

## Закономерности образования политипных структур в слоистых дихалькогенидах металлов

© Г.Б. Дубровский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Genrich.Dubrovsky@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 января 2003 г.)

Рассмотрены возможные последовательности чередования тройных слоев  $X-M-X$  в дихалькогенидах металлов  $MX_2$ , не противоречащие условиям плотной упаковки, и установлены структура и симметрия элементарных ячеек основных политипных модификаций этих соединений. Молекулярное строение этих кристаллов и тот факт, что минимальной структурной единицей в них является молекула  $MX_2$ , позволили предложить сокращенную форму записи положения каждого тройного слоя, при которой указываются только положение центрального атома металла и ориентация молекулы. При этом учитывается существование двух видов координации атомов металла в молекуле: октаэдрическая, при которой ближайшие слои  $X$  занимают различное положение, образуя плотную упаковку, и тригональная призматическая, в которой оба слоя  $X$  занимают одинаковое положение. Использование такой сокращенной (молекулярной) формы записи значительно упростило рассмотрение политипных структур и позволило выделить среди кристаллов с элементарными ячейками в два, три и четыре слоя нескольких групп структур, различающихся как по строению, так и по симметрии.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант № 00-02-16890).

Слоистые дихалькогениды металлов  $MX_2$  ( $M$  — металл,  $X$  — халькоген) представляют собой плотные упаковки мономолекулярных тройных слоев  $X-M-X$  с двумерной гексагональной координацией каждого из составляющих их слоев халькогена и металла. Внутри каждого из этих тройных слоев имеется сильная ионно-ковалентная связь между атомами, тогда как связь между соседними тройными слоями обусловлена слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Это дает основание для утверждения о принадлежности кристаллов  $MX_2$  к особому классу кристаллических структур — квазиодномерным молекулярным кристаллам [1].

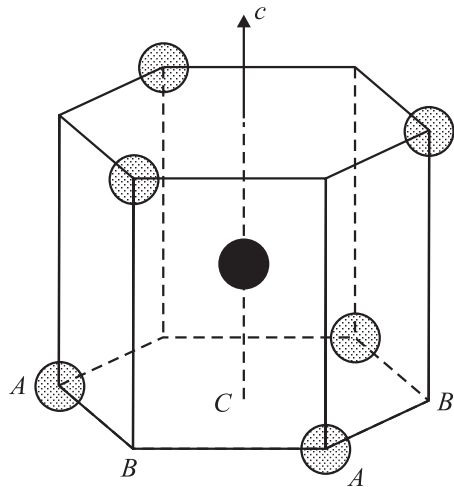
Существуют два типа координации в  $MX_2$  слоях: октаэдрическая, при которой атомы халькогена верхнего и нижнего слоев занимают положения, соответствующие плотной упаковке (рис. 1), и тригональная призматическая, когда эти слои халькогена находятся в одинаковом положении (рис. 2). При этом в обоих случаях граничащие слои халькогена соседних тройных слоев всегда находятся в положениях плотной упаковки [2]. Как и во всех плотных упаковках, все атомы кристаллов  $MX_2$  располагаются на трех тройных осях симметрии, перпендикулярных плоскости слоев и проходящих через боковые ребра и центр гексагональной призмы и обозначаемых обычно  $A$ ,  $B$  и  $C$  (для атомов металла эти оси обозначаются, соответственно,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ). Например, для конфигурации, изображенной на рис. 1, последовательность чередования  $X$  и  $M$  слоев будет  $A\gamma B$ , а на рис. 2 —  $A\gamma A$ .

Полную информацию о расположении атомов в тройном слое можно получить, указывая положение атомов металла, если ввести дополнительные индексы, указы-

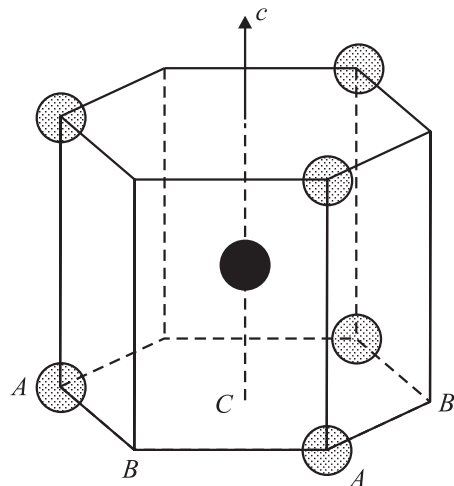
вающие положение окружающих его атомов халькогена. Так, при октаэдрической координации наряду с прямой последовательностью  $A\gamma B$ , обозначаемой  $\gamma$ , возможна зеркальная  $B\bar{\gamma}A$ , обозначение которой отметим чертой над символом —  $\bar{\gamma}$ . Для тригональной призматической координации достаточно указывать расположение обоих слоев халькогена, например,  $\gamma_A(A\gamma A)$  или  $\gamma_B(B\gamma B)$ . Такая система обозначений втрое сокращает запись последовательности чередования слоев вдоль оси  $c$  в элементарной ячейке кристалла, что особенно существенно, если принять во внимание, что молекулярные плотные упаковки, как и атомные, обладают политипизмом, благодаря которому их элементарные ячейки могут достигать длины в сотни атомных слоев.

Для построения кристалла  $MX_2$  путем последовательной укладки тройных слоев необходимо определить, какие последовательности не противоречат правилам плотной упаковки.

а) Кристаллы с октаэдрической координацией атомов в тройных слоях. Имеются шесть вариантов расположения атомов в тройных слоях:  $\alpha(B\alpha C)$ ,  $\bar{\alpha}(C\bar{\alpha}B)$ ,  $\beta(C\beta A)$ ,  $\bar{\beta}(A\bar{\beta}C)$ ,  $\gamma(A\gamma B)$  и  $\bar{\gamma}(B\bar{\gamma}A)$ . Все эти слои полностью эквивалентны в том смысле, что выбор любого из них в качестве первого означает лишь задание точки отсчета. Однако при укладке следующих слоев возникают варианты продолжения, приводящие к образованию различных структур кристалла. Таким образом, можно ограничиться рассмотрением любого из перечисленных слоев в качестве первого, но при построении кристалла придется учитывать все разрешенные продолжения после каждого следующего слоя. Без нарушения правил плотной упаковки на каждый из этих



**Рис. 1.** Октаэдрическая координация металла в тройном  $X-M-X$  слое. Светлые кружки — атомы халькогена, Темный кружок — атом металла.



**Рис. 2.** Тригональная призматическая координация металла в тройном  $X-M-X$  слое. Обозначения атомов те же, что на рис. 1.

слоев может быть наложено только четыре различных слоя, а именно

$$\begin{aligned}
 \alpha &: \alpha, \bar{\beta}, \gamma, \bar{\gamma}; & \bar{\alpha} &: \bar{\alpha}, \beta, \bar{\beta}, \gamma; \\
 \beta &: \alpha, \bar{\alpha}, \beta, \bar{\gamma}; & \bar{\beta} &: \alpha, \bar{\beta}, \gamma, \bar{\gamma}; \\
 \gamma &: \bar{\alpha}, \beta, \bar{\beta}, \gamma; & \bar{\gamma} &: \alpha, \bar{\alpha}, \beta, \bar{\gamma}.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Рассмотрим возможные последовательности укладки слоев, начинающихся, к примеру, со слоя  $\alpha$ . При наложении второго слоя, согласно (1), возможны четыре случая.

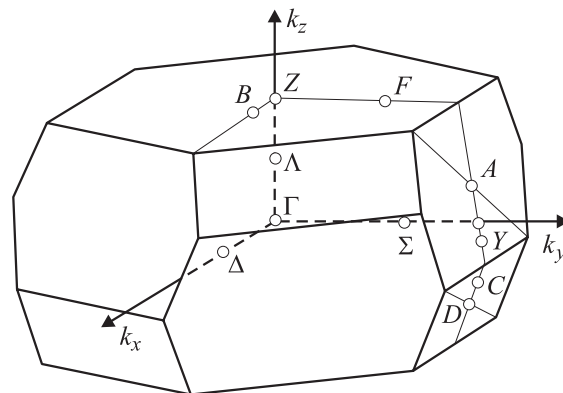
1)  $\alpha\alpha$ . Если все слои структуры занимают положение  $\alpha$ , то ее симметричная элементарная ячейка имеет высоту в один слой и содержит одну молекулу. Это простейшая модификация кристалла  $MX_2$ , решетка которого имеет полную гексагональную симметрию  $D_{6h}$ . Ее можно обозначить молекулярным символом  $1H$ .

2)  $\alpha\bar{\beta}$ . Эта последовательность может повторяться в кристалле, в этом случае она представляет гексагональную элементарную ячейку высотой в два молекулярных слоя и обозначается  $2H$ .

3)  $\alpha\gamma$ . Это сочетание представляет неполную элементарную ячейку, так как, согласно (1), за  $\gamma$  не может следовать  $\alpha$ , т.е. оно не может повторяться.

4)  $\alpha\bar{\gamma}$ . Дает гексагональную элементарную ячейку  $2H$ , идентичную  $\alpha\bar{\beta}$ .

При наложении третьего слоя возможно 16 вариантов продолжения, шесть из которых дают элементарные ячейки с символом Жданова (по атомам халькогена)  $(2211)$  и молекулярным символом  $(2_0\bar{1})$ , цифры в котором обозначают число молекулярных слоев вдоль оси  $c$ , черта над цифрой указывает на зеркальную ориентацию слоя, а ноль — на повторение одинаковых слоев. Они характеризуют структуру  $3T_a$ . Три варианта с соответствующими символами  $(33)$  и  $(11\bar{1})$  определяют структуру  $3T_b$ . Пять являются неполными элементарными ячейками или при определенном продолжении могут представлять  $1/3$  элементарной ячейки ромбоэдрического кристалла  $9R$  с символом Жданова  $(51)_3$  и молекулярным  $(12_0)_3$ , как, например, в случае (3-4) (случай 3 и 4-й разрешенный перечнем (1) слой продолжения):  $\alpha\gamma\beta\alpha\alpha\gamma\beta\beta$ . Особый интерес представляет случай (3-2) —  $\alpha\gamma\beta$ . Эта структура является молекулярным аналогом структуры  $ABCABC$  в атомных плотных упаковках. Ее симметричная элементарная ячейка содержит одну молекулу и также характеризуется символом Жданова  $\infty$ , однако, по сравнению с гранецентрированной кубической ячейкой  $\beta$ -SiC, она сильно вытянута вдоль оси  $c$ . Эта структура обозначается символом  $1T$  и ее зона Бриллюэна приведена на рис. 3. С ростом числа слоев в последовательности количество возможных вариантов их сочетания увеличивается в геометрической прогрессии. Так, при укладке четвертого слоя возможны уже 64 варианта, которые составляют несколько групп четырехслойных гексагональных структур  $4H$ , в каждой из которых эти структуры идентичны по своему строению. Такое построение кристалла дает все возможные, т.е. не противоречащие правилам плотной упаковки



**Рис. 3.** Зона Бриллюэна кристалла  $MX_2$  со структурой  $1T$ .

структуры, однако, вероятно, не все они могут реализовываться в процессе роста и быть стабильными. На наш взгляд, перспективными в этом отношении являются самые простые структуры с символами Жданова (44) и (17) и молекулярными символами (22) и (31). К ним относятся соответственно последовательности  $\alpha\gamma\beta\bar{\gamma}$  и  $\alpha\gamma\beta\bar{\gamma}$ .

б) Кристаллы с тригональной призматической координацией атомов в тройных слоях. В этом случае также имеются шесть вариантов расположения атомов в слоях:  $\alpha_B, \alpha_C, \beta_A, \beta_C, \gamma_A$  и  $\gamma_B$ . На каждой из этих слоев может быть наложено только четыре различных слоя

$$\begin{aligned} \alpha_B &: \alpha_C, \beta_A, \beta_C, \gamma_A; & \beta_C &: \alpha_B, \beta_A, \gamma_A, \gamma_B; \\ \alpha_C &: \alpha_B, \beta_A, \gamma_A, \gamma_B; & \gamma_A &: \alpha_B, \alpha_C, \beta_C, \gamma_B; \\ \beta_A &: \alpha_B, \alpha_C, \beta_C, \gamma_B; & \gamma_B &: \alpha_C, \beta_A, \beta_C, \gamma_A. \end{aligned} \quad (2)$$

Как и в кристаллах с октаэдрической координацией атомов в слоях, здесь выбор начального слоя не имеет значения. Если принять за начальный слой  $\alpha_B$ , то, согласно (2), возможны четыре последовательности: 1)  $\alpha_B\alpha_C$ , 2)  $\alpha_B\beta_A$ , 3)  $\alpha_B\beta_C$  и 4)  $\alpha_B\gamma_A$ . Отсюда видно, что в данном случае однослойные элементарные ячейки  $1H$  невозможны, поскольку последовательность одинаковых слоев противоречит условию плотной упаковки. Все перечисленные последовательности могут представлять двухслойные гексагональные элементарные ячейки кристалла  $2H$ . Первые две различаются по своему строению, но имеют одинаковую симметрию  $D_{6h}$ . 3-я и 4-я последовательности одинаковы по строению и имеют симметрию  $D_{3h}$ .

Построение трех- и четырехслойных упаковок для кристаллов с тригональной призматической координацией атомов в слоях аналогично приведенному выше для слоев с октаэдрической координацией, поэтому нет необходимости приводить его полностью. Те и другие упаковки, построенные по правилам молекулярной плотной упаковки (2), образуют несколько групп структур, различающихся по своему строению и симметрии. Особо внимания заслуживает одна из трехслойных упаковок, а именно  $\alpha_B\gamma_A\beta_C$ , аналогичная структуре  $\alpha\gamma\beta$  при октаэдрической координации. Ее симметричная ячейка также содержит одну молекулу и характеризуется символом Жданова ( $\infty$ ), а зона Бриллюэна имеет вид, изображенный на рис. 3. Эта структура также имеет молекулярный символ  $1T$ .

## Список литературы

- [1] Г.Б. Дубровский. ФТТ **40**, 9, 1712 (1998).  
 [2] J.A. Wilson, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **18**, 193 (1969).