

О. К. Синельниченко, Ж. І. Тишковець, М. В. Карпець,  
О. Ю. Хижун

## Електронна структура 3R-політипів диселенідів ніобію та молібдену

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. М. Солоніним)

*X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to investigate the electronic structure of 3R-Nb<sub>1.14</sub>Se<sub>2</sub> and 3R-MoSe<sub>2</sub> compounds. For the mentioned compounds, the XPS valence-band and Nb(Mo)3d and Se3p core-level spectra are derived. For comparison, the similar spectra are obtained for the usual 2H polymorphous forms of niobium and molybdenum diselenides, 2H(a)-NbSe<sub>2</sub> and 2H(c)-MoSe<sub>2</sub>, respectively. The half-width of the XPS valence-band spectrum decreases when going from niobium diselenides to molybdenum diselenides under consideration. The charge transfer occurring in the direction from the metal atoms to selenium atoms decreases in the above sequence of compounds.*

Для дихалькогенідів перехідних металів (ПМ) типу  $\text{MX}_2$  (М — атом металу, X—S, Se, Te), завдяки їх яскраво вираженій шаруватій структурі, характерна сильна анізотропія міжатомних взаємодій, що визначає унікальність цілої низки фізико-хімічних властивостей [1, 2]. У результаті цього матеріали, що створюються на основі сполук  $\text{MX}_2$ , не мають аналогів і не можуть бути еквівалентно замінені [2]. Властивості дихалькогенідів можуть кардинально змінюватися при зміні типу кристалічної ґратки сполуки, інтеркалюванні атомами ПМ іншого сорту, атомами лужного металу, органічними молекулами тощо [2]. Проте, незважаючи на істотні розбіжності фізико-хімічних властивостей таких споріднених сполук, їх зонна структура може бути представлена однієї і тією ж моделлю жорсткої зони, що вперше була сформульована Вільсоном і Йоффе [1]. У даній моделі передбачається, що в сполуках  $\text{MX}_2$  валентні Хр-стани формують основну  $\sigma$ -зв'язуючу смугу, в той час як  $\sigma^*$ -антизв'язуюча смуга провідності формується вкладками змішаних Мd- ( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) і Ms-станів. З тих Мd-орбіталей, що залишилися ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ), формується незв'язуюча  $\pi$ -смуга, що розташовується усередині  $\sigma\sigma^*$ -забороненої зони. На думку Вільсона і Йоффе [1], ця смуга є порівняно широкою в матеріалах з октаедричною координацією атомів ПМ, в той час як кристалічне поле, що виникає у випадку тригонально-призматичної координації, утворює вузьку  $3z^2-r^2$  (“ $z^2$ ”) d-зону, що відділена невеликою енергетичною щільною від Хр-зони. Електричні і магнітні властивості дихалькогенідів ПМ пояснюються авторами [1] як ефект заповнення Мd<sub>z<sup>2</sup></sub>-зони, що є найнижчою зайнятою d-зоною ПМ. У багатьох випадках вищевказані міркування підтверджуються експериментально, а виконані пізніше напівемпіричні зонні розрахунки дихалькогенідів металів IVa-VIa-підгруп виявилися у доброму узгодженні з моделлю Вільсона і Йоффе [1].

Диселенід ніобію, близький до стехіометричного складу, при атмосферному тиску може існувати в кількох політипних формах. На сьогодні відомо про існування політипів 1T-NbSe<sub>2</sub>, 2H[2H(a)]-NbSe<sub>2</sub>, 3R-NbSe<sub>2</sub>, 4H(a)-NbSe<sub>2</sub> та 4H(d)-NbSe<sub>2</sub> [1]. Два з вказаних вище політипів, а саме 1T-NbSe<sub>2</sub> (октаедричне оточення атомів ніобію атомами селену) та

4H(d)-NbSe<sub>2</sub> (почергово октаедрична та тригонально-призматична координація атомів ніобію), існують тільки при досить високих температурах ( $t \geq 910$  °C [3]) і при поступовому зменшенні температури вищевказані модифікації NbSe<sub>2</sub> переходять в інші поліморфні форми. Диселенід молібдену кристалізується у двох політипах: при нормальних тисках синтезується політип 2H[2H(c)]-MoSe<sub>2</sub>, а під дією високих тисків ( $\sim 4$  ГПа) та при температурах понад 1400 °C двошаровий політип 2H-MoSe<sub>2</sub> трансформується у тришарову модифікацію диселеніду молібдену (політип 3R-MoSe<sub>2</sub>) [4].

Зонна структура 2H-політипу диселеніду ніобію досліджувалась “із перших принципів” за допомогою нерелятивістського методу приєднаних плоских хвиль [5], методом псевдопотенціалу [6], “шаруватим” методом сильного зв’язку [7], методом Коррінга–Кона–Ростокера [8]. Вищевказані зонні розрахунки 2H-політипу диселеніду ніобію загалом добре узгоджуються один з одним та експериментальними дослідженнями методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) [9]. Результати останньої роботи свідчать про те, що загальна валентнозв’язуюча смуга сполуки 2H-NbSe<sub>2</sub> утворюється, головним чином, за рахунок Se4p-електронів, які формують підсмугу, ширина якої лежить в межах 5–7 еВ. Підсмуга Se4p-типу у випадку 2H-NbSe<sub>2</sub> перетинається в прифермієвській області з вузькою ( $\sim 0,7$ – $1,0$  еВ [9]) Nbd<sub>z<sup>2</sup></sub>-підсмугою, максимум якої знаходиться в енергетичному діапазоні 0,4–0,6 еВ нижче рівня Фермі ( $E_F$ ). Хоча, як вказує Маттхейсс [5], Nbd-зона в 2H-NbSe<sub>2</sub> має d<sub>z<sup>2</sup></sub>-тип у точці високої симетрії  $\Gamma$ , d<sub>xy</sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-тип у точці K і їх гібридизовану комбінацію у точці M.

Електронна структура 2H-MoSe<sub>2</sub> розраховувалась авторами [10] напівемпіричним методом сильного зв’язку в двомірному наближенні. Як встановлено у вказаній роботі, величина забороненої зони в 2H-політипі диселеніду молібдену визначається переходами із верхньої валентної підзони d<sub>z<sup>2</sup></sub>-типу в околі точки Q у мінімум нижньої підзони провідності d-типу в околі точки P. Згідно з результатами авторів [10], шість валентних підсмуг, що розташовані безпосередньо під верхньою заселеною валентною підсмугою d-типу, сформовані за рахунок р-станів селену, а чотири найнижчі підзони провідності сформовані за рахунок вкладів d- і s-станів молібдену. Врахування спин-орбітальної взаємодії призводить до розщеплення d-рівнів молібдену (в зоні провідності) на величину  $\Delta E \leq 0,1$  еВ і р-рівнів селену (у валентній зоні) на  $\Delta E \approx 0,4$  еВ [10]. Правда, як відзначають автори роботи [2], результати розрахунків електронної структури MoSe<sub>2</sub> [10] є дуже спрощеними і вони мало придатні для аналізу експериментальних результатів.

Електронна структура 2H-політипу диселеніду молібдену вивчалась за допомогою методу фотоелектронної спектроскопії (ФС) [11]. ФС-спектри валентних електронів у диселеніді 2H-MoSe<sub>2</sub> автори [11] збуджували HeI- та HeII-випромінюванням. В ФС-спектрах валентних електронів 2H-MoSe<sub>2</sub> можна виділити дві підсмуги з максимумами  $\sim 2,4$  еВ та  $\sim 3,8$  еВ нижче  $E_F$ , та широку смугу з “центром ваги” в діапазоні енергій  $\sim 7$  еВ нижче  $E_F$  [11]. Вільсон і Йоффе [1] дослідили спектри поглинання сполук 3R-MoS<sub>2</sub> і 3R-MoSe<sub>2</sub> та їх звичайних політипів 2H-MoS<sub>2</sub> і 2H-MoSe<sub>2</sub>. Як було встановлено в роботі [1], при переході від 2H- до 3R-політипу в дисульфідах та диселенідах молібдену помітно зменшується відстань між прифермієвськими екситонами A<sub>1</sub> та B<sub>1</sub> на спектрах поглинання. Цей факт, на думку Вільсона і Йоффе [1], свідчить про менші міжшарові ефекти в 3R-політипі порівняно з такими в 2H-політипі, що і знаходить своє відображення у вищевказаному зниженні енергії розщеплення екситонів A<sub>1</sub> та B<sub>1</sub> на спектрах поглинання в послідовності 2H-MoX<sub>2</sub> → 3R-MoX<sub>2</sub> (X=S, Se).

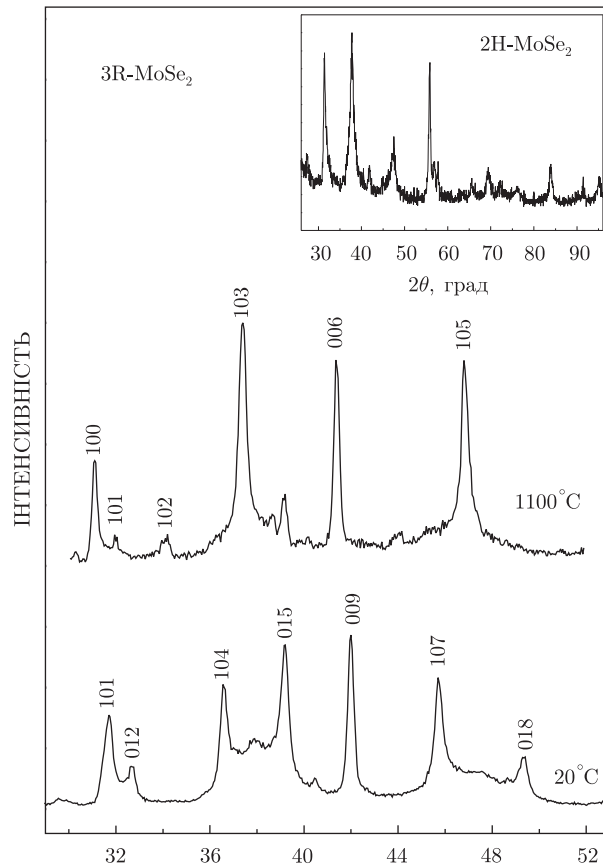


Рис. 1. Дані рентгеноструктурного аналізу при 20°C та 1100°C сполуки 3R-MoSe<sub>2</sub>, що досліджувалася у даній роботі (на вставці наведено результат рентгеноструктурного аналізу при 20°C звичайного політипу 2H-MoSe<sub>2</sub>)

2H-політипи диселенідів ніобію та молібдену і сполука 3R-NbSe<sub>2</sub> для даного експериментального дослідження були синтезовані у відкачаних кварцевих ампулах при 800–1000 °C (з поступовим гомогенізуючим відпалом при тих же умовах протягом 120–170 год) суміші порошоків ніобію та молібдену чистотою відповідно 99,9 і 99,0% та селену марки “о. с. ч. 19–5”. За допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА) у досліджуваних диселенідах ніобію не вдалось зафіксувати домішок сторонніх фаз, а параметри елементарних комірок досліджуваних сполук ( $a = 0,3442$  нм і  $c = 1,254$  нм для 2H-NbSe<sub>2</sub> та  $a = 0,345$  нм і  $c = 1,888$  нм для 3R-Nb<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub>;  $x = 0,14$ ) добре узгоджуються з аналогічними даними інших дослідників для близьких за складом сполук з відповідною кристалічною структурою (див. [12, 13]). Ромбодричний політип 3R-MoSe<sub>2</sub> отримували із вихідного диселеніду 2H-MoSe<sub>2</sub> в умовах високих тисків (~ 7,0 ГПа) та температур (~ 1500 °C). На жаль, як і авторам роботи [4], нам теж не вдалось синтезувати однофазний зразок, котрий містив би тільки ромбодричний політип 3R-MoSe<sub>2</sub>. Як видно з рис. 1, зразок диселеніду молібдену, що був синтезований під дією високих тисків та температур, окрім фази 3R-MoSe<sub>2</sub> містив також істотні домішки звичайного політипу 2H-MoSe<sub>2</sub>. Контур РСА-кривої для досліджуваного зразка (див. рис. 1), добре апроксимується суперпозицією вкладів ~ 74% (мол.) політипу 3R-MoSe<sub>2</sub> та ~ 26% (мол.) політипу 2H-MoSe<sub>2</sub> (РСА-дослідження проведені із застосуванням монохроматичного CuK<sub>α</sub>-випромінювання; як монохроматор використовували монокристал графі-

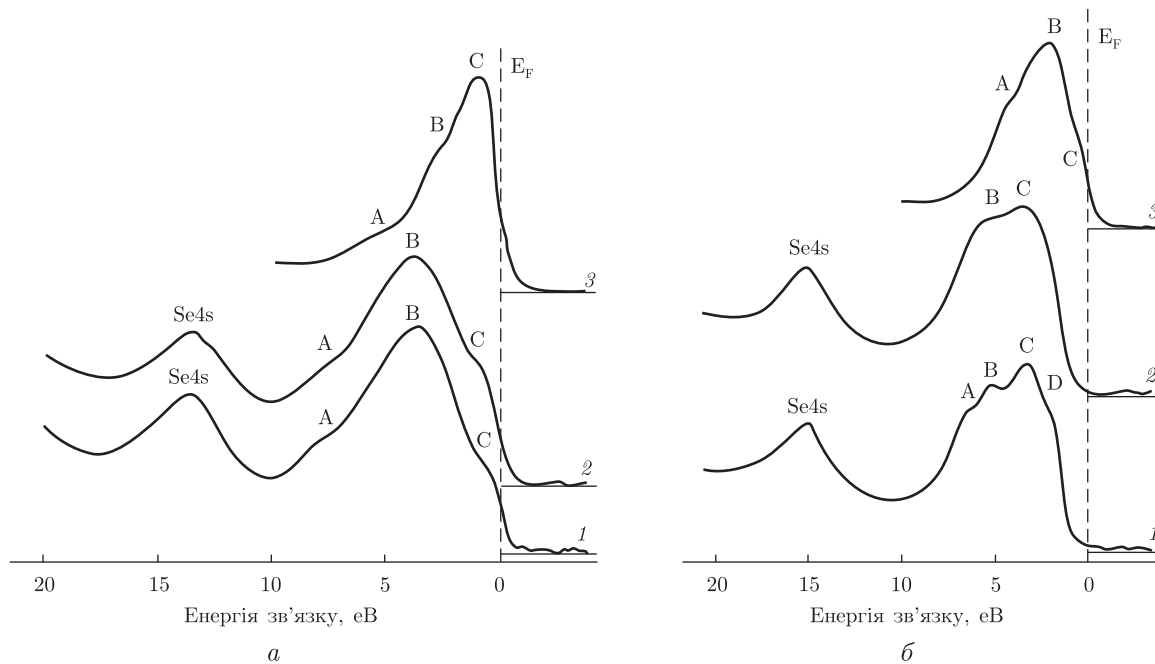


Рис. 2. РФС-спектри валентних електронів досліджуваних політипів диселеніду ніобію (а) та молібдену (б), а також відповідних чистих металів:

1 — 2H-політип; 2 — 3R-політип; 3 — метал

ту). Параметри кристалічної ґратки 2H-MoSe<sub>2</sub> ( $a = 0,3288$  нм та  $c = 1,2931$  нм) і 3R-MoSe<sub>2</sub> ( $a = 0,3292$  нм та  $c = 1,9392$  нм) теж добре узгоджуються з літературними даними [4]. Варто зауважити, що політип 3R-MoSe<sub>2</sub> є метастабільною фазою високого тиску — після синтезу в умовах високих тисків та температур 3R-модифікація диселеніду молібдену зберігає свою кристалічну структуру при атмосферному тиску та кімнатній температурі. Однак, як видно з рис. 1, нагрівання до 1100 °C призводить до практично повного переходу 3R-MoSe<sub>2</sub> у політип 2H-MoSe<sub>2</sub> (зауважимо, що нагрівання проводили в аргоновій атмосфері з кроком 100 °C та з 30-хвилинною витримкою при кожній фіксованій температурі в діапазоні від 100 °C до 1100 °C).

Дослідження електронної структури та зарядового стану атомів проводилися на електронному спектрометрі ЕС-2401 при залишковому тиску в камері спектрометра  $\sim 5 \times 10^{-8}$  Па. РФС-спектри валентних і внутрішніх електронів в обох модифікаціях NbSe<sub>2</sub> збуджували MgK <sub>$\alpha$</sub> -випромінюванням за стандартною методикою, що детально викладена в [14]. Правда, оскільки досліджувані диселеніди молібдену є напівпровідниками, то як стандарт в РФС-дослідженнях використовували С1s-лінію від вуглеводневих домішків, значення енергії зв'язку якої у вказаному класі сполук варто прийняти рівною 284,6 еВ, тоді як у диселенідах ніобію, що є металами, як стандарт використовували положення 4f<sub>7/2</sub>-лінії золота, енергію зв'язку якої вибирали рівною 84,0 еВ [14].

На рис. 2 наведено результати досліджень РФС-спектрів валентних електронів 3R-політипів диселенідів ніобію та молібдену. Для порівняння на вказаному рисунку зображено також аналогічні спектри звичайних політипів 2H-NbSe<sub>2</sub> та 2H-MoSe<sub>2</sub>, а також чистих металів. Із рис. 2, а видно, що РФС-спектри валентних електронів досліджуваних політипів 2H-NbSe<sub>2</sub> та 3R-Nb<sub>1,14</sub>Se<sub>2</sub> близькі за формою та енергетичним положенням особливо-

стей тонкої структури, а півширини спектрів у вказаних політипах вдвічі більші за півширину аналогічного спекта  $\text{Nb}_{\text{met}}$  (табл. 1). Слід відзначити більше значення півширини (на 0,8 еВ; табл. 1) РФС-спектра валентних електронів сполуки  $3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$  порівняно з  $2\text{H-NbSe}_2$ . Спостерігається також деяке зростання відносної інтенсивності підсмуги  $d_{z^2}$ -типу (особливість “С” РФС-спектра валентних електронів; рис. 2, а) та зменшення інтенсивності  $\text{Se}4s$ -підсмуги в послідовності  $2\text{H-NbSe}_2 \rightarrow 3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$ . Вказані вище відмінності РФС-спектрів досліджуваних політипів можна пояснити більшим відносним вмістом атомів ніобію в сполуці  $3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$  порівняно з стехіометричною сполукою  $2\text{H-NbSe}_2$ . Одночасно із значним зростанням відносної інтенсивності  $d_{z^2}$ -підсмуги РФС-спектра валентних електронів, її енергетичне положення при переході від  $2\text{H-NbSe}_2$  до  $3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$  залишається незмінним. Міжатомні відстані  $\text{Nb-Se}$  та  $\text{Se-Se}$  у  $\text{Se-Nb-Se}$  шарах в політипах  $2\text{H-NbSe}_2$  та  $3\text{R-NbSe}_2$  дуже близькі за величиною: 0,332–0,336 нм для довжин  $\text{Se-Se}$  та 0,259–0,260 нм для довжин  $\text{Nb-Se}$  [12]. Напевно цим можна пояснити той факт, що при переході від  $2\text{H-NbSe}_2$  до  $3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$  істотних змін у формі РФС-спектра валентних електронів не спостерігається.

Із рис. 2, б видно, що при переході від  $2\text{H-MoSe}_2$  до  $3\text{R-MoSe}_2$  положення головного максимуму “С” РФС-спектра валентних електронів залишається сталим в обох досліджуваних сполуках (табл. 1), хоча низькоенергетична особливість “А” спектра, що чітко проявляється в діапазоні  $\sim 6,4$  еВ нижче  $E_F$  на спектрі політипу  $2\text{H-MoSe}_2$ , не фіксується на спектрі сполуки  $3\text{R-MoSe}_2$ . Отриманий результат, на наш погляд, можна пояснити тією обставиною, що досліджуваний зразок  $3\text{R-MoSe}_2$ , як уже було зазначено вище, не був однофазним і містив приблизно  $\sim 26\%$  (мол.) домішок політипу  $2\text{H-MoSe}_2$ . Загалом, форма РФС-спектра валентних електронів істотно не змінюється в послідовності  $2\text{H-MoSe}_2 \rightarrow 3\text{R-MoSe}_2$ . У вказаній послідовності сполук, як видно з рис. 2, б, не змінюється відносна інтенсивність та енергетичне положення максимуму  $\text{Se}4s$ -підсмуги РФС-спектра валентних електронів. Цей факт, за аналогією з досліджуваними  $2\text{H-}$  та  $3\text{R-}$ політипами диселеніду ніобію, можна пояснити тим, що найближче оточення атомів молібдену атомами селену в політипах  $2\text{H-MoSe}_2$  і  $3\text{R-MoSe}_2$  залишається незмінним (тригонально-призматичним), з однаковими довжинами зв'язків  $\text{Mo-Se}$  [4]. Причому, як відзначають автори [4], в обох політипах диселеніду молібдену ( $2\text{H-MoSe}_2$  і  $3\text{R-MoSe}_2$ ) значення товщини шару  $\text{Se-Mo-Se}$  одне і те ж — 0,646 нм. Оскільки між шарами  $\text{Se-Mo-Se}$  в обох політипах диселеніду молібдену діють слабкі Ван-дер-Ваальсові зв'язки [1, 2], то цілком зрозуміло, що зміна електронної структу-

Таблиця 1. Енергетичні положення (відносно рівня Фермі енергоаналізатора електронного спектрометра ЕС-2401) особливостей тонкої структури та півширини РФС-спектрів валентних електронів в досліджуваних диселенідах ніобію і молібдену та чистих металах

Речовина	Енергетичне положення особливостей, еВ				Ширина РФС-спектра на половині висоти, еВ	Енергетичне положення максимуму $\text{Se}4s$ -підсмуги, еВ
	А	В	С	Д		
$2\text{H-NbSe}_2$	7,6	3,7	0,90	—	6,5	13,6
$3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$	7,6	3,8	1,05	—	7,3	13,5
$2\text{H-MoSe}_2$	6,4	5,2	3,25	2,1	5,9	14,9
$3\text{R-MoSe}_2$	—	5,1	3,35	—	6,1	14,9
$\text{Nb}_{\text{met}}$	5,2	2,6	0,90	—	3,4	—
$\text{Mo}_{\text{met}}$	—	4,1	2,00	0,5	4,3	—
Похибка	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$	$\pm 0,1$

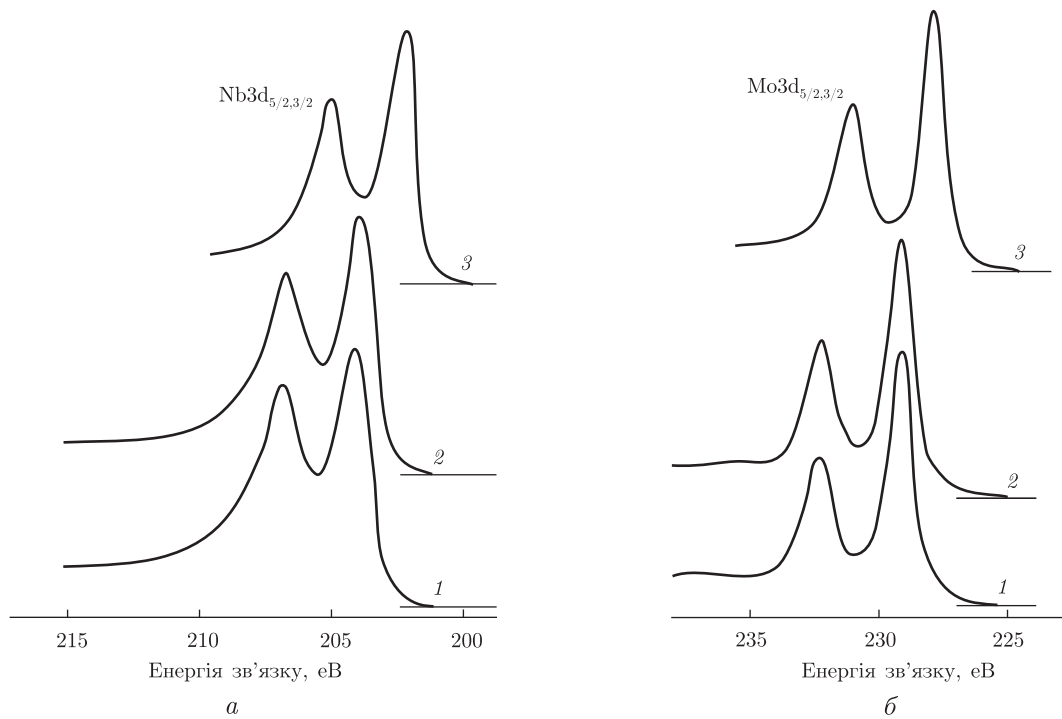


Рис. 3. РФС-спектри внутрішніх  $Nb3d_{5/2,3/2}$  (а) та  $Mo3d_{5/2,3/2}$  (б) електронів досліджуваних політипів диселенідів ніобію та молібдену, а також відповідних чистих металів: 1 – 2Н-політип; 2 – 3R-політип; 3 – метал

ри в послідовності  $2H-MoSe_2 \rightarrow 3R-MoSe_2$  не повинна бути істотною, що і спостерігається в експерименті.

В 2Н-політипі диселеніду ніобію енергія зв'язку внутрішніх  $Nb3d$ -електронів на  $1,59 \pm 0,05$  eВ більша порівняно з чистим  $Nb_{мет}$  (рис. 3), в той час як енергія зв'язку внутрішніх  $Se3p$ -електронів на  $1,23 \pm 0,06$  eВ менша порівняно з чистим селеном (рис. 4). Вказані факти вказують на перенесення заряду в напрямку  $Nb \rightarrow Se$  при формуванні стехіометричного  $2H-NbSe_2$ . При переході від  $2H-NbSe_2$  до  $3R-Nb_{1,14}Se_2$  зменшується ефективний позитивний заряд на атомах ніобію (енергія зв'язку внутрішніх  $3d$ -електронів ніобію на  $0,18 \pm 0,05$  eВ менша у 3R-політипі порівняно з 2Н-політипом), в той час як негативний заряд на атомах селену залишається незмінним (енергії зв'язку внутрішніх  $Se3p$ -електронів залишаються сталими в межах точності експерименту в обох досліджуваних сполуках) (рис. 4). При переході від  $2H-NbSe_2$  до  $3R-Nb_{1,14}Se_2$  величини спін-орбітального розщеплення РФС-спектрів внутрішніх  $Nb3d_{5/2,3/2}$ - та  $Se3p_{3/2,1/2}$ -електронів залишаються незмінними (див. рис. 3 і 4).

Очевидно, не варто очікувати і якихось значних змін зарядового стану атомів у послідовності  $2H-MoSe_2 \rightarrow 3R-MoSe_2$ . Це теж знаходить своє підтвердження в експерименті. Як видно з рис. 3 і 4, при формуванні диселеніду молібдену енергія зв'язку внутрішніх  $Mo3d$ -електронів зростає (на  $1,14 \pm 0,05$  eВ) порівняно з такою в металічному молібдені, в той час як енергія зв'язку  $Se3p$ -електронів, навпаки, зменшується (приблизно на 0,5 eВ) порівняно з енергією зв'язку аналогічних електронів чистого селену. Це свідчить про наявність перенесення заряду в  $MoSe_2$  в напрямку  $Mo \rightarrow Se$ . Однак, як видно з рис. 3 і 4, величина перенесеного заряду в напрямку від металу до селену в диселенідах ніобію значно перевищує таку в диселенідах молібдену. З наведених рисунків видно також, що при

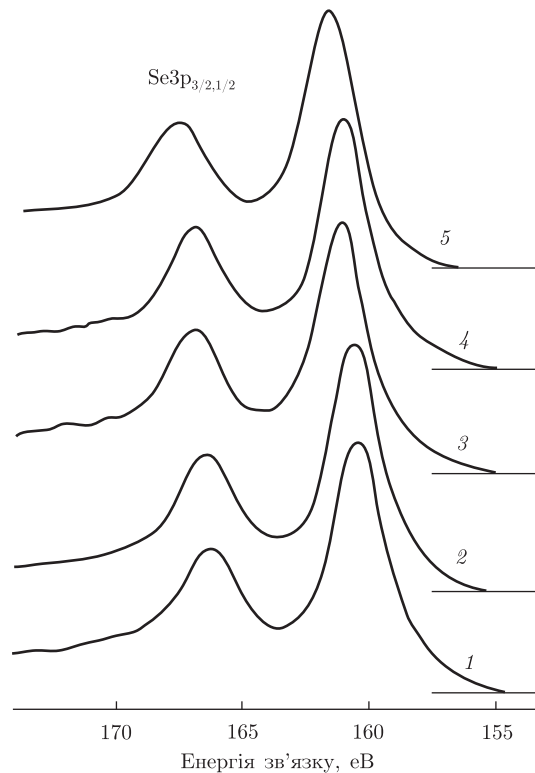


Рис. 4. РФС-спектри внутрішніх  $\text{Se}3p_{3/2,1/2}$ -електронів досліджуваних політипів диселенідів ніобію та молібдену, а також чистого селену:

1 –  $2\text{H-NbSe}_2$ ; 2 –  $3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$ ; 3 –  $2\text{H-MoSe}_2$ ; 4 –  $3\text{R-MoSe}_2$ ; 5 – Se

переході від  $2\text{H-MoSe}_2$  до  $3\text{R-MoSe}_2$  величина перенесеного заряду не змінюється: енергії зв'язку внутрішніх  $\text{Mo}3d$ - і  $\text{Se}3p$ -електронів для двох досліджуваних політипів диселеніду молібдену з великою точністю збігаються у межах чутливості експерименту.

Таким чином, описані в даній роботі експериментальні РФС-дослідження свідчать, що перехід із звичайної поліморфної форми диселеніду ніобію  $2\text{H(a)-NbSe}_2$  та молібдену  $2\text{H(c)-MoSe}_2$  в  $3\text{R}$ -політип (відповідно у  $3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$  та  $3\text{R-MoSe}_2$ ) не призводить до помітних змін зарядового стану атомів або енергетичного розподілу електронів у валентній смузі. Вищевказані особливості, напевно, пояснюються тим фактом, що в послідовностях  $2\text{H-NbSe}_2 \rightarrow 3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$  та  $2\text{H-MoSe}_2 \rightarrow 3\text{R-MoSe}_2$  довжини найближчих зв'язків  $\text{M-Se}$  та  $\text{Se-Se}$  ( $\text{M}=\text{Nb}, \text{Mo}$ ) залишаються незмінними. Зростання відносної інтенсивності прифермієвської підсмуги  $d$ -типу РФС-спектра валентних електронів у послідовності  $2\text{H-NbSe}_2 \rightarrow 3\text{R-Nb}_{1,14}\text{Se}_2$  можна пояснити збільшенням відносного вмісту атомів ніобію у досліджуваному  $3\text{R}$ -політипі порівняно зі стехіометричним  $2\text{H}$ -політипом.

1. Wilson J. A., Yoffe A. D. The transition metal dichalcogenides. Discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties // *Adv. Phys.* – 1969. – **18**, No 1. – P. 193–337.
2. Соболев В. В., Немошкаленко В. В. Методи вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура дихалькогенидов редких металлов. – Киев: Наук. думка, 1990. – 296 с.
3. Kadijk F., Jellinek F. On the polymorphism of niobium diselenide // *J. Less-Common Metals.* – 1971. – **23**, No 4. – P. 437–441.
4. Towle L. C., Oberbeck V., Brown B. E., Stajdohar R. E. Molybdenum diselenide: rhombohedral high pressure-high temperature polymorph // *Science.* – 1966. – **154**. – P. 895–896.

5. *Mattheiss L. F.* Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds // *Phys. Rev. B.* – 1973. – **8**, No 8. – P. 3719–3740.
6. *Fong C. Y., Cohen M. L.* Band structure and charge density of 2H-NbSe<sub>2</sub> // *Phys. Rev. Lett.* – 1974. – **32**, No 13. – P. 720–724.
7. *Doran N. J., Ricco B., Titterington D., Wexler G.* A tight binding fit to the band structure of 2H-NbSe<sub>2</sub> and NbS<sub>2</sub> // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1978. – **11**, No 4. – P. 685–698.
8. *Hind S. P., Lee P. M.* KKR calculations of the energy bands in NbSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub> // *Ibid.* – 1980. – **13**, No 3. – P. 349–357.
9. *Murray R. B., Williams R. H.* The band structures and photoemission of transition metal dichalcogenides // *Phil. Mag.* – 1974. – **29**, No 3. – P. 473–492.
10. *Bromley R. A., Murray R. B., Yoffe A. D.* The band structures of some transition metal dichalcogenides. III // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1972. – **5**, No 3. – P. 759–778.
11. *Shepherd F. R., Williams P. M.* Photoemission studies of the band structures of transition metal dichalcogenides: II. Groups VA and VIA // *Ibid.* – 1974. – **7**, No 23. – P. 4427–4440.
12. *Brown B. E., Beerntsen D. J.* Layer structure polytypism among niobium and tantalum selenides // *Acta Crystallogr.* – 1965. – **18**, No 1. – P. 31–36.
13. *Revolinsky R., Spiering G. A., Beerntsen D. J.* Superconductivity in the niobium-selenium system // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1965. – **26**. – P. 1029–1034.
14. *Khyzhun O. Yu.* XPS and XES spectra of the 2H diselenides NbSe<sub>2</sub> and Nb<sub>1.27</sub>Se<sub>2</sub> // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2002. – **24**, No 11. – С. 1467–1476.

*Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ  
Волинський національний університет  
ім. Лесі Українки, Луцьк*

*Надійшло до редакції 20.11.2007*