

## Упругие свойства и фононные спектры квазидвумерного $VSe_2$

И.А. Господарев, А.В. Еременко, Т.В. Игнатова, Г.В. Камарчук,  
И.Г. Колобов, П.А. Минаев, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, В.Д. Филь

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

A. Soreau-Leblanc, P. Molinie, and E.C. Faulques

*Institut des Materiaux Jean Rouxel  
2 rue de la Houssiniere, BP32229, F-44322 Nantes Cedex 3, France*

Статья поступила в редакцию 3 июля 2002 г., после переработки 23 августа 2002 г.

С помощью недавно развитого метода проведены акустические измерения монокристаллов  $VSe_2$ . Из данных этих измерений определены компоненты тензора упругих модулей. Полученные экспериментальные результаты использованы при вычислении полной и парциальной фононных плотностей  $VSe_2$ , которые позволяют объяснить колебательные спектры этого соединения.

За допомогою нещодавно розвинутого методу проведено акустичні вимірювання монокристалів  $VSe_2$ . За даними цих вимірювань визначено компоненти тензора пружних модулів. Одержані експериментальні результати використано при обчислюванні повної та парціальної фононних густин  $VSe_2$ , які дозволяють пояснити коливальні спектри цього сполучення.

PACS: 85.25.Dq

Дихалькогенид ванадия  $VSe_2$ , микроконтактные и рамановские спектры которого получены недавно в работе [1], принадлежит к числу квазидвумерных слоистых структур, активно изучаемых в настоящее время из-за целого ряда интересных свойств (см., например, [2,3]). Поскольку изучение фононного спектра  $VSe_2$  нейтронографическими методами затруднено из-за практически полной прозрачности ванадия для нейтронов [4–7], настоящая задача может быть решена путем восстановления констант межатомного взаимодействия по результатам акустических измерений и последующего теоретического расчета фононной плотности соединения. Дополнительным источником информации о фононном спектре  $VSe_2$ , который из-за сложности кристаллической структуры должен изобиловать разного рода особенностями типа достаточно острых пиков, подобных отмечавшимся в [8], могут служить данные, полученные с помощью микроконтактной и рамановской спектроскопии.

В настоящем сообщении приводятся результаты измерений упругих модулей  $VSe_2$  и вычисленной на

основе этих измерений плотности фононных состояний данного соединения, что позволяет адекватно интерпретировать результаты работы [1].

Кристаллы  $VSe_2$  состоят из набора плоских структурных образований — «сэндвичей», уложенных друг на друга. Каждый из таких элементов состоит из трех слоев, верхний и нижний сформированы атомами селена, а средний представляет собой прослойку из атомов ванадия (рис. 1). Слои метал-

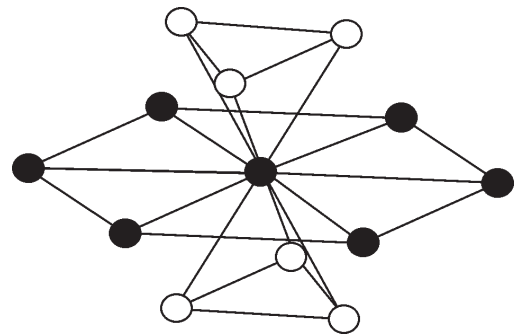


Рис. 1. Структура дихалькогенида ванадия  $VSe_2$ : V (●); Se (○).

ла и халькогена в  $VSe_2$  смещены относительно друг друга таким образом, что внутри «сэндвича» атомы ванадия находятся в октаэдрическом окружении атомов селена. Хотя  $VSe_2$  и относится к числу интенсивно исследуемых соединений, однако абсолютные значения скоростей звука (а также модулей упругости) в этом соединении измерены не были.

Технология выращивания монокристаллов  $VSe_2$  позволила получать их в виде «чешуек» с размерами  $\sim 50\text{--}200$  мкм в направлении, перпендикулярном к слоям. Подготовка рентгеновски сориентированных образцов к акустическим исследованиям заключалась в создании плоскопараллельных граней, перпендикулярных осям  $[100]$  и  $[010]$ , путем механической шлифовки в специальных минитисках. Рабочие грани, перпендикулярные оси  $[001]$ , представляли плоскости скола. В результате такой обработки длины акустического пути в плоскости слоев составляли 1–2 мм и 40–100 мкм в перпендикулярном направлении. Для определения скорости звука был разработан новый вариант фазовой методики, представлявший собой своего рода «нониусную» процедуру измерений. Вначале путем снятия фазочастотной характеристики образца (частоты вблизи 54 МГц) грубо оценивали значение скорости звука, позволявшее оценить количество целых длин волн  $n$ , укладывающееся в образце. Полную фазовую задержку, создаваемую образцом, находили из соотношения  $\Phi = n360^\circ + A$ , где  $A$  — показания фазометра ( $0^\circ \leq A \leq 360^\circ$ ).

Специальными исследованиями было установлено, что невозпроизводимость фазовых измерений при переустановках одного и того же образца находится в пределах  $20^\circ$ , поэтому точность измерений оценена как  $\delta \sim 20^\circ/\Phi$ , т.е.  $\sim 0,3\%$  для миллиметровых длин акустического пути и 2–5% в направлении, перпендикулярном слоям. Более детально методика «нониусных» акустических измерений будет изложена в отдельном сообщении.

В плоскости, параллельной оси 3-го порядка, образцы достаточно тонкие (с характерными размерами 0,047 и 0,038 мм). В этом направлении абсолютные значения скоростей определены сравнением фаз сигналов, прошедших образцы разной длины. Измеренные при температуре  $T = 77$  К значения скоростей звука и вычисленные на их основе упругие модули приведены в таблице.

По результатам акустических измерений упругих модулей вычислены соотношения между силовыми постоянными межатомного взаимодействия. Методом  $\mathcal{J}$ -матриц [9,10] с использованием техники непрерывных дробей [11,12] найдены полная (рис.2) и парциальные фононные плотности, соответствующие вкладам от смещений атомов селена

(рис. 3) и ванадия (рис. 4) в колебательный спектр решетки  $VSe_2$  как вдоль слоев, так и в перпендикулярном им направлении.

Таблица

Скорости звука и упругие модули в монокристаллах  $VSe_2$  при  $T = 77$  К.

Мода	Скорость звука, $10^5$ см/с	Модули упругости, $10^{11}$ дин/см
[001] T	$1,70 \pm 0,05$	$c_{44} = 1,69$
[001] L	$2,67 \pm 0,27$	$c_{33} = 4,17$
[010] T	$2,53 \pm 0,01$	$c_{12} = 1,42$
$q \parallel [100]$	–	$c_{66} = 3,74$
[010] T	$1,52 \pm 0,01$	$ c_{14}  = 2$
$q \parallel [001]$	–	–
[100] L	$3,9 \pm 0,1$	$c_{11} = 8,9$

Парциальные фононные плотности  $v_i^{(q)}(\omega)$  (где индекс  $q$  нумерует атом, а индекс  $i$  — направление смещения) определены (см., например, [13]) как

$$v_i^{(q)}(\omega) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{3q} \oint_{\omega_{\alpha}(\mathbf{k})=\omega} \frac{dS_{\alpha}}{v_{\alpha}} |e_i^{(q)}(\mathbf{k})|^2, \quad (1)$$

где  $V_0$  — объем элементарной ячейки;  $\omega_{\alpha}(\mathbf{k})$  — закон дисперсии колебательной моды, нумеруемой индексом  $\alpha$ ,  $e^{(q)}$  — векторы поляризации; интеграл вычислен по изочастотной поверхности в  $\mathbf{k}$ -пространстве,  $dS_{\alpha}$  — элемент этой поверхности;  $v_{\alpha} = |\mathbf{v}_{\alpha}(\mathbf{k})| = |\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\alpha}(\mathbf{k})|$  — абсолютная величина

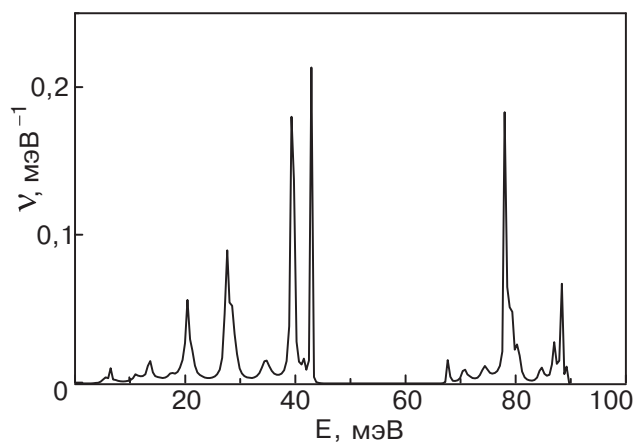


Рис. 2. Полная фононная плотность, вычисленная методом  $\mathcal{J}$ -матриц по данным акустических измерений.

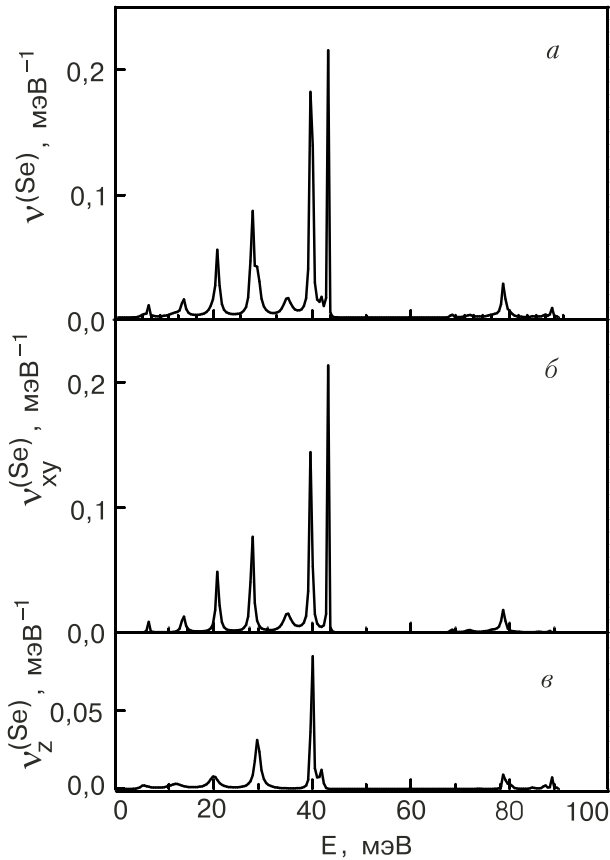


Рис. 3. Вклады в фоновую плотность колебаний атомов Se: суммарный вклад (а); вклады колебаний вдоль слоев (б) и перпендикулярно им (в).

групповой скорости фона. Полная фоновая плотность есть сумма парциальных плотностей:

$$\begin{aligned}
 v(\omega) &= \sum_q v^{(q)}(\omega) = \sum_{q,i} v_i^{(q)}(\omega) = \\
 &= \frac{V_0}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha=1}^{3q} \oint_{\omega_\alpha(\mathbf{k})=\omega} \frac{dS_\alpha}{v_\alpha}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

Заметим, что парциальные плотности  $v^{(q)}(\omega) = \sum_{i=1}^3 v_i^{(q)}(\omega)$  для многих соединений определяют

нейтронографически, методом изотопического контраста [14,15]. Из-за слабого взаимодействия между отдельными «сэндвичами» типа Se–V–Se период решетки  $VSe_2$  в перпендикулярном к слоям направлении можно рассматривать как заметно превышающий характерный радиус межатомного взаимодействия (действительно, атомы, отстоящие друг от друга на период решетки вдоль оси  $C$ , практически не взаимодействуют). В результате для колебательной плотности этого соединения характерны особенности, присущие как кристаллическим, так и

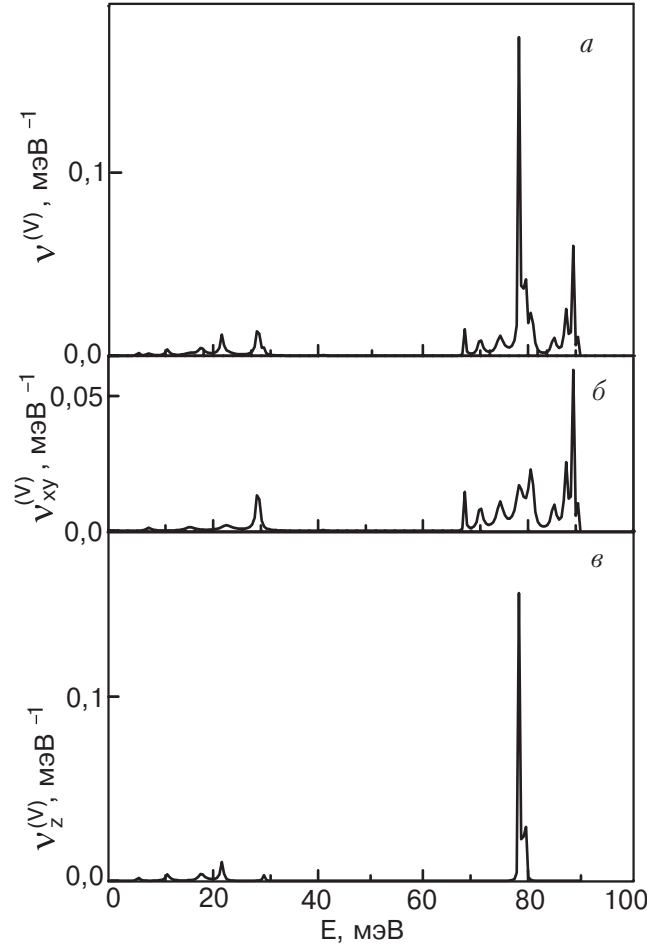


Рис. 4. Вклады в фоновую плотность колебаний атомов V: суммарный вклад (а) и вклады колебаний атомов V вдоль слоя (б) и перпендикулярно ему (в).

неупорядоченным соединениям, а именно: наличие большого числа квазилокализованных колебаний (в бездефектной решетке) на самых различных участках полосы непрерывного спектра. Такие особенности, причем гораздо более ярко выраженные, присущи колебательным спектрам ВТСП и подобным им соединениям, период решетки которых вдоль оси  $C$  существенно больше [8,14,15]. В случае  $VSe_2$  сравнительно небольшой период решетки в данном направлении «компенсируется» сильной анизотропией межатомного взаимодействия. Поэтому в колебательном спектре  $VSe_2$  присутствуют медленно распространяющиеся волны, которые формируют на фоновой плотности острые резонансные максимумы.

Парциальные плотности  $v_i^{(Se)}(\omega)$  в  $VSe_2$  подобны тем, что имеют место в сильно анизотропных слоистых кристаллах (см., например, [16], а также для конкретных моделей [13,17,18]). То обстоятельство, что в роли слоев выступают трехатомные «сэндвичи» Se–V–Se, приводит к изменениям в поведении пар-

циальной плотности  $v_z^{(Se)}(\omega)$  (ось  $z$  выбрана вдоль оси  $C$ ), а также аналогичным изменениям, обусловленным изгибной жесткостью монослоев, т. е. к размытию низкочастотных максимумов.

Острые максимумы на парциальной плотности  $v^{(Se)}(\omega)$  обусловлены как особенностями Ван Хова для различных колебательных мод, так и наличием слабодисперсионных участков на оптических ветвях, характерных для сильно анизотропных слоистых кристаллов [19], в особенности при значениях волнового вектора  $\mathbf{k}$ , близких к нулю. Именно такие колебания проявляются в рамановских спектрах.

Рассмотрим вначале два таких острых пика при  $E \approx 40$  мэВ и  $E \approx 43$  мэВ. Каждый из них отвечает слабодисперсионной оптической моде, соответствующей (при  $\mathbf{k} = 0$ ) рамановски активным противофазным колебаниям атомов селена, лежащих в одной плоскости, так как на парциальных плотностях  $v_i^{(V)}(\omega)$  (рис. 4) никаких следов от этих пиков нет. Максимум при меньшей частоте  $E \approx 40$  мэВ соответствует поперечным колебаниям и поэтому отчетливо наблюдается как на  $v_{xy}^{(Se)}(\omega)$ , так и на  $v_z^{(Se)}(\omega)$ . Максимум при большей частоте  $E \approx 43$  мэВ соответствует продольным колебаниям, поэтому он имеется на графике парциальной плотности  $v_{xy}^{(Se)}(\omega)$ , а на функции  $v_z^{(Se)}(\omega)$  выражен крайне слабо — вследствие очень малого взаимодействия между соответствующими слабодисперсионными колебательными модами.

Оба эти максимума совпадают по частоте с максимумами на рамановских спектрах, приведенных в работе [1]. Существенное различие по высоте и ширине между рамановскими и данными максимумами (на теоретических кривых рис. 3 они существенно выше и уже) объясняется, с одной стороны, тем, что нами рассмотрена идеальная решетка, а наличие любых дефектов и даже учет естественного изотопического состава Se может привести к размытию узких пиков, а, с другой стороны, тем, что рамановская спектроскопия не фиксирует коротковолновые фононы, имеющие в данном случае те же частоты.

При  $E \approx 21$  мэВ и 28 мэВ максимумы на парциальных плотностях наблюдаются как для колебаний атомов ванадия, так и атомов селена и соответствуют противофазным смещениям V и Se, находящихся в соседних слоях. Эти максимумы шире и ниже, чем обсуждавшиеся выше, и соответствуют модам с более сильной дисперсией. Тот факт, что максимумы, связанные как с продольными ( $E \approx 28$  мэВ), так и с поперечными ( $E \approx 21$  мэВ) колебаниями присутствуют на функциях  $v_{xy}^{(q)}(\omega)$  и  $v_z^{(q)}(\omega)$ , связан также с тем, что направление поляризации данных мод не совпадает с главными осями кристалла и с более сильным взаимодействием этих мод между собой. Если в предыдущем случае (колебания в плоскости

одного плотноупакованного слоя) дефекты структуры не приводили к перепутыванию продольно и поперечно поляризованных колебательных ветвей, то для данных мод такое перепутывание, в частности, из-за напряжений, обусловленных различными дефектами, представляется неизбежным. Поэтому на рамановских спектрах, приведенных в работе [1], вместо этих максимумов наблюдается один большой максимум на некоторой промежуточной частоте (при  $E \approx 28$  мэВ).

Разумеется, поскольку источником информации для определения силовых констант  $VSe_2$  служили акустические измерения, полной уверенности в точном восстановлении фононной плотности в области высоких частот быть не может. Однако слабое взаимодействие между «сэндвичами»  $Se-V-Se$  приводит к тому, что парциальные плотности  $v_i^{(V)}(\omega)$  имеют особенности, характерные для легкого (ванадий почти вдвое легче селена) изолированного примесного монослоя.

Поэтому почти полная локализация этих парциальных плотностей в высокочастотной области сплошного спектра на наш взгляд вполне объяснима.

Следует отметить, что в реальных кристаллах  $VSe_2$  парциальная плотность также не должна иметь столь ярко выраженного резонансного вида из-за размытия за счет различных дефектов структуры.

Положение характерных пиков на полной фононной плотности согласуется с результатами измерений микроконтактных спектров [1]. Так, на микроконтактных спектрах и теоретических плотностях состояний для атомов селена характерен низкочастотный пик ( $\sim 5-7$  мэВ), что должно проявляться во всех низкотемпературных характеристиках изучаемого соединения. Этим пиком оканчивается «квазидебаяевский» участок на плотности состояний  $v(\omega) \sim \omega^2$ , поэтому он присутствует на всех парциальных фононных плотностях. Частота этого пика соответствует переходу от замкнутых изочастотных поверхностей в акустической моде, поляризованной перпендикулярно к слоям. В кристаллах, где анизотропия межатомного взаимодействия невелика, такой участок оканчивается особенностью Ван Хова типа «излом» [16], в сильно анизотропных слоистых кристаллах этот излом трансформируется в острый резонансный максимум, обусловленный наличием протяженного слабодисперсионного участка на акустической колебательной моде, поляризованной вдоль направления слабой связи [20].

Заметим, что частота этого пика не имеет ничего общего с дебаяевской частотой  $VSe_2$ . Оценка температуры Дебая по результатам ультразвуковых измерений дает  $\Theta_D \approx 221$  К, что вполне согласуется с ее значением, полученным в [20] ( $\Theta_D = 220 \pm 5$  К).

Соответствие микроконтактных и рамановских данных вблизи  $E \approx 25$  мэВ и  $E \approx 40\text{--}43$  мэВ обсуждается в [1]. Отметим только, что температурное и модуляционное уширение приводит к размытию формы спектральных линий на микроконтактных спектрах [21]. Этим объясняются более широкие, чем на рассчитанной плотности состояний, пики и даже «плечи» ( $E \approx 25$  мэВ) на микроконтактных спектрах. При сопоставлении по интенсивностям, которые на микроконтактных и рамановских спектрах в [1] приведены в произвольных единицах (так как данные микроконтактных измерений позволяют говорить только об относительной интенсивности максимумов), следует учитывать влияние микроконтактного форм-фактора. Оно выражается в относительном усилении интенсивностей на низких и ослаблении на высоких частотах в микроконтактных спектрах [22] (для  $VSe_2$  этот аспект обсуждался в [1]).

Соответствие положений особенностей типа «плечо» на фоне основного максимума при  $E \approx 72$  мэВ и  $82$  мэВ и положений особенностей на рассчитанной нами плотности состояний (рис. 2), а именно при  $E \approx 68$  мэВ и  $80$  мэВ, можно считать удовлетворительным, если принять во внимание неизбежные искажения кристаллической структуры и возникновение напряжений в решетке при образовании микроконтактов.

В заключение считаем необходимым отметить, что сравнительно простая модель, предложенная в настоящей работе для описания фононного спектра решетки  $VSe_2$ , может быть дополнена и уточнена на основании экспериментальных данных по колебательным термодинамическим характеристикам — теплоемкости, фактору Дебая — Уоллера, коэффициенту теплового расширения и т. п. Большой интерес представили бы и нейтронографические исследования, несмотря на то что, как отмечалось в начале этой работы, полный фононный спектр данного соединения не может быть получен нейтронографически. Вместе с тем, использование, например, метода изотопического контраста [15] для селена позволило бы получить прямую информацию о парциальных плотностях  $\nu^{(Se)}(\omega)$ .

Авторы благодарны К.Р. Жекову и А.Н. Жолобенко за помощь в измерении модулей упругости.

Работа выполнена благодаря частичной поддержке НАТО (CLG.PST 972846), Министерства образования и науки Украины (2М-201/2001) и НТЦУ (2276).

1. Г.В. Камарчук, А.В. Хоткевич, В.М. Багацкий, А. Leblanc, P. Molinie, and E. Faulques, *ФНТ* **27**, 71 (2001).
2. H. Mutka, in: *Advances in the Crystallographic and Microstructural Analysis of Charge Density Wave Modulated Crystals*, F.W. Boswell and J.C. Bennett (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999), p.153.
3. P. Molinie, A. Leblanc, E. Faulques, Z. Ouili, J.-C. Jumas, and C. Ayache, in: *Spectroscopy of Superconducting Materials*, E. Faulques (ed.), American Chemical Society, Symp. Ser. **730**, Ch. 2, Washington (1999), p. 21.
4. Д. Юз, *Нейтронные эффективные сечения*, Изд-во иностр. лит., Москва (1959).
5. G.E. Bacon, *Neutron Diffraction Commission Data*, IUC (1978).
6. G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, Clarendon Press, Oxford (1975).
7. Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хенниг, в кн.: *Нейтронны и твердое тело*, Р.П. Озеров (ред.), Атомиздат, Москва (1979).
8. И.А. Господарев, А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, *ФНТ* **22**, 593 (1996).
9. В.И. Пересада, в кн.: *Физика конденсированного состояния*, Харьков (1968), с. 172.
10. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, *ЖЭТФ* **58**, 135 (1970).
11. В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков, *ФНТ* **1**, 461 (1975).
12. R. Haydock, in: *Solid State Physics* **35**, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (eds.). Academic Press, New York (1980), p. 129.
13. А.М. Косевич, Е.С. Сыркин, and S.B. Feodosyev, *Phys. of Low-Dim. Str.* **3**, 47 (1994).
14. И. Натканец, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, В.К. Федотов, *Тез. докл. Совещание по физике низких температур, 6–9 сентября 1994 г.*, ОИЯИ, Дубна, Московская обл, ч.2, с. 189.
15. В.К. Федотов, А.И. Колесников, В.И. Кулаков, Е.Г. Понятовский, И. Натканец, Я. Майер, Я. Кравчик, *ФТТ* **35**, 310 (1993).
16. А.М.Косевич, *Теория кристаллической решетки (физическая механика кристалла)*, Вища школа, Харьков (1988).
17. Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев, О.Я. Шамфарова, *ФНТ* **17**, 746 (1991).
18. С.Б. Феодосьев, Е.С. Сыркин, *ФНТ* **9**, 528 (1983).
19. Г. Смит, Н. Вакабаяси, в кн.: *Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов*, Мир, Москва (1980), с. 97.
20. Ю.А. Косевич, Е.С. Сыркин, *ФНТ* **9**, 624 (1983).
21. A.V. Khotkevich and I.K. Yanson, *Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1995).
22. И.О. Кулик, А.Н. Омелянчук, Р.И. Шехтер, *ФНТ* **3**, 1543 (1977).

Elastic properties and phonon spectra  
of quasi-two-dimensional  $VSe_2$

I.A. Gospodarev, A.V. Yeremenko, T.V. Ignatova,  
G.V. Kamarchuk, I.G. Kolobov, P.A. Minaev,  
E.S. Syrkin, S.B. Feodosyev, V.D. Fil,  
A. Soreau-Leblanc, P. Molinie, and E.C. Faulques

Acoustic measurements of single crystals of  $VSe_2$  are carried out using a recently developed

method applied to thin samples. The components of tensor of elastic moduli are calculated. The experimental data are used for calculation of the total and partial phonon densities of states  $VSe_2$ , explaining the vibrational spectra of this compound.