

بررسی چگونگی قرارگیری اتم‌های آلایند Pt در شبکه‌ی تک بلور TaSe₂ با روش ریتولد و انتقال تکانه

سید محمد علی رادمنش^{*}، رضا قنبری

پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتومی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۱۱/۱۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۵/۱/۲۲)

چکیده: در این پژوهش، تک بلورهای میزبان TaSe₂ به روش شیمیایی بخار انتقالی تولید شده و اتم‌های آلایند Pt در مقادیر ۰، ۳، ۶، ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد اتمی به شبکه اضافه شدند. نتایج بررسی‌ها ساختار لایه‌ای با درجه بلورین بالا و چند نوعی 2H را در همه‌ی نمونه‌ها نشان داد که نشانگر حفظ ساختار بلوری شبکه میزبان صرف نظر از مقدار آلایند Pt است. از سوی دیگر، تحلیل ریتولد نشان داد که ثابت‌های a و c شبکه‌ی ساختار لایه‌ای TaSe₂ هر دو با افزودن عنصر آلایند Pt به شبکه در همه مقادیر افزایش می‌یابند. این امر نشان می‌دهد که عنصر آلایند Pt بیشتر در فضای بین لایه‌های دارای صفحه‌ی ششگوشی که بصورت واندروالس به هم متصل هستند، در مکان‌های چاروجهی و هشت‌وجهی وارد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ساختارهای دوبعدی؛ چند نوعی؛ تحلیل ریتولد؛ گاف واندروالس؛ میان لایه شدن در ساختار.

مقدمه

حالی که عنصر M به صورت چارگوشی و یا هشت‌وجهی با کالکوژ X در همسایگی قرار دارد [۱-۶]. بررسی‌ها نشان داده است که بسیاری از این ترکیب‌ها دارای امواج چگالی بار (CDW) هستند که با پدیده ابر رسانایی در رقابت است، هرچند که گاهی همسویی این دو پدیده نیز دیده شده است. از سوی دیگر، ویژگی چندریختی در یک ماده می‌تواند به ظهور مشخصه‌های فیزیکی بسیار متفاوتی منجر شود [۷-۱۰]. ترکیب TaSe₂ در میان ترکیب‌های TMDCs دارای درجه بالایی از پدیده چندریختی است. با این وجود برای چند نوعی-ها که در آنها هندسه لایه ساختاری در یاخته یک‌ه‌ای ثابت اما تعداد لایه‌ها در یک توالی متغیر است، ویژگی‌های کمتر بررسی شده است. چند نوعی 2H (H نماینده ساختار ششگوشی) از TaSe₂ که به صورت شناخته می‌شود در سال‌های اخیر به عنوان یک ماده مرجع TaSe₂ توجه زیادی را به خود جلب

ترکیب‌های دربردارنده فلزهای واسط و عناصر کالکوژ (TMDC) با دارا بودن ویژگی‌های الکترونیکی بی‌مانند به طور عمده از ساختار با بعد کم نتیجه می‌شود در دهه‌های اخیر به طور گسترده بررسی شده‌اند. به طور عمومی این سامانه‌ها ساختار لایه‌ای دارند که در فرمول مشخصه MX₂ دارای اشتراک هستند. در این فرمول، M نماینده اتم فلز واسط (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re) بوده و X یک اتم کالکوژ (S, Se, Te) است. در این ترکیب‌ها، هر لایه شامل صفحه فلز واسط ششگوشی در بین دو صفحه کالکوژ مشابه قرار دارد و پیوند بین لایه‌های تشکیل دهنده ساختار از نوع ضعیف واندروالس میان عناصر کالکوژ به صورت X-X است. از سوی دیگر، درون لایه‌ها، کالکوژها با پیوند قوی X-M-X به هم اتصال دارند که یک ساختار دو بعدی ایجاد می‌نماید، در

^{*}نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۱۱۴۹۴۶۴، پست الکترونیکی: radmanesh@ut.ac.ir



گاف و اندروالس مربوط به آن بدست آمد. مشخص نمودن این موارد در فهم ما از انباشتگی سطح فرمی در TaSe_2 و چگونگی دگرگونی آن که مستقیم با پایداری و تخریب نظم‌های CCDW و ICDW و ماهیت ابر رسانایی در TaSe_2 در ارتباط است اثر بسزایی دارد.

روش آزمایش

در این پژوهش، تک بلورهای $\text{Pt}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ با روش شیمیایی انتقال بخار تهیه شدند. نخست بر پایه عنصرسنجی، مقادیر مناسب از Pt، Ta و Se با خلوص 99.999 درصد اتمی با هم مخلوط شده و سپس مواد اولیه در یک بوتله کوارتز تخلیه و آب بندی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ روز نگه داشته شدند تا پودر اولیه در اثر واکنش‌های حالت جامد بدست آید. در مرحله بعد پودر اولیه در یک کوره با شیب دمایی دارای دو منطقه گرم در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و منطقه سرد یا دمای مرجع ۸۳۰ درجه سانتی گراد برای رشد تک بلورها قرار داده شد. از ایوداین به عنوان عامل انتقال استفاده گردید که ۵۰ میلی گرم از آن با یک گرم از پودر اولیه $\text{Pt}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ در بوتله با هم مخلوط شدند. با این روش تک بلورهای صفحه‌ای به بزرگی یک سانتی‌متر بدست آمدند. در ادامه، ماهیت و خلوص فازی نمونه‌ها با پراش‌سنج پرتوی ایکس پودری Rigaku; Cu K_α با پرتوی تکفام تعیین شد. ثابت‌های یاخته یک و مختصات z مکان‌های اتمی Pt به عنوان تنها متغیر ساختاری با بسته پراش FULLPROF بر پایه داده‌های پراش پرتوی X پودری به روش ریتولد پالایش شد. همچنین ساختار چندنوعی در گستره ترکیبی بر پایه پراش پرتوی X تک بلور تعیین شد که برای آن تک بلورها از نمونه‌ها انتخاب شده و سپس بر نوک‌های الیاف شیشه‌ای سوار شدند و داده‌های مربوط به شدت با پراش سنج Bruker Apex II با پرتوی MoKa ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) جمع آوری گردید. پس از اصلاح آثار مربوط به قطبیت و نیروی لورنتز، ساختار بلوری با روش کمینه مربع‌های F^2 بدست آمد.

نتایج و بحث

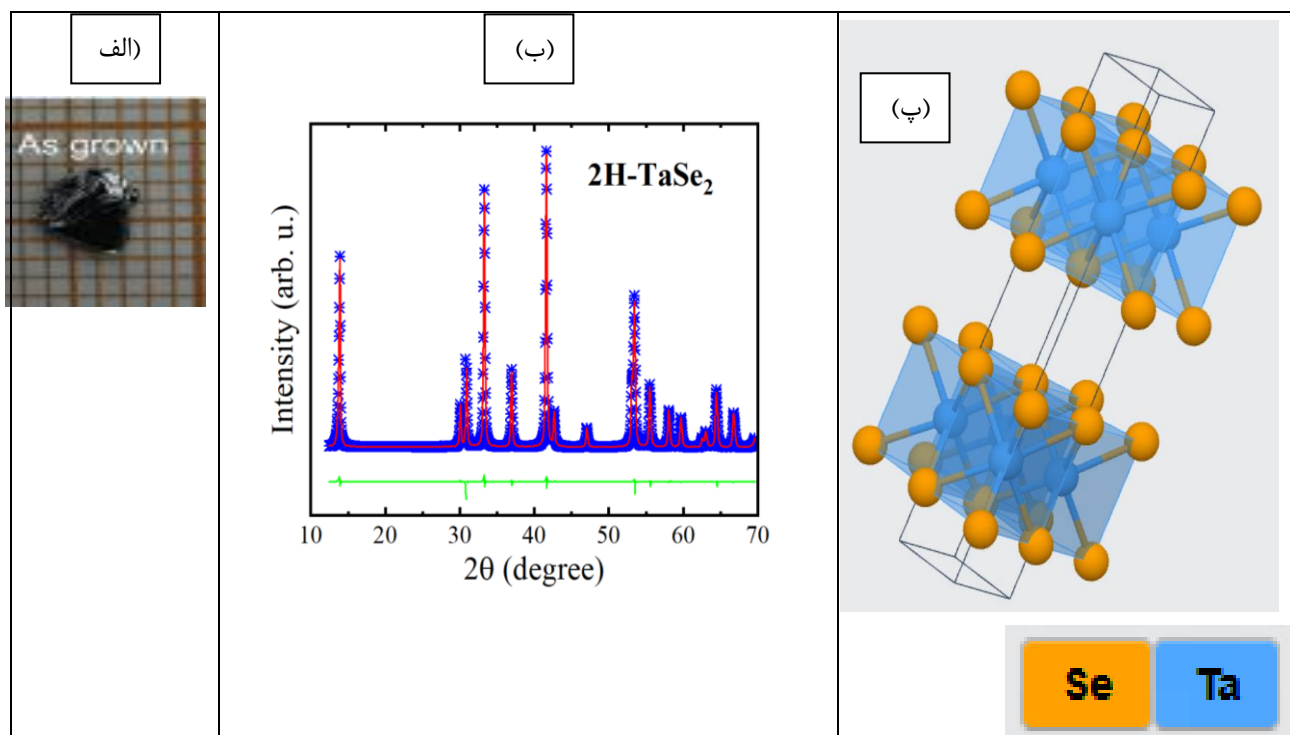
تصویر تک بلور TaSe_2 سنتز شده با روش شیمیایی انتقال بخار در شکل ۱ الف آورده شده است. الگوهای پودری همه نمونه‌ها با درصدهای آلایش مختلف با موفقیت برای چند نوعی 2H-

2H- نموده است [۱۱-۱۳]. برای این چند نوعی، گذار از موج چگالی بار ناهم‌تراز (ICDW) به موج چگالی بار هم‌تراز (CCDW) در دمای 90K گزارش شده است که سرانجام به ابر رسانایی در دمای به نسبت پایین 0.15K می‌انجامد. بررسی‌های اخیر نشان داده است که با جایگزینی و یا آلایش هدفمند در ساختار می‌توان افزون برگذار از یک چند نوعی به انواع دیگر، دماهای مشخصه ICDW، CCDW و ابر رسانایی (T_c) را تغییر داد و بهبود بخشید [۱۴، ۱۵]. به طوری که جایگزینی Te با Se در چند نوعی 3R در حد ۳۵ درصد موجب افزایش دمای بحرانی ابر رسانایی به حدود $T_c = 2.4\text{K}$ می‌شود [۱۶]. در چند نوعی 2H، پس از هر دو لایه، ساختار بلوری تکرار می‌شود و این چند نوعی بر خلاف 3R، پایدار است، از این رو بررسی‌های بیشتری بر آن انجام شده است. ابر رسانایی در 2H- TaSe_2 در نتیجه برهم‌کنش معمول الکترون-فونون است. با این حال با افزودن عناصری چون Ni، Pd و Fe در مقادیر مشخص ابر رسانایی می‌تواند به حالت نامتعارف دگرگونی یابد که در آن چند نوار الکترونی در ظهور ابرجریان‌ها مشارکت دارند و در نتیجه ساختار گاف ابررسانا می‌تواند بشدت ناهمسانگرد و حتی کایرال با نقض تقارن زمانی معکوس باشد. از این رو درک عمیق چگونگی اثرگذاری آلایش عناصر ویژه بر موازنه میان سازوکارهای ابر رسانایی بر پایه آثار ساختاری و الکترونی در ترکیب‌های TMDC ضروری است. سنتز چند نوعی‌های 2H و 3R گزارش شده است. در یک پژوهش، مشخص شد که تنها افزودن عنصر Te به مقدار ۲ درصد اتمی می‌تواند منجر به بروز چند نوعی 3R- TaSe_2 با تناوب ساختاری سه لایه لوزی رخ در یاخته یک ششگوشی با گروه فضایی $P6_3/\text{mm}$ شود [۱۷، ۱۸].

در این پژوهش، آثار آلایش عنصر Pt در یک گستره وسیع ترکیبی در تک بلورهای 2H- TaSe_2 بررسی شده است. به منظور، نخست برای پالایش اولیه قله‌ها و حذف وابستگی به زاویه پراش صفحه‌ها از پارامتر انتقال تکانه Q استفاده گردید سپس تحلیل ریتولد بر الگوهای پراشی برای همه مقادیر Pt انجام شد و چگونگی توزیع این عنصر در شبکه فضایی 2H- TaSe_2 بررسی و در پی آن تغییرهای ثابت‌های a و c ساختار در مقادیر متفاوت Pt محاسبه گردید و بر این اساس، مشخصه‌های ساختاری هر یاخته یک TaSe_2 چون ضخامت هر تیغه و

دو صفحه ی TaSe_2 با راستای [001] است. همچنین هر یک از کاتیون های Ta^{4+} در پیوند با ۶ آنیون Se^{2-} معادل هستند. این امر به پنج وجهی های TaSe_6 می‌انجامد که در لبه‌ها با هم اشتراک دارند. از سوی دیگر، در مختصات سه تایی آنیون Se^{2-} به ۳ اتم کاتیون Ta^{4+} متصل است. ثابت‌های یاخته یک چارگوشی این ترکیب در جدول ۱ آورده شده است.

گروه فضایی $P6_3/mmc$ شاخص‌گذاری شدند. این امر نشان می‌دهد که آلاینده Pt در حد ۱۵ درصد اتمی چندنوعی 2H را تغییر نداده و همچنان ساختار یاخته یک چارگوشی شامل توالی دو لایه Se-Ta-Se در راستای محور z است. نموداری از پالایش قله‌ها به روش ریتولد در شکل ۱ ب و طرحواره ساختار بلوری 2H-TaSe_2 در شکل ۱ پ آورده شده است. چنان که پیداست، چندنوعی 2H-TaSe_2 دارای ساختار دوبعدی و شامل



شکل ۱ (الف) تصویر تک بلور رشد داده شده TaSe_2 توسط روش CVT. (ب) نمودار نوعی پراش پودری نمونه‌های TaSe_2 با مقادیر مختلف Pt. (پ) ساختار بلوری نمونه‌های تک بلور 2H-TaSe_2 که در آن مکان‌های شبکه‌ای اتم‌های Ta و Se به ترتیب با رنگ‌های آبی و زرد نمایش داده شده است.

جدول ۱ داده‌های استاندارد برای تک بلور 2H-TaSe_2 با ساختار شبکه ششگوشی [۱۹].

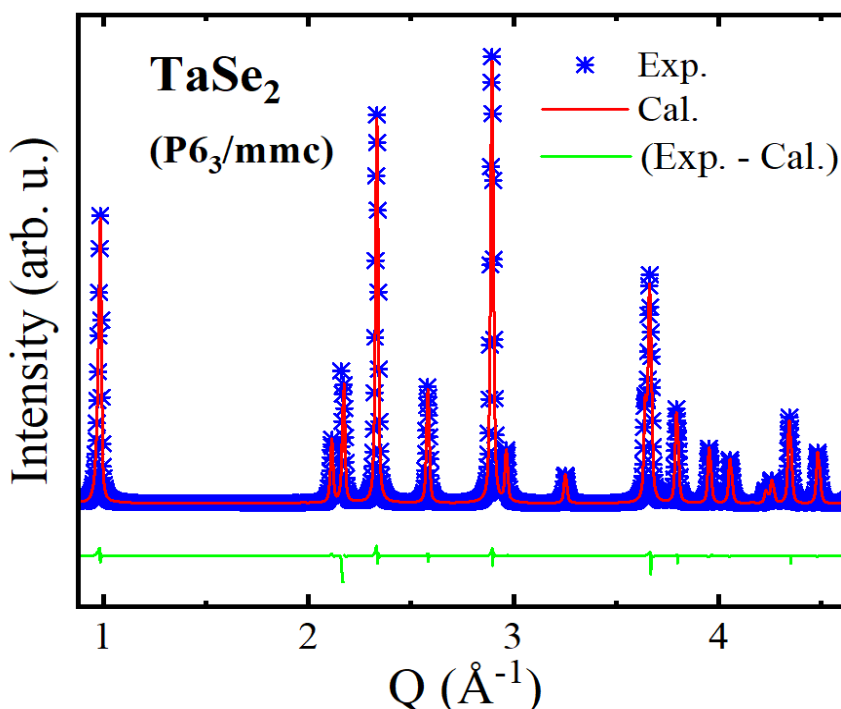
مقدار	ثابت شبکه 2H-TaSe_2
$3.425 \text{ \AA}$	a
$3.425 \text{ \AA}$	b
$12.638 \text{ \AA}$	c
90°	α
90°	β
120°	γ
$128.79 \text{ \AA}^3$	V

پرتو ایکس ضروری است، زیرا برای ترکیب TaSe_2 بدلیل وجود چندنوعی‌های متعدد با توالی صفحه‌های ویژه که مستقیم بر ثابت‌های شبکه اثر دارند و موجب جابه‌جایی قله‌ها در الگوی پراش می‌شوند، انجام انطباق با پارامتر انتقال تکانه می‌تواند بر دقت محاسبه ثابت‌های شبکه و تعیین چندنوعی اثر آشکاری داشته باشد. فرایند انطباق به روش ریتولد در واقع دربرگیرنده همه پارامترهای ساختاری و دستگاهی نیمرخ محاسبه شده با داده‌های تجربی است. تحلیل ریتولد با داشتن قابلیت تعیین اندازه یاخته یک، مقادیر کمی فازها، اندازه بلورها، مختصات اتمی، وجود بافت، تهی‌جا و کرنش در ساختار، تنها نیازمند مشخص نمودن نوع ساختار بلوری است. نمودار همتای پراش پرتوی ایکس پودری بر حسب پارامتر انتقال تکانه در دمای 300K در شکل ۲ آورده شده که نشانگر انطباق عالی نیمرخ نظری محاسبه شده با داده‌های بدست آمده است. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تک بلور با مقادیر متفاوت آلاینده انتقال تکانه که به صورت زیر تعریف می‌شود:

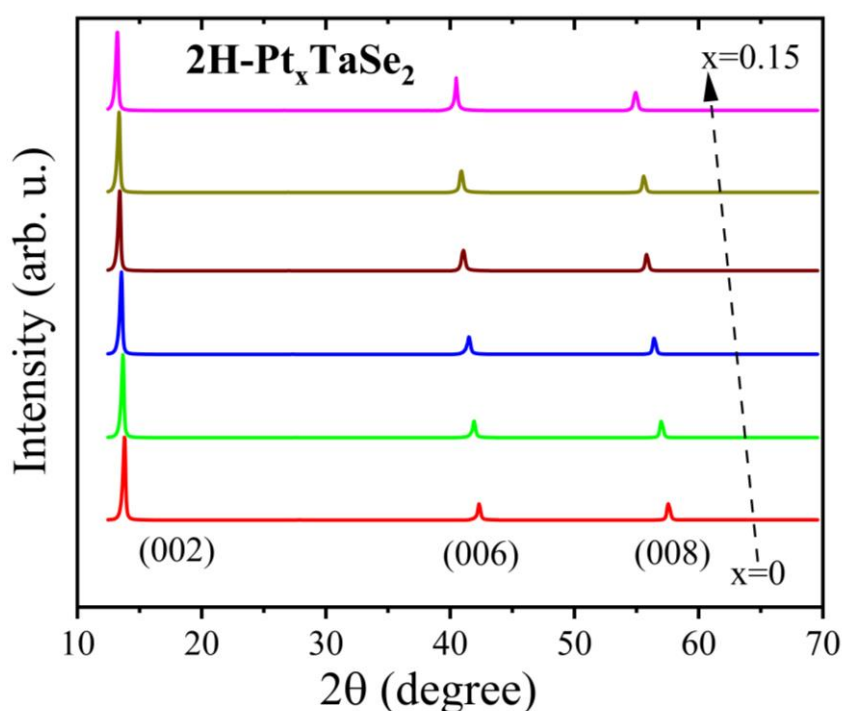
در اینجا برای روشن شدن بهتر فرایند روش ریتولد توضیح داده می‌شود. به عنوان معمول‌ترین روش پالایش الگوی پراش پودری پرتو ایکس، تحلیل ریتولد از یک رهیافت غیرخطی کمینه مربع‌ها برای پالایش نیمرخ خطی نظری بهره برد تا سرانجام با نیمرخ اندازه‌گیری شده تجربی منطبق شود. وجه تمایز ویژه روش ریتولد نسبت به سایر روش‌ها این است که می‌تواند برای تشخیص بازتاب‌های به شدت همپوشان استفاده شود. گفتنی است که تنها مقیاس مستقل از روش اندازه‌گیری و طول موج بکار رفته در یاخته‌های فضای وارون پارامتر انتقال تکانه است که به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

که انطباق قله‌ها و محاسبه ثابت‌های شبکه برای روشن شدن پایداری چندنوعی مورد نظر با ورود عنصر آلاینده بر پایه مقایسه دقیق الگوی پراش بدست آمده با کارتهای استاندارد موجود در مرکز داده نرم‌افزار است. از این رو، استفاده از پارامتر انتقال تکانه در فضای وارون با توجه به حساسیت روش پراش



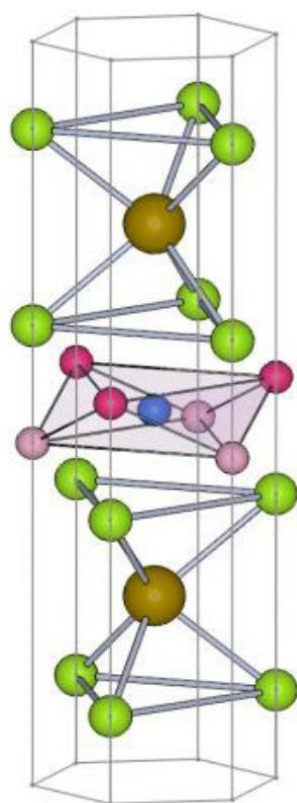
شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس پودری بر حسب پارامتر انتقال تکانه در دمای 300K.



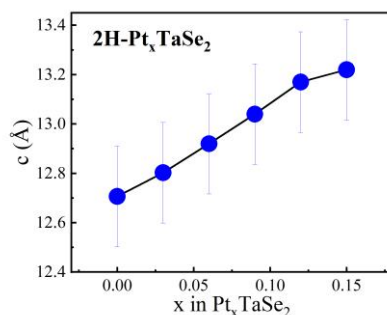
شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های تک بلور $2H-Pt_xTaSe_2$: جابجایی قله های بازتابی بیانگر افزایش حجم یاخته یک است.

در ترکیب میزبان است. با میان لایه شدن اتم‌ها به درون گاف-های واندروالس انتظار می‌رود که یاخته یک منبسط شود. با مقایسه مشخص می‌شود که ثابت‌های a و c در ترکیب $PtSe_2$ به ترتیب بزرگتر و کوچکتر از مقادیر مربوط به $2H-TaSe_2$ هستند. از این رو می‌توان گفت که در صورتی که یون‌های Pt تا حدی جانشین یون‌های Ta شوند، برای شبکه $TaSe_2$ ، مقدار a کمتر و c بیشتر می‌شود، اما در این پژوهش چنین نیست. در نتیجه فرایند جانشینی اتم‌های Pt به جای Ta در شبکه نامحتمل است. دلیل این امر کوچکتر بودن اندازه یون Pt ($r_{Pt^{2+}} = 56pm$) نسبت به Ta ($r_{Ta^{4+}} = 82pm$) بوده که به سود فرایند میان لایه شدن است [۱۹، ۲۰]. براساس این یافته‌ها می‌توان انتظار داشت که یون‌های Pt به طور عمده میان لایه‌های شبکه با پیوند واندروالس جای می‌گیرند [۲۱، ۲۲]. مقادیر شاخص کیفیت تحلیل ریتولد و همچنین ضریب اشغال اتمی در این روش برای همه نمونه‌ها به طور کامل در جدول ۲ آورده شده است.

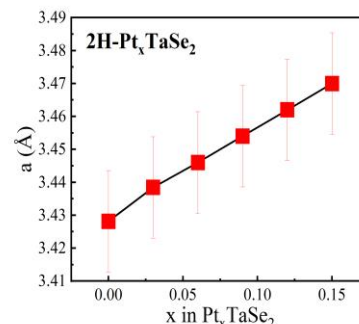
چنان که دیده می‌شود، از میان بازتاب‌های از مرتبه‌های متفاوت، تنها قله پراشی (۰۰۱) وجود دارد که این امر درجه بلورینگی عالی نمونه‌ها را تایید می‌کند. با دقت در این شکل مشخص می‌شود که در مقادیر بالاتر آلایندگی با Pt ، قله‌ها به زوایای پراش کمتر جابه‌جا می‌شود که این امر نمایانگر افزایش حجم یاخته یک است. روند تغییر ثابت‌های a و c ساختار شبکه ششگوشی $2H-TaSe_2$ نسبت به مقدار آلاینده Pt که از فرایند انطباق با الگوهای پراش پودری به دست آمده به ترتیب در شکل‌های ۴ الف و ب نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، ثابت‌های a و c هر دو به طور مداوم با افزایش مقدار Pt زیاد می‌شوند که افزایش حجم یاخته یک را تایید می‌کند و با داده‌های برآمده از نمونه‌های تک بلور همخوانی دارد. در اینجا می‌توان این نکته مهم را بررسی کرد که اتم‌های آلاینده Pt چگونه در یاخته یک $2H-TaSe_2$ جای می‌گیرند. افزایش همزمان ثابت‌های a و c با افزایش هدفمند مقادیر آلاینده Pt در ساختار نشان‌دهنده میان لایه شدن اتم‌های Pt به صورت ترجیحی در یاخته یک $2H-TaSe_2$ و نه جانشینی با عنصر Sn



ج



ب



الف

شکل ۴ الف) تغییرهای ثابت a با افزایش مقدار Pt در ترکیب ب) تغییرهای ثابت c با افزایش مقدار Pt در ترکیب. پ) طرحواره‌ای از چگونگی میان لایه شدن اتم‌های Pt (اتم Ta رنگ زرد، اتم Se رنگ سبز، اتم Pt در جایگاه چاروچی رنگ صورتی، اتم Pt در جایگاه هشت وجهی رنگ آبی).

جدول ۲ شاخص کیفیت تحلیل ریتولد و همچنین ضریب اشغال اتمی در این روش برای نمونه‌های تک بلور $2H-TaSe_2$ آلائیده با مقادیر مختلف Pt.

نمونه	sig	Rwp (%)	Rwpnb (%)	Rwpnb1 (%)	Rwpnb2 (%)	Rb (%)	Rexp (%)	اشغال اتمی Ta	انفعال اتمی Se	a (Å)	c (Å)
Pt=0	۰٫۷۷۱۵۱۱۷	۰٫۳۳۴۰۴۳۱	۰٫۳۴۵۵۴۵۲۶	۰٫۲۷۱۵۶۵۱۴	۰٫۲۸۰۲۹۸۲	۰٫۱۲۳۳۰۱۳۰۵	۴۳٫۲۹۷۲۱۵	۰٫۷۴۹۴۹۷	۱٫۴۹۸۱۴۴۳	۳٫۴۲۸۱۶	۱۲٫۷۰۶۵۷
Pt=0.03	۰٫۸۴۸۸۵۱۲	۰٫۳۶۳۳۵۵۸۸	۰٫۳۷۵۶۲۸۲۳	۰٫۳۱۱۸۱۵۵۶	۰٫۳۳۰۶۴۰۸۸	۰٫۱۴۴۲۶۲۵۱	۴۲٫۸۰۵۶۰۳	۰٫۷۴۸۵۴۲۶	۱٫۴۹۶۱۲۷۱	۳٫۴۳۸۴۵	۱۲٫۸۰۲۵۵
Pt=0.06	۱٫۵۰۷۷۰۴۲	۰٫۶۳۷۵۴۶۳۶	۰٫۶۵۸۷۳۹۴	۰٫۴۹۷۵۵۶۰۳	۰٫۴۹۶۰۱۳۳۴	۰٫۲۴۴۹۴۹۷۹	۴۲٫۲۸۵۹۰۴	۰٫۷۱۳۸۳۵۱	۱٫۴۲۶۲۳۴	۳٫۴۴۶	۱۲٫۹۲
Pt=0.09	۱٫۱۴۸۷۰۱	۰٫۴۸۸۳۶۵۹	۰٫۵۰۴۷۹۶	۰٫۳۷۶۰۲۰۲	۰٫۳۷۴۱۷۷۱۶	۰٫۲۰۲۰۹۰۸۶	۴۲٫۵۱۴۶۲	۰٫۷۱۴۸۶۰۴۴	۱٫۴۲۸۶۳۹۸	۳٫۴۵۴	۱۳٫۰۴
Pt=0.12	۰٫۳۴۷۳۷۷۱۳	۰٫۱۴۸۶۲۵۱۷	۰٫۱۵۳۶۳۰۶۹	۰٫۱۳۶۶۵۱۸۴	۰٫۱۳۴۳۹۵۷	۰٫۱۰۴۹۶۷۸۵	۴۲٫۷۸۴۹۶	۰٫۷۱۴۷۹۸۲	۱٫۴۲۹۰۴۵۴	۳٫۴۶۲	۱۳٫۱۷
Pt=0.15	۰٫۹۶۴۵۰۲	۰٫۴۱۶۴۲۰۹۷	۰٫۴۳۰۸۰۳۴۲	۰٫۳۰۴۹۸۹۹۳	۰٫۲۹۷۷۴۱۱۴	۰٫۱۷۱۵۸۲۵۳	۴۳٫۱۷۴۷۱۷	۰٫۷۱۵۸۰۰۳۴	۱٫۴۳۰۶۲۹۵	۳٫۴۷	۱۳٫۲۲

شکاف و اندروالس را برآورد نمود. نخست باید در نظر داشت که در این حالت و با توجه به میان لایه‌شدن Pt، این عنصر مستقیم بدرون شکاف‌های واندروالس رفته و آنها را پر می‌کند. نتایج تحلیل ریتولد و تغییر ثابت‌های شبکه نشان می‌دهد که

برای بررسی پایداری ساختاری چندنوعی $2H$ از ترکیب $TaSe_2$ آلائیده با مقادیر مختلف Pt تغییرهای پارامتر کاهش یافته $(c/n)/a$ نسبت به مقادیر آلایندگی بررسی شد. بر این اساس، می‌توان ضخامت هر تیغه Se-Ta-Se و همچنین هر

حالت یک سه وجهی است که در آن اتم مرکزی Se توسط ۳ اتم Ta دربر گرفته شده است. هرچند اتم‌های Se توسط اتم‌های Se همسایه‌ی دیگر درون صفحه فشرده خود دربر گرفته شده‌اند، اما فاصله مورد نظر بیشتر است و عدد همارایی در ساختار بلوری به نزدیک‌ترین همسایه‌های اتم یا یون اشاره دارد که در اینجا تنها تعداد پیوندهای قوی کووالانسی Ta-Se است [۲۲-۲۴].

در مورد ساختار $2HTaSe_2$ با گروه فضایی $P6_3/mmc$ (شماره ۱۹۴) و گروه نقطه‌ای $6/mmm$ ، ثابت‌های شبکه $a \approx 3.425 \text{ \AA}$ و $c \approx 12.683 \text{ \AA}$ و پارامتر داخلی z که تعیین کننده مکان اتم‌های کالکوجن Se در یاخته یک بوده برای هرم سه وجهی دارای مقدار تجربی حدود ۰/۱۲۶ است [۱۹، ۲۰]. سپس طول پیوند Ta-Se بر پایه پارامتر z از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$d(Ta-Se) = \sqrt{\left[\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + (z \cdot c)^2\right]} \quad (۳)$$

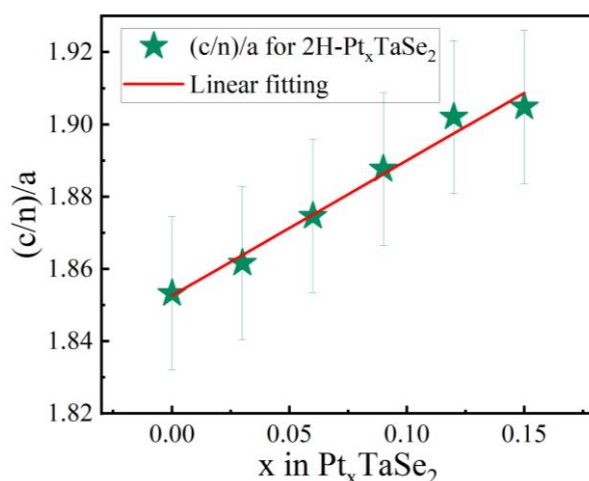
که حدود $d(Ta-Se) = 2.55 \text{ \AA}$ بدست می‌آید. اکنون با استفاده از قاعده شعاع پالینگ بر پایه عدد همارایی، شعاع متناظر آنیون و کاتیون برابر با $r_{Se^{2-}} = 1.98 \text{ \AA}$ و $r_{Ta^{4+}} = 0.82 \text{ \AA}$ است.

که با داشتن این مقادیر، ضخامت تک لایه $2H TaSe_2$ و ارتفاع موثر شکاف واندروالس براحتی محاسبه شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. در ابر شبکه ضعیف‌تر ناشی از میان لایه‌شدن اتم‌های Pt که با اهدای الکترون نیز همراه است، افزایش فاصله میان لایه‌های $TaSe_2$ جفت شونده‌گی بین لایه‌ای را کاهش داده و باعث بزرگتر شدن اندازه یاخته یک و منجر به افزایش ارتفاع موثر شکاف واندروالس نیز می‌شود. با توجه به تغییرهای خطی شکاف واندروالس می‌توان انتظار داشت که توزیع عنصر Pt در بالا و پایین تیغه $TaSe_2$ به صورت متقارن باشد یعنی Pt به صورت یکسان در بالا و پایین هر تیغه وارد شده باشد که این امر با فرایند ایجاد یک ابرشبکه جدید همخوانی دارد.

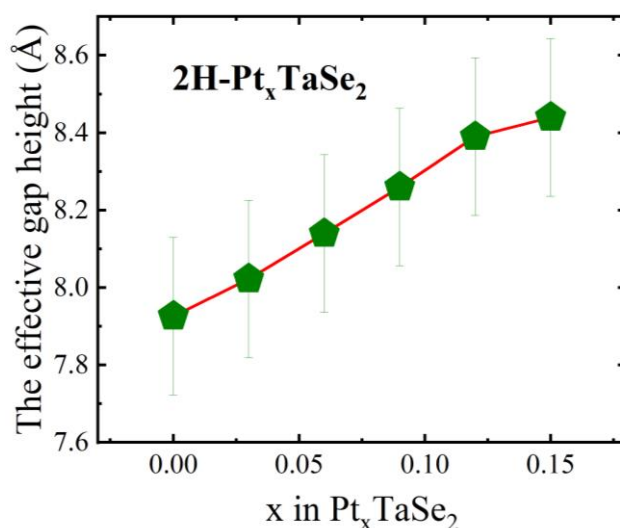
اشغال شکاف‌های واندروالس توسط Pt به صورت تصادفی نیست، بلکه به صورت الگوهای منظمی درون شبکه میزبان در یک مرحله مشخص انجام می‌گیرد. برای درک بهتر موضوع گفتنی است که در بلورهای با فرمول عمومی MX_2 ، ساختار شامل تکرار یاخته یک در راستای محور c به صورت $-X-M-X-$ | واندروالس شکاف | $-X-M-X-$ است. ثابت c اندازه‌گیری شده، اندازه کامل یک واحد تکرار شونده است. شکاف واندروالس بخشی از واحد تکرار شونده است که با لایه کووالانس $X-M-X$ اشغال نشده است. اشغال منظم هر شکاف واندروالس در فرایند میان لایه‌شدن Pt به افزایش بیشینه ثابت c و افزایش بسیار کمتر در لایه کووالان منجر شده است که این امر با نتایج تجربی همخوانی کامل دارد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در این حالت با شکاف واندروالس موثر و یا ارتفاع آن روبرو هستیم، زیرا که فضای بین لایه‌های کووالان توسط Pt اشغال شده است. از سوی دیگر با توجه به حفظ چندنوعی $2H$ با افزودن عنصر Pt، برای فضای بین لایه‌ای c/n ، $n=1$ در نظر گرفته می‌شود. تغییر این پارامتر نسبت به مقدار آلاینده Pt در شکل ۵ آورده شده است. افزایش خطی تغییر پارامتر به روشنی انبساط یاخته یک را در مقادیر بالای فرایند میان لایه شدن Pt نشان می‌دهد. ضخامت لایه $TaSe_2$ از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$d = 2 * r_{Se^{2-}} + r_{Ta^{4+}} \quad (۲)$$

در اینجا برای محاسبه شعاع آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در ساختار شبکه از قاعده پالینگ که بر پایه عدد همارایی کاتیون-ها و شکل چندوجهی همارایی آنیون‌ها است، استفاده شد. چنان که در شکل ۱ ب نشان داده شده است، هر اتم Ta به صورت کپسولی بین دو لایه فشرده از اتم‌های Se قرار دارد که بواسطه آن ۶ اتم Se همسایه‌های نزدیک هر اتم Ta هستند. در اینجا هندسه تشکیل شده یک هرم سه وجهی است که اتم مرکزی Ta بوده و با ۶ اتم Se در بر گرفته شده است. از سوی دیگر، چنان که مشخص است هر اتم Se بخشی از یک ورقه دو بعدی است که نزدیک‌ترین همسایه‌های آن ۳ اتم Ta هستند و در صفحه فلزی کناری قرار دارند. هندسه بوجود آمده در این



شکل ۵ پارامتر کاهش یافته شبکه $2H-TaSe_2$ نسبت به مقدار عنصر Pt که انبساط یافته را نشان می‌دهد.



شکل ۶ ارتفاع موثر شکاف وادروالس سلول واحد بر حسب میزان عنصر Pt.

برداشت

در این پژوهش، براساس تحلیل ریتولد الگوی جایگیری اتم‌های Pt در ساختار شبکه $2H-TaSe_2$ بررسی شد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تک بلور با مقادیر بالاتر Pt، جابه‌جایی همه قله‌های پراش به سمت زوایای کمتر را داد که بر افزایش حجم یافته یک شبکه تاکید دارد. بررسی تغییر ثابت‌های a و c ساختار شبکه دوبعدی افزایش مداوم هر دوی آنها را در مقادیر بالاتر Pt در ترکیب $TaSe_2$ نشان داد که این امر گویای میان لایه شدن هدفمند اتم‌های Pt در یافته است. همچنین انطباق نیمرخ نظری با داده‌های تجربی به دست آمده از روش

ریتولد برای همه مقادیر Pt بیانگر ثابت ماندن چندنوعی $2H$ است که پایداری ساختار شبکه چندنوعی را در اثر میان لایه شدن با Pt در مقادیر بالای تا حدود ۱۵ درصد اتمی ثابت می‌کند. افزون بر این، افزایش تقریباً خطی پارامتر کاهش یافته $(c/n)/a$ در مقادیر بالاتر Pt انبساط یافته و در نتیجه میان لایه شدن Pt در ترکیب را نشان می‌دهد و نشانگر متقارن بودن توزیع این عنصر در یافته است که به ایجاد یک ابرشبکه ضعیف تر در اثر دور شدن تیغه‌های $TaSe_2$ از هم منجر می‌شود. این امر همچنین به اشغال گاف‌های وادروالس موجود در بین تیغه‌ها می‌انجامد که در نتیجه آن، با ارتفاع موثر این

- [8] Zhu X., et al., "Single crystal growth of PtSe_2 via CuSe flux method and its large magneto-resistance", *Journal of Alloys and Compounds* 785 (2019) 871e874.
- [9] Tymoshenko Y., et al., "Charge-density-wave quantum critical point under pressure in 2H-TaSe_2 ", *Communication Physics*. 8 (2025) 352.
- [10] Sur Y., et al., "Enhanced superconductivity near a pressure-induced quantum critical point of strongly coupled charge density wave order in $2\text{H-Pd}_{0.05}\text{TaSe}_2$ ", *NPG Asia Materials*. 17 (2025) 8.
- [11] Koley S., "Intercalation in 2H-TaSe_2 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 TaSe_2 : Structural Diversity Obscured by Routine Characterization Techniques", *J. Am. Chem. Soc.* 147 (2025) 39093-39102.
- [13] Zhang Z., et al., "Interlayer Chemical Modulation of Phase Transitions in Two-Dimensional Metal Chalcogenides", *Molecules* (28) 2023, 959.
- [14] Wojciech R., Pudielko et al., "Probing enhanced superconductivity in van der Waals polytypes of V_xTaS_2 ", *Physical Review Materials* 8 (2024) 104802.
- [15] Wu Y., et al., "Ion intercalation engineering of electronic properties of two-dimensional crystals of 2H-TaSe_2 ", *Physical Review Materials* 3 (2019) 104003.
- [16] Luo H., et al., "Polytypism, polymorphism, and superconductivity in $\text{TaSe}_{2-x}\text{Te}_x$ ", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112 (2015) E1174-E1180.
- [17] Sidoumou M., et al., "X-ray diffraction and theoretical study of the transition 2H-3R polytypes in $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ ($0 < x < 0.1$)", *PeerJ Inorganic Chemistry* 3 (2021) e2.
- [18] Vogel E. R., et al., "Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications", *MRS Bulletin* 40 (2015) 558-563.
- [19] Bhoi D. E., et al., "Interplay of charge density wave and multiband superconductivity in $2\text{H-Pd}_x\text{TaSe}_2$ ", *Sci. Rep.* 6:24068 DOI: 10.1038/srep24068.

گاف‌ها سروکار داریم و تغییر آن نیز به صورت افزایش مداوم در اثر ضعیف‌تر شدن جفت شونده‌گی بین لایه‌ای در ترکیب است. نشستن اتم‌های Pt در شکاف‌های واندروالس به عنوان یک فرایند مهم اهدای الکترون به لایه‌های TaSe_2 به حساب می‌آید. در اثر این فرایند، انباشتگی سطح فرمی دچار آشفتگی ناشی از ورود الکترون‌های اهدایی Pt به نوارهای رسانش ترکیب می‌شود که بیانگر آلاینده‌گی الکترونی است و می‌تواند اثر شگرفی بر ویژگی‌های الکترونیکی ترکیب چون ابر رسانایی داشته باشد.

قدردانی

همکاری و مساعدت گروه پژوهشی فوتونیک همچنین پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای در تهیه مقاله مورد قدردانی می‌باشد.

مراجع

- [1] Rosnagel K., "On the origin of charge-density waves in select layered transition metal dichalcogenides", *J. Phys. Condens. Matter* 23 (21) (2011) 213001-213024.
- [2] Nakashizu T., Sekine T., Uchinokura K., Matsuura E., "Raman, Study of charge density-wave excitations in 4Hb-TaS_2 ", *Phys. Rev. B* 29 (1984) 3090-3095.
- [3] Hajiyeve P., Cong C., Qiu C., Yu T., "Contrast and Raman spectroscopy study of single- and few-layered charge density wave material: 2H-TaSe_2 , *Sci*", *Rep.* 3 (2013) 2593-2598.
- [4] Barnett R.L., Polkovnikov A., Demler E., "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] Mukhtar L.A., et al., "Tuning superconductivity and charge density wave order in TaSe_2 through Pt intercalation", *Phys. Rev. B* 107 (2023) 104510.
- [6] Bhoi D. E., et al., "Interplay of charge density wave and multiband superconductivity in $2\text{H-Pd}_x\text{TaSe}_2$ ", *Sci. Rep.* 6: 24068 DOI: 10.1038/srep24068.
- [7] Patra C., et al. "Two Dimensional Multigap Superconductivity in Bulk 2H-TaS_2 ", *Phys. Rev. B* 106 (2022) 134515.

- [23] Hossain M., et al., “Recent advances in two-dimensional materials with charge density waves: synthesis”, characterization and applications. Crystals 7 (2017) 298.
- [24] Lin D., “Patterns and driving forces of dimensionality dependent charge density waves in 2H-type transition metal dichalcogenides”, Nature Communications. 11 (2020) 2406.
- [20] Gronvold F., Rost E., “The crystal structure of $PdSe_2$ and PdS_2 ”, Acta Crystallogr. 10 (1957) 329.
- [21] Xiao Chen L., et al., “Spontaneous self-intercalation of copper atoms into transition metal dichalcogenides”, Science Advances 6 (2020) eaay4092.
- [22] Pervin G. R., et al., “Study of transport properties in Se deficient and Fe-intercalated $NbSe_2$ single crystals: experiment and theory”, Journal of Materials Science 55 (2020) 250–262.