

## НАНООБЪЕКТЫ В ОБРАЗЦАХ Ti-Se ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ПЭМ

В.Ю. Колосов, А.Н. Титов, А.А. Юшков, Н.Ю. Елисеева  
Уральский федеральный университет,  
пр. Ленина 51, 620000 Екатеринбург, Россия, [emlab@urfu.ru](mailto:emlab@urfu.ru)

Селенид титана был получен методом газотранспортных реакций в условиях избытка селена. Образцы для ПЭМ-исследований представляют собой порошок, оставшийся после извлечения массивного образца из ампулы. В образцах выявлены нанобъекты – трубки, «рельсы», кристаллические хлопья. Эти объекты чувствительны к воздействию электронного пучка – происходит их аморфизация и утрата структуры.

**Ключевые слова:** Ti-Se; селенид титана; газотранспортные реакции; нанотрубки; нанорельсы; просвечивающая электронная микроскопия.

## NANO-OBJECTS IN Ti-Se SAMPLES UNDER ACTION OF THE TEM ELECTRON BEAM

Vladimir Kolosov, Alexandr Titov, Anton Yushkov, Natalia Eliseeva  
Ural Federal University, 51 Lenin Ave., 620000 Ekaterinburg, Russia, [emlab@urfu.ru](mailto:emlab@urfu.ru)

TiSe<sub>2</sub> shows a transition to a condition with a charge density wave, described as the state of an excitonic insulator (Keldysh – Kopayev transition). A sample of Ti-Se was obtained in the process of growing TiSe<sub>2</sub> single crystals from a previously synthesized mixture. The crystals were grown by the method of gas-transport reactions with an excess of selenium as a carrier gas. The transfer occurred at the cold end of the ampoule. The temperature of the cold end was 600 C, the hot end was 800 C. TEM sample is a powder from the hot end of the ampoule, remaining after extraction of the obtained single crystals. The TEM reveals mixture of various nanoobjects besides TiSe<sub>2</sub> microcrystals and nanoflakes. The most interesting are linearly elongated nanorod-like objects, ~ 20 - 50 nm wide and 100 nm - 1 micron in length, demonstrating crystalline diffraction and some internal structure. TEM identifies 2 types of them, resembling multi-layered nanotubes and "nanorails". Under the action of the TEM electron beam, these objects were amorphized.

**Keywords:** Ti-Se; titanium selenide; gas-transport reactions; nano-tubes; nano-rails; transmission electron microscopy.

### Введение

TiSe<sub>2</sub> демонстрирует переход в состояние с волной зарядовой плотности [1], описываемое как состояние экситонного изолятора [2] (переход Келдыша-Копаяева [3]). В образце состава Ti-Se выявлены наноструктуры – трубки, рельсы, хлопья. Под воздействием электронного пучка при исследовании в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) наблюдается изменение их строения и морфологии, в т.ч. происходит их аморфизация, раскрытие и деградация нанотрубок, видоизменения ступенчатости нанорельс и им подобных линейных образований.

### Методика эксперимента

Образцы Ti-Se были получены в процессе выращивания монокристаллов TiSe<sub>2</sub> из предварительно синтезированной шихты. Кристаллы выращивались методом газотранспортных реакций с избытком селена в качестве газа-носителя [4]. Перенос происходил на холодный конец ампулы. Температура холодного конца составляла 600 °С, горячего – 800 °С. Исследуемые образцы представляли собой порошок с горячего конца ампулы, оставшийся после извлечения крупных монокристаллов, перенесенный на сеточку для ПЭМ исследований с поверхности дистиллированной воды.

Образцы исследовались в ПЭМ при ускоряющих напряжениях 200 и, дополнительно, 80 кВ (с целью лучшего выявления слоистой природы халькогенидных хлопьев) при увеличениях x100-x500K. Использовались режимы светлого и темного полей,

микро- (SAED) и нанодифракции, EDX. Экспонирование нанобъектов электронным пучком проводилось в течение 5-10 минут, в т.ч. одновременно с юстировкой прибора.

### Результаты и их обсуждение

Образец представлен разнородными и смешанными скоплениями кристаллических объектов. Наибольший интерес и новизну среди них представляют линейно-вытянутые объекты шириной ~ 20 – 50 нм и протяженностью 100 нм – 1 мкм, дающие кристаллическую дифракцию и обладающие внутренней структурой (рис. 1 а-г, рис. 2 а, б). ПЭМ выявляет 2 типа линейных нанобъектов, напоминающих одно- и многослойные нанотрубки (рис. 1 в, г) и нанорельсы» и им подобные ступенчатые образования более сложного профиля (рис. 1 б, рис. 2 а, б). Исходно нанобъекты демонстрируют тенденцию иметь прямые края. По предварительным данным EDX, в их составе преобладает титан (до ~80-90%). Переменный контраст некоторых объектов указывает на наличие в них нескольких слоев. Также в образце были выявлены отдельные тонкие фрагменты кристаллических слоев исходного материала (рис. 1 д).

Установлено, что под воздействием пучка ПЭМ в течение ~ 10 мин происходит частичная или полная аморфизация данных объектов (что заметно по электронограммам) и утрата ими начальной морфологии (рис. 2). На снимках фрагментов слоев проявляется лабиринтная структура (рис. 2 в, г).

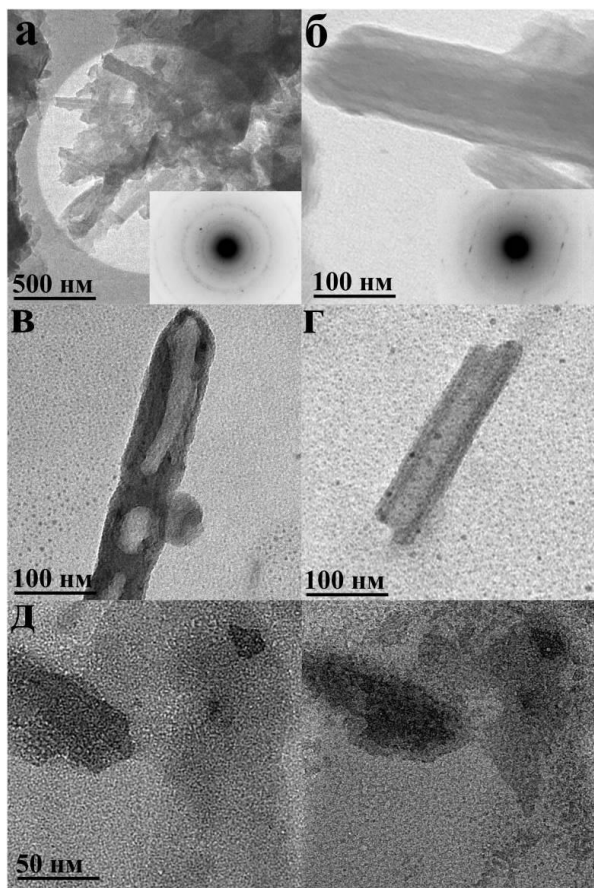


Рис. 1 а – скопление линейных нанообъектов и его SAED (на врезке); б – отдельный «нанорельс» и его SAED; в – нанотрубка с отверстиями в стенке; г – фрагмент нанотрубки; д – снимок нанохлопьев Ti-Se при ускоряющем напряжении 200 кВ (слева) и 80 кВ (справа).

Fig. 1 a - accumulation of linear nano-objects and its SAED (inset); b - a separate "nanorails" and its SAED; (c) nanotube with holes in the wall; g - nanotube fragment; e - a snapshot of Ti-Se nanoflaps at an accelerating voltage of 200 kV (left) and 80 kV (right).

### Заключение

Авторы одной из работ по  $\text{TiSe}_2$  nanorods [5], полагали, что нанотрубки должны иметь стехиометрический состав, облегчающий закручивание слоев  $\text{TiSe}_2$ . Наши исследования показывают, что присутствие интеркаланта (сверхстехиометрического титана) приводит к большому разнообразию сложных наноформ системы Ti-Se.

### Библиографические ссылки / References

1. Salvo F.J. Di, Waszczak J.V. Transport properties and phase transition in  $\text{Tii}_x\text{MxSe}_2$  ( $M = \text{Ta}$  or  $\text{V}$ ). *Physical Review B* 1978; 17: 3801-3807.
2. Monney C., Schwier E.F., Garnier M.G., Mariotti N., Didiot C., Beck H., et al. Temperature-dependent photoemission

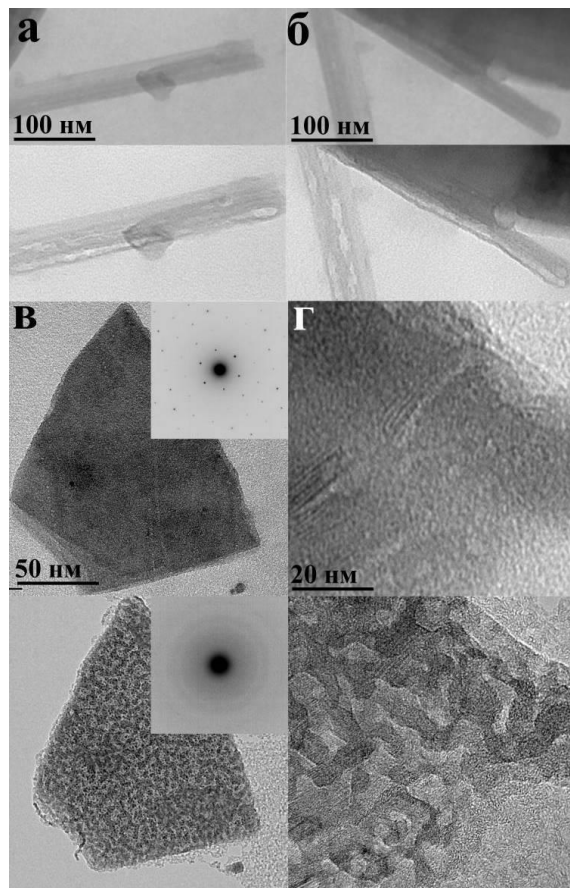


Рис. 2 а, б – «нанорельсы» до экспонирования электронным пучком (сверху) и после экспонирования (снизу); в, г – фрагменты кристаллических слоев Ti-Se («нанохлопьев») до экспонирования (сверху) и после экспонирования (снизу), с SAED на врезках.

Fig. 2 a, b - "nanorails" before exposure with an electron beam (above) and after exposure (below); c, d - fragments of crystalline layers of Ti-Se ("nanoflop") before exposure (from above) and after exposure (from below), with SAED inset.

- on  $1\text{T-TiSe}_2$ : Interpretation within the exciton condensate phase model. *Physical Review B* 2010; 81: 155104.
3. Keldysh L.V., Kopaev Y.V. Possible instability of the semi-metallic state against Coulomb interaction. *Soviet Physics Solid State* 1965; 6: 2219-2224.
  4. Titov A.N., Merentsov A.I., Kazantseva N.V., Titov A.A., Shkvarina E.G. Topological suppression of the charge-density-wave transition in  $\text{TiSe}_2$ . *Journal of Alloys and Compounds* 2018; 737: 829-835.
  5. Jun Chen, Zhan-Lyang Tao, Li S.L., Fan X.-B., Chou S.-L. Synthesis of  $\text{TiSe}_2$  nanotubes/nanowires. *Advanced Materials* 2003; 15: 1379-1382.