

## ХАЛЬКОГЕНИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ И ОСОБЕННОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ ИХ БРИЛЛЮЭНОВОЙ ЗОНЫ

*В. Л. Калихман, Я. С. Уманский*

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	503
2. Кристаллическая структура	504
3. Оптические свойства и зонная структура	511
4. Электрические и гальваномагнитные свойства	515
5. Антифрикционные свойства	523
6. Выводы	525
Цитированная литература	526

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Большинство переходных металлов IV — VIII групп — Cr, V, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re, Th, U — образуют с серой, селеном и теллуром соединения состава  $MX_2$  (дихалькогениды); M — это один из металлов, X — халькоген.

Некоторые соединения такого типа, а именно, дисульфиды и диселениды металлов W, Mo, Nb, Ta, а также дителлурид Mo, в последнее время привлекли внимание многих исследователей — физиков и материаловедов. Все эти соединения обладают слоистой структурой, близкой к идеальной, и высокими антифрикционными свойствами, а некоторые из них — высокими термоэлектрическими свойствами, сверхпроводимостью при относительно высоких температурах и, возможно, нефононным механизмом перехода в сверхпроводящее состояние. Из этих соединений только  $MoS_2$  (молебденит) и в небольших количествах  $WS_2$  встречаются в земной коре и известны давно. Остальные соединения были синтезированы в основном в последнее десятилетие и исследуются весьма интенсивно.

Несмотря на то, что структура и свойства этих соединений изучены далеко не полностью, некоторые из них уже нашли применение в качестве элементов скользящих электрических контактов и источников термоэлектричества, дав весьма ощутимый технический эффект.

Существует несколько обзоров, касающихся структуры<sup>1-3</sup>, электрических и оптических<sup>4</sup>, антифрикционных<sup>5-7</sup>, химических и гальваномагнитных<sup>8</sup> свойств этих соединений. Однако ни один из этих обзоров не включает всех исследованных свойств дихалькогенидов, а большинство написано относительно давно и не содержит результатов, полученных в 1965—1970 гг.

## 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Строение валентных оболочек W, Mo, Nb, Ta, S, Se, ионные радиусы четырехжды ионизованных металлов и дважды ионизованных халькогенов, а также ковалентные (К) для последних представлены в табл. I<sup>9-12</sup>.

Таблица I

$^{41}\text{Nb}$ $4d^45s$ $4^+, 0,67\text{\AA}$	$^{42}\text{Mo}$ $4d^55s$ $4^+, 0,68\text{\AA}$	$^{16}\text{S}$ $3s^23p^4$ $2^-, 1,82\text{\AA}; \text{К}, 1,04\text{\AA}$
$^{73}\text{Ta}$ $5d^36s^2$ $4^+, 0,67\text{\AA}$	$^{74}\text{W}$ $5d^46s^2$ $4^+, 0,68\text{\AA}$	$^{34}\text{Se}$ $4s^24p^4$ $2^-, 1,93\text{\AA}; \text{К}, 1,17\text{\AA}$

Такие электронные конфигурации, впрочем, спорны. Так, для Mo, по мнению ряда исследователей, реализуется конфигурация  $4d^45s5p$ <sup>13-15</sup>.

Еще Халтгрин<sup>16</sup> и Кимбал<sup>17</sup>, исходя из представлений теории направленной валентности<sup>18</sup> и применив теорию групп, предсказали для электронных конфигураций металлического атома  $d^4sp$  и  $d^5s$  координационное число 6 с октаэдрической либо тригонально-призматической координацией атомов металлоида в случае ковалентной связи. Для конфигураций  $d^4s$ ,  $d^3s^2$  и  $d^4s^2$

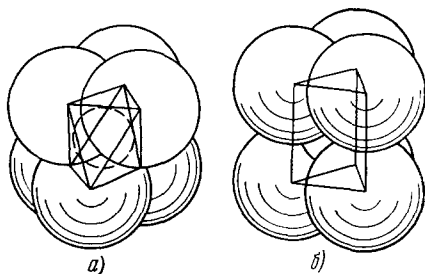


Рис. 1. Субъединицы слоистых структур с октаэдрической (а) и с тригонально-призматической (б) координациями атомов халькогена.

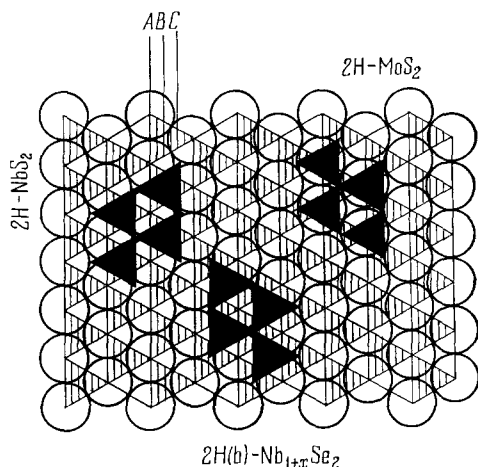


Рис. 2. Различные варианты структур с периодом повторяемости в два слоя.

Вид на плоскости (0001). Круги — атомы халькогена. Заштрихованные или темные грани принадлежат призмам с атомами металла в центре.

такая координация не предсказывается. Тем не менее все известные в настоящее время дисульфиды и диселениды W, Mo, Nb и Ta имеют структуру, сложенную из слоев, составленных из тригональных или октаэдрических призм, в центре которых находятся атомы металла (рис. 1). При этом атомы халькогена, находящиеся в двух соседствующих слоях, не разделенных атомами металла, уложены по принципу плотной упаковки шаров. Впервые одна из таких структур (природного молибдена  $\text{MoS}_2$ ) была расшифрована в работах<sup>19, 20</sup>. В кристалле  $\text{MoS}_2$  каждый атом Mo окружен шестью атомами серы, расположенными по вершинам

тригональных призм. Призмы из смежных слоев, центрированные атомами Мо, ориентированы антипараллельно и расположены так, что атомы Мо находятся над и под атомами серы (рис. 2). В такой структуре каждый третий слой повторяет первый, элементарная ячейка состоит из двух слоев и содержит два атома Мо и четыре атома S. Структура эта относится к гексагональной сингонии.

Можно себе представить еще два физически неэквивалентных способа расположения соседних слоев, при которых элементарная ячейка окажется двухслойной: если при антипараллельной ориентации центрированных металлом призм расположены так, что над и под атомами металла всегда оказываются такие же атомы, и если ориентация призм параллельная (см. рис. 2). Если обозначить возможные положения центров атомов халькогена через  $A, B$  и  $C$ , а центров атомов металла — через  $a, b, c$ , то эти структуры запишутся так, как это указано в табл. II.

Таблица II

Чередование слоев	Пространственная группа	Тип структуры
$AbABaB$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	$2H-MoS_2$
$AbACbC$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	$2H-NbS_2$
$AbACaC$	$D_{3h}^1 - P\bar{6}/m2$	$2H(b)-Nb_{1+x}Se_2$
$AbC$	$D_{3d}^3 - P\bar{3}m1$	$Cd(OH)_2$
$AbABcBCaC$	$C_{3v}^5 - R3m$	$3R-MoS_2$
$AbABcBAbACaC$	$P6m2$	$4H-NbSe_2$
$AbABcBACACbC$	$P3m1$	$4H(c)-TaSe_2$
$AcBAcABcABcB$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	$4H(b)-TaSe_2$
$AbCAcABcABaBCaBCbC$	$C_{3v}^5 - R3m$	$6H-TaS_2$
$AbACbCBcBACaCBAcB$	$D_{6h}^4 - P6_3/mmc$	$6H-Ta_{1+x}S_2$
$AcBCbABaC$	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$	$CdCl_2$

В работах <sup>21-24</sup> теоретически построены модели структур, в которых элементарная ячейка содержит до 6 слоев, причем учитывается возможность существования как тригонально-призматической, так и октаэдрической координации. При этом в работах <sup>21, 22</sup> принцип однородности структуры не принимался во внимание. Как показал структурный анализ некоторых дихалькогенидов — Nb и Ta, — такие структуры действительно существуют. Запись чередования слоев в этих структурах приведена в табл. II, а сечения элементарных ячеек по плоскости  $11\bar{2}0$  изображены на рис. 3. Внутри слоев этих структур, представляющих собой двумерные молекулы, связи прочные и по своему характеру приближаются к валентным. Слои между собой связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, которые быстро убывают с расстоянием, и поэтому сдвиг слоев друг относительно друга происходит очень легко. По этой же причине структуры, отличающиеся лишь порядком чередования слоев, имеют почти одинаковую внутреннюю энергию. Это приводит к образованию дефектов укладки слоев в процессе кристаллизации соединений, если это выгодно с точки зрения кинетики роста кристаллов. Наличие таких дефектов вызывает размытие линий с  $h - k \neq 3n$  (в гексагональных осях), которое из-за большой концентрации дефектов и малой их ширины бывает весьма значительным (до нескольких градусов). В процессе роста кристаллов с антипараллельной укладкой соседних слоев ошибки укладки вносятся дислокациями

с вектором Бюргерса, равным толщине слоя (рис. 4, а). Такие ошибки не могут быть устранены без полной рекристаллизации структуры, и поэтому ошибки упаковки, а следовательно, и уширение линий не уничтожаются при отжиге. В структурах с параллельной ориентацией слоев ошибки укладки могут быть уничтожены путем продвижения (в структурах типа

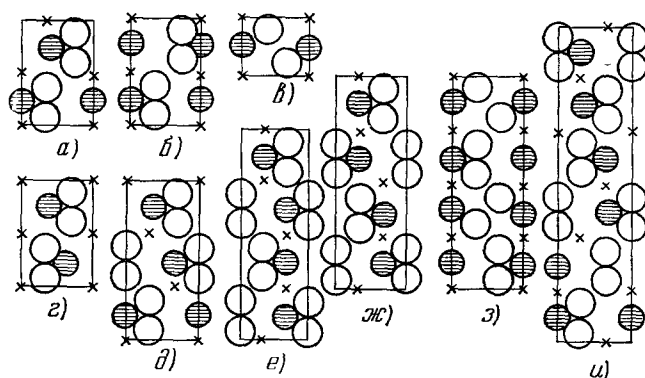


Рис. 3. Сечения плоскостью 1120 элементарных слоистых структур различных типов: 2H (b)-NbSe<sub>2</sub> (а), 2H-NbS<sub>2</sub> (б), CdI<sub>2</sub> (в), 2H-NOS<sub>2</sub> (г), 3R-NoS<sub>2</sub> (д), 4H-NbSe<sub>2</sub> (е), 4H(c)-TaSe<sub>2</sub> (ж), 4H (b)-TaSe<sub>2</sub> (з) и 6H-TaS<sub>2</sub> (и).

Cd(OH))<sub>2</sub> либо путем расщепления (в структурах типа 3R-MoS<sub>2</sub>) дислокаций (рис. 4, б), что и происходит в результате выдержек при температурах порядка 800—1000° С<sup>25</sup>.

Одни и те же дихалькогениды могут встречаться в нескольких модификациях, и если при этом число слоев в элементарной ячейке одинаково, то

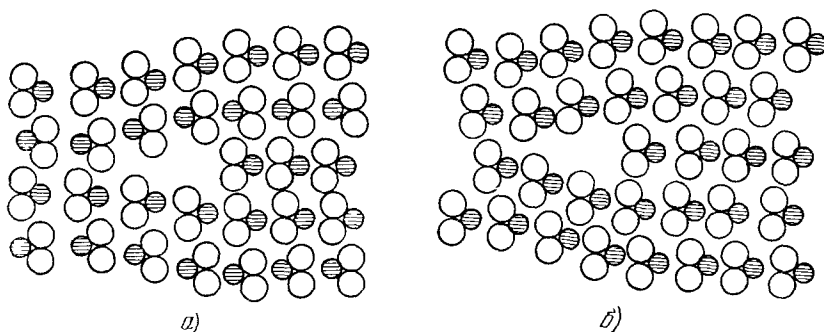


Рис. 4. Ошибка укладки слоев, внесенная краевой дислокацией, в структуре с антипараллельной ориентацией тригональных призм в соседствующих слоях (а) и в структуре с параллельной ориентацией призм (б).

почти одинаковы и периоды решетки. Поэтому рентгенограммы от разных модификаций отличаются лишь соотношениями интенсивностей дифракционных линий. Соотношения интенсивностей, рассчитанные для различных моделей структуры в работах<sup>22-28</sup> и других работах, обычно отличаются от наблюдаемых экспериментально не более чем на 10—15%.

Состав соединений Mo, W, Nb, Ta может несколько отличаться от стехиометрического MX<sub>2</sub> в сторону увеличения количества металла. Избыточные атомы металла располагаются между слоями в октаэдрических пустотах, обозначенных крестиками на рис. 3. Это приводит к увеличению периода вдоль оси с при почти неизменном периоде вдоль оси а.

Отметим, что похожие слоистые структуры получаются также при наличии только лишь октаэдрической координации атомов халькогена (структуры типа  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  и  $\text{CdCl}_2$ ), что соответствует плотной упаковке этих атомов<sup>29</sup>. В ряде случаев (например, для  $\text{TaS}_2$ ) расчет интенсивностей дифракционных линий от такой модели структуры дает такие же результаты, как и для модели тригонально-призматической координации<sup>30</sup>. Однако для октаэдрической модели отношение  $c/a$  должно быть кратно 1,633, а не 1,816<sup>22</sup>, как это имеет место для тригональной координации и наблюдается экспериментально. Хотя первые систематические исследования синтетических дихалькогенидов W, Mo, Nb, Ta относятся к середине 50-х годов, количество таких работ довольно обширно.

Таблица III

Соединение	c, Å	a, Å	c/na, Å°	X — X, Å	M — X, Å	Источ- ник
2H-MoS <sub>2</sub>	12,295	3,1604	1,945	3,47	2,41	69
3R-MoS <sub>2</sub>	18,41	3,166	1,936	3,50	2,41	24
2H-WSe <sub>2</sub>	12,362	3,154	1,960			71
3R-WSe <sub>2</sub>	18,501	3,162	1,950			41
2H-NbS <sub>2</sub>	11,891	3,310	1,796		2,47	32
3R-NbS <sub>2</sub>	17,901	3,310	1,783			32
1H-TaS <sub>2</sub>	5,86	3,346	1,751			25
2H-TaS <sub>2</sub>	12,10	3,315	1,826			25
3R-TaS <sub>2</sub>	17,90	3,32	1,797			25
6H-TaS <sub>2</sub>	35,85	3,335	1,792			25
2H-MoSe <sub>2</sub>	12,931	3,288	1,962	3,75	2,49	72
3R-MoSe <sub>2</sub>	19,392	3,292	1,963			71
2H-WSe <sub>2</sub>	12,976	3,286	1,974			44
2H-NbSe <sub>2</sub>	12,55	3,450	1,822	3,52	2,60	21
2H(b)-Nb <sub>1+x</sub> Se <sub>2</sub>	12,58	3,454	1,821			60
4H-NbSe <sub>2</sub>	25,24	3,440	1,835	3,55	2,60	21
3R-NbSe <sub>2</sub>	18,88	3,450	1,824	3,54	2,59	21
1H-TaSe <sub>2</sub>	6,272	3,477	1,804			68
2H-TaSe <sub>2</sub>	12,696	3,436	1,847			58
3R-TaSe <sub>2</sub>	19,177	3,435	1,861			58
4H(a)-TaSe <sub>2</sub>	25,399	3,436	1,848			68
4H(b)-TaSe <sub>2</sub>	25,143	3,457	1,818			68
4H(c)-TaSe <sub>2</sub>	25,32	3,450	1,835			27
6H-TaSe <sub>2</sub>	37,83	3,456	1,832			58
2H(b)-Ta <sub>1+x</sub> Se <sub>2</sub>	12,62	3,442	1,833			60

В табл. III собраны кристаллохимические характеристики большинства исследованных дисульфидов и диселенидов W, Mo, Nb, Ta.

Синтетический MoS<sub>2</sub>, полученный в работе<sup>31</sup>, имел структуру, отличную от структуры 2H-MoS<sub>2</sub>, характерной для природного молибденита. Авторы<sup>31</sup> ошибочно отнесли эту структуру к пространственной группе  $R\bar{3}m$  (типа  $\text{CdCl}_2$ ) с октаэдрической координацией атомов серы.

Однако в работах<sup>27, 32</sup> было показано, что соотношение интенсивностей дифракционных линий для этого MoS<sub>2</sub> соответствует не пространственной группе  $R\bar{3}m$ , а группе  $R3m$ , в которой атомы серы расположены в углах тригональных призм.

Позднее MoS<sub>2</sub> с такой структурой был обнаружен и в природных месторождениях молибденита<sup>33, 34</sup>. Дисульфид молибденита — это соединение

переменного состава с узким интервалом гомогенности, который подробно не исследован<sup>35, 36</sup>.

Известны соединения  $\text{Mo}_x\text{Re}_{1+x}\text{S}_2$ <sup>37</sup> со структурой *R3m*. Количество замещенных рением атомов молибдена в этих соединениях доведено до 15 ат. %.

Нами было установлено \*), что в  $\text{MoS}_2$  (так же как и в  $\text{WS}_2$ ) может быть замещено до 50% атомов Mo (или W) атомами Nb или Ta с сохранением типа структуры, но при этом образуется большое количество дефектов упаковки, что приводит к сильному размытию соответствующих рефлексов на рентгенограммах.

$\text{WS}_2$ , так же как и  $\text{MoS}_2$ , встречается в земной коре, хотя и значительно реже<sup>34</sup>.  $\text{WS}_2$  был получен также и синтетически<sup>38-43</sup>.  $\text{WS}_2$  изоструктурен  $\text{MoS}_2$  и известен как в модификации типа 2H- $\text{MoS}_2$ , так и в модификации типа 2R- $\text{MoS}_2$ <sup>41, 42, 70</sup>.  $\text{WS}_2$  также имеет узкий интервал гомогенности в сторону избытка металла<sup>43</sup>.

Диселенид вольфрама известен только в модификации типа 2H- $\text{MoS}_2$ <sup>39</sup>;  $\text{WSe}_2$  — соединение практически строго стехиометрического состава<sup>44, 45</sup>.

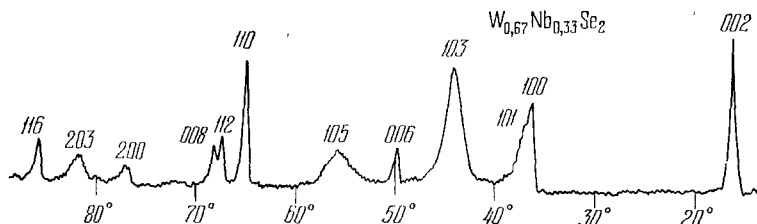


Рис. 5. Дифрактограмма соединения  $\text{W}_{0,67}\text{Nb}_{0,33}\text{Se}_2$ .

В  $\text{WSe}_2$  можно заменить до 45% атомов W атомами ниобия или тантала без изменения типа кристаллической решетки<sup>46, 47</sup>. Однако в таких квазибинарных сплавах, так же как в случае  $\text{WS}_2$ , образуется большое количество ошибок упаковки слоев, что приводит к сильному размытию соответствующих линий на рентгенограммах (рис. 5).

Диселенид молибдена впервые был получен в модификации, изоструктурной с 2H- $\text{MoS}_2$ <sup>48</sup>.

Известен  $\text{MoSe}_2$  в модификации типа 3R- $\text{MoS}_2$ <sup>49</sup>, полученный из 2H- $\text{MoSe}_2$  путем нагрева последнего до 1500 °C под давлением 40 кбар.

Наличие интервала гомогенности этого соединения, так же как у  $\text{WSe}_2$ , не обнаружено<sup>50</sup>.

В  $\text{MoSe}_2$  также можно заменить до 40—45% атомов Mo атомами Nb или Ta без изменения типа кристаллической решетки, и при этом в кристаллах квазибинарных сплавов образуется, как и в предыдущих случаях, значительное количество ошибок укладки слоев.

Квазибинарная система  $\text{WSe}_2$  —  $\text{MoSe}_2$  — система с неограниченной растворимостью, причем и в такой системе часть атомов W и Mo может быть замещена атомами Nb или Ta без изменения типа структуры<sup>51</sup>.

Сульфиды ниобия впервые описаны в работе<sup>52</sup>. Систематическое исследование дисульфидов Nb на современном уровне проведено в работах<sup>52, 53</sup>. Дисульфид ниобия может кристаллизоваться в двухслойной структуре с антипараллельной ориентацией тригональных призм, отличающейся от 2H- $\text{MoS}_2$  порядком заполнения тригональных призм атомами металла (см. рис. 3 и табл. II). Известен также  $\text{NbS}_2$  с решеткой типа 3R- $\text{MoS}_2$ .

\*) В экспериментальной части этой работы принимали участие инженеры Е. П. Гладченко и А. А. Голубничая.

$\text{NbS}_2$  имеет весьма широкую область гомогенности в сторону увеличения количества металла. Соединения  $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$  имеют слоистую тригонально-призматическую структуру вплоть до  $x = 0,5$ . При возрастании  $x$  период  $c$  увеличивается, а период  $a$  не изменяется. Если  $0,3 \leq x \leq 0,43$ , то структура преимущественно типа  $2\text{H-NbS}_2$ , при остальных  $x$  — типа  $3\text{R-MoS}_2$ . В соединениях с  $0,5 \leq x \leq 0,7$  наблюдается структура типа  $\text{NiAs}$  <sup>30, 53</sup>. Наиболее стабильно соединение  $\text{NbS}_{1,6}$ .

Дисульфид тантала впервые описан в работе <sup>54</sup>, первые структурные исследования проведены в работе <sup>55</sup>. Полиморфизм  $\text{TaS}_2$  (5 модификаций) впервые описан в работе <sup>30</sup>, а структура этих модификаций правильно расшифрована в работе <sup>25</sup>.  $\text{TaS}_2$  может существовать в модификации со структурой типа  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  с октаэдрической координацией атомов серы, в модификациях со структурой типа  $2\text{H-NbS}_2$ ,  $3\text{R-MoS}_2$ ,  $6\text{H-TaS}_2$  (см. рис. 3 и табл. II), также с беспорядочной укладкой слоев.

$\text{TaS}_2$  — соединение переменного состава, фазы  $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$  имеют такие же модификации, как  $\text{TaS}_2$ , кроме модификации со структурой типа  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , которая при обогащении металлом переходит в модификацию со структурой типа  $2\text{H-NbS}_2$  <sup>56</sup>. Область гомогенности фаз  $\text{Ta}_{1+x}\text{S}_2$  простирается до состава  $\text{TaS}_{1,6}$ .

Диселенид ниобия впервые подробно исследован в работе <sup>57</sup>, где ему ошибочно приписывается структура типа  $2\text{H-MoS}_2$ . Структура  $\text{NbSe}_2$  квалифицированно изучена в работах <sup>58, 59</sup>.  $\text{NbSe}_2$  известен в трех модификациях: типа  $2\text{H-NbS}_2$ ,  $3\text{R-MoS}_2$  и  $4\text{H-NbSe}_2$ . При небольшом отклонении от стехиометрии (около состава  $\text{Nb}_{1,05}\text{Se}_2$ ) существует четвертая модификация с двухслойной гексагональной решеткой, обозначенной в табл. II через  $2\text{H} (b)\text{-Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ . Фаза со структурой типа  $3\text{R-MoS}_2$  также получается при некотором избытке металла. Фаза со структурой  $4\text{H-NbSe}_2$  для стехиометрического диселенида равновесна при температурах  $850\text{—}1000^\circ\text{C}$ . При более низких температурах равновесна фаза со структурой типа  $2\text{H-NbS}_2$  <sup>61, 62</sup>. Высокотемпературная фаза поддается закалке до комнатной температуры, при которой медленно идет превращение.

При очень малом избытке металла фаза  $4\text{H-NbSe}_2$  становится устойчивой при низких температурах <sup>62, 63</sup>.

Образцы с составом, близким к стехиометрическому, обычно состоят из смеси всех указанных фаз.  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$  имеет широкий интервал гомогенности слоистых структур — от диселенида до состава  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ , при котором происходит превращение в фазу с моноклинной решеткой <sup>64</sup>. Начиная с состава  $\text{Nb}_{1,13}\text{Se}_2$  до  $\text{Nb}_2\text{Se}_3$ , селениды ниобия имеют однофазную структуру типа  $2\text{H-Nb}_{1+x}\text{S}_2$  <sup>63, 65</sup>. В табл. III приведены относительные интенсивности линий на рентгенограммах  $\text{NbSe}_2$ , составленные по данным <sup>58, 60</sup>.

В  $\text{NbSe}_2$  можно заместить до 15% атомов Nb атомами W, и при этом структура типа  $2\text{H-NbS}_2$  не претерпевает изменений, ошибки упаковки в структуру в заметном количестве не вносятся. Сплавы  $\text{NbSe}_2$  —  $\text{WSe}_2$ , содержащие 20—50 мол. %  $\text{WSe}_2$ , имеют структуру типа  $3\text{R-MoS}_2$  — единственную структуру, которая встречается у дихалькогенидов как W и Mo, так и Nb и Ta <sup>46</sup>.

Соединения Ta с Se изучались еще в работе <sup>66</sup>, где был сделан ошибочный вывод о том, что область гомогенности  $\text{TaSe}_2$  простирается вплоть до  $\text{TaSe}$ . В работе <sup>67</sup> обнаружены две модификации  $\text{TaSe}$  — обе гексагональные, однослойная и шестислойная ( $\beta\text{-TaSe}_2$  и  $\delta\text{-TaSe}_2$ ).

Систематические исследования структуры диселенидов Ta <sup>58, 61, 62, 68, 69</sup> показали, что  $\text{TaSe}_2$  может существовать в 8 модификациях; типа  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , типа  $2\text{H-MoS}_2$ , типа  $3\text{R-MoS}_2$ , типа  $4\text{H-NbSe}_2$ ,  $4\text{H} (b)\text{-TaSe}_2$ ,  $4\text{H} (c)\text{-TaSe}_2$ , типа  $6\text{H-TaS}_2$  и  $2\text{H} (b)\text{-Nb}_{1+x}\text{Se}_2$  (см. табл. II и рис. 3).

В табл. IV приведены относительные интенсивности линий на рентгенограммах этих фаз, составленные по результатам <sup>26</sup>, <sup>53</sup>, <sup>63</sup>, <sup>69</sup>. TaSe<sub>2</sub> имеет широкую область гомогенности — от диселенида до состава Ta<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Фазы Ta<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub> имеют структуру типа 3R-MoS<sub>2</sub>, если  $0,03 \leq k \leq 0,21$ ; структуру типа 2H(b)-Nb<sub>1+x</sub>Se<sub>2</sub>, если  $x \approx 0,1$ , и структуру типа 2H-Nb<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> для всех остальных  $x$ . Остальные модификации TaSe<sub>2</sub> обнаружены только у соединений стехиометрического состава. Так как все модификации TaSe<sub>2</sub> имеют близкие внутренние энергии, однофазные препараты обычно не получают и надежных сведений о том, какая фаза является равновесной, нет.

Таблица IV

Интенсивности линий на порошковых рентгенограммах для разных полиморфов (кроме линии 000l); Cu K<sub>α</sub>-излучение

hkl	2H-NbSe <sub>2</sub>	2H(b)-Nb <sub>1+x</sub> Se <sub>2</sub>	3R-NbSe <sub>2</sub>	4H-NbSe <sub>2</sub>	1H-TaSe <sub>2</sub>	2H-TaSe <sub>2</sub>	2H(b)-Ta <sub>1+x</sub> Se <sub>2</sub>	3R-TaSe <sub>2</sub>	4H(o)-TaSe <sub>2</sub>	4H(b)-TaSe <sub>2</sub>	4H(c)-TaSe <sub>2</sub>	6H-TaSe <sub>2</sub>	2H-MoS <sub>2</sub>
100	1	11		10	Средняя	17	10		Средняя	Средняя			35
101	80	45	63	6	Очень сильная	28	50	66	Слабая	Слабая	40	Средняя	20
102	55	10	34	100	Средняя	90	16	55	»	»	62	»	18
103	42	100		3	Слабая	20	100		»	Сильная	45		100
104	100	45	63	37		100	45	88	Сильная	Очень сильная	37	Сильная	
105	20	63	100	37		10	68	100	Слабая	Средняя	81	Слабая	
106	50	2		60		24	8		Средняя		46		55
107		13	62	62		5	18	65	Слабая	Слабая	79	Очень сильная	10
108			26	50				36	Средняя	Очень сильная	27	Слабая	
110	15	71	62	75	Очень сильная	40	73	58	Очень сильная	Сильная	100	Сильная	
111					Средняя								25
112	14	15				21	30						
113			16		Очень слабая		30		Сильная	Средняя			
114					То же				Средняя	Слабая			
200					Средняя							Слабая	
201									Очень слабая		50	»	
109				45					Средняя				
202					Слабая								
203									Слабая				11
1010		6	3				16				13	»	5

Единственным дителлуридом, имеющим аналогичную дисульфидам и диселенидам слоистую структуру, является MoTe<sub>2</sub>. Это соединение замечательно тем, что может существовать в двух модификациях — типа 2H-MoS<sub>2</sub> и типа Cd(OH)<sub>2</sub> с небольшими искажениями (что не наблюдается у остальных дихалькогенидов W и Mo). Вторая модификация равновесна при температурах более 850 °C, но может быть закалена и существовать в метастабильном состоянии при комнатных температурах <sup>72</sup>.

Методы синтеза дихалькогенидов весьма разнообразны <sup>37, 44, 45, 47, 63, 66, 67, 73-80</sup>. Однако для получения чистых соединений заданного химиче-



ского состава пригоден лишь синтез методом совместного нагрева халькогена и металлов либо сплава металлов в вакуированных и отпаянных кварцевых ампулах. Температура, при которой ведется реакция, 400—800 °С. Для упорядочения структуры иногда ампулы выдерживают при температурах до 1200 °С. Время реакции — от нескольких часов до нескольких недель. Так как все эти соединения разлагаются до плавления, монокристаллы выращиваются методом газотранспортных реакций<sup>4, 57, 73–75, 77</sup> и др. Этим же методом могут быть выращены монокристаллы квазибинарных сплавов различных дихалькогенидов. При этом состав монокристаллов мало отличается от состава исходных соединений. Монокристаллы вырастают в форме шестиугольных пластинок с поперечником 5–10 мм и толщиной 0,1–0,2 мм.

### 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЗОННАЯ СТРУКТУРА

При образовании кристалла  $\text{MX}_2$  происходит  $s_x d_{MS} p_X$  — гибридизация, в результате которой возникает валентная зона связи  $\sigma$ -электронов, содержащая 16 электронов на группу  $\text{MX}_2$ , две полностью достроенные  $s$ - и  $p$ -оболочки селена или серы. При этом у атомов W и Mo оказываются по два  $d$ -электрона, не занятых валентной связью, а у Nb и Ta — по одному. Эта модель, вытекающая из общих соображений теории валентности, подтверждается данными рентгеноспектрального исследования, проведенного в работе<sup>13</sup> на соединениях  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoC}_2$ , где валентность Mo изменяется от 6 до 2 (рис. 6). Из этого рисунка видно, что по мере уменьшения валентности Mo заполняются  $d$ -уровни и спектральная картина становится более бедной.

Как известно,  $d$ -состояния в поле кристаллической решетки расщепляются на несколько полос, в соответствии с симметрией решетки.

Из чисто геометрических соображений (рис. 7) можно предположить<sup>4</sup>, что в случае октаэдрической координации для гибридизации с  $p$ -состояниями халькогена более предпочтительны  $d_{z^2}$ -состояния и  $d_{x^2-y^2}$ -состояния атомов металла. Так как оставшиеся  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -состояния имеют сходную симметрию, то энергетические полосы, образованные этими состояниями и лежащие над валентной зоной связи, должны перекрываться (рис. 8, б). В случае тригонально-призматической координации для гибридизации предпочтительнее  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -состояния. Поэтому полоса  $d_{z^2}$ -состояний оказывается над валентной зоной. Тот факт, что дихалькогениды W и Mo с тригонально-призматической структурой являются полупроводниками, позволяет заключить, что  $d_{z^2}$ -полоса находится ниже полосы, образованной двумя другими свободными от валентной связи состояниями ( $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ) (рис. 8, б).

Исследования спектров поглощения  $\text{MoS}_2$  были проведены в работах<sup>4, 61, 82</sup>,  $\text{WSe}_2$  — в<sup>4, 83, 84</sup>,  $\text{WS}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  в<sup>4</sup> в интервале энергий 0,5–5 эв. Спектры отражения  $\text{MoS}_2$  исследовались в работе<sup>85</sup>.

Спектры поглощения исследовались на ультратонких монокристаллах, отрезанных либо от кристаллов натурального молибденита, либо

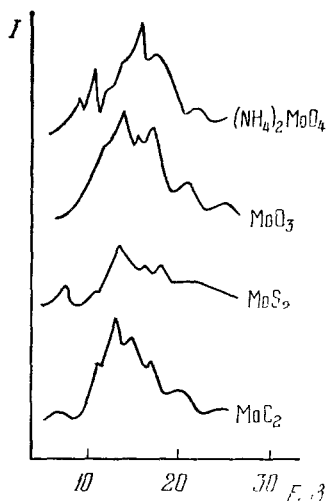


Рис. 6. Рентгеновские эмиссионные спектры соединений  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoC}_2$ .

от выращенных методом газотранспортных реакций  $WS_2$ ,  $WSe_2$ ,  $MoSe_2$ . Толщина образцов составляла 500—200 Å.

Спектры всех соединений в 2H-модификации оказались аналогичными. Для  $NbSe_2$  и  $MoS_2$  они показаны на рис. 9.

Авторы<sup>4</sup> считают, что спектры поглощения подтверждают правильность предложенных ими зонных моделей (см. рис. 8).

Оптические данные, так же как и рентгеноспектральные, свидетельствуют о том, что характер связи внутри слоев ковалентный, в связи

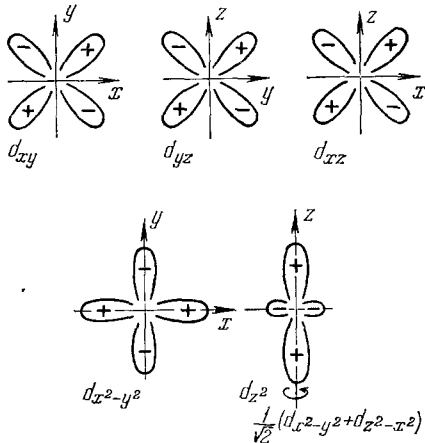


Рис. 7. Ориентация в пространстве  $\psi$ -функций  $d$ -уровней.

участвуют по четыре  $d$ - и  $s$ -электрона металлического атома. На модели рис. 8, а указаны пять основных типов переходов, которые возможны

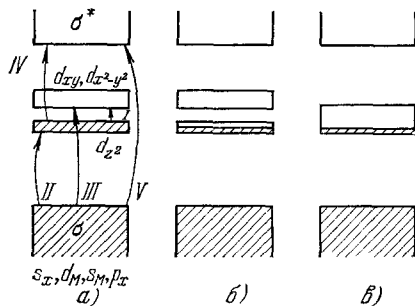


Рис. 8. Зонные модели дихалькогенидов для структур с тригонально-призматической координацией металлов VI группы (а), с тригонально-призматической координацией металлов V группы (б) и с октаэдрической координацией (в).

в тригонально-призматических дихалькогенидах металлов VI группы. Переход V — это переход через основную энергетическую щель связи

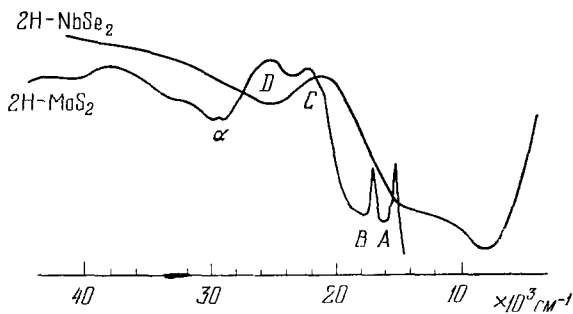


Рис. 9. Спектры поглощения 2H-MoS<sub>2</sub> и 2H-NbSe<sub>2</sub>.

из заполненной валентной зоны в пустую. Такие переходы порождают экситон  $\alpha$  (см. рис. 9). Переход III порождает экситоны A и B, характерные для указанных веществ.

Энергия экситонов A и B, например, для  $WSe_2$ <sup>83, 84</sup> 1,35 и 1,6 эВ соответственно хорошо согласуется с определенной в работе<sup>44</sup> шириной энергетической щели по увеличению концентрации носителей тока в интервале

температур 400—600 °C. Переход IV, с несколько большей энергией, отражается на спектре широкой полосой, увенчанной пиками C и D. Переход II в указанных соединениях невозможен. Переход I из занятой  $d$ -зоны в свободную должен иметь энергию в несколько десятых долей эВ. Такие переходы на  $MoS_2$  наблюдались в инфракрасной области.

Наличие двух экситонов с близкими энергиями A и B обусловлено спин-орбитальным расщеплением уровней валентных электронов. Дока-

зательством того, что это явление действительно имеет место, служит тот факт, что расстояние между пиками  $A$  и  $B$  прямо пропорционально молекулярному весу соединений. Кроме того, это расстояние изменяется при переходе от формы  $2H$  к  $3R$ . Эти модификации, хотя и сложены из одинаковых слоев, принадлежат к различным пространственным группам. По этой причине форма зоны Бриллюэна у них различна.

При переходе от металлов VI группы к металлам V группы нижняя  $d$ -полоса оказывается заполненной лишь наполовину. Это должно существенно изменить вид спектра поглощения и электрические свойства соединений — в них должна возникнуть металлическая проводимость, что наблюдается на самом деле.

В спектрах в первую очередь должны исчезнуть экситоны  $A$  и  $B$ , которые экранируются свободными зарядами (дырками). В работе <sup>4</sup> показано, как это постепенно происходит при замещении атомов  $W$  в  $WSe_2$  атомами  $Nb$ .

На рис. 10 приведены спектры для таких систем. Из этих спектров видно, что для экранирования экситонов  $A$  и  $B$  требуется очень большая концентрация дырок, вносимых атомами  $Nb$  (2,5 и 6 ат.%, что соответствует концентрации дырок порядка  $10^{20}$ — $10^{21}$  см<sup>-3</sup>). Так как радиус экситонов по данным <sup>4</sup> составляет около  $10^{-7}$  см, радиус экранирования примерно равен радиусу экситонов. Поскольку в  $d_{22}$ -полосе  $NbSe_2$  не заполнена половина состояний, часть переходов типа IV (рис. 8, а), имеющих место в  $WSe_2$ , оказывается невозможной из-за отсутствия электронов. Как утверждают авторы <sup>4</sup>, этим объясняется отсутствие пика  $D$  в спектре поглощения дихалькогенидов металлов V группы. Типичный спектр поглощения дихалькогенида металла V группы ( $NbSe_2$ ) показан на рис. 9, а модель энергетических зон — на рис. 8, б. Спектры отражения  $NbSe_2$  исследованы в работе <sup>86</sup>.

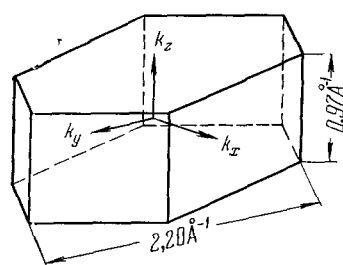


Рис. 11. Зона Бриллюэна  $WSe_2$ .

Зона Бриллюэна дихалькогенидов с тригонально-призматической координацией представляет собой шестиугольную призму с поперечником основания, примерно в два раза большим, чем высота. Зона ограничена плоскостями, параллельными плоскостям типа 001 и 100 (рис. 11). То, что такая анизотропная зона в соединениях  $W$  и  $Mo$  заполняется до конца без перехода электронов в следующую зону, является важной особенностью этих соединений, которая определяет их оптические, электрические и гальваномагнитные свойства. Следует отметить, что зонная модель, предложенная в работе <sup>4</sup>, сомнительна в части расположения полосы  $d_{22}$ . Обнаруженный у  $MoS_2$  слабый пик в инфракрасной области, на основании которого было принято расстояние между полосами  $d_{22}$  и  $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$  порядка 0,1 эв, может быть обусловлен примесными уровнями, а энергетическая щель эта на самом деле значительно больше. Напомним, что

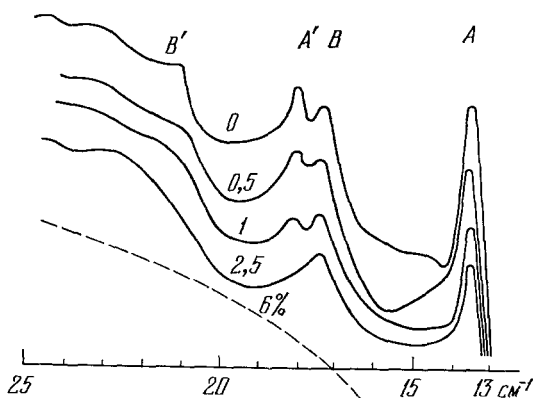


Рис. 10. Спектры поглощения кристаллов  $WSe_2-NbSe_2$ .

переходы между указанными полосами запрещены. Поэтому авторы <sup>4</sup> были вынуждены предположить, что в полосе  $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$  имеется примесь  $p$ -состояний.

Малая эффективная масса носителей зарядов ( $m \approx m_0$ ) и низкая концентрация истощения носителей тока в области температур 100—500 °C в  $\text{WSe}_2$  ( $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) <sup>44</sup> дает основания предположить, что свободные заряды возникают не только в  $d_{z^2}$ -полосе, но и в валентной зоне. Это может иметь место, если  $d_{z^2}$ -полоса перекрывается с последней.

В работе <sup>87</sup> предложена зонная модель, в которой  $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ -полоса помещена ниже  $d_{z^2}$ -полосы. Полупроводниковые свойства соединений W и Mo по этой модели объясняются спин-орбитальным расщеплением  $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ -полосы на две полосы емкостью по 2 электрона на металлический атом каждая. Однако спин-орбитальное расщепление, необходимое

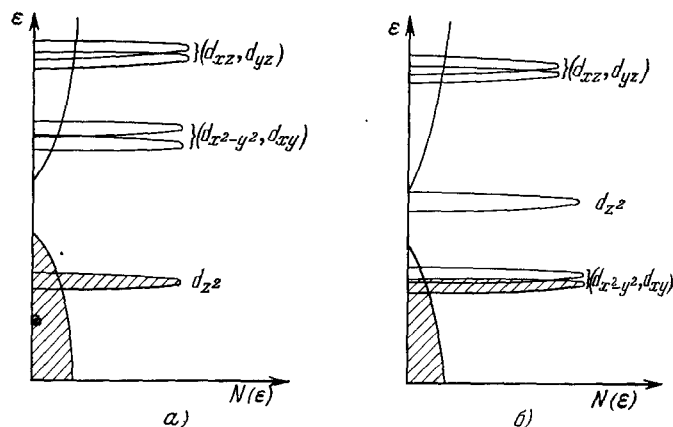


Рис. 12. Зонные модели дихалькогенидов с тригонально-призматической (а) и с октаэдрической (б) координациями.

для образования энергетической щели в 1,35 эВ (как это имеет место в  $\text{WSe}_2$  <sup>4, 83</sup>) между полосами  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$  гораздо больше, чем определенное для  $5d$ -электронов свободных ионов W <sup>4, 72</sup>. Поэтому модель, предлагаемая в работе <sup>87</sup>, вряд ли соответствует действительности.

Авторами <sup>72</sup> проведены расчеты методом кристаллического поля и молекулярных орбит, которые показали, что в соединениях с тригонально-призматической симметрией самым низким энергетическим  $d$ -уровнем является уровень  $d_{z^2}$ , далее следует  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$  и  $(d_{xz}, d_{yz})$ . В соединениях с октаэдрической координацией последовательность иная: там самым низким уровнем является один из уровней  $(d_{xz}, d_{yz})$  или  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ . Так как емкость этих уровней по 4 электрона на металлический атом, то в результате фазового перехода из структуры с тригонально-призматической координацией в октаэдрическую полупроводниковые свойства должны перейти в металлические. Такой фазовый переход, как было отмечено, обнаружен при температуре 850 °C у  $\text{MoTe}_2$ , и он действительно сопровождался указанным изменением электрических свойств <sup>72, 102</sup>. На основании этих данных, а также результатов измерения эффективных масс носителей тока в работах <sup>4, 44, 83</sup> предложена зонная модель дихалькогенидов, изображенная на рис. 12. В этой модели заполненная (либо заполненная только наполовину)  $d_{z^2}$ -полоса в соединениях с тригонально-призматической координацией или полоса типа  $(d_{xz}, d_{yz})$  в соединениях с октаэдрической координацией перекрывается с валентной зоной. Такая зонная схема согласуется с результатами измерений термо-э. д. с., электропровод-

ности, удельной теплоемкости и холл-эффекта дихалькогенидов Nb и Ta<sup>88</sup>. В этой работе обнаружено значительное отклонение концентрации носителей тока от единицы на группу  $\text{MX}_2$ , которую можно было ожидать из зонных моделей, предложенных в работах<sup>4, 87</sup>, — от 0,1 у  $\text{TaS}_2$  до 3 у  $\text{TaSe}_2$ .

Кроме того, обнаружены разные знаки носителей тока по эффекту Холла и эффекту Зеебека. Эти явления могут быть объяснены, только если предположить, что  $d_{z^2}$ -полоса перекрывается с валентной зоной. Это должно привести к образованию носителей зарядов с существенно разными эффективными массами («легких» и «тяжелых») и, следовательно, с различными подвижностями. Так как холл-эффект определяется квадратом подвижности, а эффект Зеебека — ее первой степенью, в рамках такой модели вполне объяснимы разные знаки этих эффектов.

Последняя модель, очевидно, наиболее близка к действительности, однако одна из полос типа  $(d_{xz}, d_{yz})$ , вероятно, также находится в валентной зоне в результате гибридизации орбит металла и халькогена.

#### 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Электрические и гальваномагнитные свойства дихалькогенидов определяются номером группы металлического атома: дихалькогениды W и Mo — полупроводники, дихалькогениды Nb и Ta обладают металлической проводимостью. Отклонения от этого правила обнаружены только у  $\text{TaS}_2$  и  $\text{TaSe}_2$  в модификации с октаэдрической координацией атомов халькогена, а также у  $\text{MoTe}_2$ .

Некоторые данные, касающиеся электрических свойств дихалькогенидов металлов VI группы, собраны в табл. V. Как видно из этой таблицы, соединение  $\text{WS}_2$  практически выпало из поля зрения исследователей, хотя изучению  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  и  $\text{MoTe}_2$  посвящено довольно много работ.

Для всех этих соединений зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$  и  $\ln R = f(1/T)$  характеризуются двумя прямолинейными участками с энергиями активации 0,03—0,1 эв (при низких температурах) и 0,4—0,9 эв (при высоких температурах). Эти участки разделены некоторой областью температур, при которых  $R$  почти не зависит от  $T$  (истощение), а  $\sigma$  даже может уменьшаться с ростом  $T$ . Такая температурная зависимость, как известно, типична для примесных полупроводников. Очевидно, проводимость этих соединений при низких температурах является примесной, а не собственной, как это следует из зонной модели, предлагаемой в работе<sup>4</sup> (см. рис. 8). Это подтверждается тем, что разброс значений  $\Delta E$  при низких температурах очень велик для одного и того же соединения (вероятно, за счет наличия в них различных примесей). Кроме того, как уже отмечалось, электронная концентрация в области истощения, например, у  $\text{WSe}_2$ <sup>44</sup> составляет всего около  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , в то время как в случае собственной проводимости в  $d$ -полосах одна должна была бы быть по крайней мере порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ . К такому же выводу пришли авторы работы<sup>83</sup>.

При температурах 600 °K и выше начинает проявляться собственная проводимость, которая характеризуется энергиями активации: для  $2\text{H-MoS}_2$  0,4—0,9 эв, для  $3\text{R-MoS}_2$  0,4—0,5 эв, для  $\text{MoSe}_2$  0,6 эв, для  $\text{WSe}_2$  0,85 эв. К сожалению, все выполненные работы велись на материалах невысокой чистоты, а очистка полученных соединений представляет почти неразрешимые трудности из-за того, что указанные соединения разлагаются до плавления. Кроме того, ни в одной работе не исследованы температурные зависимости  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  в достаточно широком интервале температур — от криогенных до появления собственной проводимости. Поэтому приведенные выводы сделаны путем сопоставления результатов разных

Параметры электропроводности дихалькогенидов

Соединение	Характеристика образца	Тип структуры	Энергия активации носителей тока, эВ	Знак носителей	$\sigma$ (см <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ) при 293 °K	Концентрация носителей (см <sup>-3</sup> ) при 293 °K	Коэффициент термо-э. д. с., мкВ/град	Источник
MoS <sub>2</sub>	Природный монокристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	0,03—0,06, < 300 °K; 0,7, > 300 °K	p	—	—	—	89
	То же	2H-MoS <sub>2</sub>	0,08, < 400 °K 0,87, > 400 °K	p	5·10 <sup>-4</sup>    c 8·10 <sup>-2</sup> ⊥ c	—	—	82
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	0,09, < 400 °K	p	2,5·10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-2</sup>	3·10 <sup>15</sup> —2·10 <sup>17</sup>	600	90
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	0,07—0,16, > 300 °K	n	10 <sup>-1</sup>	6·10 <sup>15</sup>	—	91
	Синтетический монокристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	0,5—0,7, > 400 °K	p	3,2·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>16</sup>	450—760	92
	Синтетический поликристалл	3R-MoS <sub>2</sub>	0,4—0,5, > 400 °K	p	8·10 <sup>-6</sup> — —2·10 <sup>-4</sup>	8·10 <sup>15</sup>	400—750	92
WS <sub>2</sub>	То же	2H-MoS <sub>2</sub>	—	p	15	3,7·10 <sup>20</sup>	120	93
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	0,04—,18	p	—	—	—	89
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	—	n	7·10 <sup>-1</sup>	—	—	94
MoSe <sub>2</sub>	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	—	p	10 <sup>-6</sup>	—	300	95
	Синтетический монокристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	—	n	7·10 <sup>-1</sup>	5·10 <sup>16</sup>	—	91
	Синтетический поликристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	0,07—0,16, > 300 °K	p	1,2·10 <sup>-4</sup>	—	430—610	96
	То же	2H-MoS <sub>2</sub>	—	p	4·10 <sup>-2</sup>	—	700	97
	Синтетический монокристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	0,6, > 300 °K	n	3·10 <sup>-1</sup>	—	900	100
	Синтетический поликристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	—	p	10 <sup>-1</sup> —10 <sup>-3</sup>	—	400—800	99
	То же	2H-MoS <sub>2</sub>	0,1, > 300 °K	n	2·10 <sup>-4</sup>	6·10 <sup>16</sup>	—	44

Соединение	Характеристика образца	Тип структуры	Энергия активации носителей тона, эв	Знак носителей	$\sigma$ (см <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> ) при 293 °K	Концентрация носителей (см <sup>-3</sup> ) при 293 °K	Коэффициент термо-э. д. с., мкв/град	Источник
WSe <sub>2</sub>	Синтетический монокристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	2	—	950	100
	Синтетический поликристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	0,85, > 700 °K	<i>p</i>	1,2—4	8·10 <sup>16</sup>	—	44
	То же	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	2,5·10 <sup>-3</sup>	—	600	95
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	5·10 <sup>-3</sup>	—	600	99
	Синтетический монокристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	2·10 <sup>-1</sup>	—	—	78
	Синтетический поликристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	0,1, < 600 °K	<i>p</i>	2	4·10 <sup>17</sup>	780	98
	Синтетический монокристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	0,07—0,16, > 300 °K	<i>n</i>	1	5·10 <sup>16</sup>	—	91
	То же	2H-MoS <sub>2</sub>	0,68 (оптич.еск.) 0,046, < 200 °K	<i>p</i>	0,2	10 <sup>16</sup>	—	83
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>n</i>	—	—	780	100
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	0,61, > 600° K	<i>n</i>	1	10 <sup>18</sup>	600	101
MoTe <sub>2</sub>	Синтетический поликристалл	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>n</i>	4·10 <sup>-2</sup> (373 °K)	—	360 (373 °K)	44
	То же	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	5·10 <sup>-4</sup>	—	—	99
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	7·10 <sup>-5</sup>	—	400	95
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	0,6, > 400 °K; металлическая проводимость	<i>n, p</i>	10 <sup>-1</sup> (500 °K)	—	100—600	72
	» »	CdJ <sub>2</sub> (искаж.)	То же	<i>p</i>	2·10 <sup>2</sup>	—	22	72
	» »	CdJ <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	10 <sup>3</sup>	—	—	102
	» »	2H-MoS <sub>2</sub>	—	<i>p</i>	10 <sup>-3</sup>	—	—	102

работ. Проведение подобных измерений представляет несомненный интерес. Однако имеющиеся данные вполне достаточны для того, чтобы сделать вывод о том, что зонная модель этих соединений, предложенная в работе <sup>72</sup>, ближе к реальной, чем модель, предложенная в работе <sup>4</sup>.

Из табл. V видно, что электропроводность дихалькогенидов W и Mo меняется в очень широких пределах. Для  $\text{MoS}_2$  измеренные в разных работах  $\sigma$  отличаются более чем в  $10^6$  раз, для  $\text{MoSe}_2$  — в  $10^5$  раз, для  $\text{WSe}_2$  — в  $10^3$  раз. Причиной такого большого разброса в первую очередь являются неконтролируемые примеси. В некоторых работах, например в работе <sup>99</sup>, отмечается, что повышение температуры синтеза от 650 до 1100 °C увеличивает электропроводность  $\text{MoSe}_2$  и  $\text{WSe}_2$  на два порядка. Это объяснялось растворением примесей. Однако причиной такого явления может быть также и увеличение размеров зерен, что приводит к уменьшению количества межзеренных контактов,

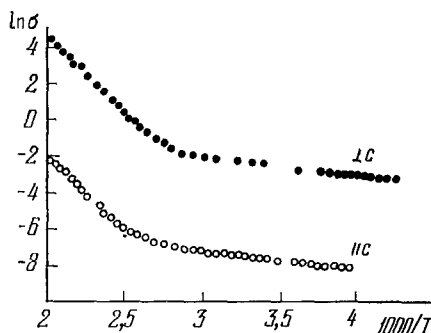


Рис. 13. Температурная зависимость удельной электропроводности монокристалла молибденита вдоль оси  $c$  и перпендикулярно к оси  $c$ .

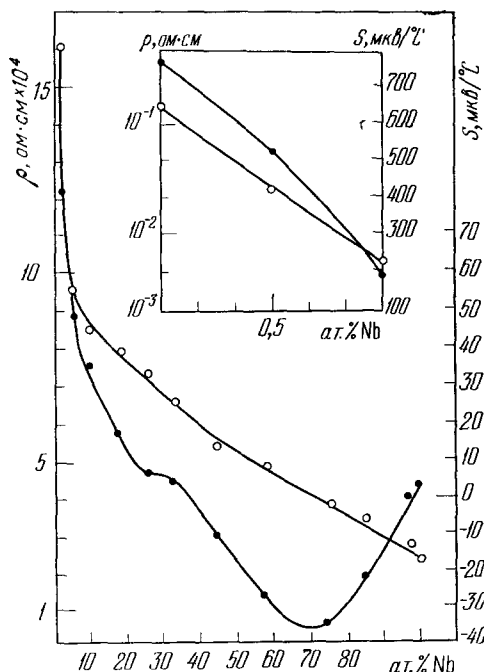


Рис. 14. Концентрационная зависимость  $\rho$  (○) и  $S$  (●) квазибинарных сплавов  $\text{WSe}_2$ — $\text{NbSe}_2$ .

сопротивление которых может быть весьма значительным. Доказательством растворения примесей в результате повышения температуры могло бы быть увеличение концентрации носителей тока. Однако таких данных найти не удалось. Поэтому на примере  $\text{MoS}_2$  мы попытались выяснить, какую роль играют указанные явления. Для этого природный  $\text{MoS}_2$  с хорошо сформированными относительно крупными зернами был спрессован и выдержан при температурах 600—1100 °C. В результате выдержки при температуре 1100 °C электропроводность соединения увеличилась на три порядка, а концентрация носителей тока — только в 20 раз.

В работе <sup>91</sup> монокристаллы  $\text{MoSe}_2$  с концентрацией носителей тока  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  имели электропроводность, в  $3,5 \cdot 10^3$  раз большую, чем в работе <sup>44</sup> поликристаллические образцы с такой же концентрацией носителей.

Все это говорит о том, что к большому разбросу значений следует относиться критически — в значительной мере он может быть обусловлен (при одинаковой чистоте соединений) технологией синтеза и приготовления образцов для измерений и их микроструктурой.

Электропроводность  $\text{MoS}_2$  обладает чрезвычайно большой кристаллографической анизотропией. В направлении оси  $c$   $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,



в перпендикулярном направлении  $\sigma = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}$  (для одного и того же монокристалла), однако энергия активации носителей тока в обоих случаях одна и та же (рис. 13) <sup>82</sup>.

Опыты, проведенные по исследованию зависимости  $\sigma$  вдоль оси  $c$  от частоты переменного напряжения, показали, что  $\sigma$  пропорционально частоте в интервале  $10^5$ — $10^7 \text{ сек}^{-1}$ . Это свидетельствует о том, что заряды из слоя в слой передвигаются скачками <sup>4</sup>.

Как видно из табл. V, все соединения W и Mo являются термоэлектрическими материалами как  $p$ -, так и  $n$ -типа с довольно высоким коэффициентом Зеебека. Значение  $S$  зависит от растворенных в дихалькогенидах примесей, и поэтому, если не проводилось специальное легирование, предсказать его нельзя, хотя  $p$ -тип встречается чаще, чем  $n$ -тип. Низкая электропроводность этих соединений не позволяет использовать их в термоэлементах в чистом виде. С целью повышения электропроводности дихалькогенидов W и Mo в ряде работ синтезированы соединения, в которых часть атомов W или Mo замещена атомами Nb или Ta (квазибинарные сплавы  $M_V X_2$ — $M_{VI} X_2$ ). Атомы Nb или Ta в этих сплавах играют роль акцепторных примесей.

Квазибинарные твердые растворы  $WSe_2$  —  $NbSe_2$  остаются полупроводниками, если концентрация  $NbSe_2$  менее 1 мол.%. Замещение таких количеств атомов W атомами Nb приводит к появлению акцепторного примесного уровня с энергетической щелью 0,09 эв. Дальнейшее замещение приводит к образованию зоны проводимости дырочного типа, причем, начиная с 2% замещенных атомов W, около 70% атомов Nb приводят к образованию дырок (табл. VI <sup>98</sup>).

Таблица VI

Соединение	$x$	$\rho$ , Мом·см	$n$ , см <sup>-1</sup>	$\mu$ , см <sup>2</sup> /в·сек	$\frac{n}{n_a}$ (источ- ник)
$W_{1-x}Ta_xSe_2$	0	780	$8 \cdot 10^{16}$	99,0	$\left. \begin{array}{c} 0,2 \\ 0,6 \\ 0,9 \\ 0,8 \\ 0,8 \end{array} \right\} 44$
	0,005	30,2	$1,6 \cdot 10^{19}$	12,9	
	0,01	11,7	$8,4 \cdot 10^{19}$	6,3	
	0,02	4,3	$2,5 \cdot 10^{20}$	5,8	
	0,03	3,2	$3,5 \cdot 10^{20}$	5,6	
	0,05	2,5	$6,6 \cdot 10^{20}$	3,8	
$W_{1-x}Ta_xSe_2$	0	500	$4 \cdot 10^{17}$	31,0	$\left. \begin{array}{c} 0,08 \\ 0,15 \\ 0,5 \\ 0,5 \\ 0,5 \end{array} \right\} *)$
	0,005	40	$7 \cdot 10^{18}$	22,5	
	0,01	18	$2,4 \cdot 10^{19}$	13,5	
	0,02	4,3	$1,7 \cdot 10^{20}$	8,5	
	0,04	2,3	$3,2 \cdot 10^{20}$	8,6	
	0,1	1,1	$8 \cdot 10^{20}$	7,0	
$W_{1-x}Nb_xSe_2$	0,005	50	$3 \cdot 10^{18}$	41,0	$\left. \begin{array}{c} 0,04 \\ 0,75 \\ 0,75 \end{array} \right\} 98$
	0,01	5	$1,2 \cdot 10^{20}$	10,4	
	0,03	1,6	$3,2 \cdot 10^{20}$	12,4	
$Mo_{1-x}Re_xSe_2$	0	5000	$6 \cdot 10^{16}$	50,0	$\left. \begin{array}{c} - \\ 0,15 \end{array} \right\} 44$
	0,02	43	$4,5 \cdot 10^{19}$	4,0	

\*) Неопубликованные данные В. Л. Калихмана и Л. Л. Правовой (методику приготовления образцов и измерений см. в <sup>98</sup>).

Указанное замещение приводит <sup>98</sup> к резкому уменьшению электросопротивления и не очень сильному уменьшению  $S$  (рис. 14).

Замещение атомов W в  $WSe_2$  атомами Ta приводит к аналогичному эффекту. Сплавы  $WSe_2$  —  $TaSe_2$ , содержащие до 5 мол.%  $TaSe_2$ , имеют чисто дырочную проводимость с эффективной массой носителей тока,

близкой к 1, и механизмом рассеяния на ионизованных примесях, при содержании  $\text{TaSe}_2$  менее 1 мол.%, и на фононах, если  $\text{TaSe}_2$  более 1%. Вычисленная для них зависимость  $S(T)$  отлично согласуется с опытными данными (рис. 15<sup>44</sup>). В этой работе процедура определения уровня Ферми  $\epsilon$  и эффективной массы  $m^*/m_0$  состояла в установлении типа рассеяния по температурной зависимости подвижности  $\mu(T)$ , измерения  $S$  при температуре 350 °К и определения  $\epsilon$  по известным соотношениям<sup>103</sup>.

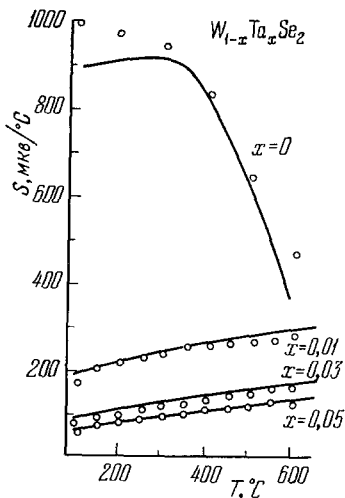


Рис. 15. Зависимость  $S(T)$  для соединений  $W_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$ . Кривые теоретические,  $\circ$  — эксперимент

зоны. Сплавы, содержащие от одного до нескольких мол.%  $\text{NbSe}_2$  или  $\text{TaSe}_2$ , имеют относительно высокий коэффициент  $S$  (около 200 мкВ/град при комнатной температуре), который растет с повышением последней (рис. 16<sup>47, 88</sup>). При этом у них относительно высокая электропроводность ( $10^2$ – $2 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и низкая теплопроводность (около  $0,02 \text{ Вт}^\circ\text{C}^{-1}/\text{см}$ ), что делает их весьма перспективными для использования в качестве термоэлементов при средних температурах.

Прессованные квазибинарные сплавы в результате наличия текстуры обладают довольно высокой анизотропией свойств. В процессе прессования частички укладываются так, что направление оси  $c$  у них устанавливается предпочтительно параллельно направлению приложения давления. В этом направлении, например, у сплава  $W_{0,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_2$  электропроводность в 4 раза, теплопроводность — в 3,5 раза, а  $S$  в 1,4 раза ниже, чем в перпендикулярном направлении. Вероятно, если бы было возможным вырастить достаточно крупные кристаллы  $\text{WSe}_2$  и его сплавов, то анизотропия свойств была бы у них такого же порядка, как у  $\text{MoS}_2$ .

Измерения, проведенные нами на сплавах  $\text{MoSe}_2$  —  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  —  $\text{TaSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  —  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  —  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  —  $\text{NbS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  —  $\text{TaS}_2$ , показали, что свойства этих сплавов при увеличении концентрации второго компо-

$$S = 86 \left[ \frac{4F_3(\epsilon^*)}{3F_2(\epsilon^*)} - \epsilon^* \right] \text{ мкВ/град}$$

для  $\text{TaSe}_2 \leq 1$  мол.% и

$$S = 86 [2F_1(\epsilon^*)/F(\epsilon^*) - \epsilon^*] \text{ мкВ/град}$$

для  $\text{TaSe}_2 > 1$  мол.%, где  $F_3, F_2, F_1, F_0$  — это интегралы Ферми, а  $\epsilon^* = \epsilon/kT$ . Затем по известному  $\epsilon$  вычислялась зависимость  $S(T)$ . Эффективная масса определена подстановкой  $\epsilon^*$  в соотношение

$$p = 4\pi (2m^*kT/h^2)^{3/2} F_{1/2}(\epsilon^*),$$

где  $p$  — это концентрация зарядов, измеренная по эффекту Холла.  $\epsilon$  здесь имеет смысл расстояния уровня Ферми от края валентной

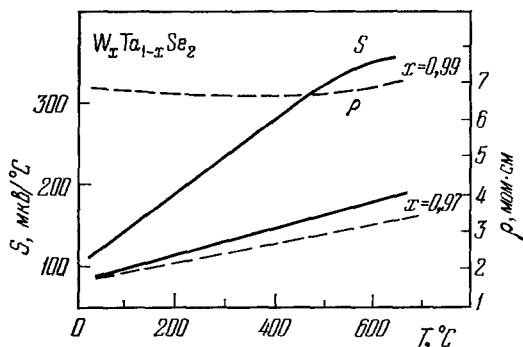


Рис. 16. Зависимости  $S(T)$  и  $\rho(T)$  для соединений  $W_{0,99}\text{Ta}_{0,01}\text{Se}_2$  и  $W_{0,97}\text{Ta}_{0,03}\text{Se}_2$ .

нента изменяются примерно так же, как в случае упомянутых выше квазибинарных сплавов.

Известны также сплавы  $\text{WSe}_2 - \text{ReSe}_2$ , которые, в отличие от вышеупомянутых, обладают электронной проводимостью, так же как и сплавы  $\text{MoSe}_2 - \text{ReSe}_2$  <sup>44, 83</sup>.

Электрические свойства дихалькогенидов Nb и Ta изучены менее подробно. Наибольшее число работ в этой области относится к исследованию сверхпроводимости этих соединений. Известно, что  $2\text{H-NbS}_2$  имеет проводимость металлического типа,  $\sigma = 3 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (при  $293^\circ \text{K}$ ) <sup>94</sup>.

Удаление из  $\text{NbS}_2$  части серы до состава  $\text{NbS}_{1,6}$  (структура этого соединения — типа  $3\text{R-NbS}_2$ ) приводит к незначительному уменьшению (до  $2 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), но изменяет тип проводимости на полупроводниковый.  $2\text{H-NbS}_2$  переходит в сверхпроводящее состояние при температуре  $6,1-6,3^\circ \text{K}$ , а  $3\text{R-NbS}_2$  — при  $5-5,5^\circ \text{K}$  <sup>104</sup>.

Дисульфид тантала в модификации  $2\text{H}$  также является проводником металлического типа с электропроводностью  $3 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $293^\circ \text{K}$ ; в интервале температур  $1,3-2,1^\circ \text{K}$  смесь всех известных модификаций  $\text{TaS}_2$  также переходит в сверхпроводящее состояние, а  $1\text{H-TaS}_2$  — при температуре  $0,8^\circ \text{K}$  <sup>105</sup>.

Электрические свойства  $\text{NbSe}_2$  изучены довольно подробно, особенно его сверхпроводимость, наступающая в модификации  $2\text{H}$  при температуре  $7,1^\circ \text{K}$  <sup>78, 106, 108-111</sup>.  $2\text{H-NbSe}_2$  — это проводник металлического типа с дырочной проводимостью при температурах выше  $26^\circ \text{K}$ . Концентрация дырок, определенная по измерениям эффекта Холла на монокристаллах, выращенных методом газотранспортных реакций, равна  $1,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  <sup>77</sup>. При  $7^\circ \text{K}$  концентрация электронов составляет  $1,1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (рис. 17). Это примерно соответствует концентрации атомов Nb.

Электропроводность  $2\text{H-NbSe}_2$  в направлении, перпендикулярном к оси  $c$  (монокристаллы), составляет около  $7 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . У спрессованных из порошков и спеченных образцов  $\sigma = 5 \cdot 10^3$  <sup>98</sup>.

Отклонение состава  $\text{NbSe}_2$  от стехиометрического (в сторону увеличения содержания Nb) приводит к резкому уменьшению электропроводности: при составе  $\text{Nb}_{1,2}\text{Se}_2$  она почти в 50 раз меньше, чем у  $\text{NbSe}_2$ , и увеличивается с ростом температуры <sup>63</sup>.

Ввиду того, что монокристаллы  $\text{NbSe}_2$  удается вырастить только в виде тонких пластинок, поверхность которых перпендикулярна оси  $c$ , вдоль оси  $c$   $\sigma$  измерить пока не удалось. Однако она, очевидно, гораздо меньше, чем в перпендикулярном направлении. На прессованных образцах в результате возникающей в них текстуры  $\sigma_{\perp c} / \sigma_{\parallel c} \approx 4$  <sup>107</sup>.  $4\text{H-NbSe}_2$  имеет электропроводность примерно в 1,5 раза меньшую, чем  $2\text{H-NbSe}_2$ ; сверхпроводящее состояние у  $\text{NbSe}_2$  в этой модификации наступает при  $6,3^\circ \text{K}$  <sup>108 110</sup>. При отклонении от стехиометрии температура перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) для  $4\text{H-NbSe}_2$  уменьшается до  $5,9^\circ \text{K}$  при составе  $\text{Nb}_{1,05}\text{Se}_2$  <sup>97</sup>. Для  $2\text{H-NbSe}_2$  это уменьшение гораздо существеннее — до  $2,2^\circ \text{K}$  <sup>110, 111</sup>. Очевидно, это связано с тем, что при составе

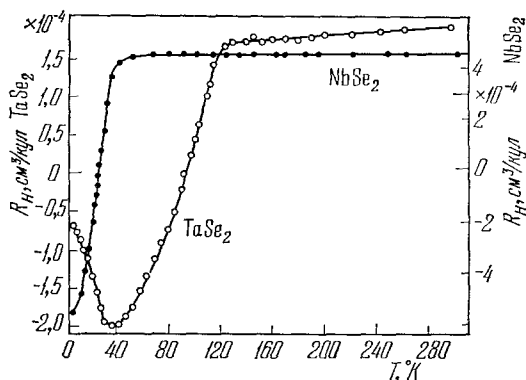


Рис. 17. Зависимости  $R_H(T)$  для  $\text{NbSe}_2$  и  $\text{TaSe}_2$ .

$\text{Nb}_{1,05}\text{Se}_2$  происходит перестройка укладки слоев с образованием фазы  $2\text{H}(b)\text{-Nb}_{1+x}\text{Se}_2$  (см. рис. 3 и табл. II). Авторы <sup>110, 111</sup> этого не заметили и не дали правдоподобного объяснения столь резкого уменьшения  $T_c$ .

Критические токи в  $\text{NbSe}_2$  сильно анизотропны по отношению к направлению магнитного поля, приложенного к образцу. Максимальные токи наблюдаются, если поле приложено в направлении, перпендикулярном к оси  $c$  монокристалла (рис. 18).

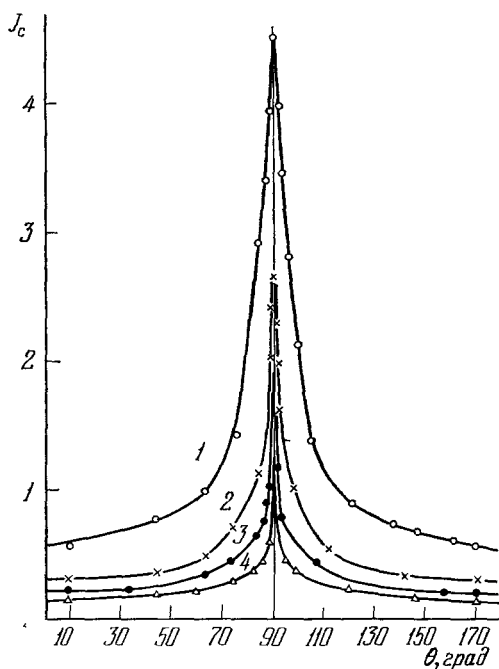


Рис. 18. Анизотропия критических токов сверхпроводимости в  $\text{NbSe}_2$ .

$\theta$  — угол между магнитным полем и осью  $c$ ; ток течет  $\perp$  оси  $c$ ; 1 — 783 К, 2 — 2758 К, 3 — 3691 К, 4 — 8500 К;  $T = 4,21$  К.

В отсутствие поля критическая плотность тока составляет около  $10^4$  а/см<sup>2</sup>, в поле 7000 гс — около 500 а/см<sup>2</sup>, в поле 18 000 гс — 200 а/см<sup>2</sup> <sup>108, 109, 112</sup>. Сверхпроводимость в направлении оси  $c$  наступает также при  $T_c = 7,1$  К <sup>109</sup>.

Замещение атомов Se атомами Те резко снижает <sup>113</sup>  $T_c$ .  $\text{NbSe}_2$  в модификации 3R не обнаруживает сверхпроводимости <sup>110</sup>, по всей вероятности, из-за того, что в этой модификации расстояния между атомами Nb из соседних слоев значительно больше, чем у  $2\text{H-NbSe}_2$ , и между ними расположены атомы Se.

Все это свидетельствует, что селениды ниобия не являются чисто двумерными структурами, и подтверждает выводы работы <sup>114</sup>, ставящие под сомнение возможность существования сверхпроводимости двумерных систем. Электрические свойства монокристаллов  $2\text{H-TaSe}_2$

аналогичны свойствам  $2\text{H-NbSe}_2$ . При  $T > 90$  К знак носителей тока, определенный по эффекту Холла, положителен, при  $T < 90$  К — отрицателен (см. рис. 17 <sup>115</sup>). (Концентрация носителей в  $\text{TaSe}_2$  примерно в три раза выше, чем в  $\text{NbSe}_2$ , однако  $\rho$  почти такое же — около  $1,2 \cdot 10^{-4}$  ом·см при 300 К <sup>115</sup>).

Имеются сведения, что знак носителей в  $\text{TaSe}_2$  и  $\text{NbSe}_2$ , определенный по знаку  $S$ , отрицателен при  $T = 300$  К <sup>88</sup>. В поликристаллическом  $2\text{H-TaSe}_2$   $\rho = 4 \cdot 10^{-4}$  ом·см, а в  $4\text{H}(b)\text{-TaSe}_2$  — примерно в 1,5 раза выше. Очевидно, в  $1\text{H-TaSe}_2$   $\rho$  еще выше <sup>4</sup>. Согласно ряду экспериментальных данных в случае октаэдрической координации атомов Se, которая полностью реализуется в  $1\text{H-TaSe}_2$  и, частично, в  $4\text{H-TaSe}_2$ , перекрытия  $d$ -уровней атомов металла гораздо слабее, чем в случае тригонально-призматической координации, и количества носителей в зоне проводимости меньше <sup>4</sup>. Явление это исследовано еще недостаточно и, по всей вероятности, обусловлено обнаруженной у  $\text{TaSe}_2$  сверхструктурой <sup>4</sup>.

То же относится и к  $\text{TaS}_2$ ;  $T_c$  для  $3\text{R-TaSe}_2$  составляет всего 0,2 К, а для  $2\text{H-TaSe}_2$  — 0,14 К <sup>108</sup>.

Как известно, в рамках теории Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) для фононного механизма температура перехода в сверхпроводя-

щее состояние дается выражением

$$T_c = 1,14 \theta_D \exp [-1/N(0) V],$$

где  $\theta_D$  — это характеристическая температура,  $N(0)$  — плотность состояний при  $T = 0$ ,  $N(0) \sim m^* n^{1/3}$  ( $m^*$  — эффективная масса носителей тока,  $n$  — концентрация носителей),  $V$  — величина эффективного электрон-электронного взаимодействия.

В работе <sup>4</sup> приведен ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что произведение  $N(0) V$ , а следовательно, и  $T_c$ , имеет максимум при каком-то определенном  $n$ . Квазибинарные сплавы дихалькогенидов металлов V и VI групп по этой причине, по мнению авторов <sup>4</sup>, представляют значительный интерес с точки зрения разработки веществ с высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние. Нахождение сверхпроводимости в сплавах, не очень удаленных от дихалькогенидов металлов VI группы, было бы особенно интересно, так как наличие в них устойчивых экситонов может привести к возникновению недавно предложенного В. Л. Гинзбургом экситонного механизма сверхпроводимости. В случае возникновения этого механизма  $\theta_D$  в формуле БКШ является скорее электронной температурой, чем решеточной, поэтому  $T_c$ , по мнению авторов <sup>4</sup>, в таких соединениях может быть выше температуры кипения водорода (20,4 °K).

## 5. АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Все дихалькогениды W, Mo, Nb и Ta имеют сильную адгезию к металлическим поверхностям. В сочетании со слоистостью их структур и тем, что связи между слоями очень слабые, это качество делает их отличными твердыми смазками. Механизм легкого скольжения дихалькогенидов с тригонально-призматической координацией атомов по металлическим поверхностям, общепризнанный в настоящее время, заключается в том, что на металле создается тонкая (несколько сот Å) высокотекстурованная (плоскости 0001 кристаллов параллельны поверхности металла) пленка из дихалькогенида. Силы связи этой пленки с металлом значительно превосходят силы связи слоев дихалькогенида между собой, и, таким образом, происходит скольжение дихалькогенида по дихалькогениду, а не дихалькогенида по металлу <sup>116-119</sup>. Благодаря такому механизму трения антифрикционные характеристики этих материалов оказываются на очень высоком уровне в вакууме. Наличие любой атмосферы, особенно водяных паров, ухудшает эти характеристики, так как приводит к возникновению адсорбированных пленок или окислов, ухудшающих скольжение <sup>120-123</sup>. Однако некоторые дихалькогениды W и Mo, особенно WSe<sub>2</sub>, сохраняют довольно высокие антифрикционные свойства и во влажной атмосфере; это же относится к соединениям этих металлов, в которых небольшая часть атомов W или Mo замещена Nb или Ta<sup>123</sup>.

Если принять во внимание относительно высокую электропроводность дихалькогенидов Nb и Ta, а также замещенных дихалькогенидов W и Mo, то следует отметить, что до получения этих соединений в природе имелся лишь один материал, обладающий похожим набором электрических и антифрикционных свойств, — графит. Благодаря наличию этого материала стало возможным развитие такой важной отрасли современной техники, как машиностроение двигателей постоянного тока. Кроме того, графит получил широкое применение в различного рода скользящих контактах.

Однако с развитием авиации и космонавтики выяснилось, что антифрикционные свойства графита резко ухудшаются в отсутствие водяных

(или каких-либо иных) паров в атмосфере, где он эксплуатируется. Подробные исследования, проведенные на монокристаллах графита <sup>124</sup>, показали, что кристаллическая анизотропия его механических свойств может быть весьма незначительной. Незначительной может быть и анизотропия электрических свойств <sup>125</sup>.

Однако на образцах графита с совершенной структурой (например, монокристаллах пиролитического или природного графита <sup>119</sup>) анизотропия свойств весьма высокая. Поэтому причиной низких антифрикционных свойств графита в вакууме, очевидно, следует считать многочисленные

искажения, характерные для его структуры, а также легкость, с которой эти искажения возникают при различного рода механических воздействиях.

По-видимому, адгезия дихалькогенидов, например  $\text{NbSe}_2$ , к металлическим контртелам оказывается гораздо более сильной, чем таковая у графита. Так, электронографический анализ пленки, натертой на медном кольце брикетом, содержащим 70 объемн. % графита, остальное —  $\text{NbSe}_2$ , показал, что она практически целиком состоит из  $\text{NbSe}_2$  <sup>126</sup>.

По изложенным выше причинам целая серия двигателей и приспособ-

лений, работоспособность которых обеспечивалась деталями, содержащими графит в качестве электропроводной твердой смазки, оказалась непригодной в высотных и космических условиях и вообще в приборах, работающих в глубоком вакууме <sup>5-7, 117, 120</sup>.

Проблему эту удалось радикально решить только после того, как были получены дихалькогениды Nb и Ta, а также замещенные Nb или Ta дихалькогениды W и Mo.

Дихалькогениды W, Mo, Nb, Ta устойчивы против воздействия радиации. Дозы облучения в  $10^{17}$  нейтронов/см<sup>2</sup> не вызывают в них ощутимых изменений. Это дает им важное преимущество перед большинством антифрикционных материалов в космических условиях, особенно перед всякого рода органическими соединениями <sup>5-7, 120</sup>. Диселениды Nb и Ta обнаруживают катастрофически быстрый износ в нормальных условиях из-за наличия влаги в воздухе <sup>120</sup>. Коэффициенты трения всех дихалькогенидов, за исключением  $\text{WSe}_2$ , возрастают с ростом влажности воздуха <sup>121</sup> (рис. 19). Коэффициенты трения дихалькогенидов по изложенным выше соображениям мало зависят от контртела, по которому они скользят.

Антифрикционные характеристики различных полиморфных модификаций примерно одинаковы, если они относятся к веществам с тригонально-призматической координацией атомов халькогена. Вещества с октаэдрической координацией имеют гораздо худшие антифрикционные характеристики <sup>127</sup>.

Коэффициенты трения всех тригонально-призматических дихалькогенидов на воздухе с невысокой влажностью (для 30—40 % при 20 °C) равны 0,1—0,2 в осушенном воздухе и в вакууме—0,05—0,01 <sup>117, 119-122, 128</sup>, если удельное давление о контртеле составляет около 1 кГ/см<sup>2</sup>. При существенно больших давлениях коэффициент трения значительно ниже (например, при давлении около 10 000 кГ/см<sup>2</sup> коэффициент трения  $\text{MoS}_2$  снижается до 0,025, а  $\text{TaS}_2$  до 0,009 <sup>5</sup>).

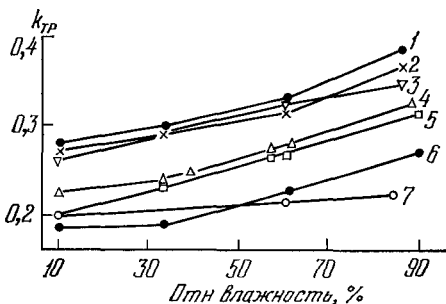


Рис. 19. Зависимость коэффициента трения от влажности воздуха для соединений:  $\text{NbS}_2$  (1),  $\text{TaSe}_2$  (2),  $\text{TaS}_2$  (3),  $\text{MoS}_2$  (4),  $\text{NbSe}_2$  (5),  $\text{MoSe}_2$  (6) и  $\text{WSe}_2$  (7).

Повышение температуры окружающей среды до 150—200 °С несколько снижает коэффициент трения, а дальнейшее повышение резко увеличивает <sup>119, 122</sup>. Квазибинарные растворы  $M_{VI}X_2 - M_VX_2$  с концентрацией второго компонента около 5 мол. % сочетают относительно высокую электропроводность ( $0,5-2 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) с высокими антифрикционными характеристиками как в вакууме, так и в нормальных условиях и в атмосфере с высокой (до 100 %) влажностью <sup>123</sup>.

Антифрикционные свойства дихалькогенидов с тригонально-призматической координацией существенно выше, чем у всех других известных твердых смазок <sup>128</sup>.

## 6. ВЫВОДЫ

1) Дисульфиды и диселениды W, Mo, Nb, Ta, а также  $MoTe_2$  состоят из плотноупакованных двумерных молекул (слоев), сложенных из тригональных или октаэдрических призм. В вершинах призм находятся атомы S, Se или Te, а в центре каждой второй призмы — атомы металла.

2) Атомы внутри каждого слоя связаны прочными ковалентными связями. Слои между собой связаны силами Ван-дер-Ваальса.

3) В ковалентной связи участвуют четыре *d*- и *s*-электрона каждого атома металла и *s*- и *p*-электроны атомов халькогена. Они образуют зону связи, содержащую по 16 электронов на каждую группу  $MX_2$ .

4) Свободные *d*-уровни металлических атомов образуют две разделенные энергетической щелью полосы, емкость первой из них 2 электрона на группу  $MX_2$ , второй — 4 (для случая тригонально-призматической координации атомов халькогена). Одна из этих полос перекрывается с валентной зоной. Степенью заполнения *d*-полос, как правило, определяются электрические свойства соединений. Дихалькогениды W и Mo — полупроводники, Nb и Ta имеют металлическую проводимость.

5) Слоистая структура соединений является причиной исключительно сильной кристаллической анизотропии свойств, а также того, что анизотропные по форме зоны Бриллюэна могут полностью заполняться и перекрываться зон (кроме как с валентной) не имеет места.

6) Дихалькогениды W, Mo, Nb, Ta нельзя рассматривать как чисто двумерные системы. Об этом свидетельствует обнаруженная в этих соединениях сверхпроводимость (особенно в направлении оси *c*) и ее зависимость от способа укладки слоев.

7) Соединение  $WSe_2$ , в котором небольшая часть атомов W замещена атомами Nb или Ta, является перспективным материалом для высокотемпературных источников термоэлектричества.

8) Слоистая структура является причиной ничтожно малого сопротивления сдвигу слоев относительно друг друга. В сочетании с высокой адгезией к металлическим поверхностям это делает рассмотренные соединения материалами с отличными антифрикционными свойствами, для проявления которых не требуется какого-либо воздействия окружающей среды.

9) Дихалькогениды Nb и Ta, и особенно дихалькогениды W и Mo, небольшая часть атомов W или Mo которых замещена атомами Nb или Ta, обладают уникальным сочетанием высоких электрических и антифрикционных свойств как в глубоком вакууме, так и в атмосфере с высокой влажностью. По этой причине эти материалы чрезвычайно перспективны для применения в качестве скользящих электрических контактов.

В заключение авторы пользуются случаем выразить благодарность Р. А. Сурису за помощь в написании статьи.

ВНИИ электромеханики (отделение в г. Истра)  
Московский институт стали и сплавов

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Yellinek, *Ark. Kemi* **20**, 447 (1963).
2. K. Selte, E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *J. Less Common Met.* **11**, 14 (1966).
3. H. Hergaldsen, *Zs. angew. Chem. (Intern.)* **5**, 58 (1969).
4. J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
5. P. M. Magie, *Lubrication Engineering* **21**, 262 (1966).
6. J. Przybyszewski, *Lubrication Engineering* **24**, 451 (1968).
7. L. F. Moberly, J. L. Jonson, *IEEE Trans. As-3*, 252 (1965).
8. А. А. Опаловский и В. Е. Федоров, *Успехи химии* **35**, 425 (1966).
9. Г. Б. Бокпий, *Кристаллохимия*, М., Изд-во МГУ, 1960, стр. 164.
10. Г. С. Жданов, *Физика твердого тела*, М., Изд-во МГУ, 1962, стр. 81 и 184.
11. В. Гольдшмидт, *Основные идеи геохимии*, М., Госхимиздат, 1933.
12. Н. В. Белов, *Кристаллохимия ионных соединений и металлических кристаллов*, М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 57.
13. Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 1387 (1957).
14. R. C. Evans, *An Introduction to Crystal Chemistry*, 2nd ed., Cambridge Univ. Press, 1964, p. 160.
15. Tang Au Chin, Lin Yo Chuang, *J. Chinese Chem. Soc.* **18**, 54 (1951).
16. R. Hultgren, *Phys. Rev.* **40**, 891 (1932).
17. G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.* **8**, 188 (1940).
18. L. P. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 1367 (1931).
19. R. G. Dickinson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1465 (1923).
20. O. Hassel, *Zs. Krist.* **61**, 92 (1925).
21. B. Brown, D. Beerntsen, *Acta Cryst.* **18**, 31 (1965).
22. F. Yellinke, *Acta Cryst.* **13**, 1021 (1960).
23. Б. Б. Звягин и С. В. Соболева, *Кристаллография* **12**, 57 (1967).
24. Y. Takeuchi, W. Nowacki, *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.* **44**, 105 (1964).
25. F. Yellinek, *J. Less Common Met.* **4**, 9 (1962).
26. E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **21**, 513 (1967).
27. R. Huismann, F. Jellinek, *J. Less Common Met.* **17**, 111 (1969).
28. С. А. Семилетов, *Кристаллография* **6**, 536 (1961).
29. R. S. Mitchell, *Zs. Krist.* **108**, 296 (1956).
30. G. Hagg, N. Shonberg, *Ark. Kemi* **7**, 371 (1954).
31. R. E. Ball, R. E. Herfert, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3351 (1957).
32. F. Yellinek, G. Brauer, H. Muller, *Nature* **185**, 376 (1960).
33. В. Ф. Чухров и др., *Геология рудных месторождений* **10** (2), 12 (1968).
34. S. Graesser, *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.* **44**, 121 (1964).
35. А. А. Опаловский, и В. Е. Федоров, *ДАН СССР* **163**, 900 (1965).
36. J. Merling, A. Leviaudi, *Compt. Rend. Ac. Sci.* **213**, 798 (1941).
37. А. Н. Зеликман, Г. Е. Инденбаум, М. Е. Теслицкая, В. П. Шеланкова, *Кристаллография* **14**, 795 (1969).
38. A. E. Van Arkel, *J. Rec. Trav. Chim.* **45**, 442 (1926).
39. O. Glemser, H. Sauer, P. König, *Zs. anorg. und allg. Chem.* **257**, 241 (1948).
40. С. М. Самойлов, А. М. Рубинштейн, *Изв. АН СССР, ОХН*, **11**, 1905 (1959).
41. J. C. Wildervank, F. Jellinek, *Zs. anorg. und allg. Chem.* **328**, 309 (1964).
42. M. S. Silverman, *Inorg. Chem.* **5**, 2067 (1966); **6**, 1063 (1967).
43. P. Ehrlich, *Zs. anorg. und allg. Chem.* **257**, 247 (1948).
44. V. T. Hicks, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1058 (1964).
45. А. Н. Зеликман, и др., *Изв. АН СССР (Неорг. матер.)* **6**, 1930 (1970).
46. В. Л. Калихман, Е. П. Гладченко, Л. Л. Правовойрова, *Изв. АН СССР (Неорг. матер.)* **8**, 1163 (1972).
47. L. H. Brixner, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 289 (1963).
48. E. Wendehorst, *Zs. anorg. und allg. Chem.* **173**, 268 (1928).
49. L. C. Towle, V. Oberbeck, B. Brown, R. Stajdohar, *Science* **154**, 895 (1966).
50. Е. П. Гладченко, А. Г. Дуксина, В. Л. Калихман, В. А. Оболончик, Л. М. Прокошина, *Порошковая металлургия*, № 3, 76 (1970).
51. L. H. Brixner, G. Teuffer, *Inorg. Chem.* **2**, 992 (1963).
52. W. Biltz, A. Köcher, *Zs. anorg. und allg. Chem.* **237**, 369 (1938).
53. F. Kadijk, F. Yellinek, *J. Less Common Met.* **19**, 421 (1969).
54. H. Biltz, C. Kircher, *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **43**, 1636 (1910).
55. W. Biltz, A. Köcher, *Zs. anorg. und allg. Chem.* **238**, 81 (1938).



56. В. Л. Калихман, С. В. Радзиковская, В. Ф. Буханевич, Порошковая металлургия, № 10, 55 (1970).
57. L. H. Brixner, J. Inorg. and Nucl. Chem. **24**, 257 (1962).
58. F. Kadijk, R. Huismann, F. Yellinek, J. Rec. Trav. Chim. **83**, 768 (1964).
59. K. Koerts, Acta Cryst. **16**, 432 (1963).
60. R. Huismann, F. Kadijk, F. Yellinek, J. Less. Common Met. **12**, 423 (1963).
61. E. Revolinsky, B. E. Brown, D. J. Beerntsen, C. H. Armistage, J. Less. Common Met. **48**, 63 (1965).
62. K. Selte, E. Bjerkelund, A. Kjekshus, J. Less Common Met **11**, 14 (1966).
63. В. Л. Калихман, и А. Г. Дуксина, Изв. АН СССР (Неорг. матер.) **7**, 1127 (1971).
64. R. Huismann, F. Kadijk, F. Yellinek, Acta Cryst. **24**, 1102 (1968).
65. K. Selte, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. **18**, 697 (1964).
66. С. М. Ария, А. И. Заславский, И. И. Матвеева, Ж. общ. химии **26**, 2373 (1956).
67. Л. А. Аслапов, Ю. М. Украинский, Ю. П. Симапов, Ж. неорг. химии **8**, 1801 (1963).
68. E. Bjerkelund, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. **21**, 513 (1967).
69. H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, G. M. Ugrnic, NBS Circ. No. 539, 5, 47 (1955).
70. H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, G. M. Ugrnic, NBS Circ. No. 539, 8 65 (1958).
71. P. James, M. Lavic, Acta Cryst. **16**, 1183 (1963).
72. а) M. B. Vellinga, R. de Jonge, C. Haas, J. Sol. State Chem. **2**, 299 (1970); б) R. Huismann, R. de Jonge, C. Haas, F. Yellinek, J. Sol. State Chem. **3**, 56 (1971).
73. В. Л. Калихман и др., Изв. АН СССР (Неорг. матер.) **7**, 1165 (1971).
74. H. Shafer, Zs. anorg. Chem. **286**, 27 (1956).
75. H. Shafer, Zs. anorg. Chem. **290**, 219 (1957).
76. R. Nitsche, J. Phys. Chem. Solids **21**, 199 (1961).
77. N. H. Lee, H. McKinzie, D. S. Tannhauser, J. Appl. Phys. **40**, 602 (1969).
78. R. Kersaw, H. Vlasse, A. Wold, Inorg. Chem. **6**, 1599 (1967).
79. A. de Shulten, Bull. Soc. Min. France **12**, 545 (1889).
80. В. А. Оболончик, С. В. Радзиковская В. Ф. Буханевич, Порошковая металлургия, №, 11, 9 (1965).
81. R. F. Frindt, A. D. Yoffe, Proc. Roy. Soc. **A273**, 69 (1963).
82. B. L. Evans, P. A. Young, Proc. Roy. Soc. **A284**, 402 (1965).
83. L. C. Upadhyayula, J. J. Loferski, A. Wold, W. Giriat, R. Kersaw, J. Appl. Phys. **39**, 4736 (1968).
84. R. F. Frindt, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1107 (1963).
85. В. В. Соболев, Опт. и спектр. **18**, 334 (1965).
86. Е. А. Антонова, В. Г. Воробьев, Т. А. Калюжная, В. В. Соболев, ФТП **3**, 777 (1969).
87. J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. **3**, 409 (1968).
88. M. H. von Maaren, H. B. Harland, Phys. Lett. **A29**, 571 (1969).
89. J. Lagrenoudie, J. de Phys. **15**, 299 (1964).
90. R. Mansfield, S. A. Salam, Proc. Roy. Soc. **66(5b)**, 377 (1973).
91. R. Fivaz, E. Mooser, Phys. Rev. **163**, 743 (1967).
92. М. В. Теслицкая, Канд. диссертация (МИСиС, 1968).
93. Г. В. Самсонов, В. Х. Оганесян, ДАН УССР **10**, 1317 (1965).
94. D. Voos, Fusés Rech. Astron., Nr. 26 (1964).
95. J. A. Champion, Brit. J. Appl. Phys. **16**, 1035 (1965).
96. Ю. М. Украинский, А. В. Новоселова, ДАН СССР **139**, 1136 (1961).
97. В. А. Оболончик, Л. М. Прокошина, В. П. Федорченко, сборник «Халькогениды», вып. 2, Киев, «Наукова думка», 1970, стр. 130.
98. В. Л. Калихман, Л. Л. Правовойрова, Изв. АН СССР (Неорг. матер.) **7**, 2162 (1971).
99. E. Revolinsky, D. Beerntsen, J. Appl. Phys. **35**, 2086 (1964).
100. L. H. Brixner, J. Inorg. and Nucl. Chem. **24**, 257 (1962).
101. P. A. Lepetit, J. de Phys. **26**, 175 (1965).
102. E. Revolinsky, D. Beerntsen, J. Phys. Chem. Solids **27**, 523 (1966).
103. В. И. Фистуль, Сильно легированные полупроводники, М., «Наука», 1967, стр. 141—150.
104. M. H. Maaren, G. M. Shafer, Phys. Lett. **A20**, 131 (1966).
105. M. H. Maaren, G. M. Shafer, Phys. Lett. **A24**, 645 (1966).

106. E. Revolinsky, E. Lautenshlager, C. Armitage, *Sol. State Comm.* **1**, 59 (1963).
107. В. Л. Калихман и А. Г. Дуксина, *Электротехника*, № 8, 58 (1971).
108. D. J. Beerntsen, G. A. Spiering, C. H. Armitage, *IEEE Trans. As-2*, 813 (1964).
109. G. A. Spiering, E. Revolinsky, D. Beerntsen, *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 535 (1966).
110. E. Revolinsky, G. A. Spiering, D. Beerntsen, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 1029 (1965).
111. Е. А. Антонова, К. В. Киселева, С. А. Медведев, *ФММ* **24**, 441 (1969).
112. Е. А. Антонова, С. А. Медведев, И. Ю. Шебалин, *ЖЭТФ* **57**, 329 (1969).
113. Е. А. Антонова, К. В. Киселев, С. А. Медведев, *ЖЭТФ* **59**, 54 (1970).
114. R. A. Ferrel, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 330 (1964).
115. N. H. Lee et al., *J. Sol. State Chem.* **1**, 190 (1970).
116. J. M. Feng, *Lubric Engineering* **8**, 285 (1952).
117. Патент США кл. 310—228, № 3300667 (1967).
118. W. Winer, *Wear* **10**, 422 (1967).
119. А. Я. Артамонов, Ш. Е. Берсегян, Ю. Д. Репкин, *Порошковая металлургия*, № 9, 64 (1968).
120. D. Boes, *IEEE Trans. As-2*, 457 (1964).
121. J. P. Giltrow, *J. Appl. Phys.* **18**, 831 (1967).
122. А. Я. Артамонов, Ш. Е. Берсегян, *Порошковая металлургия*, № 12, 53 (1968).
123. В. Л. Калихман, Л. Л. Правоверова, *Порошковая металлургия*, № 7, 193 (1972).
124. R. J. Braiant, R. Z. Gutshall, L. H. Taylor, *Wear* **7**, 118 (1964).
125. Е. Р. Брейтуэйт, *Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия*, М., «Химия», 1967, стр. 62.
126. В. Л. Калихман, А. Г. Дуксина, Е. Б. Грановский, В. М. Тигтов, *Электротехника*, № 11 (1972).
127. W. E. Jamison, S. L. Cosgrove, *ASIE Trans.* **14**, 62 (1971).
128. M. Lavic, T. Daniel, N. Abbot, *J. Appl. Phys.* **39**, 1795 (1961).