

آنالیز نحوه ی قرارگیری اتم های آلاینده Pt در شبکه ی تک کریستال TaSe₂ با استفاده از روش ریتولد

سید محمد علی رادمنش^{۱*}

۱- هیئت علمی، پژوهشکده فوتونیک و فناوری های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، تهران، ایران

*Corresponding author, email: radmanesh@ut.ac.ir

چکیده

در تحقیق حاضر تک کریستال های میزبان TaSe₂ با استفاده از روش شیمیایی بخار انتقالی تولید شدند و اتم های دوپنت Pt به ترتیب در مقادیر ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ تا ۱۸ درصد اتمی به شبکه اضافه شدند. نتایج حاصله ساختار لایه ای با درجه بلورین بالا و چند نوعی 2H را در همه ی نمونه ها نشان داد که حاکی از حفظ ساختار کریستالی شبکه میزبان صرف نظر از مقدار اتم دوپنت Pt است. از طرف دیگر آنالیز ریتولد ثابت نمود که پارامترهای a و c شبکه ی ساختار لایه ای TaSe₂ هر دو با افزودن عنصر دوپنت Pt به شبکه در تمام مقادیر افزایش می یابند. این امر نشان می دهد که عنصر دوپنت Pt عمدتاً در فضای مابین لایه های دارای صفحه ی هگزاگونال که بصورت واندر والس به یکدیگر متصل هستند، در مکان های تتراهدرال و اکتاهدرال وارد می شود.

واژگان کلیدی: ساختارهای دو بعدی، چند نوعی، آنالیز ریتولد، گاف واندرالس، هم لایه شدن در ساختار

Analysis of Pt Intercalated 2H-TaSe₂ Single Crystals

Seyed Mohammad Ali Radmanesh^{1*}

¹ Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran, E-mail address: radmanesh@ut.ac.ir

Abstract

In this work, high quality TaSe₂ single crystals with Different amounts of Pt atoms were grown by a chemical vapor transport method. The Powder and single crystal X-ray diffraction were conducted to investigate the phase purity and structural characterization of as grown samples. The results using Rietveld analysis in conventional as well as quantum transfer Q parameter modes confirmed the 2H-TaSe₂ in all samples with constantly increased of a and c unit cell parameters. This is firm evidence that the Pt atoms are intercalated in the host compounds successfully rather than being substituted by the Ta atoms in the crystalline structure. Thus, the dominant intercalation by occupying the tetrahedral and octahedral sites between the TaSe₂ slabs will fill the van der wall gaps which further generate disorder in the lattice. This is a promising scenario to enhance electronic features of the 2H-TaSe₂ single crystals.

Keywords: 2D Structures, Polytypism, Rietveld analysis, Van der Walls gap, Intercalation by Pt atoms

۱- مقدمه

ترکیبات دارای فلزات واسطه و عناصر کالکوجن^{۴۵} با دارا بودن خواص الکترونیکی منحصر به فرد در دهه های اخیر به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته اند که این خصوصیات به طور عمده از ساختار با بعدیت پایین^{۴۶} نتیجه می شود. به طور عمومی این سیستم ها دارای ساختار لایه ای بوده که در فرمول مشخصه ی MX_2 دارای اشتراک هستند. در این فرمول M ، نماینده اتم فلز واسطه ($Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re$) بوده و X یک اتم کالکوجن (S, Se, Te) است. در این ترکیبات هر لایه از صفحه ی فلز واسطه هگزاگونال تشکیل شده در بین دو صفحه ی کالکوجن مشابه قرار گرفته و پیوند بین لایه های تشکیل دهنده ی ساختار از نوع ضعیف واندروالس میان عناصر کالکوجن به صورت $X-X$ است. از طرف دیگر در درون لایه ها آنها با پیوند قوی $X-M-X$ به هم اتصال یافته اند که ایجاد یک ساختار دو بعدی می نماید، در حالی که عنصر M به صورت هرمی تریگونال و یا اکتاهدرا^{۴۷} با کالکوجن X در همسایگی قرار دارد [1-6]. تحقیقات نشان داده است که بسیاری از این ترکیبات دارای امواج دانسیته ی بار^{۴۸} هستند که با پدیده ی ابر رسانایی در رقابت است هرچند که در برخی موارد همسویی این دو پدیده نیز مشاهده شده است. از طرف دیگر وجود خاصیت پلی مورفسم^{۴۹} در یک ماده می تواند به ظهور خصوصیات فیزیکی فوق العاده متفاوتی منجر شود [7-10]. ترکیب $TaSe_2$ در میان ترکیبات TMDCs دارای درجه ی بالایی از پدیده ی پلی مورفسم است. با این وجود در چند نوعی ها^{۵۰} که در آنها هندسه ی لایه ی ساختاری در سلول واحد ثابت است اما تعداد لایه ها در یک توالی تغییر می کند، مطالعات تغییرات خواص کمتری صورت گرفته است. چند نوعی $2H$ (H نماینده ی ساختار هگزاگونال) از $TaSe_2$ که به صورت $2H-TaSe_2$ شناخته می شود در سال های اخیر به عنوان یک ماده ی مرجع توجه زیادی را به خود جلب نموده است [11-13]. در این چند نوعی گذار از موج دانسیته ی بار ناهمتر^{۵۱} به موج دانسیته ی بار هم تراز^{۵۲} در دمای 90K گزارش شده که در نهایت به ابر رسانایی در دمای نسبتا پایین 0.15K می انجامد. مطالعات اخیر نشان داده است که با جایگزینی و یا دوپینگ هدفمند در ساختار می توان علاوه بر گذار از یک چند نوعی به انواع دیگر دماهای مشخصه $ICDW$ ، $CCDW$ و ابر رسانایی T_c را تغییر داد و بهبود بخشید [14,15]، به طوریکه جایگزینی Te با Se در چند نوعی $3R$ در حد ۳۵ درصد به افزایش دمای بحرانی ابر رسانایی در حد $T_c=2.4K$ منتهی می شود [16]. در چند نوعی $2H$ پس از هر دو لایه ساختار کریستالی تکرار می شود و این چند نوعی بر خلاف $3R$ پایدار است، در نتیجه مطالعات بیشتری بر روی آن انجام گرفته است. ترکیبات TMDCs ضروری است. سنتز چند نوعی های $2H$ و $3R$ در مطالعات صورت گرفته گزارش شده است. در یک بررسی مشخص شد که تنها افزودن عنصر Te به میزان ۲ درصد اتمی می تواند منجر به بروز چند نوعی $3R-TaSe_2$ با تناوب ساختاری سه لایه ی رومبوهدرال در سلول واحد هگزاگونال با گروه فضایی $P6_3/mmc$ شود [17,18]. در این بررسی اثرات دوپینگ عنصر Pt در یک رنج وسیع ترکیبی در تک کریستال های $2H-TaSe_2$ را مورد مطالعه قرار می دهیم. برای این منظور ابتدا جهت تصفیه ی اولیه پیک ها و به منظور حذف وابستگی به زاویه ی پراش صفحات از پارامتر انتقال مومنتوم Q استفاده نموده و سپس آنالیز ریتولد را بر الگوی مورد نظر در تمامی مقادیر Pt انجام می دهیم و نحوه ی توزیع این عنصر را در شبکه فضایی $2H-TaSe_2$ و به تبع آن تغییرات پارامترهای a و c ساختار را

^{۴۵} (TMDCs) Transition Metal Dichalcogenides

^{۴۶} Low Dimensionality

^{۴۷} Trigonal or Octahedral Pyramids

^{۴۸} Charge Density Wave (CDW)

^{۴۹} Polymorphism

^{۵۰} Polytypes

^{۵۱} Incommensurate Charge-Wave Density (ICDW)

^{۵۲} Commensurate Charge-Wave Density (CCDW)

در مقادیر متفاوت Pt محاسبه می کنیم تا از آنجا مشخصات ساختاری هر سلول واحد TaSe₂ همانند ضخامت هر تیغه^{۵۳} و گاف و اندروالس مربوط به آن را بدست آوریم.

۲- مواد و روش‌ها

تهیه ی تک کریستال: در این تحقیق سنتز تک کریستال های Pt_xTa_{1-x}Se₂ با استفاده از روش شیمیایی انتقال بخار^{۵۴} انجام پذیرفت. در ابتدا مقادیر استوکیومتری مناسب از Ta, Pt, و Se با خلوص 99.999 درصد اتمی با یکدیگر مخلوط شده و سپس مواد اولیه در یک بوتله کوآرتز وکیوم شده و آب بندی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ روز نگه داشته شدند تا پودر اولیه در اثر واکنش های حالت جامد^{۵۵} بدست آید. در مرحله بعد پودر اولیه در یک کوره با گرادیان دمایی دارای دو منطقه ی گرم در دمای ۹۵۰ درجه ی سانتی گراد و منطقه ی سرد یا مرجع در دمای ۸۳۰ درجه ی سانتی گراد جهت رشد تک کریستال ها قرار داده شد که در آن از ایوداین^{۵۶} به عنوان عامل انتقال استفاده شده است که در آن ۵۰ میلی گرم از آن با یک گرم از پودر اولیه ی Pt_xTa_{1-x}Se₂ در بوتله با یکدیگر مخلوط شده اند. با این روش تک کریستال های صفحه ای به بزرگی یک سانتی متر بدست آمدند. در ادامه ماهیت و خلوص فازی نمونه ها توسط پراش پرتوی ایکس پودری مدل (Rigaku; Cu K_α) (Radiation, graphite diffracted beam, monochromator) معین شد. پارامترهای سلول واحد و مختصات Z مکان های اتمی Pt به عنوان تنها متغیر ساختاری توسط بسته ی پراش FULLPROF از داده های مربوط به پراش پرتوی X پودری توسط روش ریتولد تصفیه شد. همچنین ساختار چند نوعی در گستره ی ترکیبی با استفاده آنالیز پراش پرتوی X تک کریستال تعیین شد که برای آن تک کریستال ها از نمونه ها انتخاب شده و سپس بر روی نوک های فیبرهای شیشه ای مانت شد و داده های مربوط به شدت با استفاده از یک دستگاه مدل Bruker Apex II diffractometer with Mo radiation جمع آوری گردید. پس از اصلاح سازی اثرات مربوط به قطبیت و نیروی لورنتز ساختار کریستالی با روش حداقل مربعات F² بدست آمد.

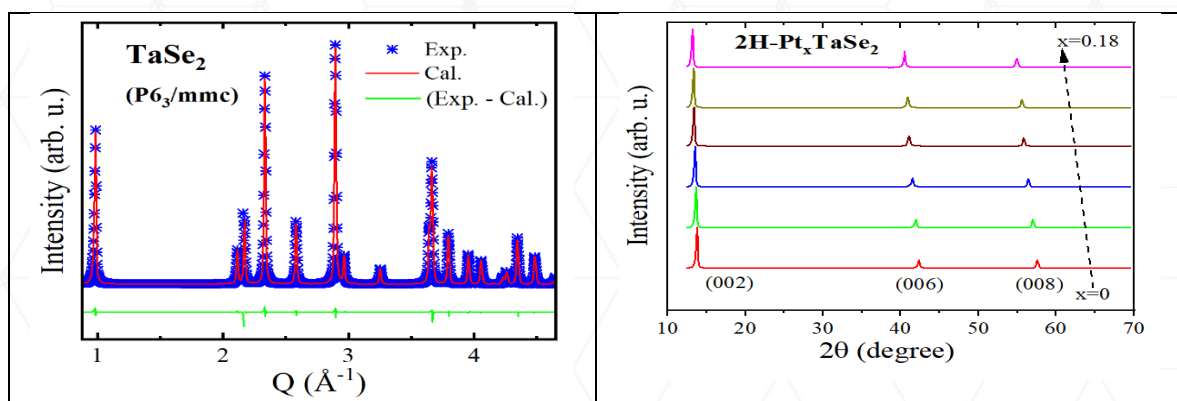
۳- بحث

در اینجا برای روشن شدن بهتر فرایند به توضیح آنالیز ریتولد می پردازیم. به عنوان معمول ترین تکنیک تصفیه ی الگوی پراش پودری پرتو ایکس، آنالیز ریتولد از یک رهیافت غیرخطی حداقل مربعات برای تصفیه ی پروفایل خطی تئوری بهره می گیرد تا سرانجام با پروفایل اندازه گیری شده ی تجربی منطبق^{۵۷} شود. وجه تمایز ویژه ی آنالیز ریتولد نسبت دیگر روش ها این است که می تواند جهت تشخیص انعکاس های عمیقا روی هم واقع شده^{۵۸} مورد استفاده قرار گیرد. باید در نظر داشت که تنها مقیاس مستقل از روش اندازه گیری و طول موج بکار رفته در واحدهای فضای معکوس بوده^{۵۹} که انتقال اندازه حرکت^{۶۰} نیز نامیده می شود و به صورت ذیل تعریف می شود:

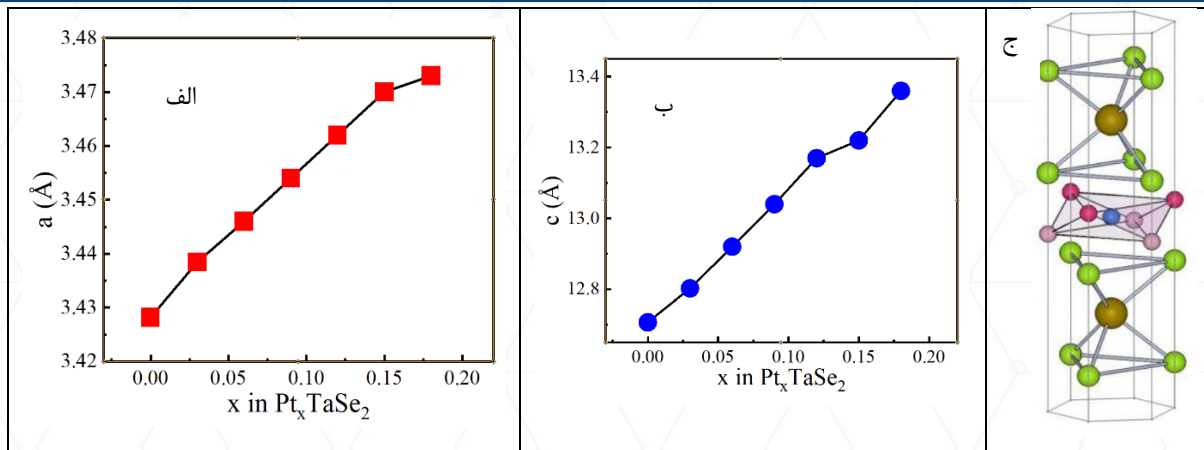
$$Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} \quad (1)$$

Slab^{۵۲}
Chemical Vapor Transport Method^{۵۴}
Solid State Reactions^{۵۵}
Iodine^{۵۶}
Fitting^{۵۷}
Strongly Overlapping Reflections^{۵۸}
Reciprocal Space Units^{۵۹}
Momentum Transfer^{۶۰}

آنالیز ریتولد با داشتن قابلیت تعیین ابعاد سلول واحد، مقادیر کمی فازها، اندازه ی کریستال ها، مختصات اتمی، وجود بافت، تهی جای و کرنش در ساختار، تنها نیازمند مشخص نمودن مدل ساختار کریستالی است. گراف همتای پراش پرتوی ایکس پودری بر حسب پارامتر انتقال اندازه حرکت در دمای 300K در شکل ۱ سمت چپ قابل مشاهده است. در اینجا نیز گراف نماینده انطباق عالی پروفایل تئوری حساب شده را با داده های بدست آمده بخوبی نشان می دهد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های تک کریستال در مقادیر آلایندهی متفاوت با Pt که در آن $0 \leq x \leq 0.18$ است در سمت راست به تصویر کشیده شده است. همان طور که از گراف ها پیداست، تنها انعکاس های از مرتبه های متفاوت پراش (001) در پیک ها وجود دارد که این موضوع درجه کریستالین عالی نمونه ها را تایید می کند. با دقت در این نمودار مشخص می شود که در مقادیر بالاتر آلایندهی با Pt پیک های مربوطه به زوایای پراش کمتر در سمت چپ شیفت پیدا می کنند، این امر نمایانگر افزایش حجم سلول واحد است. نحوه ی دگرگونی پارامترهای a و c ساختار شبکه ی هگزاگونال 2H-TaSe₂ بر حسب میزان آلایندهی با Pt که از فرایند انطباق با الگوهای پراش پودری به دست آمده به ترتیب در شکل های ۲ ب و ج نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود پارامترهای a و c هر دو به طور مداوم با افزایش مقدار Pt زیاد می شوند که بر افزایش حجم سلول واحد صحت می گذارد و با داده های حاصله از نمونه های تک کریستال در توافق است. در اینجا می توانیم این نکته ی مهم را مورد بررسی قرار دهیم که اتم های آلاینده ی Pt چگونه در ساختار شبکه ی سلول واحد 2H-TaSe₂ جای می گیرند. افزایش توامان پارامترهای a و c با افزایش هدفمند مقادیر آلاینده ی Pt در ساختار نشان دهنده ی میان لایه شدن^{۶۱} اتم های Pt به صورت ترجیحی در ساختار شبکه ی سلول واحد 2H-TaSe₂ است بجای اینکه به صورت جانشینی با عنصر Sn در ترکیب میزبان قرار گیرند. با میان لایه شدن اتمها بدرون گاف های واندروالس انتظار می رود که سلول واحد متورم شود. در مقام مقایسه مشخص می شود که پارامترهای a و c در ترکیب PtSe₂ به ترتیب بزرگتر و کوچکتر از مقادیر مربوطه برای 2H-TaSe₂ هستند. بنابراین می توان گفت در صورتی که یون های Pt تا حدی جانشین یون های Ta شوند، پارامترهای شبکه TaSe₂ به صورت مقادیر a کمتر و c بیشتر خواهد بود. اما این امر در تعارض با نتایج تحقیق حاضر است. در نتیجه فرایند جانشینی اتم های Pt برای Ta در شبکه نامحتمل است. دلیل این موضوع به کوچکتر بودن اندازه ی یون ($r_{Pt^{+}} = 56pm$) نسبت به Ta ($r_{Ta^{4+}} = 82pm$) مربوط است که به سود فرایند میان لایه شدن است. بنابراین براساس این یافته ها می توان انتظار داشت که یون های Pt به طور عمده میان لایه های شبکه با پیوند واندروالس جای خواهند گرفت (شکل ۲ ج) [19,20].



شکل ۱. (سمت چپ): نمودار پراش پرتو ایکس پودری بر حسب پارامتر انتقال اندازه حرکت در دمای 300K. (سمت راست): نمودارهای پراش پرتو ایکس نمونه های تک کریستال 2H-Pt_xTaSe₂: جابجایی پیک های انعکاس بیانگر افزایش حجم سلول واحد است.



شکل ۲. الف. تغییرات پارامتر شبکه a با افزایش میزان Pt در ترکیب ب. تغییرات پارامتر b با افزایش میزان Pt در ترکیب ج. تصویر شماتیک نحوه ی هم لایه شدن اتم های Pt: توضیح: اتم Ta رنگ زرد، اتم Se رنگ سبز، اتم Pt در مکان تتراهدرال رنگ صورتی، اتم Pt در مکان اکتاهدرال رنگ آبی.

۴- نتیجه گیری

در این کار براساس آنالیز ریتولد الگوی جایگیری اتم های Pt در ساختار شبکه ی 2H TaSe₂ مورد مطالعه قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های تک کریستال در مقادیر بالاتر Pt جابجایی تمامی پیک های پراش را به سمت چپ نشان داد که بر افزایش حجم سلول واحد شبکه تاکید دارد. به صورت جالب توجه بررسی دگرگونی پارامترهای a و c ساختار شبکه ی دوبعدی افزایش مداوم هر دوی آنها را در مقادیر بالاتر Pt در ترکیب TaSe₂ نشان داد که این امر بر میان لایه شدن هدفمند اتم های Pt در سلول دلالت می کند. همچنین انطباق پروفایل تئوری با داده های تجربی حاصل توسط آنالیز ریتولد در همه ی مقادیر Pt حاکی از ثابت ماندن چند نوعی 2H است که پایداری ساختار شبکه چند نوعی را در اثر هم لایه شدن با Pt در مقادیر بالای تا حد ۱۸ درصد اتمی ثابت می کند.

۵- تقدیر و تشکر

همکاری و مساعدت گروه پژوهشی فوتونیک همچنین پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای در تهیه مقاله مورد قدردانی می باشد.

۶- مراجع

- [1] K. Rossnagel, On the origin of charge-density waves in select layered transition metal dichalcogenides, J. Phys. Condens. Matter 23 (21) (2011) 213001–213024.
- [2] T. Nakashizu, T. Sekine, K. Uchinokura, E. Matsuura, Raman, Study of charge density-wave excitations in 4Hb-TaS₂, Phys. Rev. B 29 (1984) 3090–3095.
- [3] P. Hajiyeve, C. Cong, C. Qiu, T. Yu, Contrast and Raman spectroscopy study of single- and few-layered charge density wave material: 2H-TaSe₂, Sci. Rep. 3 (2013) 2593–2598.
- [4] R.L. Barnett, A. Polkovnikov, E. Demler, Wei-Guo Yin, Wei Ku, Coexistence of gapless excitations and commensurate charge-density wave in the 2H transition metal dichalcogenides, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 026406.
- [5] L.A. Mukhtar, et al., Tuning superconductivity and charge density wave order in TaSe₂ through Pt intercalation, Phys. Rev. B 107 (2023) 104510.

- [6] D. E. Bhoi, et al. Interplay of charge density wave and multiband superconductivity in 2H-Pd_xTaSe₂. Sci. Rep. 6: 24068 DOI: 10.1038/srep24068.
- [7] C. Patra, et al. Two Dimensional Multigap Superconductivity in Bulk 2H-TaSe₂. Phys. Rev. B106 (2022) 134515.
- [8] X. Zhu, et al. Single crystal growth of PtSe₂ via CuSe flux method and its large magneto-resistance. Journal of Alloys and Compounds 785 (2019) 871e874.
- [9] Y. Tymoshenko, et al. Charge-density-wave quantum critical point under pressure in 2H-TaSe₂. Communication Physics. 8 (2025) 352.
- [10] Y. Sur, et al. Enhanced superconductivity near a pressure-induced quantum critical point of strongly coupled charge density wave order in 2H-Pd_{0.05}TaSe₂. NPG Asia Materials. 17 (2025) 8.
- [11] S. Koley. Intercalation in 2H-TaSe₂ for modulation of electronic properties and electrochemical energy storage. Physica B: Condensed Matter. 669 (2023) 415312.
- [12] Brenna C. Bierman, et al. Superconducting Sn-Intercalated TaSe₂: Structural Diversity Obscured by Routine Characterization Techniques. J. Am. Chem. Soc. 147 (2025) 39093-39102.
- [13] Z. Zhang, et al. Interlayer Chemical Modulation of Phase Transitions in Two-Dimensional Metal Chalcogenides. *Molecules* (28) 2023, 959.
- [14] Wojciech R. Pudelko, et al. Probing enhanced superconductivity in van der Waals polytypes of V_xTaSe₂. Physical Review Materials 8 (2024) 104802.
- [15] Y. Wu, et al. Ion intercalation engineering of electronic properties of two-dimensional crystals of 2H-TaSe₂. Physical Review Materials 3 (2019) 104003.
- [16] H. Luo, et al. Polytypism, polymorphism, and superconductivity in TaSe₂-xTex. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 112 (2015) E1174–E1180.
- [17] M. Sidoumou, et al. X-ray diffraction and theoretical study of the transition 2H-3R polytypes in Nb_{1+x}Se₂ (0 < x < 0.1). PeerJ Inorganic Chemistry 3 (2021) e2.
- [18] R. Vogel E, et al. Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications. MRS Bulletin 40 (2015) 558–563.
- [19] L. Xiao Chen, et al. Spontaneous self-intercalation of copper atoms into transition metal dichalcogenides. Science Advances 6 (2020) eaay4092.
- [20] G. Pervin R, et al. Study of transport properties in Se deficient and Fe-intercalated NbSe₂ single crystals: experiment and theory. Journal of Materials Science 55 (2020) 250–262.