НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2019, том 55, № 9, с. 952–956

УДК 546.881.4

РОСТ КРИСТАЛЛОВ $ZrSe_2$ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Cl_2 В КАЧЕСТВЕ ТРАНСПОРТНОГО АГЕНТА

© 2019 г. К. С. Никонов[1, *], М. Н. Бреховских[1], Т. К. Меншикова[1], В. А. Федоров[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: NikonovK.S@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019 г.
После доработки 19.04.2019 г.
Принята к публикации 22.04.2019 г.

Предложен метод синтеза кристаллов $ZrSe_2$ с использованием $ZrOCl_2$ в качестве источника транспортного агента. Полученные образцы охарактеризованы методом РФА. Показано, что в отличие от диселенидов ванадия и молибдена использование хлорида циркония не приводит к увеличению размера получаемых кристаллов. Предложено описание механизма переноса вещества в ходе транспортной реакции.

Ключевые слова: монокристаллы, рост, РФА, TMDC, $ZrSe_2$, химические транспортные реакции

DOI: 10.1134/S0002337X19090094

ВВЕДЕНИЕ

Диселенид циркония относится к обширному семейству веществ, известных как слоистые дихалькогениды переходных элементов, или TMDC (Transitional metal dichalcogenides). При большом разнообразии физических свойств, которыми обладают эти соединения, все они объединены характерной структурой, образованной из параллельных атомных плоскостей. Два слоя атомов халькогена и расположенный между ними слой атомов переходного элемента образуют один трехслойный пакет [1]. Все ковалентные связи в кристаллах слоистых дихалькогенидов лежат в пределах одного тройного слоя, эти тройные слои в свою очередь связаны между собой только слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Взаимное расположение трехслойных пакетов друг относительно друга определяет один из нескольких политипов, характерных для соединений со структурой TMDC (рис. 1).

Диселенид циркония $ZrSe_2$ образует серые кристаллы, обладающие металлическим блеском и легким зеленоватым оттенком. Эти кристаллы сравнительно устойчивы к влиянию воды и атмосферного кислорода и легко скалываются вдоль атомных плоскостей.

Слоистые дихалькогениды элементов группы IVB (TiX_2, ZrX_2, HfX_2) представляют интерес с точки зрения не только физических явлений, но и прикладного использования: как материал для полевых транзисторов и фототранзисторов [2], солнечной энергетики [3] и катализатора в электрохимических процессах [4]. Слоистой структурой этих соединений обусловлена легкость, с которой различные интеркаляты встраиваются в кристаллы TMDC между атомными плоскостями, изменяя их физические и химические свойства [5, 6].

Основным методом получения крупных кристаллов TMDC до сих пор остается метод химических транспортных реакций, основанный на обратимой реакции исходных компонентов с транспортным агентом, равновесие в которой смещается в ту или иную сторону в зависимости от температуры в разных частях ампулы [7]. В качестве транспортного агента как правило используется кристаллический йод [8, 9].

Для ряда соединений было предложено использовать хлориды соответствующих переходных элементов в качестве транспортного агента (MoX_2, TaX_2 в [10], VX_2 в [11]). Было показано, что использование хлоридов молибдена (V) и тантала (V) в качестве источника транспортного агента позволяет эффективно получать высокочистые кристаллы соответствующих халькогенидов, размер которых зависит от условий синтеза и количества транспортного агента. Также установлено, что использование хлорида ванадия (III) для роста селенида ванадия приводит к значительному уве-

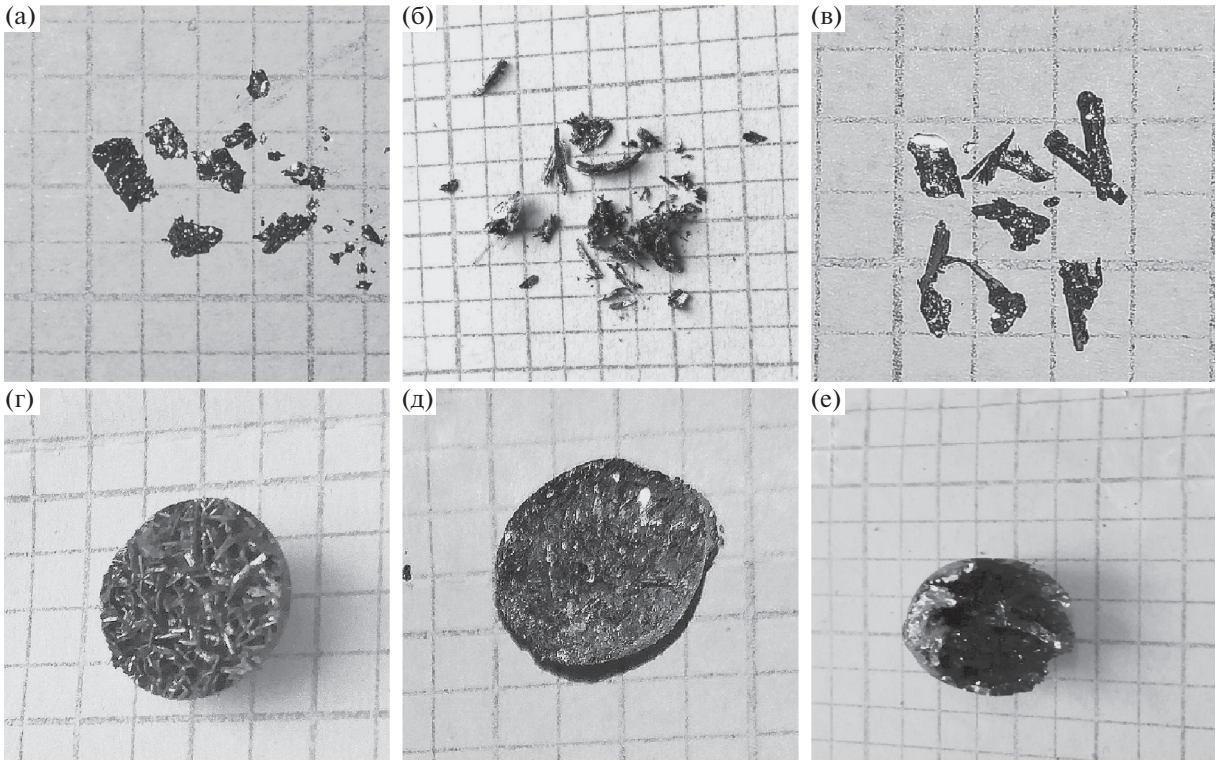

Рис. 1. Кристаллы (а–в) и поликристаллические сростки (г–е), полученные при 925°C и разных соотношениях $Zr : ZrOCl_2$ (7 : 1 (а, г); 3.5 : 1 (б, д); 14 : 25 (в, е) (одна клетка – 1 мм^2).

личению размеров получаемых кристаллов, а также увеличению в них концентрации дефектов.

Целью настоящей работы является разработка оптимального способа получения монокристаллов дихалькогенидов циркония для различных научных и технических нужд. Для этого изучено влияние транспортного агента на морфологию кристаллов селенида циркония, полученного методом химических транспортных реакций (**ХТР**). Предложен упрощенный метод получения кристаллов $ZrSe_2$ с использованием $ZrOCl_2$ в качестве источника транспортного агента.

Таблица 1. Условия роста кристаллов $ZrSe_2$ ($\tau = 72$ ч)

Образец	$Zr : ZrOCl_2$	Температура, °C
1	3.5	925
2	7	925
3	14.25	925
4	7	875
5	7	825
6	7	775

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $ZrSe_2$ были выращены с использованием метода ХТР. Синтез проводился в запаянной и вакуумированной кварцевой ампуле (9 мм в диаметре и 12 см в длину, внутренний объем ампулы 30.5 см^3), помещенной в однозонную трубчатую печь с естественным градиентом температур. Расстояние от зоны нагрева до устья печи составляло 20 см. В качестве исходных веществ использовали Se марки ОСЧ18 в гранулах, металлический цирконий (Sigma-Aldrich, 99%) и $ZrOCl_2$. Оксихлорид циркония был получен при пропускании хлора над металлическим цирконием при нагревании. Условия синтеза и роста кристаллов приведены в табл. 1.

Выращенные кристаллы были охарактеризованы методом РФА. Фазовый состав и структуру кристаллов изучали методом порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенограммы образцов получены при комнатной температуре с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр и детектор LYNXEYE). Данные дифракции были собраны в диапазоне 2θ от 10° до 60° с шагом 0.025°, время накопления 0.3 с/шаг. Полученные данные были обработаны с применением программного обеспечения Diffrac.Eva.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами предложен упрощенный метод получения кристаллов диселенида циркония методом ХТР. В отличие от общепринятой методики для синтеза была использована однозонная трубчатая печь, которая является более доступным и распространенным оборудованием по сравнению с двузонными аналогами. Негативным следствием такого подхода является невозможность контролировать температуру т.н. холодной зоны печи, в которой происходит кристаллизация из паров переносимого вещества, но этот недостаток может быть скомпенсирован широким градиентом температуры, который позволяет обратной транспортной реакции протекать в оптимальной с термодинамической точки зрения области ампулы.

В [10, 11] показано, что Cl_2 был успешно использован в качестве транспортного агента при выращивании кристаллов MoX_2, TaX_2 и VSe_2, где X – S, Se, Te. В качестве источника хлора был выбран оксихлорид $ZrOCl_2$, при нагревании разлагающийся на хлорид циркония (IV) $ZrCl_4$ и оксид циркония (IV) ZrO_2:

$$2ZrOCl_2 \rightarrow ZrO_2 + ZrCl_4, \quad (1)$$

$$2ZrCl_4 \rightarrow 2ZrCl_3 + Cl_2\uparrow, \quad (2)$$

$$2ZrCl_3 \rightarrow ZrCl_2 + ZrCl_4. \quad (3)$$

Выбор источника транспортного агента был обусловлен тем, что оксихлорид циркония стабилен при комнатной температуре и умеренно восприимчив к воздействию влаги и кислорода воздуха. Низкое давление паров этого вещества упрощает процесс подготовки ампулы для роста кристаллов, а низкая температура разложения способствует насыщению парами хлора объема ампулы.

Мы полагаем, что ход ХТР в данном случае может быть описан следующим уравнением:

$$ZrCl_4 + 2Se \rightarrow ZrSe_2 + 2Cl_2\uparrow. \quad (4)$$

Высвобождающийся в ходе реакции (4) хлор вновь вступает в реакцию с металлическим цирконием и образует $ZrCl_4$, тем самым продолжая процесс переноса вещества в холодную область ампулы.

Сравнивая между собой кристаллы $ZrSe_2$, выращенные в разных условиях, можно выявить несколько закономерностей. На рис. 1 представлены кристаллы $ZrSe_2$, выращенные с разным соотношением Zr : $ZrOCl_2$ в ростовой ампуле при температуре горячей зоны, равной 925°C, и кристаллические сростки, образовавшиеся в холодном конце ампулы. На рис. 2 и 3 показаны дифрактограммы вещества, перенесенного в холодный конец ампулы и оставшегося в зоне роста. Видно, что вещество, полученное в горячей зоне,

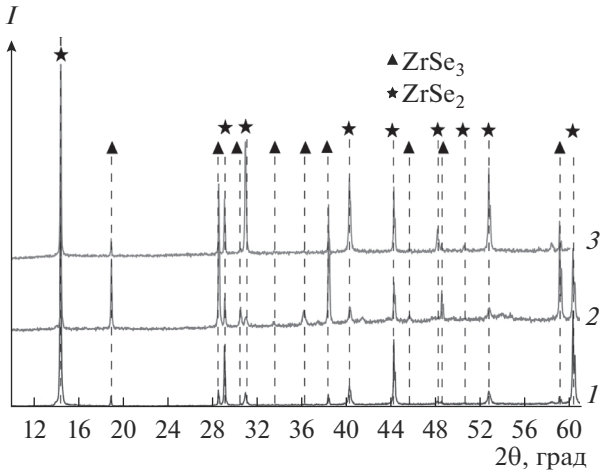

Рис. 2. Дифрактограммы образцов *1–3* (см. табл. 1), извлеченных из холодной зоны.

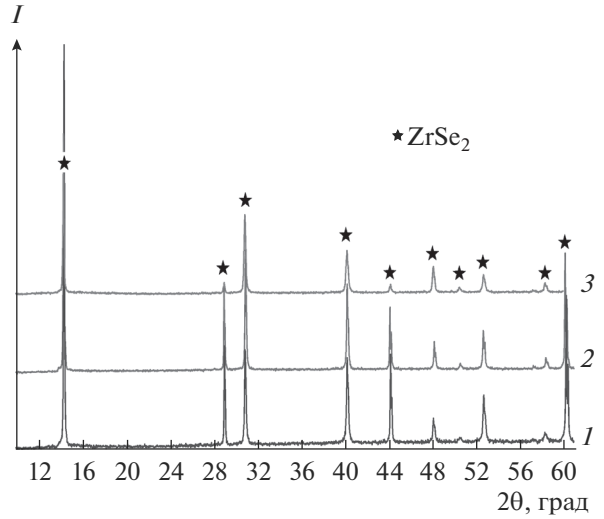

Рис. 3. Дифрактограммы образцов *1–3* (см. табл. 1), извлеченных из горячей зоны.

представляет собой практически чистый $ZrSe_2$, в то время как перенесенное вещество содержит примесь $ZrSe_3$, количество которой зависит от концентрации транспортного агента.

Плотная поликристаллическая “шуба”, во всех трех случаях выросшая в холодном конце ампулы, свидетельствует о том, что в рассмотренных пределах (от 0.46×10^{-5} до 1.8×10^{-4} моль/см^3) химический транспорт идет со скоростью, превышающей оптимальную скорость для роста отдельных крупных монокристаллов вне зависимости от концентрации транспортного агента.

Наилучшие результаты были получены при добавлении $ZrOCl_2$ в соотношении 7 : 1, поэтому именно такое соотношение Zr и $ZrOCl_2$ было ис-

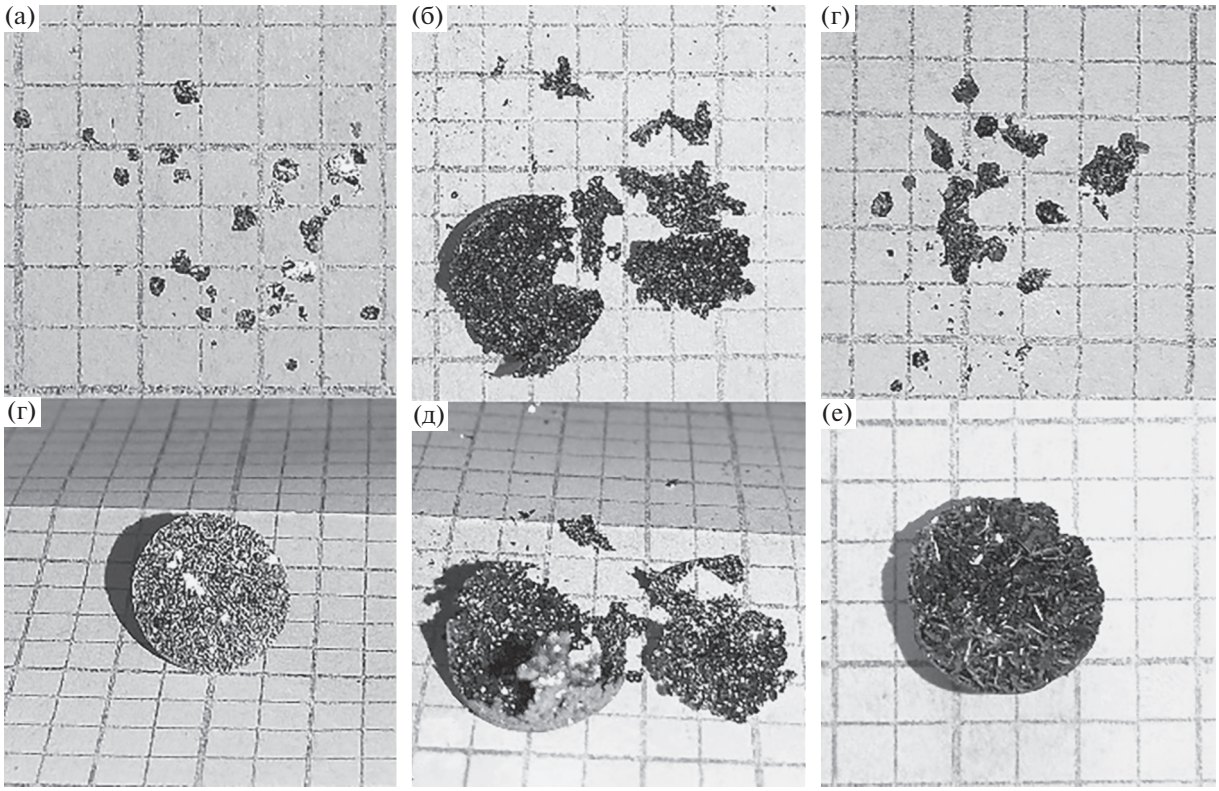

Рис. 4. Кристаллы (а–в) и поликристаллические сростки (г–е), полученные при разных температурах печи: 875 (а, г); 825 (б, д); 775°C (в, е)) (одна клетка – 1 мм^2).

пользовано при исследовании зависимости состава и морфологии полученных кристаллов от температуры роста. Изображения полученных кристаллов приведены на рис. 4. Видно, что при понижении температуры горячей зоны начинают формироваться отдельные монокристаллы правильной гексагональной формы. Образец *5*, полученный при температуре 825°C, представляет собой плотное поликристаллическое покрытие, образовавшееся ближе к холодному концу ампулы. Это свидетельствует, что такой температурный режим является оптимальным для эффективного переноса $ZrSe_2$ и может применяться для очистки этого вещества при помощи перекристаллизации. Дифрактограммы вещества, перенесенного в ходе ХТР, приведены на рис. 5. В поликристаллических сростках, извлеченных из носика ампул, заметно наличие примеси $ZrSe_3$, за исключением образца *5*, полученного при температуре горячей зоны 825°C. Образец *6*, полученный при самой низкой температуре 775°C, содержит наибольшее количество триселенида циркония среди образцов этой серии.

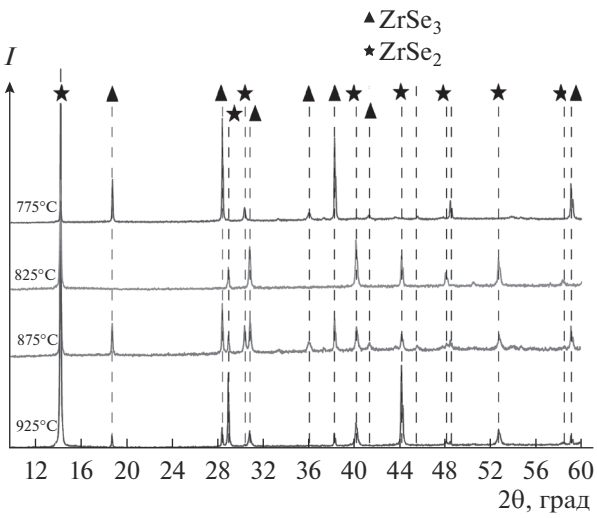

Рис. 5. Дифрактограммы образцов, извлеченных из холодной зоны (образцы *1*, *4–6*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллы $ZrSe_2$ впервые получены с использованием $ZrOCl_2$ в качестве источника транспортного агента Cl_2. Изменение температуры печи позволяет управлять морфологией и составом выращенных кристаллов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano.* Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides // Nature Nanotechnol. 2012. V. 7. P. 699–712. https://doi.org/10.1038/NNANO.2012.193
2. *Mañas-Valero S., García-López V., Cantarero A., Galbiati M.* Raman Spectra of ZrS_2 and $ZrSe_2$ from Bulk to Atomically Thin Layers // Appl. Sci. 2016. V. 6. № 264. https://doi.org/10.3390/app6090264
3. *Tributsch H.* Photo-Intercalation: Possible Application in Solar Energy Devices // Appl. Phys. V. 23. № 1. P. 61–71. https://doi.org/10.1007/BF00899572
4. *Rou Jun Toh, Zdenek Sofer, Martin Pumera* Catalytic Properties of Group 4 Transition Metal Dichalcogenides (MX_2; M = Ti, Zr, Hf; X = S, Se, Te) // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 18322–18334. https://doi.org/10.1039/c6ta08089h
5. *Zahir Muhammad, Kejun Mu, Haifeng Lv, Chuanqiang Wu, Zia ur Rehman, Muhammad Habi, Zhe Sun, Xiaojun Wu, Li Song* Electron Doping Induced Semiconductor to Metal Transitions in $ZrSe_2$ Layers via Copper Atomic Intercalation // Nano Res. 2018. V. 11. № 9. P. 4914–4922. https://doi.org/10.1007/s12274-018-2081-1
6. *Nikonov K., Ehlen N., Senkovskiy B., Saigal N., Fedorov A., Nefedov A., Wöll C., Di Santo G., Petaccia L., Grüneis A.* Synthesis and Spectroscopic Characterization of Alkali-Metal Intercalated $ZrSe_2$ // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 9. P. 2986–2991. https://doi.org/10.1039/c7dt03756b
7. *Шефер Г.* Химические транспортные реакции / Под ред. Лужной Н.П. М.: Мир, 1964. С. 193.
8. *Michal J. Mleczko, Chaofan Zhang, Hye Ryoung Lee, Hsueh-Hui Kuo, Blanka Magyari-Köpe, Robert G. Moore, Zhi-Xun Shen, Ian R. Fisher, Yoshio Nishi, Eric Pop.* $HfSe_2$ and $ZrSe_2$: Two-Dimensional Semiconductors with Native High-k Oxides // Sci. Adv. 2017. V. 3. № 8. P. e1700481. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700481
9. *Mohamed Moustafa, Thorsten Zandt, Christoph Janowitz, and Recardo Manzke.* Growth and Band Gap Determination of the ZrS_xSe_{2-x} Single Crystal Series // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 3. P. 035206. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.035206
10. *Ubaldini A., Jacimovic J., Ubrig N., Giannini E.* Chloride-Driven Chemical Vapor Transport Method for Crystal Growth of Transition Metal Dichalcogenides // Cryst. Growth Des. 2013. V. 13. № 10. P. 4453–4459.
11. *Никонов К.С., Бреховских М.Н., Егорышева А.В., Меншикова Т.К., Федоров В.А.* Рост монокристаллов селенида и теллурида ванадия (IV) методом химических транспортных реакций // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1153–1157. https://doi.org/10.7868/S0002337X17110045