrecht: D. Reidel Publ. Co. (1977), p.1–141.
7. D.J. Eaglesham, S. McKernan, and J.W. Steeds, *J. Phys.* **C18**, L27 (1985).
8. J. Bartolome, E. Bartolome, В.В. Еременко, В.В. Ибулаев, В.А. Серенко, Ю.Т. Петрусенко, *ФНТ* **34**, 813 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 642 (2008)].
9. W. Pauli, *Naturwissenschaften* **12**, 741 (1924).

Electron doping of the $NbSe_2$

V.V. Eremenko, V.V. Ibulayev, V.A. Sirenko, M.Yu. Shvedun, L.M. Kulikov, Yu.T. Petrusenko, V.M. Borisenko, A.N. Astakhov, and D.Yu. Barankov

The influence of fast electrons irradiation on hexagonal niobium diselenide $2H-NbSe_2$ has been studied by the methods of x-ray and electron diffraction. Detected changes on diffraction patterns are attributed to redistribution of electron density under irradiation, notably it increases in the planes with close packing — basal and prismatic — {110} and {210}. The appearance of x-rays and electrons diffuse scattering under high radiation doses is associated with increasing of the electronic Fermi-liquid density.

PACS: **72.10.-d** Theory of electronic transport; scattering mechanisms;
74.25.Jb Electronic structure.

Keywords: fast electrons, x-ray and electronic diffraction, electron density.