

Interkalacija srebra med naparevanjem na kristale TaS_2 , $NbSe_2$ in NbS_2

Intercalation of Silver during Deposition onto TaS_2 , $NbSe_2$ and NbS_2

Remškar M.¹, A. Prodan, Z. Škraba, IJS Ljubljana
V. Marinković, FNT-Oddelk za montanistiko, Ljubljana

Srebro med naparevanjem na plastne kristale TaS_2 , $NbSe_2$ in NbS_2 interkalira v Van der Waalove reže med plastmi. Interkalirano srebro v teh kristalih povzroči interpolitipne prehode in nastanek superstruktur, ki so odvisne od sestave. Poleg tega vgrajeno srebro zniža temperature prehodov med fazami valov gostote naboja v kristalih TaS_2 .

Ključne besede: valovi gostote naboja, interkalacija, TaS_2 , $NbSe_2$, NbS_2 , srebro

It is shown that during the vapour deposition silver intercalates into the Van der Waals gaps of TaS_2 , $NbSe_2$, and NbS_2 layered crystals. Intercalated silver forms composition dependent superstructures and causes interpolytypic transformations in these compounds and in addition lowers the transition temperatures among various charge density wave phases of TaS_2 .

Key words: charge density waves, intercalation, TaS_2 , $NbSe_2$, NbS_2 , silver

1. Uvod

Plastni kristali dihalogenidov prehodnih kovin so sestavljeni iz sendvičev halkogen - prehodna kovina - halkogen, ki so lahko zloženi na različne načine, tako da je pri teh kristalih pogost politipizem. Halkogeni, ki tvorijo te plastne strukture, so žveplo, selen in telur, prehodne kovine pa so iz IV.B, V.B, VI.B in VIII. grupe periodnega sistema. Medtem, ko so atomi znotraj sendvičev vezani med seboj z močnimi, pretežno kovalentnimi vezmi, so sendviči med seboj povezani z relativno šibkimi Van der Waalsovimi (VdW) vezmi, zato so ti kristali izrazito anizotropni. Ta dvodimenzionalna narava v mnogih primerih povzroči nestabilnost Fermijeve površine, ki se odraža v vzpostavitvi valov gostote naboja (VGN) in modulaciji kristalne rešetke. Druga posledica šibkih vezi med plastmi je možnost interkalacije, t.j. vgrajevanja atomov ali molekul v VdW reže med sendviči. Pri interkalaciji pride do prenosa valenčnih elektronov interkalanta v prevodni pas kristala-gostitelja, tako da šibko VdW interakcijo med sendviči nadomesti znatno močnejša Coulombska interakcija. Pred nedavnim so nekateri avtorji¹ na podlagi rezultatov površinskih spektroskopij pokazali, da lahko poteka interkalacija že med naparevanjem nekaterih kovin na plastne kristale.

¹ dr. fiz. zn. Maja REMŠKAR
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana

V tem delu so predstavljeni izsledki elektronske in tunelske mikroskopije ter elektronskega uklona, s katerimi smo dokazali, da srebro že med naparevanjem pri sobni temperaturi interkalira v kristale TaS_2 in $NbSe_2$, ter pri 420 K tudi v NbS_2 .

V politipu 1T- TaS_2 z oktaedrsko koordinacijo tantalovih atomov se v različnih temperaturnih intervalih pojavijo kar štiri različne faze valov gostote naboja², ki se med seboj razlikujejo predvsem po stopnji komenzurabilnosti z osnovno strukturo TaS_2 . Pri sobni temperaturi je v kristalu skoraj komenzurabilna faza VGN, za katero je značilna superstruktura $\sqrt{13}a$, ki je za $\pm 13.9^\circ$ (α oz. β domena) zasukana glede na osnovno mrežo TaS_2 .

Kristali $NbSe_2$ imajo trigonalno prizmatično koordinacijo niobijevih atomov. Valovi gostote naboja se pojavijo šele pod 35 K, tako da pri sobni temperaturi lahko opazujemo kristal visoko nad kritično temperaturo³.

Tudi kristali NbS_2 imajo trigonalno prizmatično koordinacijo niobijevih atomov, vendar kljub strukturni sorodnosti z $NbSe_2$ v teh kristalih niso našli VGN⁴.

2. Priprava monokristalov in naparevanje srebra

Monokristale TaS_2 , $NbSe_2$ in NbS_2 smo pripravili s kemijskim transportom⁵ v 16-20 cm dolgih kvarčnih ampulah, ki so bile izčrpane na tlak 10^{-5} mbar. V ampulo smo zatalili predhodno sintetiziran dihalogenid in 3 do 5 mg joda. V dvoconski peči

so pri temperaturnem gradientu 2°/cm na hladnejšem delu ampule (1120 K za TaS₂ in NbSe₂ ter 1070 K za NbS₂) zrastle do 0.5 cm³ veliki in do nekaj desetink mm debeli ploski kristali.

Srebro smo napolnili pri tlaku 10⁻⁵ mbar iz uporovno segrelih molibdenovih čolničkov na sveže razkolne ploskve kristalov pri 300, 420, 470, 520 in 570 K. Nominalne debeline plasti, izmerjene s kremenovo tehtnico, so bile 0,5, 2 in 5 nm.

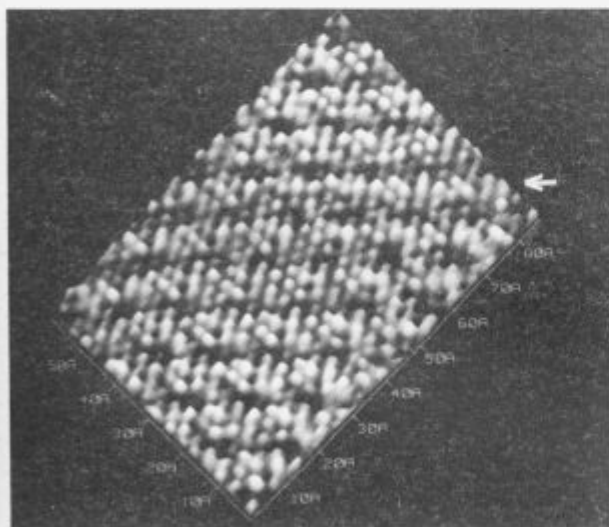
3. Strukturne spremembe, ki jih je povzročilo interkalirano srebro

Interkalacija srebra povzroči dva pomembna efekta:

- lokalne spremembe politipa kristala
- znižanje temperature prehodov med različnimi fazami valov gostote naboja.

Srebro, interkalirano v TaS₂, povzroči v vsakem drugem sendviču spremembo oktaedrske koordinacije v trigonalno prizmatično, tako da se lokalno ob zadostni koncentraciji interkaliranega srebra pojavijo področja s strukturo politipa 4Hb, pri kateri se sendviči s trigonalno prizmatično koordinacijo izmenjujejo s tistimi z oktaedrsko. Prenos naboja z atomov srebra v delno zasedene orbitale atomov tantala povzroči Coulombski odboj med vedno večjim številom zasedenih orbital. V začetni strukturi, pri kateri so atomi tantala drug nad drugim vzdolž kristalografske osi c, pride do strižnih pomikov sendvičev vzdolž smeri [10 $\bar{1}$ 0] za $a/\sqrt{3}$, kar povzroči nastanek politipa 6R.

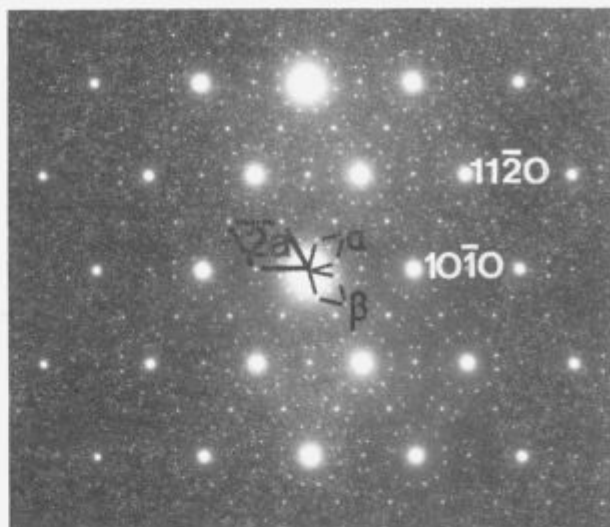
Oba nastala politipa se razlikujeta v zlogu sendvičev, tako ju zgoj na podlagi tunelske slike površine (0001) (slika 1a) ni mogoče razlikovati. Interkalirano srebro se v VdW režah ureja in povzroča superstrukture $\sqrt{3}a$ ali $2a$, ki pa enolično določajo nastali politip. Superstruktura $\sqrt{3}a$ je posledica ureditve srebra v oktaedrskih intersticijskih VdW rež tipa NbS₂, ki so prisotne v obeh politipih, medtem ko superstruktura $2a$ dokazuje ureditev srebra v tetraedrskih intersticijskih VdW rež tipa MoS₂, ki so značilne le za politip 6R. Na sliki 1b je superstruktura $2a$ v politipu 6R-TaS₂, ki jo je povzročilo urejanje srebra po ohladitvi kristala pod 90 K.



a)

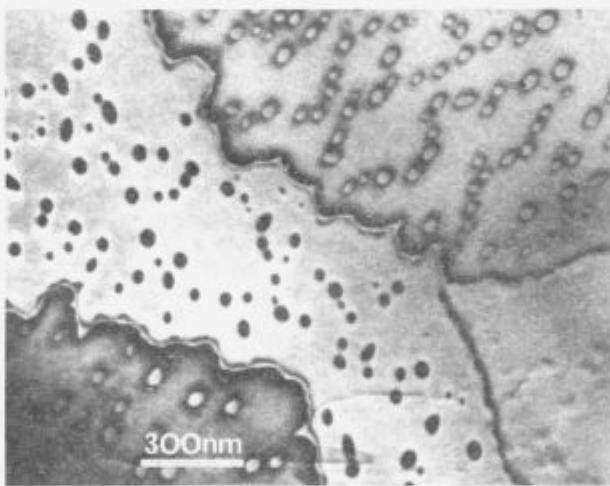
Slika 1a: Tunelska slika valov gostote naboja v 4Hb oz. 6R-TaS₂. S puščico je označena meja med dvema domenama, ki sta med seboj premaknjeni za a vzdolž smeri [11 $\bar{2}$ 0].

Figure 1a: A scanning tunneling micrograph of charge density waves in 4Hb or 6R-TaS₂. The arrow shows a wall between two domains displaced by a along the [11 $\bar{2}$ 0] direction.



b)

Slika 1b: Superponirani uklonski slikli domen α in β s superstrukture $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$, značilno za 4Hb oz. 6R-TaS₂, in superstruktura $2a$, ki jo povzroči urejanje interkaliranega srebra le v VdW režah politipa 6R. **Figure 1b:** Superimposed diffraction patterns of α and β domains characterized by the $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ superstructure of 4Hb or 6R-TaS₂, and the $2a$ superstructure caused by the ordered intercalated silver in the VdW gaps of the 6R polytype.



Slika 2: Parcialne dislokacije in dislokacijske zanke s komponento Burgersovega vektorja vzdolž smeri [10 $\bar{1}$ 0] v kristalih NbS₂ po napajevanju srebra pri 420 K.

Figure 2: Partial dislocations and dislocation loops with a component of the Burger's vector along [10 $\bar{1}$ 0] direction in NbS₂ crystals after silver deposition at 420 K.

Druga pomembna posledica interkalacije je znižanje temperatur prehodov med različnimi fazami VGN, ki pri sobni temperaturi stabilizira visokotemperaturno inkonzistentno fazo. V neinterkaliranem kristalu se ta faza pojavi šele nad 350 K.

V kristalih NbSe₂ in NbS₂ interkalirano srebro povzroči lokalne spremembe zloga sendvičev. V elektronsko mikroskopski sliki so vidne parcialne dislokacije in dislokacijske zanke s komponento Burgersovega vektorja [10 $\bar{1}$ 0] (slika 2). Te transformacijske dislokacije predstavljajo mejo med področji z različno koncentracijo srebra in zato z različnim lokalnim zlogom.

Z urejanjem interkaliranega srebra se v netransformiranih področjih kristala pojavi superstruktura $\sqrt{3}a$, medtem ko je superstruktura $2a$ posledica urejanja srebra v že transformiranem delu kristala.

4. Zaključek

Srebro interkalira v VdW reže plastnih kristalov TaS_2 , NbSe_2 in NbS_2 že med naprevanjem. S površinsko migracijo doseže najbližje razkolne stopnice na naparjeni površini kristala in se vrine v reže pri dnu teh stopnic. V pravokotni smeri difundira vzdolž vijačnih dislokacij, ki se končajo na naparjeni površini kristala. V VdW režah med plastmi se ureja ter povzroča nastanek superstruktur. Prenos naboja z atomov srebra v zadnji delno zasedeni energijski pas prehodne kovine povzroči lokalne spremembe politipa kristala-gostitelja in znižanje temperatur prehodov med fazami valov gostote naboja v TaS_2 .

5. Literatura

- ¹ M. Bronold, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, Alkali metal intercalation into SnS_2 , *Appl. Phys.*, A52, 1991, 171
- ² R. E. Thomson, U. Walter, E. Ganz, J. Clarke, A. Zettl, P. Rauch and F. J. DiSalvo, Local charge-density-wave structure in T-TaS₂ determined by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B*, 38, 1988, 10734
- ³ R. V. Coleman, B. Giambattista, P. K. Hansma, A. Johnson, W. W. McNairy and C. G. Slough, Scanning tunnelling microscopy of charge-density waves in transition metal chalcogenides, *Adv. Phys.*, 37, 1988, 559
- ⁴ R. Nitsche, The transport of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1960, 163
- ⁵ G. A. Scholz, R. F. Frindt, and A. E. Curzon, Electron diffraction investigation of Ag_xTaS_2 system, *Phys. stat. sol.(a)*, 71, 1982, 531; *Phys. stat. sol.(a)*, 72, 1982, 375