

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Постников Михаил Сергеевич

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛАТНОГО
СОЕДИНЕНИЯ Cu_xZrSe_2

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Титов Александр Натанович

Екатеринбург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ВОЗМОЖНЫЕ ПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ИНТЕРКАЛАНТОМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	13
1.1 Кристаллическая структура ZrSe_2	13
1.2 Синтез TX_2 и интеркаляция	14
1.3 Заполнение октаэдрически координированных позиций	16
1.4 Заполнение тетраэдрически координированных позиций.....	18
1.5 Нецентросимметричное распределение по тетраэдрически координированным позициям.....	21
2. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Cu_xZrSe_2	23
2.1 Твердофазный синтез при комнатной температуре Cu_xZrSe_2	23
2.2 Терморентгенографическое исследование устойчивости системы Cu_xZrSe_2	33
2.2.1 $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$	34
2.2.2 CuZrSe_2	37
2.3. Расчет температурного коэффициента расширения по данным рентгеновской дифракции	44
2.4 Монокристаллы Cu_xZrSe_2	48
2.4.1 Выращивание монокристаллов	48
2.4.2 Характеризация монокристаллов	49
2.4.3 Рентгеновская дифракция на монокристаллах	53
2.5 Сканирующая туннельная микроскопия Cu_xZrSe_2	55
Результаты и выводы относительно кристаллической структуры Cu_xZrSe_2	63
3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Cu_xZrSe_2	65
3.1 Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия	65

3.2 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия.....	83
3.3 Резонансная фотоэмиссионная спектроскопия.....	87
Результаты и выводы по электронной структуре	94
4. ТЕРМОДИНАМИКА Cu_xZrSe_2	95
4.1 Концентрационная зависимость удельной свободной энергии Гиббса	95
4.2 Прерывистое электрохимическое титрование ZrSe_2	99
4.3 Определение эффективной валентности меди путем сравнения химического и электрохимического потенциала меди в Cu_xZrSe_2	103
Результаты и выводы по термодинамике Cu_xZrSe_2	104
5 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cu_xZrSe_2	105
5.1 Температурная зависимость магнитной восприимчивости.....	105
5.2 Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе	109
5.3 Оптические свойства	117
5.3.1 Спектры отражения в ИК области	118
5.3.2 Оценка ширины щели.....	122
Результаты и выводы по физическим свойствам Cu_xZrSe_2	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	131
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	133
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	135
БЛАГОДАРНОСТИ	139
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Дихалькогениды переходных металлов представляют собой широкий класс слоистых материалов переходных металлов [1–4] (СДПМ), обладающих различными фундаментальными и практически важными свойствами [5–7]. Одними из наиболее изученных свойств являются состояние с волной зарядовой плотности и сверхпроводимость.

Слоистая кристаллическая структура этих материалов позволяет интеркалировать различные атомы и молекулы в межслоевое пространство [8]. Это дает возможность изменять их функциональные свойства по отношению к исходным материалам [9–11]. В материалах со структурным типом CdI_2 (пространственная группа $R\bar{3}m1$) для интеркаляции доступны два типа позиций – октаэдрически координированные халькогеном (1 позиция на элементарную ячейку) и тетраэдрически координированные халькогеном позиции (2 позиции на элементарную ячейку с разной координатой z – тетраплоскости).

В литературе хорошо известны материалы с октаэдрической координацией интеркаланта. Физические свойства и химическая связь интеркаланта с решёткой-хозяином в этом случае хорошо изучены. При смешанном заполнении октаэдрически и тетраэдрически координированных позиций различить влияние каждого типа позиций на физические свойства и электронную структуру практически невозможно. В том случае, когда атомы интеркаланта занимают тетраэдрически координированные позиции, происходит переход из слоистой структуры в структуру шпинели, и выделить влияние заполнения тетраэдрически координированных позиций от перестроения кристаллической решетки затруднительно. Схожей с CdI_2 структурой обладают системы семейства дихалькогенидных материалов со структурой, подобной делафосситу. Здесь интеркалированные атомы занимают только тетраэдрически координированные позиции [12]. Структура делафоссита описывается пространственной группой $R3m$,

атомы интеркаланта заполняют только одну тетраплоскость, а решетка становится нецентросимметричной (НЦС).

Система Cu_xZrSe_2 , синтезированная впервые и изученная в работе, является исключением: при изменении содержания меди становится возможным наблюдать переход из смешанной октаэдрической и тетраэдрической координации интеркаланта в строгую тетраэдрическую координацию. При интеркаляции пространственная группа основной решётки сохраняется, кроме того, высокая подвижность меди позволяет применить электрохимические методы для синтеза и исследования материала.

Актуальность исследования особенностей влияния заполнения тетраэдрически координированных позиций на электронную структуру, физические свойства и термодинамику интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов на примере системы Cu_xZrSe_2 обусловлена возможностью направленного конструирования Ван-дер-Ваальсовых сегнетоэлектриков, в том числе и с магнитным упорядочением, для устройств хранения информации с высокой плотностью записи.

Степень разработанности

С помощью методов рентгеновской и ИК спектроскопии на монокристаллах надежно изучена электронная структура Cu_xZrSe_2 , как функция содержания меди x при комнатной температуре. Кристаллическая структура изучена на порошковых образцах, в том числе с применением синхротронного излучения. Изучены такие физические свойства как температурная зависимость магнитной восприимчивости и проводимости. Термодинамика системы Cu_xZrSe_2 изучена методом ЭДС электрохимических ячеек на готовых образцах и с помощью кулонометрического титрования. Все эксперименты, представленные в данной работе, объясняются в рамках единых представлений о влиянии интеркалирования меди на кристаллическую и электронную структуру ZrSe_2 . Установлен механизм взаимосвязи кристаллической и электронной структуры и физических свойств.

Цель работы: выяснить причину устойчивости тетраэдрической координации меди и ее влияние на физические свойства, электронную структуру и термодинамику материала Cu_xZrSe_2 .

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Определить область растворимости меди в ZrSe_2 при комнатной температуре. Изучить кристаллическую структуру этих соединений во всей области гомогенности по меди при температурах до 1000°C .
2. Вырастить монокристаллы Cu_xZrSe_2 ($0 \leq x \leq 1$) и определить их состав, морфологию и микроструктуру.
3. Определить характер локальной координации меди селеном из полнопрофильного анализа порошковой дифракции и спектров рентгеновского поглощения.
4. Из характера сдвига энергии связи внутренних уровней определить тип химической связи при октаэдрической и тетраэдрической координации интеркаланта. По форме валентной полосы, полученной методами фотоэлектронной и резонансной фотоэлектронной спектроскопии, установить природу орбиталей, образующих гибридные зоны, и соответствие их кристаллографическому окружению меди.
5. Методами электрохимических ячеек определить концентрационные пределы термодинамической устойчивости материала Cu_xZrSe_2 при комнатной температуре.
6. Определить тип проводимости (полупроводниковый/металлический) в Cu_xZrSe_2 в зависимости от температуры и концентрации меди.
7. Определить плотность состояний на уровне Ферми, рассчитанную из температурной зависимости магнитной восприимчивости, как функцию концентрации меди.
8. Методом спектроскопии оптического отражения исследовать концентрационную зависимость высокочастотной диэлектрической проницаемости, плазменной частоты и времени релаксации. Изучить влияние

содержания меди на величину и характер оптической щели (прямая/непрямая щель) методом спектроскопии оптического поглощения.

9. На основании анализа результатов установить причину устойчивости тетраэдрической координации интеркалированных металлов, возможности формирования нецентросимметричной структуры из-за заполнения только одной из тетраплоскостей и характера влияния этих факторов на электронную структуру.

Объект исследования

Поликристаллические образцы Cu_xZrSe_2 ($0 \leq x \leq 0.55$, $\Delta x = 0.05$) и монокристаллы ZrSe_2 , $\text{Cu}_{0.1}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.6}\text{ZrSe}_2$, Cu_1ZrSe_2 .

Предмет исследования

Кристаллическая и электронная структура, термодинамика и физические свойства исследуемых образцов.

Научная новизна:

1. Синтезирована фаза Cu_xZrSe_2 при комнатной температуре Cu_xZrSe_2 ($0 < x \leq 0.55$, $\Delta x = 0.05$) и выращены монокристаллы $\text{Cu}_{0.1}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.6}\text{ZrSe}_2$, Cu_1ZrSe_2 . Установлена термическая область устойчивости материала $\text{Cu}_{1.0}\text{ZrSe}_2$. Изучена кристаллическая структура Cu_xZrSe_2 , включая распределение меди в ZrSe_2 по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в зависимости от содержания меди и температуры.

2. Получена концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса образования системы Cu_xZrSe_2 .

3. Методом фотоэлектронной спектроскопии изучено влияние интеркаляции на спектры валентной полосы и внутренние уровни монокристаллов Cu_xZrSe_2 . Методом рентгеновской спектроскопии поглощения впервые изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на локальное окружение меди.

4. Методом сканирующей туннельной микроскопии изучена дефектность монокристаллов CuZrSe_2 при малой концентрации меди (на примере $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$), установлено, что она носит характер дефектов по Шоттки.

5. Методом ИК спектроскопии изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на ширину оптической щели и параметров носителей заряда. Изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на электросопротивление в диапазоне температур от 10 до 300 К. Изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на плотность состояния на уровне Ферми Cu_xZrSe_2 .

6. Сформулирована модель формирования нецентросимметричных структур в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов переходных металлов с 1Т-структурой.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате данной работы установлена причина тетраэдрической координации интеркаланта. Снижение потенциала ионизации дестабилизирует связь интеркалант-переходный металл и усиливает связь с халькогеном, что приводит к стабилизации состояния с заполненными тетраэдрически координированными позициями. Установлен механизм формирования нецентросимметричных решеток при тетракоординации интеркаланта.

Предложен способ получения материалов с нецентросимметричными решетками, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, а также материалов с интеркалированными магнитными атомами, некоторые из которых могут проявлять свойства мультиферроиков.

Методы исследования

Твердофазный синтез поликристаллов, газотранспортный синтез монокристаллов, порошковая и монокристаллическая дифракция, анализ кристаллической структуры методом Ритвельда, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская резонансная фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости, измерение электропроводности на постоянном токе, измерение коэффициентов отражения и пропускания в ИК области, измерение ЭДС электрохимических ячеек, сканирующая туннельная микроскопия.

Положения, выносимые на защиту

1. В соединении Cu_xZrSe_2 медь распределена по октаэдрически и тетраэдрически координированным селеном позициям при содержании $x \leq 0.25$, а при $x > 0.25$ находится исключительно в тетраэдрически координированных позициях, и точка перехода совпадает с порогом протекания в подрешетке селена, координирующей только одну из тетраплоскостей ($1/6 \approx 0.17$), что указывает на формирование структурного порядка, схожего с порядком в Cu_2Se .
2. Химическая связь меди с ZrSe_2 , как при октаэдрической, так и при тетраэдрической координации имеет ковалентный характер. При октаэдрической координации образуется гибридная зона – $\text{Cu}4s / \text{Zr}4d$, а при тетраэдрической координации – $\text{Cu}4s / \text{Se}4p$.
3. Ширина щели при тетраэдрической координации интеркаланта увеличивается из-за уменьшения плотности состояний в валентной зоне. Это связано с тем, что селен, координирующий медь, больше не вносит вклад в валентную зону, а участвует в образовании зоны гибридных состояний $\text{Cu}4s / \text{Se}4p$.
4. С увеличением концентрации меди в Cu_xZrSe_2 увеличивается устойчивость слоя, схожего с Cu_2Se , поскольку по мере роста заполнения тетраэдрически координированных позиций уменьшается его дефектность.

Достоверность результатов. Все измерения выполнены на сертифицированном оборудовании, использовались апробированные методики, метрологически аттестованное оборудование, а также наблюдалась хорошая воспроизводимость при проведении измерений на разных образцах одинакового состава. Результаты данного исследования опубликованы в рецензируемых научных изданиях и обсуждались на российских и международных научных конференциях.

Апробация работы: Основные результаты работы были доложены и обсуждены на:

XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19) (2018 г., Екатеринбург),

XXVIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», (2018г., Екатеринбург),

VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2019) (2019г., Екатеринбург),

10th Intern. Conference «New Generation in Strongly Correlated Electron Systems (NGSCES 2019), (2019г., Пескара, Италия),

XX Юбилейная Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-20), (2019г., Екатеринбург),

International Conference Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials, (2022г., Новосибирск),

XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М.И. Куркина, (2022г., Екатеринбург),

XV Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», (2023г., Новосибирск),

Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований (Курчатов ФСНИ-2023), (2023г., Москва),

XXIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-23), (2023г., Екатеринбург).

Публикации: по материалам диссертации опубликованы 22 печатные работы, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов докладов в сборниках трудов российских и международных конференций.

Связь работы с научными проектами и темами. Работа подготовлена в рамках государственного задания «Спин» Г.р. № 122021000036-3 и за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-13-00361).

Соответствие Паспорту научной специальности. Результаты, представленные в диссертационной работе, соответствуют пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и

гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления», пункту 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности» и пункту 7 «Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решётки и кристаллической структуры твердых тел» Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным п.14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Личный вклад Диссертационная работа выполнена под научным руководством д.ф.-м.н. А.Н. Титова. Автор совместно с научным руководителем участвовал в формулировке цели и постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных результатов. Личный вклад автора заключается в синтезе поликристаллических образцов и их аттестации, выращивании монокристаллов и их аттестации. Терморентгенография и обработка дифракционных данных выполнены автором совместно с к.ф.-м.н. Е.Г. Шквариной, к.ф.-м.н. А.С. Шквариным, к.ф.-м.н. С.В. Пряничниковым, PhD J.R. Plaisier, PhD L. Gigli, M. Gaboardi на линии «Характеристики материалов методом рентгеновской дифракции» (MCX) синхротрона Elettra, Италия, и в Центре коллективного пользования Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ЦКП ИМЕТ УрО РАН) «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов». Исследование поверхности монокристалла $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$ методом сканирующей туннельной микроскопии выполнено автором совместно PhD A. Sala в лаборатории Структуры поверхности и реакционной способности на атомном уровне Института

материаловедения Итальянского национального исследовательского совета (STRAS CNR IOM), Италия. Рентгеноструктурный анализ монокристалла выполнен автором совместно с к.х.н. П.А. Слепухиным в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Съёмка спектров фотоэлектронной, резонансной фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии поглощения, а также обработка полученных спектров производились автором совместно с к.ф.-м.н. А.С. Шквариным, к.ф.-м.н. А.И. Меренцовым, А.В. Королёвой, к.ф.-м.н. Е.В. Жижиним, PhD I. Pis, PhD F. Bondino, в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» (РЦ ПМСИ) Научно-исследовательского парка СПбГУ и на линиях VACH, SuperESCA синхротрона Elettra, Италия. Подготовка образцов к электрохимическому титрованию и измерению ЭДС разомкнутой ячейки и обработка полученных результатов выполнены автором совместно с к.х.н. Е.А. Суловым в лаборатории электрических явлений ИФМ УрО РАН. Температурные зависимости магнитной восприимчивости получены Е.А. Упоровым в ИМЕТ УрО РАН, обработка результатов проводилась лично автором. Температурные зависимости электропроводности на постоянном токе и обработка полученных данных производились автором совместно с к.ф.-м.н. А.И. Меренцовым на кафедре физики конденсированного состояния и низкоразмерных систем Уральского Федерального Университета. Измерение оптических свойств и обработка результатов производилась автором совместно с д.ф.-м.н. Е.В. Мостовщиковой в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН. Публикации по теме диссертационной работы были подготовлены автором совместно с научным руководителем и соавторами.

Объем и структура работы: Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Полный объем работы составляет 151 страницу, включая 70 рисунков, 8 таблиц, 17 формул. Список литературы содержит 95 наименований.

1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ВОЗМОЖНЫЕ ПОЗИЦИИ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ИНТЕРКАЛАНТОМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Кристаллическая структура ZrSe_2

Слоистые дихалькогениды переходных металлов (СДПМ) – обширное семейство бинарных халькогенидов, объединённых общей формулой и структурой. Дифрактограммы диселенида циркония (см. рисунок 1) индексируется в группе $R\bar{3}m1$ тригональной сингонии. Структура представляет последовательность фрагментов, в которых слой атомов циркония окружен слоями атомов халькогена. Атомы внутри фрагмента связаны сильнее, чем фрагменты между собой. Пустые промежутки между фрагментами (слоями) в силу исторических причин в литературе принято называть Ван-дер-Ваальсовой (ВдВ) щелью (так как исследователи предполагали, что фрагменты связаны слабыми Ван-дер-Ваальсовскими силами).

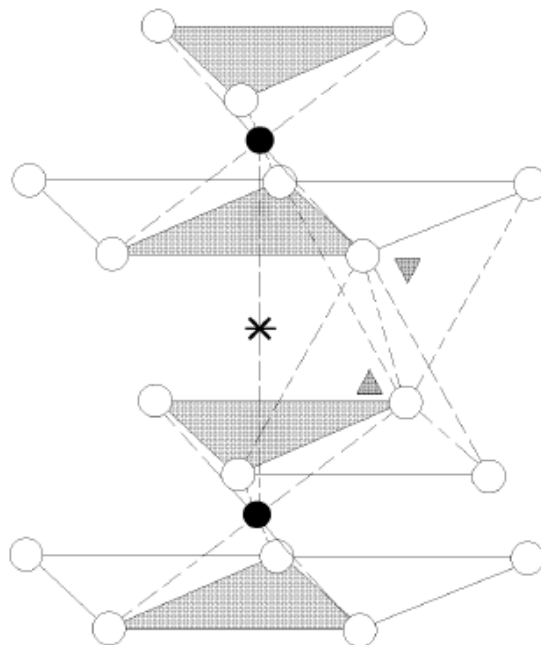


Рисунок 1 – Структура слоистых дихалькогенидов циркония. Черные кружки – цирконий, белые кружки – халькоген. Звездочкой отмечена октаэдрическая позиция в ВдВ щели, треугольниками – тетраэдрически координированные позиции [13]

В $ZrSe_2$ цирконий находится в октаэдрическом окружении, как и все переходные металлы в дихалькогенидах IV группы. В большинстве материалов TX_2 этот октаэдр искажен путем растяжения вдоль оси c , это приводит к расщеплению t_{2g} орбитали (см. Рисунок 2). У $ZrSe_2$ окружение близко к правильному октаэдру, поэтому t_{2g} слабо подвержена дополнительному расщеплению, и орбиталь d_{z^2} слабо отщеплена.

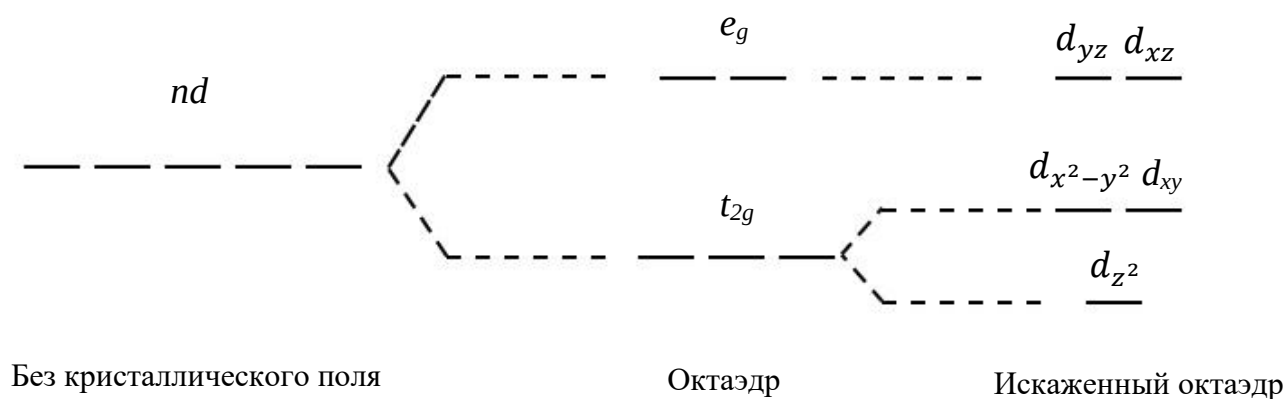


Рисунок 2 – Расщепление орбиталей в октаэдрическом кристаллическом поле в TX_2

1.2 Синтез TX_2 и интеркаляция

Метод синтеза дихальгонидов переходных металлов из простых элементов на примере диселенида циркония подробно описан в [14]. Таким путем можно получить образцы без содержания примесей. Для этого используют навески листового циркония и гранулированный селен. Уравнение реакции представлено формулой:



Цирконий и селен помещают в кварцевую ампулу, откачивают до вакуума 10^{-5} Торр и запаивают. Ампулу в течение недели нагревают до $900^\circ C$. После

содержимое перетирают, перемешивают, спрессовывают и оставляют при 900 °C еще на 7 дней, процедуру повторяют до достижения однородности. Однородность контролируется методом рентгенофазового анализа.

Для таких слоистых соединений возможна интеркаляция – обратимое внедрение различных объектов в межслоевое пространство в щели. По определению ИЮПАК [15] интеркалаты - соединения, образующиеся в результате обратимого включения без ковалентной связи молекул одного вида в твердую матрицу другого соединения, имеющего ламинарную структуру. Соединение-хозяин, твердое вещество, может быть макромолекулярным, кристаллическим или аморфным. Но практика привела к тому, что интеркалатами называют материалы, допускающие обратимую инъекцию/экстракцию посторонних объектов с сохранением решетки, не смотря на определение. В этой ситуации будет наблюдаться не только перенос заряда, но и примесь ковалентной связи.

Как видно из рисунка 1, на одну элементарную ячейку $ZrSe_2$ приходится одна октаэдрически координированная селеном позиция и две позиции, тетраэдрически координированные селеном. Каждая из тетраэдрически координированной позиции связана с центром тетраэдра. Тетраэдрически координированные позиции образуют 2 различные плоскости с разной координатой z – тетраплоскости.

Одним из преимуществ интеркалатов меди является то, что интеркаляция таких соединений может проходить при более низких температурах, вплоть до комнатной. В работе [16] описан метод интеркаляции системы Cu_xTiS_2 при комнатной температуре. Суть метода состоит в том, что порошковые медь и матрица TiS_2 перемешиваются в необходимых пропорциях, спрессовываются и выдерживаются при комнатной температуре 7–10 дней. Для улучшения диффузии образцы перетирают, перемешивают для уменьшения диффузионной длины, спрессовывают и выдерживают при комнатной температуре еще несколько дней. Процедуру повторяют до достижения однородности.

Все соединения интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов можно условно разделить на несколько групп по принципу заполнения интеркалантом различных позиций:

- a. Заполнение интеркалантом октаэдрически координированных позиций
- b. Заполнение двухх тетраэдрически координированных позиций
- c. Заполнение только одной тетраплоскости
- d. Смешанное окта + тетра заполнение

На текущий момент остаётся неясным принципы выбора интеркалантом характера своей координации [17].

1.3 Заполнение октаэдрически координированных позиций

Все известные экспериментальные данные относительно металлов, находящихся в октаэдрически координированной позиции, описываются моделью, в которой внедрённый металл образует ковалентную связь с переходным металлом решётки-хозяина. Орбитали интеркаланта в октаэдрической позиции направлены также, как у переходного металла основной решетки (см. Рисунок 3).

Примером подробно изученной системы является Fe_xTiSe_2 [18], где конфигурация железа $\text{Fe}^{2+} 3d^6$, при этом d_z^2 -орбиталь направлена на титан. При расщеплении орбиталей в кристаллическом поле орбиталь d_z^2 титана свободна и направлена на орбиталь d_z^2 у железа, эти орбитали гибридизуются, образуя ковалентную связь. Это справедливо в случае разбавленного раствора железа в TiSe_2 , когда атомы железа изолированы друг от друга. Повышение концентрации до достижения порога протекания в подрешетке железа приводит к формированию связи Fe-Fe, при этом окта- окружение сохраняется, и формируется новая зона за счёт перекрытия Fe d_{xy} или $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей. Направление d-орбиталей интеркаланта в кристаллической решетке показано на рисунке 3.

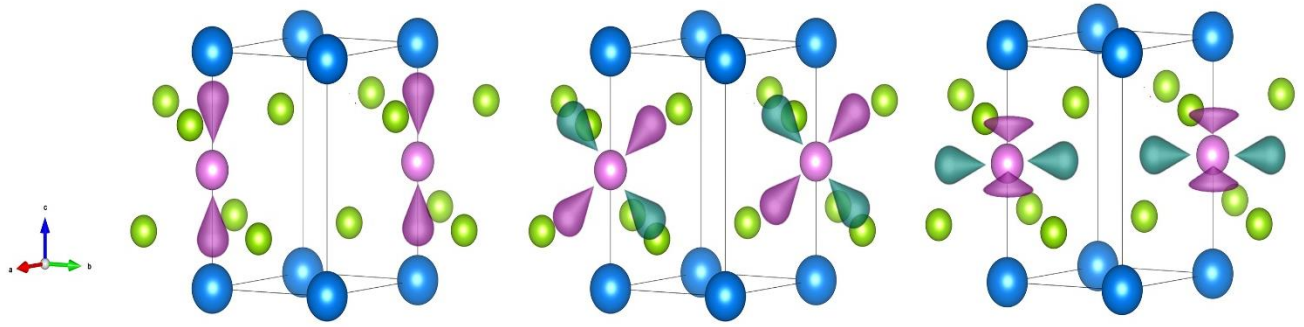


Рисунок 3 – Электронные орбитали интеркаланта: слева – d_z^2 , по центру – d_{yz} , d_{xz} , справа – d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$

В системах с октаэдрически координированным атомом интеркаланта при достижении порога протекания ($x = 0.5$ для данной решетки) в подрешётке интеркаланта (задача узлов на треугольной решётке – взаимодействие только между ближайшими соседями [19]) решетка переходит из тригональной в моноклинную, в которой атомы интеркаланта завязывают связи между собой (см. Рисунок 4). Этот переход приводит к образованию одномерных цепочек из интеркалированных атомов, то есть атомы в межслоевом пространстве располагаются не хаотично, а с определенным периодом, то есть упорядочиваются.

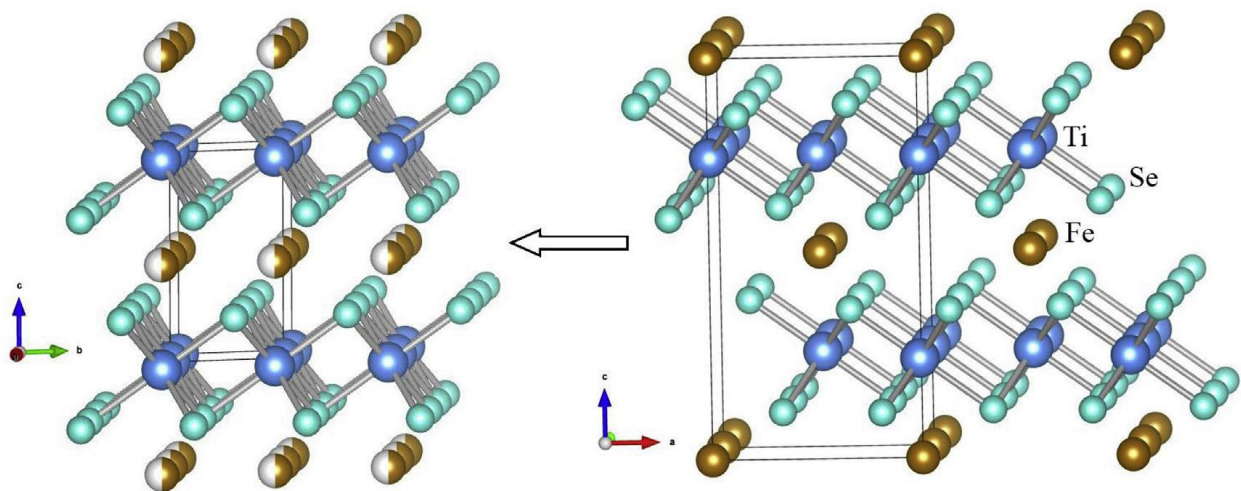


Рисунок 4 – Кристаллическая структура $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$: слева – тригональная решетка, справа – моноклинная [18]

Такая же картина наблюдается и в системе с Co [20], в которой атомы кобальта также заполняют октаэдрические позиции. При этом характер связи Ti-Se сильно меняется, и упорядочение Co обусловлено гибридизацией Co 3d/Ti 3d/Se 4p.

Маловероятно, что медь за порогом протекания будет образовывать Cu-Zr-Cu связь (подобно железу или кобальту). Медь является s-металлом, и ее валентные s-орбитали не направлены. Вследствие этого ожидается отсутствие перекрытия орбиталей и образования сильных ковалентных связей по сравнению с металлами, которые имеют валентные d-орбитали.

1.4 Заполнение тетраэдрически координированных позиций

Данные о химической связи интеркаланта в случае тетракоординации халькогеном практически отсутствуют. В работе [21] выполнен эксперимент ARPES только для одного монокристалла $\text{Cr}_{0.4}\text{ZrTe}_2$, в этой работе нет информации о том, какие позиции занимают атомы Cr. В работе [22] получена концентрационная зависимость заполнения Cr в Cr_xZrTe_2 , и при сопоставлении этих данных получается, что в монокристалле $\text{Cr}_{0.4}\text{ZrTe}_2$ [21] хром заполняет только тетраэдрически координированные позиции. При этом в работе [23] было обнаружено, что при составе $\text{Cr}_{0.25}\text{ZrTe}_2$ хром занимает только октаэдрически координированные позиции. Эти две работы позволяют сравнить химическую связь в тетраэдрической и октаэдрической координации хрома, соотнося спектральные данные для $\text{Cr}_{0.4}\text{ZrTe}_2$ и $\text{Cr}_{0.25}\text{ZrTe}_2$. Авторы заключают, что хром в тетракоординации выступает в роли донора и не создаёт локализованных состояний. В октаэдрической координации происходит образование локализованных состояний за счёт гибридизации $\text{Cr}3d/\text{Zr}4d$.

Примерами соединений, в которых реализуется тетраэдрическое заполнение интеркаланта, являются Na_xZrS_2 , Ag_xCrS_2 [17]. В материалах, интеркалированных щелочными металлами, заполнение тетраэдрически координированных позиций приводит к смещению слоев основной решетки [17], и становится трудно разделить влияние тетракоординации и изменения кристаллической структуры основной решетки. Кроме того, вырастить монокристалл с щелочными металлами сложная задача из-за химической активности щелочного металла, а это необходимо для использования многих спектральных методов, таких как фотоэлектронная

спектроскопия для исследования электронной структуры. В системах, интеркалированных переходными металлами, наблюдается распределение интеркалированного металла как в тетраэдрически координированные, так и в октаэдрически координированные позиции и исключительный вклад тетракоординации выделить невозможно.

Другой проблемой является нестабильность слоистой структуры при тетракоординации интеркаланта. Так, в системах Cu-TiS₂ и Cu-ZrS₂ тетракоординация приводит к структурной перестройке основной решетки от слоистой к кубической или ромбоэдрической решетке шпинели [24–29]. Таким образом, в слоистой структуре типа CdI₂ тетракоординацию получить очень трудно.

В работе [30] проводилось исследование квазибинарной системы Cu–TiS₂. В ранее проведенных исследованиях отмечается переход в структуру шпинели под действием внешнего давления [31], что подтверждается аналогичными наблюдениями в других системах [32,33].

Наблюдения показывают, что в случае Cu_xTiS₂ значительная часть меди может занимать не только октаэдрические, но и тетраэдрические позиции. Интересным является механизм перехода меди между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями в структуре, что определяет устойчивость слоистых и кубических фаз (см. Рисунок 5). Как показано на рисунке 5, при нагреве системы Cu_{0.1}TiS₂ до температуры примерно 450 °C устойчива гексагональная фаза. При дальнейшем увеличении температуры начинает образовываться шпинельная фаза, и при нагреве свыше 800 °C вновь становится устойчива гексагональная фаза, но уже с другим распределением интеркаланта – смешанным октаэдрически и тетраэдрически координированными позициями. Тут важную роль играет энтропия, из уравнения свободной энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) видно, что слагаемое, включающее энтропию, зависит от температуры, и при увеличении температуры энтропийный вклад становится сильнее. Заполнение октаэдрически координированных позиций соответствует самой низкой конфигурационной энтропии из всех вариантов, так как существует всего одна окта-позиция на

решетку. Следующий температурный диапазон, где существует шпинельная фаза, соответствует еще чуть более увеличенной энтропии, так как в шпинельной фазе заполняются тетраэдрически координированные позиции. Их количество составляет две позиции на элементарную ячейку. И самый последний температурный диапазон с высокой температурой. Устойчивой становится фаза со смешанными октаэдрическими и тетраэдрическими позициями, в которых на ячейку приходится уже три позиции (1 окта + 2 тетра). Этот процесс объясняет фазовые переходы между слоистой фазой и фазой шпинели в системе Cu-TiS_2 . Это отличает Cu_xTiS_2 от других интеркалированных соединений, где такое явление редко встречается.

В то же время в материалах M_xTiX_2 (M – 3d металлы, кроме Cu) присутствие интеркалированных атомов в тетраэдрических позициях может быть объяснено термическими прыжками, тогда как в Cu_xTiS_2 концентрация меди в тетраэдрических позициях значительно выше, и не может быть объяснена подобным образом. Это указывает на то, что занятость тетраэдрических позиций в Cu_xTiS_2 термодинамически благоприятна. Поскольку орбитали атомов меди, расположенные в тетраэдрических позициях, не перекрываются с орбиталями титана, можно предположить образование химической связи за счет гибридизации состояний Cu/S либо за счёт переноса заряда на решётку-хозяина в случае ионной связи. Очевидно, что соотношение занятости октаэдрических и тетраэдрических позиций может быть показателем термодинамического преимущества образования центров Cu-Ti и Cu-S. Занятость тетраэдрических позиций и стабильность слоистой фазы Cu_xTiS_2 взаимосвязаны. Действительно, электрохимическое извлечение меди при комнатной температуре приводит к переходу Cu_xTiS_2 от кубической фазы шпинели к слоистой фазе при $x = 0.07$ [16]. Занятость тетраэдрических позиций в $\text{Cu}_{0.07}\text{TiS}_2$ близка к той, наблюдаемой для слоистой фазы Cu_xTiSe_2 , которая стабильна по крайней мере при температурах ниже 1000 °C. Это означает, что кубическая фаза шпинели не образуется в обоих этих системах при низкой занятости тетраэдрических позиций. Концентрация меди $x = 0.5$ в Cu_xTiS_2 соответствует максимальной занятости тетраэдрических позиций,

стехиометрической кубической фазе шпинели и, следовательно, ее максимальной стабильности.



Рисунок 5 – Рентгенограммы $\text{Cu}_{0.1}\text{TiS}_2$ «вид сверху», полученные при нагреве *in situ*. Значения 2θ пересчитаны для излучения $\text{CuK}\alpha$. По оси OX – угол 2θ , по оси OY – температура съемки, цвет от белого к черному – интенсивность [30]

1.5 Нецентросимметричное распределение по тетраэдрически координированным позициям

В случае заполнения только одной тетраплоскости (распределение S в пункте 1.2), решётка становится нецентросимметричной (см. Глава 1.2). Примером такой решетки служит соединение CuCrSe_2 , кристаллическая структура которого описывается в пространственной группе $R\bar{3}m$, которая также является слоистой, и внешне похожа на $P\bar{3}m1$ (см. Рисунок 6).

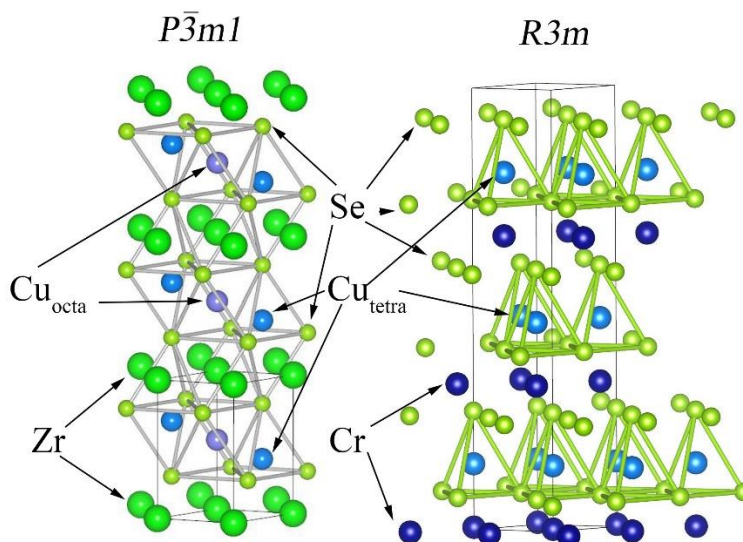


Рисунок 6 – На левой панели фрагмент кристаллической структуры для пространственной группы $P\bar{3}m1$ (дихалькогениды), на правой панели – для пространственной группы $R3m$ (делафоссит)

В CuCrSe_2 медь при комнатной температуре находится в одной тетраплоскости и по мере нагрева перераспределяется в двух тетраплоскостях одновременно. При нагревании до температуры 80°C процесс перераспределения меди завершается. Причина этого в литературе слабо обсуждена, но можно предположить, что это связано с анизотропией упругих констант, характерных для слоистых материалов [34]. Дальнейшее понижение температуры приводит к магнитному упорядочению и одновременно к образованию сегнетоэлектрического порядка [12,35]. Материал становится мультиферроиком [36].

2. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Cu_xZrSe_2

Известно, что для системы Cu_xTiS_2 слоистая структура не устойчива [16], в этой системе наблюдается переход в структуры шпинели. Однако, обнаружено, что медь достаточно подвижна, и можно проводить синтез при комнатной температуре, и при этом сохраняется слоистой структура материала. При планировании синтеза системы Cu_xZrSe_2 были опасения, что в этой системе тоже будет неустойчивость слоистой решетки, и поэтому синтез системы Cu_xZrSe_2 проводили при комнатной температуре по методике, описанной в работе по Cu_xTiS_2 [16].

2.1 Твердофазный синтез при комнатной температуре Cu_xZrSe_2

Поликристаллический ZrSe_2 синтезирован из элементов Zr (после йодидной очистки, 99.95%) и Se (ОСЧ 17-4, 99.995%). Элементы в необходимых мольных соотношениях спекались при температуре 850 °C в течение 7 дней в запаянных кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-5} Торр. Затем ампулы охлаждались и вскрывались. Образцы измельчались в порошок, прессовались в таблетки, помещались в кварцевые ампулы и отжигались для гомогенизации в тех же условиях. Однофазность образцов контролировалась рентгенографически.

Интеркаляция меди в ZrSe_2 проводилась при комнатной температуре. Поскольку при этой температуре диффузия медленная, использовался порошок меди с характерным размером частицы 50-70 мкм. Оксид меди измельчали в ступке до 50-70 мкм и потом восстанавливали в токе водорода при температуре ~ 300-400 °C, размер частиц изменялся незначительно. Порошки меди и ZrSe_2 смешивались и прессовались для достижения большей площади соприкосновения. Через 1 неделю экспозиции в вакуумированной ампуле при комнатной температуре металлическая медь отсутствовала. Однако наблюдалась некоторая неоднородность в распределении меди. Поэтому образцы измельчались, тщательно перемешивались и вновь прессовались. Затем образцы снова помещались в вакуумированные ампулы на неделю при комнатной температуре. Гомогенизация

проводилась 2-3 раза. Однородность контролировалась рентгенографически. При добавлении электролита, раствора CuI в ацетонитриле, скорость растворения меди не увеличилась, а это значит, что контакт порошков меди и ZrSe_2 достаточно хороший и без электролита. На границе медь/ ZrSe_2 кинетические затруднения отсутствуют.

Кристаллическая структура порошковых образцов ZrSe_2 и Cu_xZrSe_2 исследовалась методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение, графитовый монокроматор, $2\theta = 5\text{--}90^\circ$, скорость 1 град/мин, шаг 0.02 град, фокусировка по Брэггу-Брентано). Уточнение кристаллической структуры проводилось с использованием пакета программ GSAS (General Structure Analysis System) [37]. Метод полнопрофильного анализа Ритвельда использован для получения и анализа информации о распределении меди между октаэдрическими и тетраэдрическими узлами в межслоевом пространстве (см. Рисунок 7).

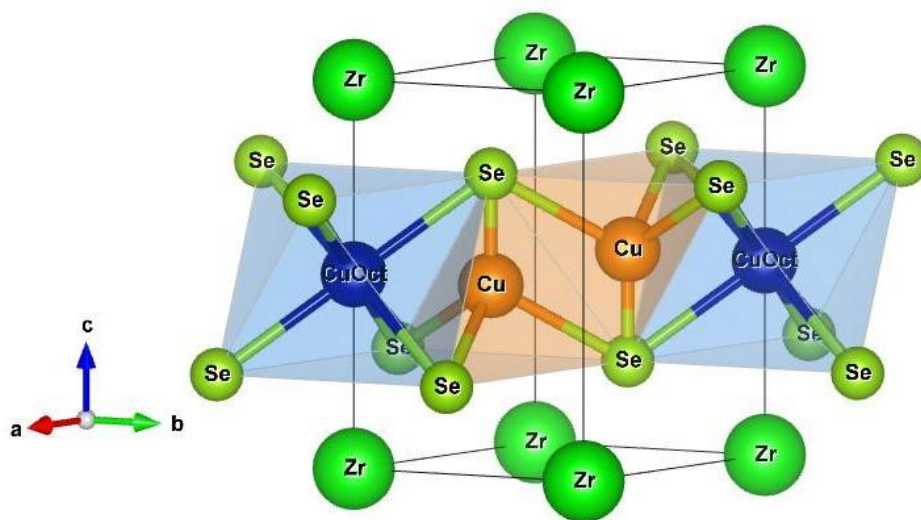


Рисунок 7 – Фрагмент слоистой структуры Cu_xZrSe_2 . Оранжевые кружки – атомы меди в тетраэдрически координированных позициях, синие кружки – атомы меди в октаэдрических позициях

Кристаллическая структура Cu_xZrSe_2 описывается в пространственной группе $P\bar{3}m1$ во всем исследованном интервале концентраций Cu ($0 \leq x \leq 0.5$). Это указывает на стабильность слоистой модификации материала в этом диапазоне

концентраций Cu. Наглядная иллюстрация слоев Cu_xZrSe_2 представлена на рисунке 7.

Использовалась следующая модель кристаллической структуры: пространственная группа $P\bar{3}m1(164)$ [38], позиции атомов: Zr (1a) (0 0 0), Se (2d) ($1/3$ $2/3$ z), Cu1 (1b) (0 0 $1/2$) (октаэдрические позиции), Cu2 (2d) ($1/3$ $2/3$ z) (тетраэдрические позиции) [38]. Для аппроксимации профиля использовалась функция псевдо-Войта (тип профиля пика № 3).

Примеры результатов полнопрофильного уточнения представлены на рисунке 8, результаты уточнения приведены в таблице 1.

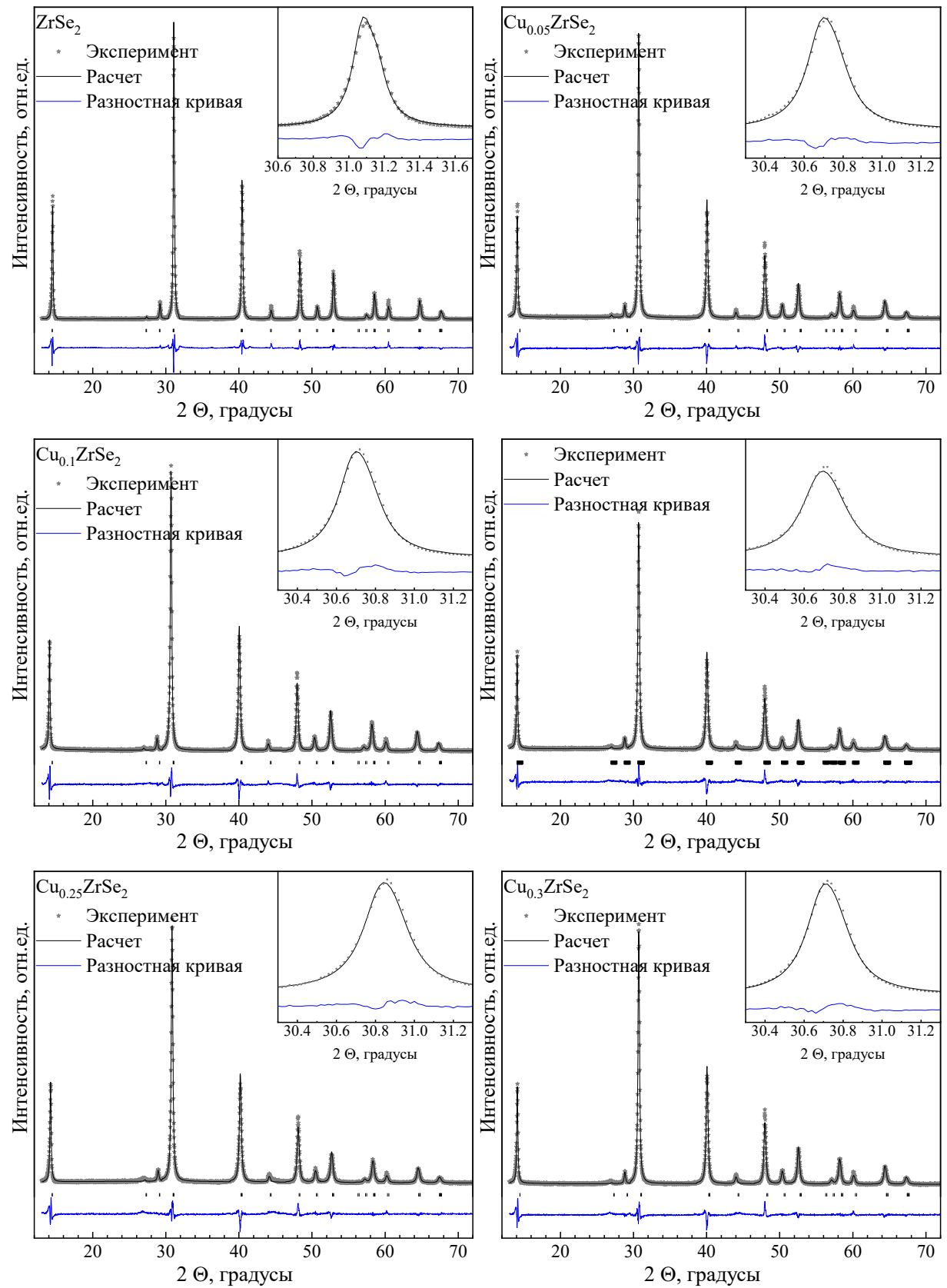


Рисунок 8 – Полнопрофильное уточнение дифрактограмм методом Ритвельда

В образцах Cu_xZrSe_2 две тетраэдрически координированные позиции на элементарную ячейку, поэтому сумма долей меди в тетра- и октапозициях составляют молярную долю меди в материале.

Таблица 1 – Результаты уточнения кристаллической структуры соединений Cu_xZrSe_2 ($0 \leq x \leq 0.5$)

	$a_0, \text{\AA}$	$c_0, \text{\AA}$	$V_0, \text{\AA}^3$	Z_{Se}	Z_{Cu} (тетра)	Запол- нение Cu тетрапоз иций	Запол- нение Cu октапози ций	Атом	U_{iso}	$RF^2, \%$	χ^2
ZrSe ₂	3.770(1)	6.127(1)	75.41	0.2593(2)	-	-	-	Zr	0.013	5.59	4.146
								Se	0.007		
Cu _{0.05} ZrSe ₂	3.771(1)	6.131(1)	75.49	0.2579(2)	0.68(3)	0.048(2)	0	Zr	0.014	3.24	2.841
								Se	0.013		
								Cu _{окта}	0.025		
								Cu _{тетра}	0.708		
Cu _{0.1} ZrSe ₂	3.771(1)	6.130(1)	75.48	0.2584(3)	0.603(4)	0.086(2)	0.014(5)	Zr	0.007	3.45	2.732
								Se	0.007		
								Cu _{окта}	0.025		
								Cu _{тетра}	0.025		
Cu _{0.2} ZrSe ₂	3.771(1)	6.131(1)	75.52	0.2592(2)	0.51(1)	0.126(4)	0.074(8)	Zr	0.017	4.36	2.352
								Se	0.014		
								Cu _{окта}	0.389		
								Cu _{тетра}	0.106		
Cu _{0.25} ZrSe ₂	3.771(1)	6.130(1)	75.49	0.2586(2)	0.627(6)	0.250(2)	0	Zr	0.019	4.93	2.899

								Se	0.018		
								Cu _{тетра}	0.673		
Cu _{0.3} ZrSe ₂	3.771(1)	6.131(1)	75.48	0.2577(2)	0.629(4)	0.300(2)	0	Zr	0.005	3.78	2.624
								Se	0.005		
								Cu _{тетра}	0.338		
Cu _{0.45} ZrSe ₂	3.771(1)	6.132(1)	75.48	0.2554(3)	0.591(2)	0.448(3)	0	Zr	0.022	3.21	3.025
								Se	0.013		
								Cu _{тетра}	0.918		
Cu _{0.5} ZrSe ₂	3.767(1)	6.130(1)	75.47	0.2522(5)	0.564(1)	0.536(2)	0	Zr	0.023	5.35	2.806
								Se	0.013		
								Cu _{тетра}	0.865		

Процентное заполнение атомами меди тетраэдрических и октаэдрических позиций в зависимости от общей концентрации меди показано на рисунке 9в. Как видно из рисунка 9 и таблицы 1, при низкой ($x \leq 0.1$) концентрации меди почти все ее атомы занимают тетраэдрические позиции в межслоевом пространстве, а атом меди смещается к основанию тетраэдра (Z_{Cu} уменьшается). Вероятно, такое положение атома меди энергетически выгодно из-за большой разницы в компонентах модуля Юнга E в направлении x у (базисная плоскость) и направлении z для всех соединений типа CdI_2 . Для ZrSe_2 $E_x = E_y = 90.041$ ГПа, что существенно превышает $E_z = 5.8398$ ГПа [39]. Взаимодействие электронов $3d4s$ -состояний интеркалированного иона в октаэдрических позициях с электронами атома переходного металла (Ti, Zr, Hf) во второй координационной сфере решетки-хозяина было подтверждено экспериментально в [40] и теоретическими расчетами в [41]. В случае заполнения тетраэдрических позиций атомы халькогена находятся в ближайшем окружении интеркалированного атома, и никакие орбитали интеркаланта не направлены на переходный металл решетки хозяина. В этом случае возможна только гибридизация $\text{Cu}3d,4s/\text{Se}4p$.

В интервале концентраций меди $0 \leq x \leq 0.2$ увеличение x приводит к частичному переносу атомов меди из тетраэдрических центров в октаэдрические.

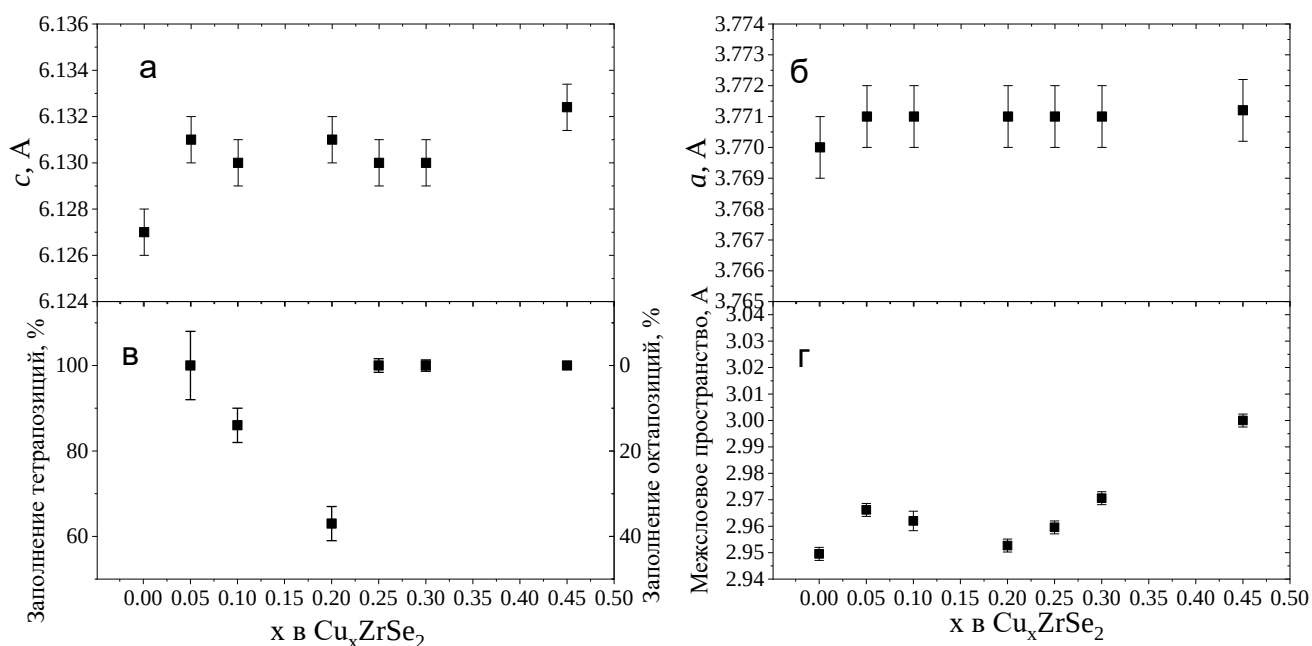


Рисунок 9 – (а, б) Концентрационная зависимость параметров решетки Cu_xZrSe_2 ; (в) доля атомов Cu в тетраэдрических позициях – левая ось у, в октаэдрических позициях – правая ось у; (г) межслоевое расстояние

При $x = 0.2$ атомы меди в тетраэдрических позициях смещены в середину межслового пространства, а координата Z атомов меди в тетраэдрических позициях равна координате атомов меди в октаэдрических позициях ($Z_{\text{Cu}} = 0.5$); это сопровождается сокращением Ван-дер-Ваальсовой щели и увеличением толщины сэндвича Se-Zr-Se (см. Рисунок 9г). В результате состав $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$ соответствует минимуму на концентрационной зависимости ширины Ван-дер-Ваальсовой щели и наибольшему заполнению октаэдрических центров атомами меди (37% от общего содержания меди).

При $x \geq 0.25$ атомы меди занимают центры вписанной сферы тетраэдра в тетраэдрическом узле. Эта позиция наиболее благоприятна в случае отсутствия других взаимодействий, кроме упругих.

Во всем исследованном диапазоне концентраций меди параметры элементарной ячейки практически не изменяются. Это связано с тем, что эффект увеличения объема при внедрении атома компенсируется эффектом сжатия при образовании связей интеркаланта с решеткой.

Поскольку синтез проводился при комнатной температуре, часть меди в соединении $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ не растворялась, поэтому для учета этого в рентгеноструктурный расчет была введена вторая фаза чистой меди. На рисунке 10 показаны экспериментальная дифрактограмма и расчетная для двух вариантов расчета для состава $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$. Первый вариант – вся медь находится в октаположениях, второй вариант – вся медь находится в тетраэдрически координированных позициях. Уточнение промежуточных вариантов, где атомам меди разрешалось занимать оба типа позиций и менять заселенность, привело к тому, что все атомы меди перешли в тетраэдрически координированные позиции. Результаты полнопрофильного уточнения и $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ приведены в таблице 1.

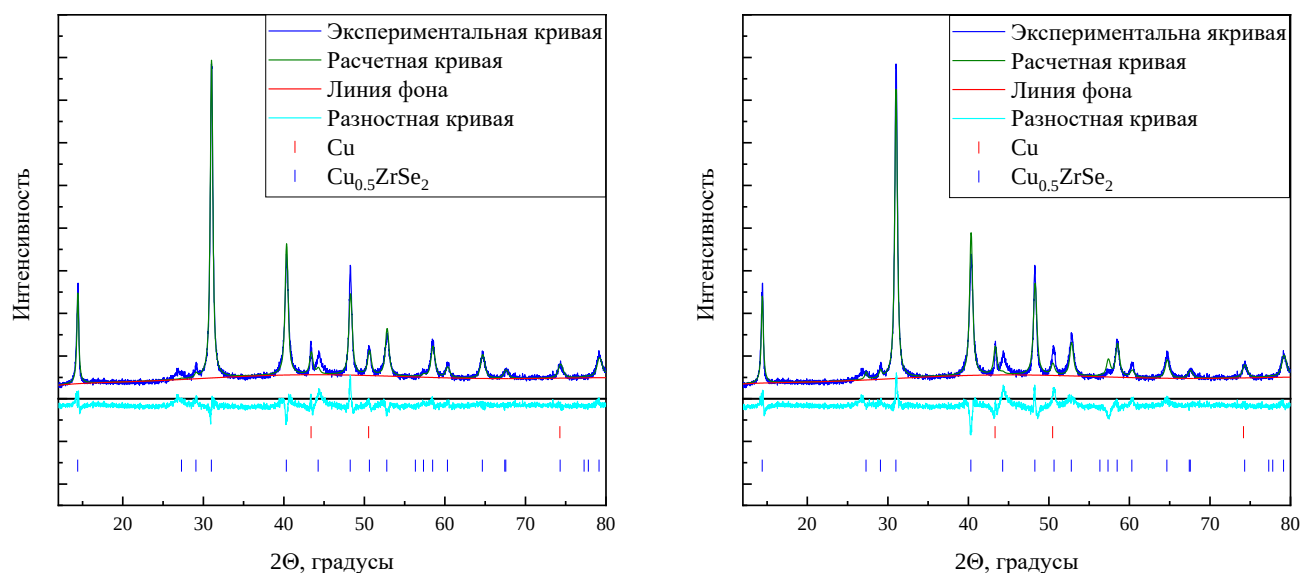


Рисунок 10 – Полнопрофильный расчет для дифрактограммы $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ (Левая панель: Cu в тетраэдрических позициях $R_F = 2.806\%$; Правая панель: Cu в октаэдрических позициях $R_F = 3.212\%$). Синие риски – фаза $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$, красные риски – металлическая медь

Из рисунка 9 (а, б) видно, что параметры решетки практически не изменяются при концентрации меди менее 0.5, и только при достижении состава $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ наблюдается уменьшение параметра решетки a_0 . Также при увеличении концентрации Cu до 0.2 наблюдается небольшое сжатие межслоевого пространства, и в дальнейшем наблюдается увеличение межслоевого пространства. Атомы меди до состава 0.2 занимают как октаэдрически координированные, так и

тетраэдрически координированные позиции, далее они занимают только тетраэдрически координированные позиции. Такое поведение предполагает, что основным фактором, определяющим распределение меди в элементарной ячейке, является притяжение, а не отталкивание.

Следовательно, между ионами Cu^+ и ближайшим окружением, состоящим из атомов селена, имеется притяжение. При добавлении меди в ZrSe_2 заполнение тетраэдрических узлов атомами меди увеличивается, а межслоевое пространство расширяется. При этом не изменяется параметр решетки, но медь при этом имеет какой-то объём, и какое-то взаимодействие должно это компенсировать. Таким взаимодействием может быть ковалентное взаимодействие, которое связано с $\text{Cu}3d,4s/\text{Se}4p$ -гибридизацией

2.2 Терморентгенографическое исследование устойчивости системы Cu_xZrSe_2

Исследование температурной устойчивости может помочь определить условия синтеза материала. Для этого была выполнена терморентгенография системы Cu_xZrSe_2 на образцах с $x = 0.5; 1$. Такие составы выбраны потому, что при синтезе на комнатной температуре выше состава с $x = 0.55$ в образце присутствовала металлическая медь, которая может помешать проводить некоторые эксперименты, например, измерение электропроводности.

Эксперименты SR-XRPD (терморентгенография порошковых образцов с использованием источника синхротронного излучения) с разрешением по времени *in situ* (зависящие от температуры) Cu_xZrSe_2 были выполнены на линии MCX Elettra Sincrotrone Trieste (Италия) [42] в режиме пропускания с монохроматической длиной волны $1.0334 \text{ \AA}$ (12 кэВ) и размером пучка $1 \cdot 0.3 \text{ мм}^2$.

Поликристаллический образец засыпали в кварцевый капилляр с внутренним диаметром 0.3 мм. Капилляр, установленный на стандартной гониометрической головке и вращающийся во время сбора данных, сначала был вакуумирован, а затем заполнен аргоном для создания инертной атмосферы. Образец нагревали от

комнатной температуры до 1000 °C со скоростью 5 °C/мин, используя специальную печь. Дифракционные картины были получены с использованием сцинтилляционного детектора, доступного на дифрактометре Губера высокого разрешения. Каждая рентгенограмма была снята в диапазоне 5–50° 2 θ с шагом 0.01 и временем экспозиции 1 с. Время установления равновесия образца при заданной температуре перед измерением варьируется от 5 минут до 1 часа в зависимости от температуры. Для диапазона температур 25 – 650 °C время ожидания составило 30-40 минут, для температур выше – от 5 до 15 минут. При высоких температурах процессы идут быстрее, в том числе процессы деградации, связанные с остатками примесей атмосферы, поэтому на более высоких температурах время ожидания было уменьшено.

2.2.1 Cu_{0.5}ZrSe₂

Для состава Cu_{0.5}ZrSe₂ при нагреве выше 300 °C наблюдается выделение Cu₂Se (см. Рисунок 11 и Рисунок 12), что приводит к дефициту основной фазы по меди и селену.

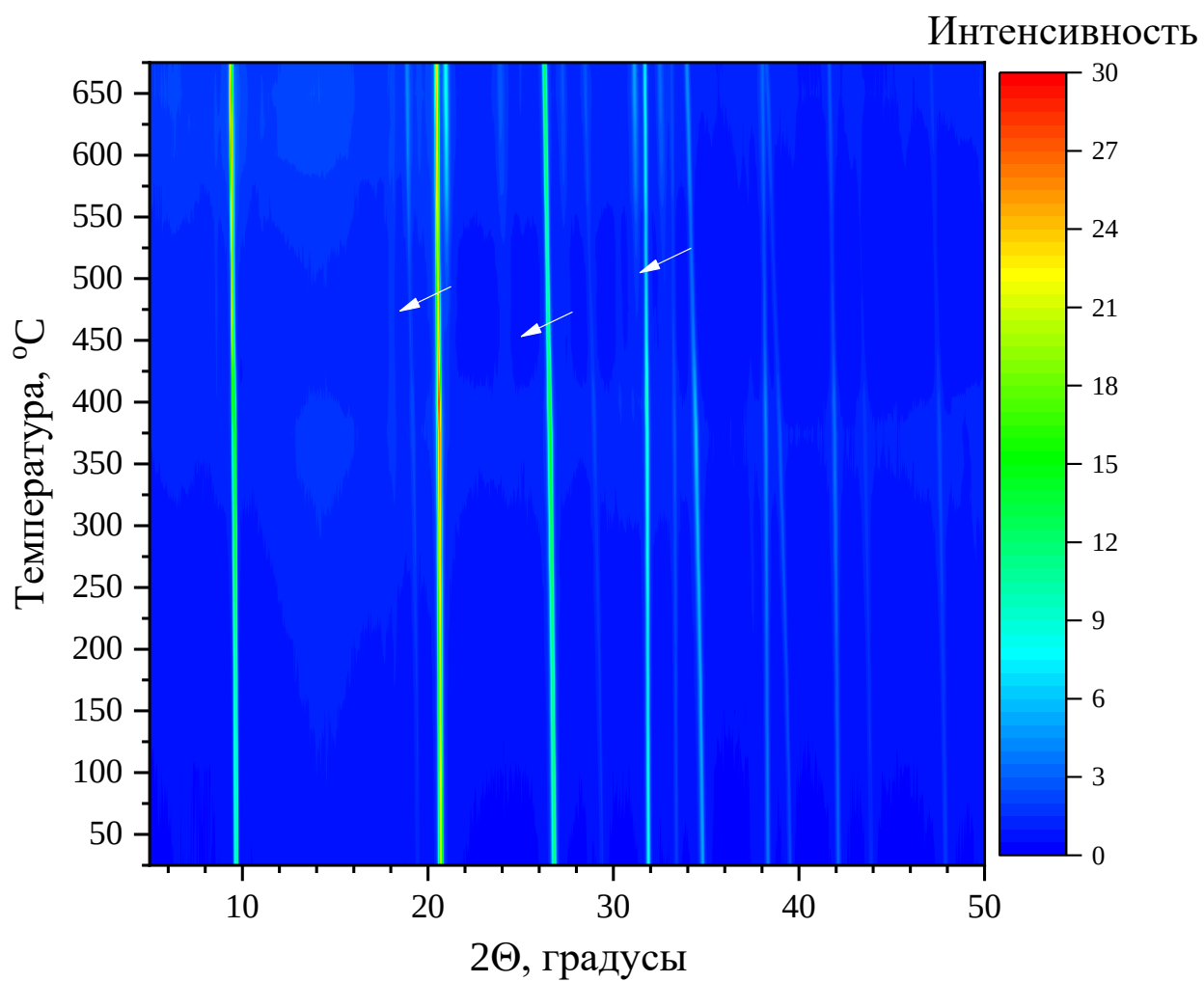


Рисунок 11 – Рентгенограммы $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$, полученные при нагреве in situ.

Температура каждой съемки указана на оси ОУ

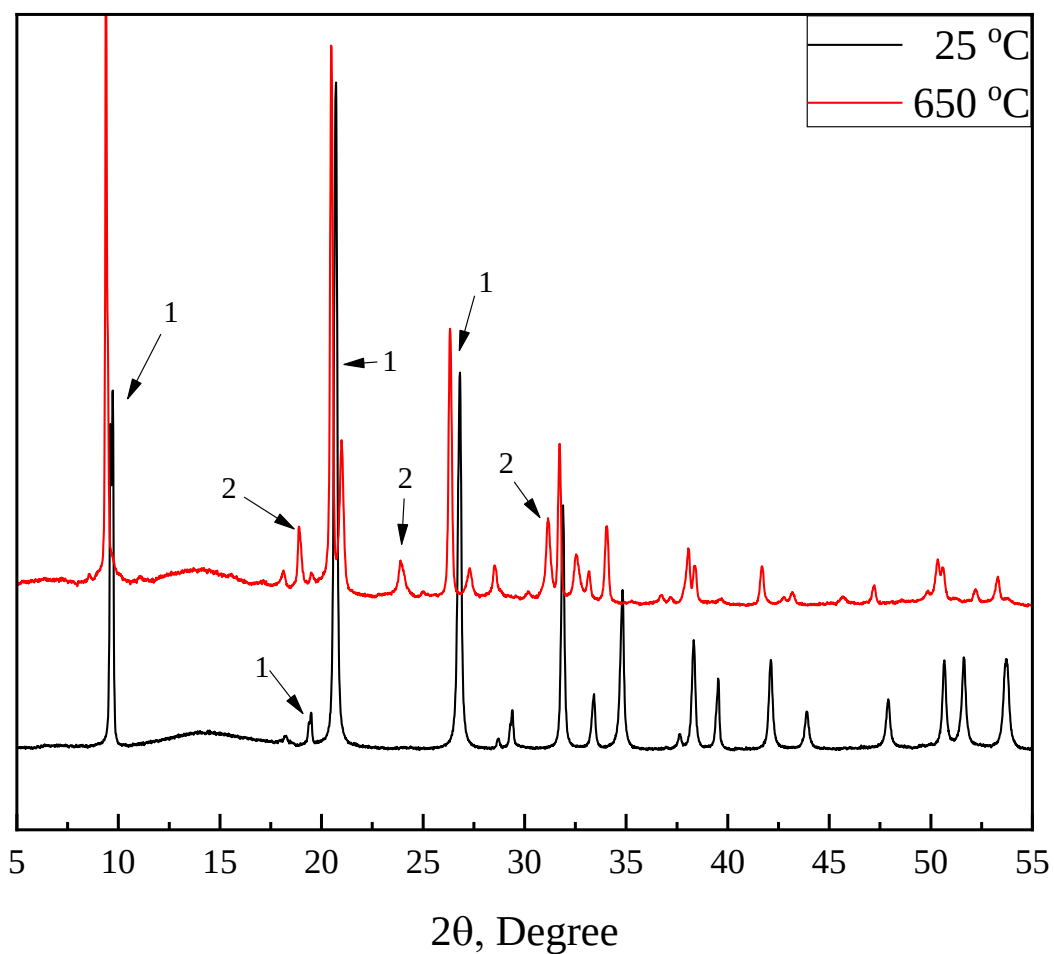


Рисунок 12 – Рентгенограммы $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$, полученные при комнатной температуре и 650 °C. Стрелками указаны пики фаз: 1 – Cu_xZrSe_2 , 2 – Cu_2Se

Поскольку фазовые превращения и для $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ и для Cu_1ZrSe_2 качественно очень похожи, а количественно для системы Cu_1ZrSe_2 они более выраженные, то более подробный рентгеноструктурный анализ сделан для соединения Cu_1ZrSe_2 в пункте 2.2.2.

2.2.2 CuZrSe₂

На рисунке 13 представлены все полученные дифрактограммы для системы Cu₁ZrSe₂

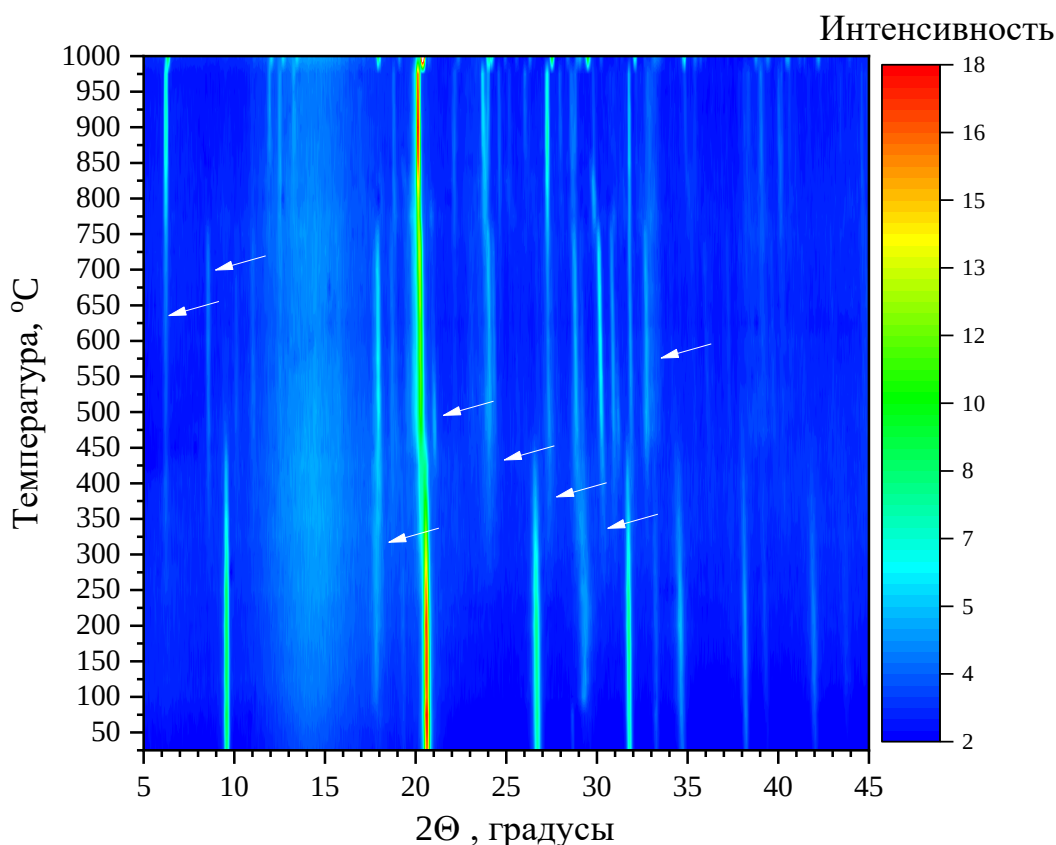


Рисунок 13 – Рентгенограммы CuZrSe₂, полученные при нагреве *in situ*. Температура каждой съемки указана на оси ОУ. Верхняя дифрактограмма была получена для образца после охлаждения до комнатной температуры

Из рисунка 13 видно, что с ростом температуры происходит существенное изменение дифрактограмм – появляются новые пики, которых не было на исходном образце (стрелки на рисунке 13).

Для более детального изучения термической эволюции фаз уточнена кристаллическая структура путем полнопрофильного анализа нескольких дифрактограмм: RT, 100 °C, 350 °C, 525 °C, 975 °C и RT (после охлаждения) (см. Рисунок 14).

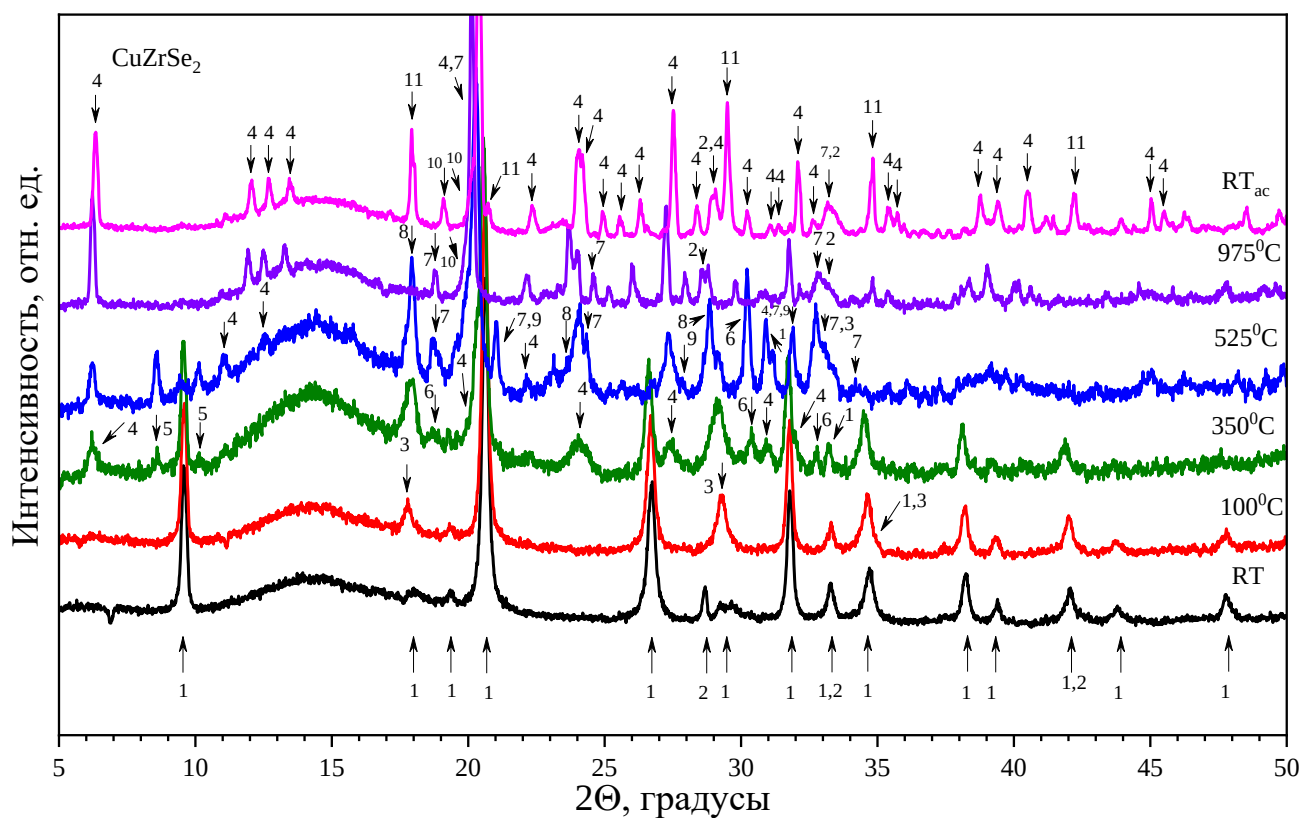


Рисунок 14 – Рентгенограммы CuZrSe_2 , полученные при комнатной температуре, 100°C , 350°C , 525°C , 975°C и RT_{ac} после охлаждения (RT_{ac}). Стрелками указаны пики фаз: 1 – Cu_xZrSe_2 , 2 – Cu , 3 – Cu_2Se , 4 – ZrSe_3 , 5 – SiO_2 , 6 – CuSe , 7 – ZrO_2 , 8 – ZrSiO_4 , 9 – Se , 10 – SiO_2 , 11 – Cu_{2-x}Se

Пример полнопрофильного уточнения дифрактограммы представлен на рисунке 15.

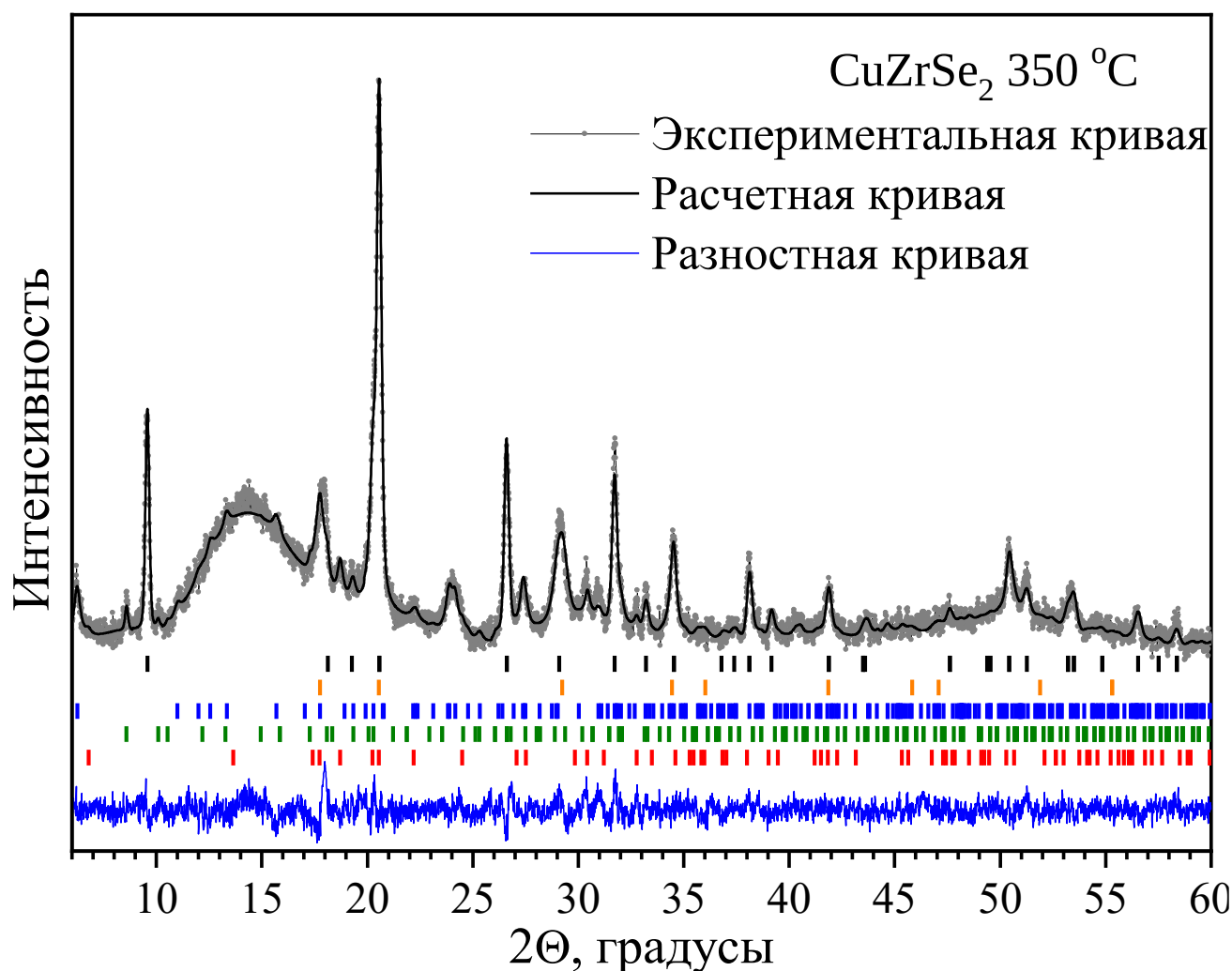


Рисунок 15 – Экспериментальная (серые точки) и расчетная (черная линия) рентгенограммы CuZrSe₂ при 350 °C. Разностная кривая отмечена синей линией.

Палочки представляют линии разных фаз (сверху вниз): черный – Cu_{0.48}ZrSe₂,
 оранжевый – Cu₂Se, синий – ZrSe₃, зеленый – SiO₂, красный – CuSe

Подробные данные полнопрофильного уточнения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты полнопрофильного уточнения дифрактограмм CuZrSe₂, полученных при комнатной температуре, 100 °C, 350 °C, 525 °C, 975 °C и комнатной температуре после охлаждения

T, °C	Фазовый состав	Медь в тетра-позициях в %	Пространственная группа	Доля фазы	R фактор
Комнатная температура	1) Cu _{0.83} ZrSe ₂	55	$P\bar{3}m1$	96.65%	$R_F^2 = 11.67\%$
	2) Cu		$Fm\bar{3}m$	3.36%	
100	1) Cu _{0.48} ZrSe _{1.65}	26	$P\bar{3}m1$	85.7%	$R_F^2 = 8.4\%$

	2)	Cu ₂ Se		$Fm\bar{3}m$	14.3%	
350	1)	Cu _{0.48} ZrSe _{1.31}	99	$P\bar{3}m1$	28.84%	$R_F^2 = 11.67\%$
	2)	Cu ₂ Se		$Fm\bar{3}m$	21.7%	
	3)	ZrSe ₃		$P2_1/m$	41.9%	
	4)	SiO ₂		$Fd\bar{3}m$	1.9%	
	5)	CuSe		$P6_3mmc$	5.7%	
525	1)	Cu _{0.93} ZrSe ₂	100	$P\bar{3}m1$	12.97%	$R_F^2 = 9.39\%$
	2)	ZrO ₂		$P2_1/c$	3.31%	
	3)	Cu ₂ Se		$Fm\bar{3}m$	19.04%	
	4)	ZrSe ₃		$P2_1/m$	51.45%	
	5)	SiO ₂		$Fd\bar{3}m$	2.71%	
	6)	CuSe		$P6_3mmc$	6.82%	
	7)	ZrSiO ₄		$I41/amd$	2.91%	
	8)	Se		$R\bar{3}$	0.91%	
975	1)	ZrO ₂	-	$P2_1/c$	2.61%	$R_F^2 = 16.49\%$
	2)	ZrSe ₃		$P2_1/m$	62.6%	
	3)	SiO ₂		$C12/c1$	18,46%	
	4)	Cu		$Fm\bar{3}m$	16.33%	
Комнатная температура после охлаждения	1)	Cu _{2-x} Se	-	$F\bar{4}3m$	25.64%	$R_F^2 = 10.17\%$
	2)	ZrO ₂		$P2_1/c$	12.27%	
	3)	ZrSe ₃		$P2_1/m$	43.75%	
	4)	SiO ₂		$C12/c1$	17.55%	
	5)	Cu		$Fm\bar{3}m$	1.05%	

На рентгенограмме CuZrSe₂ при комнатной температуре присутствуют рефлексы как основной слоистой интеркаляционной фазы состава Cu_{0.83}ZrSe₂, так и неполностью растворенной меди (3.35(8)%). Это было ожидаемо, поскольку синтез проводился при комнатной температуре. Повышение температуры до 100 °C приводит к исчезновению пиков меди. При этом появляются пики кубического берцелианита β-Cu₂Se ($Fm\bar{3}m$) [43,44]. На рисунке 15 они отмечены цифрой 3.

При 350 °C увеличивается массовая доля кубического берцелианита β-Cu₂Se и появляются линии, соответствующие гексагональному γ-CuSe ($P6_3/mmc$). В работе [44] определена температура такого перехода (410 К (137 °C)). Поскольку известно, что берцелианит является нестехиометрическим соединением, температура перехода может зависеть от дефектов его медной подрешетки. Кроме того, при этой температуре образуется дефектный по селену ZrSe₃. Подобное появление трихалькогенида вместо дихалькогенида наблюдалось ранее в системе

Cu_xZrTe_2 [45]. На этой рентгенограмме также присутствуют линии SiO_2 , вероятно, от кварцевого капилляра. В результате образования селенидов меди и ZrSe_3 основная интеркаляционная фаза обедняется медью и селеном, и ее состав становится $\text{Cu}_{0.48}\text{ZrSe}_{1.31}$ (в начале измерений, перед нагревом, состав этой фазы соответствует $\text{Cu}_{0.826}\text{ZrSe}_2$).

При 525°C появляются линии ZrO_2 и ZrSiO_4 . Интеркалированная фаза становится близкой к стехиометрическому составу CuZrSe_2 ($\text{Cu}_{0.93}\text{ZrSe}_2$), в котором все атомы меди занимают тетраэдрические позиции. При этом массовая доля кубического берцелианита $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ несколько снижается с 21.7(3)% до 19.0(4)%, а гексагонального $\gamma\text{-CuSe}$ незначительно увеличивается с 5.7(2)% до 6.8(2)%. Массовая доля ZrSe_3 увеличивается с 41.9(3)% до 51.4(5)%. На этой дифрактограмме также присутствуют рефлексы от следов SiO_2 и селена (0.9(1)%).

Дальнейший нагрев до 975°C приводит к исчезновению интеркалированной слоистой фазы, и основной фазой становится ZrSe_3 (62.6%). Также присутствуют ZrO_2 (2.6(1)%) и SiO_2 (18.4(6)%). Медь выделяется в виде отдельной металлической фазы.

На картине, полученной при комнатной температуре после охлаждения, присутствуют рефлексы кубического Cu_{2-x}Se ($F43m$). Все пики, принадлежащие этой фазе, расщеплены, что указывает на образование двух подобных фаз с близкими параметрами элементарной ячейки. Кроме того, этот образец содержит следы Cu (1.05(3)%). Слоистая интеркаляционная фаза по-прежнему отсутствует, основной фазой является фаза ZrSe_3 .

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о неравновесности процессов, происходящих при нагревании. Гипотеза состоит в том, что влияние давления паров селена на систему (его увеличение), приводит к значительному увеличению концентрации слоистой интеркалированной фазы за счет разложения ZrSe_3 . Перераспределение селена при образовании бинарных селенидов меди, по-видимому, приводит к появлению радикалов, содержащих ионы Zr . Они могут реагировать со стенками капилляра SiO_2 , вызывая загрязнение образца силикатами. Несколько странным выглядит исчезновение силиката циркония при самой

высокой температуре и после охлаждения. Однако следует иметь в виду, что образец представляет собой кварцевый капилляр, заполненный порошком в атмосфере аргона. При изменении температуры неизбежно меняется давление аргона в зоне нагрева. Он уравнивается потоком между капилляром и буферным объемом. В ходе этого процесса поток аргона может слегка вытеснять порошок образца. Это может привести к перемешиванию материала в капиллярном объеме. Кроме того, в нашем эксперименте облучается лишь небольшая часть этого капилляра. При фазовых переходах с выделением газообразного селена и изменением объема фаз возможен сдвиг облучаемой области. Вероятно, это приводит к тому, что образующиеся в малых концентрациях фазы могут как попадать, так и не попадать в облучаемую область образца.

Анализ заселенности окта- и тетраэдрических позиций показывает, что эти позиции практически одинаково энергетически выгодны. Это свидетельствует о высокой диффузионной подвижности меди в решетке ZrSe_2 . При этом заселенность тетраэдрически координированных позиций все же выше, чем октаэдрически координированных позиций. При изменении давления паров селена первыми пустеют окта-позиции, о чем свидетельствует изменение концентрации ZrSe_3 . Это может быть связано с тем, что в октаэдрических позициях атомы меди находятся в возбужденном состоянии, а в тетраэдрических – в основном.

Интересным фактом является отсутствие перехода слоистой фазы CuZrSe_2 в фазу шпинели, хотя при $350\text{ }^\circ\text{C}$ вся медь занимает только тетраэдрически координированные позиции, и состав точно соответствует шпинели. Стабильность слоистой модификации в случае Cu_xTiS_2 может быть связана с кинетическими трудностями при структурном переходе в шпинель. В данном случае температура $350\text{ }^\circ\text{C}$ достаточна для преодоления этих трудностей. Это означает, что шпинельная фаза в системе Cu_xZrSe_2 не образуется по термодинамическим причинам.

Выводы

Устойчивость фазы Cu_xZrSe_2 ограничена интервалом температур $525\text{--}975\text{ }^\circ\text{C}$. Нагрев до $525\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к растворению меди в Cu_xZrSe_2 до концентрации меди $\text{Cu}_{0.93}\text{ZrSe}_2$ с одной стороны и увеличению содержания фазы ZrSe_3 с другой.

Тот факт, что удалось вырастить монокристаллы, означает, что существует область устойчивости слоистой фазы. Вероятно, она стабилизируется высоким давлением пара селена, что недостижимо для капилляра.

2.3. Расчет температурного коэффициента расширения по данным рентгеновской дифракции

Из данных по терморентгенографии получен коэффициент температурного расширения, который является характеристикой анизотропии упругих констант в направлении некоторых осей. По изменению величины КТР можно сделать кое-какие выводы относительно характерных температур, связанных с перераспределением меди по различным позициям решётки ZrSe_2 . Пример полученных дифракционных картин для $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ показан на рисунке 16.

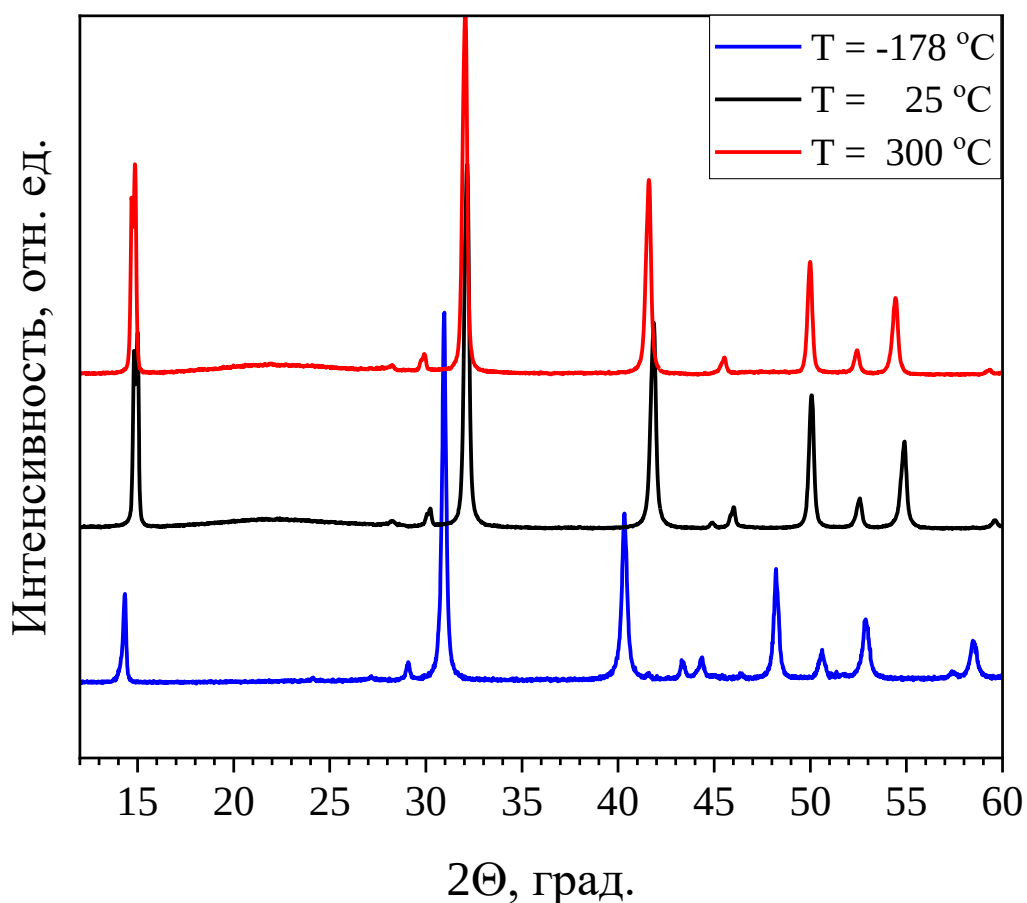


Рисунок 16 – Дифрактограммы для $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ ($-178\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Одним из ближайших аналогов $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ с точки зрения кристаллической структуры является CuCrSe_2 . В этой системе наблюдается переход из нецентросимметричной в центросимметричную структуру, когда атомы меди распределены сначала только по одной тетраплоскости, а при нагреве перераспределяются по обеим, что отражается на поведении параметров

элементарной ячейки. Поэтому для сравнения взяты данные по КТР для системы CuCrSe_2 [46], и, поскольку значения параметров решетки для $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ и CuCrSe_2 различны, более уместно представить их температурную зависимость в виде абсолютного значения изменения параметров Δa_0 и Δc_0 в зависимости от температуры. В таком виде температурные зависимости изменений параметров решетки и объема элементарной ячейки ΔV_0 показаны на рисунке 17.

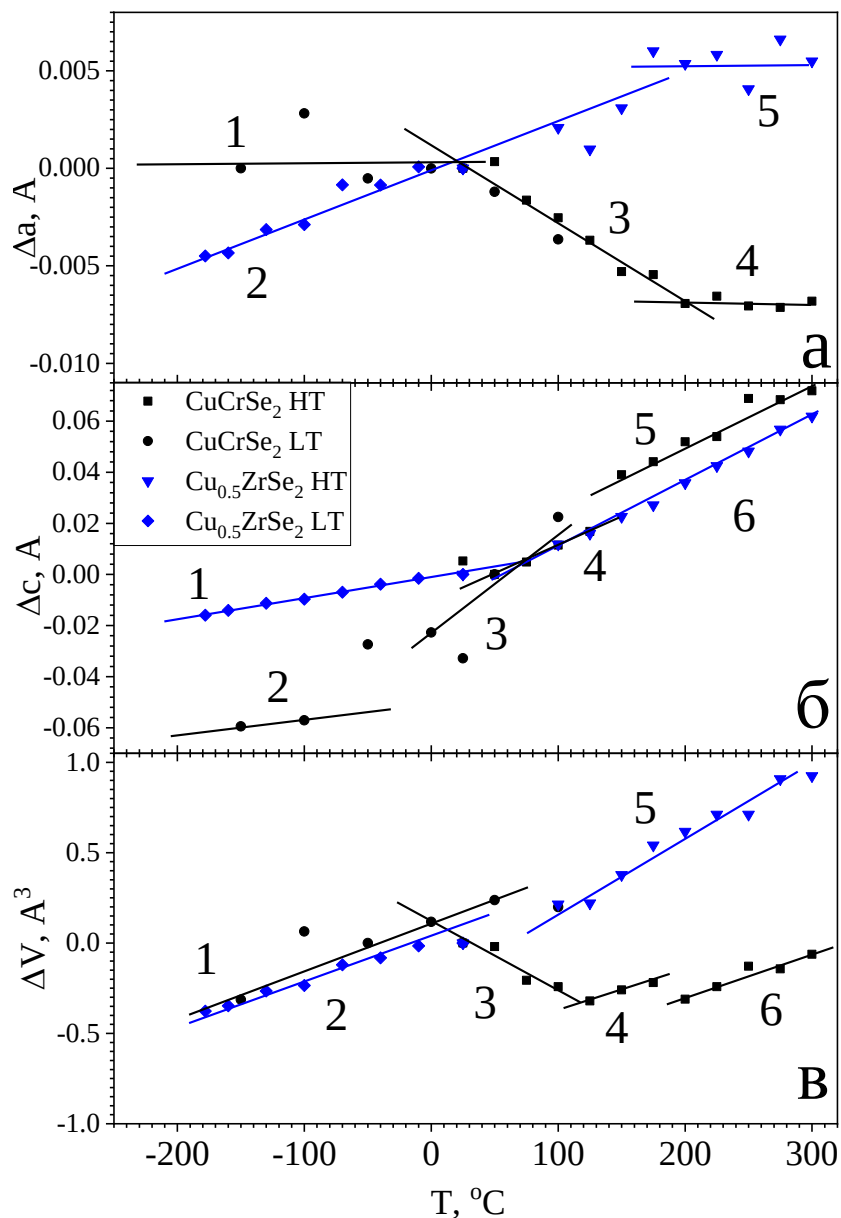


Рисунок 17 – Температурная зависимость параметров решетки a (а), c (б) и объема элементарной ячейки V_0 (в) для $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ и CuCrSe_2 . Области с примерно линейным поведением КТР для наглядности обозначены линиями. HT – данные полученные при нагреве, LT – данные полученные при охлаждении

Для температурной зависимости параметра a_0 можно выделить несколько областей для каждого из образцов. Для CuCrSe_2 имеются две линейные области с почти неизменным параметром a_0 (обозначены как 1 и 4 на рисунке 17) и область с уменьшающимся параметром a_0 с повышением температуры (область, обозначенная как 3). Соответственно, для областей 1 и 4 КТР составляет около 0, а для области 3 КТР отрицательна: $\text{КТР} = -1.33 \cdot 10^{-5}$. Эта зависимость может указывать на то, что переход между центросимметричными (ЦС) фазами и нецентросимметричными (НЦС) является фазовым переходом второго рода. Действительно, температурная зависимость объема элементарной ячейки (см. Рисунок 17, в) не показывает резкого излома, а плавно меняется. Такая зависимость указывает на то, что переход атомов Cu в одну и ту же тетраплоскость происходит постепенно, и существует широкая температурная область неравномерного заполнения кристаллографических позиций в обеих тетраплоскостях. Начало перехода в НЦС фазу при нагревании происходит примерно при комнатной температуре и завершается примерно при 200 °C.

В то же время для $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ наблюдается скачкообразное изменение объема элементарной ячейки и резкий разрыв параметров решетки при 79 °C для c и 170 °C для a_0 . Для области выше 170 °C КТР также составляет около 0, а для участка с более низкой температурой $\text{КТР} = 1.4 \cdot 10^{-5}$.

При увеличении температуры параллельно происходит процесс растворения меди в $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$. Так как этот процесс происходит постепенно, скачкообразное изменение параметров решетки только им не объяснить. Можно предположить, что это связано с переходом в НЦС состояние при этой температуре, и растворимость меди в таком состоянии несколько больше чем в ЦС фазе.

Примечательно, что КТР вдоль направления a_0 практически равен нулю для обеих фаз в ЦС-фазе, в то время как КТР вдоль c_0 увеличивается по сравнению с фазой НЦС. Это позволяет нам заключить, что НЦС упорядочение не уменьшает жёсткость решетки вдоль базовой плоскости вопреки тому, что интуитивно ожидается. В то же время объемный КТР даже уменьшается. Все это наводит на мысль, что причиной НЦС упорядочения может быть не оптимизация упругих

искажений, а ковалентные связи между тетракоординированными атомами меди и решёткой-хозяином. Безусловно, разница в поведении КТР вдоль осей a и c также указывает на участие упругих взаимодействий. Однако совпадение температур окончательной стабилизации ЦС фазы в решетках таких существенно отличающихся по массе атомов переходных металлов, как Zr и Cr, и, следовательно, поляризуемости, показывает, что упругое взаимодействие здесь не играет главной роли. Это коррелирует с тем фактом, что в известном суперионном проводнике Cu_2Se переход в суперионное состояние происходит в диапазоне температур 80-150 °C [47], что фактически совпадает с наблюдаемой точкой перехода в обсуждаемых материалах $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ и CuCrSe_2 . Очевидно, что этот переход следует связать не с упругим взаимодействием, а с особенностями ковалентной связи меди с тетраэдрическим окружением селена.

Следует отметить, что в суперионной фазе Cu_2Se атомы Cu также тетраэдрически координированы атомами Se. Среднее расстояние Cu-Se в НЦС фазе составляет 2.454 Å по сравнению с 2.324 Å в ЦС-фазе [34]. Расстояние Cu-Se в НЦС фазе менее чем на 2% отличается от расстояния в Cu_2Se , которое составляет 2.488 Å [48]. Таким образом, координация Cu в НЦС фазе значительно ближе к таковой в Cu_2Se .

Данные исследования позволяют связать нецентросимметричное распределение меди в материалах со структурой делафоссита не с анизотропией упругих постоянных, а с ковалентным взаимодействием между тетраэдрически скоординированными атомами селена и меди. Это объясняет причину отсутствия такого упорядочения в материалах MCrX_2 , $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ [49]. Действительно, связь щелочных металлов с решеткой почти полностью ионная, так что ковалентное взаимодействие в подрешетке металла M, координируемое халькогеном, пренебрежимо слабо.

С другой стороны, плоскость, состоящая из тетраэдров селена, содержащих медь, воспроизводит локальное окружение меди, близкое к тому, которое наблюдается в Cu_2Se . То есть образуется слой материала, подобного бинарному халькогениду меди.

При заполнении медью тетраэдрически координированных позиций, переходный металл решетки-хозяина не влияет на локальное окружение меди, и локальное окружение меди совпадает с оным в бинарном халькогениде Cu_2Se . Можно предположить, что образование связанной сети кристаллографических положений, тетраэдрически координированных атомами Se, стабилизирует структурный фрагмент, аналогичный Cu_2Se . Следовательно, природа переходного металла, образующего основную решетку, Cr или Zr, не важна. Она должна, однако, обеспечивать тетра-координацию интеркаланта.

2.4 Монокристаллы Cu_xZrSe_2

2.4.1 Выращивание монокристаллов

Некоторые эксперименты очень требовательны к чистоте и ровности поверхности образца, на порошках такого качества поверхности добиться невозможно, поэтому необходимо использовать монокристаллы. Кроме того, неоднородность поликристаллических образцов при $x > 0.5$ не позволяет исследовать свойства этих материалов на порошках. Приходится использовать монокристаллы.

Для роста монокристаллов порошок Cu_xZrSe_2 массой 1.5 г и кристаллы I_2 массой 50–100 мг помещали в кварцевую ампулу 10 см в длину и 16 мм в диаметре. Ампула вакуумировалась до 10^{-5} Торр и помещалась в печь с градиентом температуры приблизительно $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мм}$. Cu_xZrSe_2 помещали на горячий конец ампулы при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$. Через 1 неделю на холодном конце ампулы с температурой $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ вырастают монокристаллы [50,51]. Для контроля состава выращенных монокристаллов их необходимо аттестовать.

2.4.2 Характеризация монокристаллов

Для характеристики монокристаллов используется сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

СЭМ создает изображения образца путем сканирования его сфокусированным лучом электронов. Электроны, генерируемые на катоде и фокусируемые магнитной линзой, взаимодействуют с атомами образца, создавая различные сигналы (обратно-рассеянные и вторичные электроны, рентгеновские лучи). Обратно рассеянные и вторичные электроны дают информацию о топографии поверхности, рентгеновские лучи дают информацию о составе поверхности. Проводящий образец крепится либо токопроводящей лентой, либо металлическими винтами, позволяющими заземлить образец, чтобы избежать зарядки образца бомбардируемыми электронами.

Примеры СЭМ-изображений поверхности «as grown» монокристаллов приведены на рисунке 18.

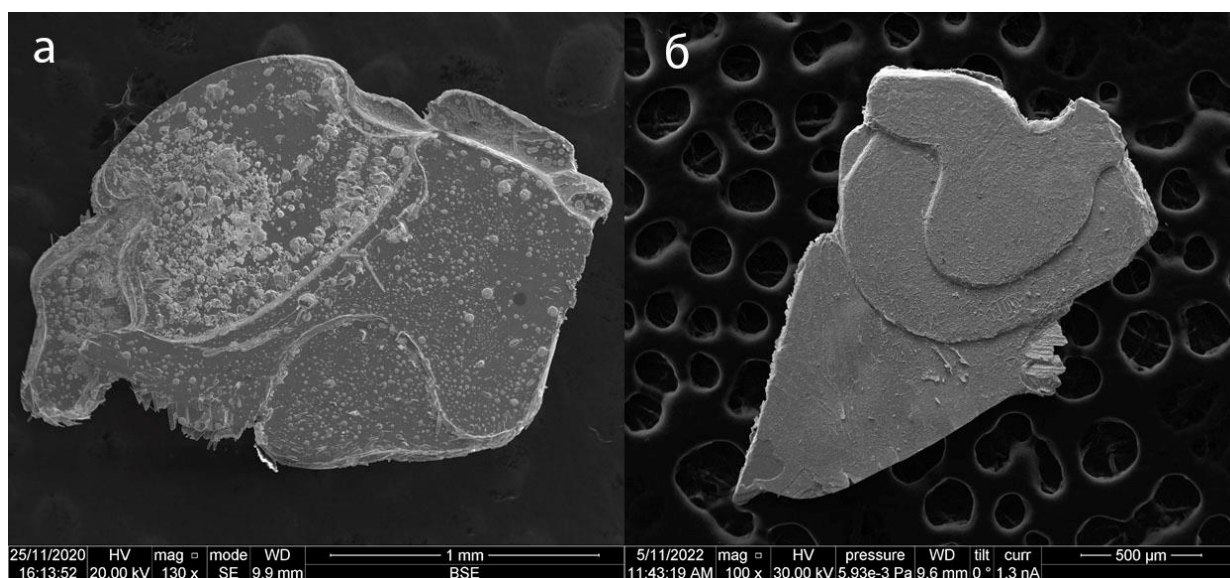


Рисунок 18 – Изображения монокристаллов $\text{Cu}_{0.46}\text{ZrSe}_2$ (а) и $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$ (б) полученные на сканирующем электронном микроскопе

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) – это аналитический метод, используемый для элементного анализа или химической

характеристики образца. Он основан на исследовании эмиссионных спектров образца. Падающий электронный пучок возбуждает электрон во внутренней оболочке, выбрасывая его из оболочки и создавая электронную дырку там, где находился электрон. Электрон из внешней оболочки с более высокой энергией затем заполняет дырку, и разница в энергии между оболочкой с более высокой энергией и оболочкой с более низкой энергией высвобождена в виде рентгеновских лучей. Интенсивность и энергию рентгеновских лучей, испускаемых образцом, можно измерить с помощью энергодисперсионного спектрометра. Поскольку энергия рентгеновских лучей характеризует разницу энергий между двумя оболочками и атомную структуру элемента, из которого они были испущены, это позволяет установить элементный состав образца.

EDX можно использовать для элементного анализа поверхности монокристаллов при получении изображений СЭМ (пример на рисунке 19).

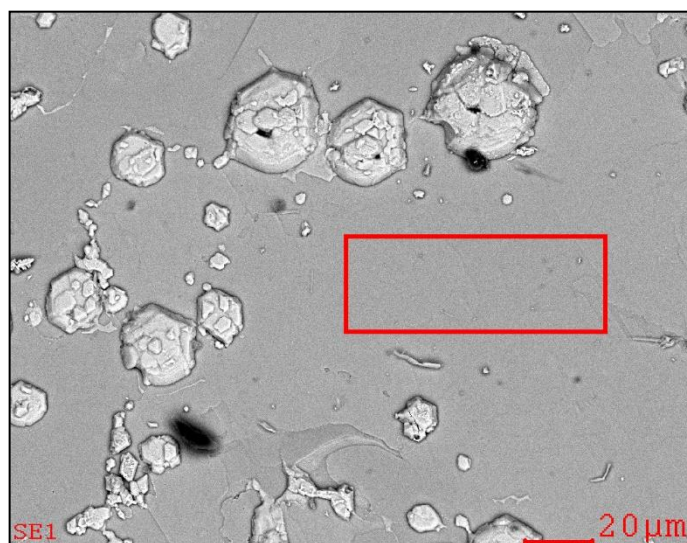


Рисунок 19 – Изображение монокристалла $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$ на сканирующем электронном микроскопе. Красная рамка – область, с которой будет произведен анализ EDX

Примеры спектров EDX анализа представлены на рисунке 20 и в таблице 3.

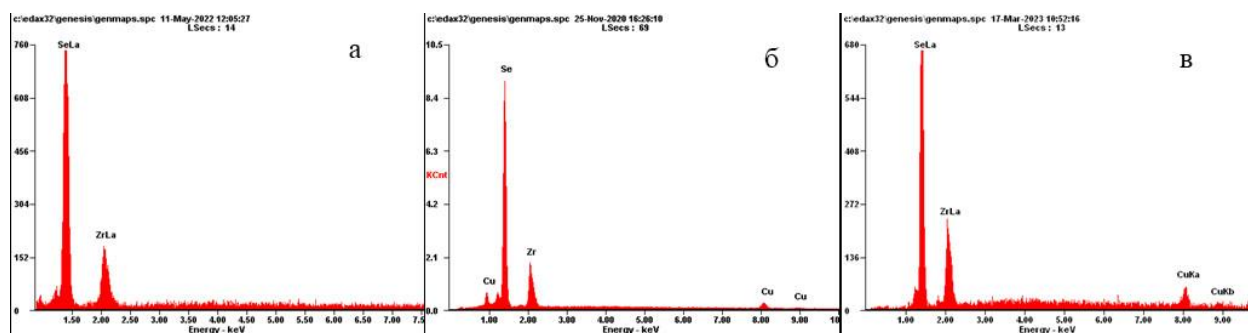


Рисунок 20 – Спектры EDX для монокристаллов $\text{Cu}_{0.46}\text{ZrSe}_2$ (а),
 $\text{Cu}_{0.21}\text{ZrSe}_2$ (б), $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$ (в)

Таблица 3 – Результат расчета состава монокристаллов по EDX-спектрам

	$\text{Cu}_{0.19}\text{Zr}_{0.86}\text{Se}_2$		$\text{Cu}_{0.27}\text{Zr}_{0.85}\text{Se}_2$		$\text{Cu}_{0.16}\text{Zr}_{0.82}\text{Se}_2$	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
<i>ZrL</i>	31.63	28.25	30.62	27.17	30.88	27.59
<i>CuK</i>	04.82	06.18	06.88	08.76	04.20	05.38
<i>SeK</i>	63.55	65.57	62.51	64.07	64.93	67.03

Как видно из рисунка 2.14, на поверхности кристалла есть как чистые гладкие области, так и некоторые включения. Эти включения представляют собой йодиды меди, которые образуются на поверхности образца при росте кристаллов, так как рост кристаллов происходит с использованием I_2 в качестве газа носителя (см. Рисунок 21 и таблицу 4), а также включения ZrSe_3 , так как кристалл мог вырасти в зоне ампулы с температурой, соответствующей устойчивости ZrSe_3 (см. Таблицу 2).

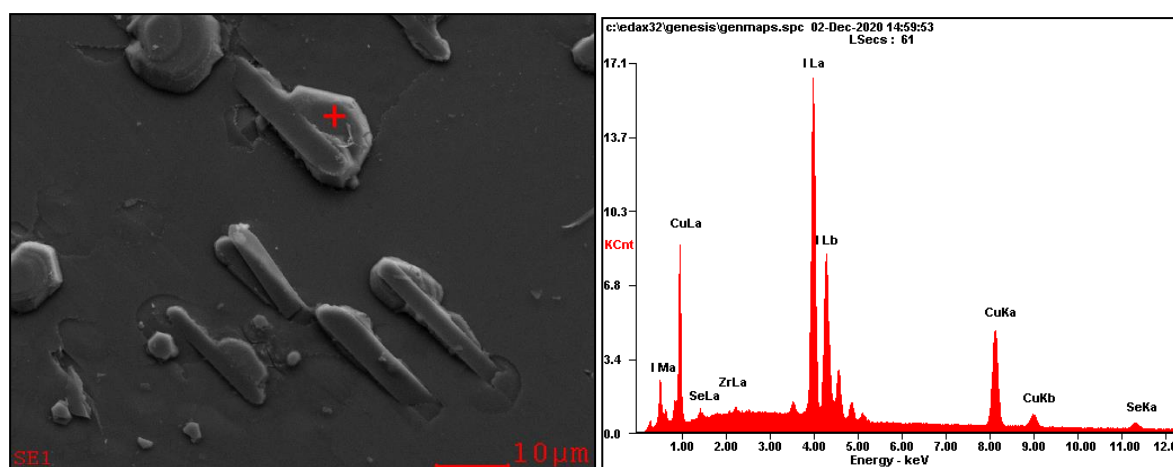


Рисунок 21 – СЭМ-изображение монокристалла Cu_xZrSe_2 и анализ
включения с поверхности монокристалла. Состав включения CuI

Таблица 4 – Результат расчета состава включения с поверхности монокристалла по EDX спектрам

	Wt%	At%
<i>ZrL</i>	00.22	00.22
<i>IL</i>	61.12	45.13
<i>CuK</i>	30.49	44.96
<i>SeK</i>	08.17	09.69
Результирующий состав	CuI+9.69Se	

Скалывание образца непосредственно перед экспериментами фотоэлектронной и рентгеновской спектроскопии позволяет избавиться от этих загрязнений. Процесс скола монокристалла происходит в несколько этапов:

- 1) Монокристалл клеится на подложку с помощью специального двухстороннего проводящего скотча (медный или карбоновый), либо на двухкомпонентную серебряную эпоксидную смолу.
- 2) Сверху монокристалла на тот же скотч или на эпоксидную смолу клеится цилиндр (обычно шляпка небольшого гвоздика или шлифованный керамический резистор (0.25 Вт), диаметр подбирается чуть меньшим, чем диаметр кристалла.
- 3) После высыхания клея монокристалл помещается в камеру подготовки, и она вакуумируется до $\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст.
- 4) Специальным манипулятором (вид манипулятора может отличаться в зависимости от прибора) резким движением приклеенный цилиндр сбивается вдоль плоскости кристалла. Так как кристаллы слоистые, верхняя часть монокристалла скалывается, и получается чистая атомарно гладкая поверхность, которая пригодна для дальнейших исследований.

2.4.3 Рентгеновская дифракция на монокристаллах

Заполнение атомами Cu тетраэдрически координированных позиций, обнаруженное посредством РСА на порошковых образцах, не даёт полного представления о положении Cu в решётке ZrSe_2 . Это связано с тем, что тетраэдрически координированные позиции формируют две плоскости (тетраплоскости), смещённые относительно середины ВдВ-щели. Поэтому возможны варианты, когда Cu равномерно распределена по обеим тетраплоскостям (в этом случае структура оказывается центросимметричной (ЦС)), и когда Cu сосредоточена только в одной тетраплоскости (в этом случае структура нецентросимметрична – НЦС). Кроме того, возможны и промежуточные варианты с ненулевым, но неравным заполнением обеих тетраплоскостей.

Порошковая дифракция позволяет определить Лауэвскую группу симметрии материала, отличающуюся от истинной присутствием центра симметрии. Поэтому порошковая дифракция не позволяет отличить ЦС фазы от НЦС.

Монокристалльная дифрактометрия выполнена на рентгеновском монокристалльном дифрактометре Xcalibur 3, излучение Cu K. Для того, чтобы получить хорошие данные монокристалльной дифрактометрии, кристаллы должны быть свободны от двойников и дислокаций, и, как видно из фотографий СЭМ, на большинстве кристаллов на поверхности присутствуют загрязнения. Удалось вырастить только 1 монокристалл качества, подходящего для монокристалльной дифрактометрии. Монокристалл $\text{Cu}_{0.27}\text{ZrSe}_2$ исследован при двух температурах: комнатная и при охлаждении жидким азотом до 150 К. При температуре 150 К структура монокристалла предположительно меняется, и пространственная группа переходит из $P\bar{3}m1$ в $P3m1$, т.е. лишается центра симметрии (см. Рисунок 22 и таблицы 5 и 6).

Таблица 5 – Параметры расчета монокристалльной дифракции $\text{Cu}_{0.27}\text{ZrSe}_2$ при охлаждении до 150 К. Пространственная группа $P3m1$

	x	y	z	U_{11}	U_{33}	U_{12}	Заполнение
Se	0.33333	0.66667	0.74940	0.015	0.020	0.007	1
Zr	0.66667	0.33333	0.49500	0.013	0.036	0.007	1
Se	0.00000	0.00000	0.24700	0.009	0.031	0.005	1
Cu	0.33333	0.66667	0.11900	0.019	0.040	0.010	0.270
$R_1 =$ 0.1142	$wR_2 =$ 0.2731	Goof = 1.861	Flack = 0.1(2)	$a_0 =$ 3.795 Å	$c_0 =$ 6.212 Å	$V_0 =$ 77.48 Å ³	

Таблица 6 – Параметры расчета монокристалльной дифракции $\text{Cu}_{0.27}\text{ZrSe}_2$ при комнатной температуре. Пространственная группа $P\bar{3}m1$

	x	y	z	U_{11}	U_{33}	U_{12}	Заполнение
Se	0.33333	0.66667	0.25400	0.015	0.029	0.007	1
Zr	0.00000	0.00000	0.00000	0.017	0.038	0.008	1
Cu	0.33333	0.66667	0.54000	0.020	0.023	0.010	0.135
$R_1 =$ 0.1119	$wR_2 =$ 0.2718	Goof = 1.111	$a_0 =$ 3.795 Å	$c_0 =$ 6.212 Å	$V_0 =$ 77.48 Å ³		

Параметры решётки, полученные при уточнении монокристаллической дифракционной картины, отличаются от параметров решётки, полученных для порошковых образцов. Причиной тому, вероятно, различие в точности методов порошковой и монокристалльной дифракции. Более убедительным методом является полнопрофильный анализ, полученный из порошковой дифракции.

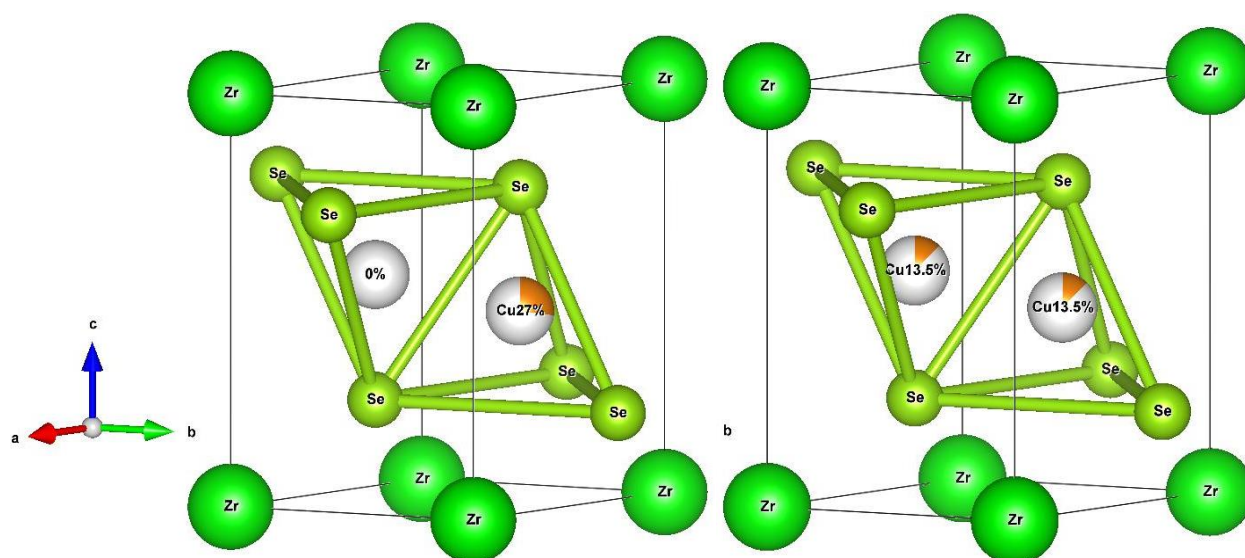


Рисунок 22 – Кристаллическая структура для монокристалла $\text{Cu}_{0.27}\text{ZrSe}_2$, слева – 150 K, справа – комнатная температура

Переход в одну тетраплоскость можно рассматривать как образование слоя, похожего на Cu_2Se , разрушающегося при нагреве.

2.5 Сканирующая туннельная микроскопия Cu_xZrSe_2

Для изучения морфологии поверхности и выявления дефектов с атомным разрешением применяется метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Принцип работы метода основан на подаче напряжения сдвига между зондом и образцом. Когда зонд приближается к поверхности образца на расстояние около $10 \text{ \AA}$, электроны начинают туннелировать через зазор между ними. Результирующий туннельный ток изменяется в зависимости от расстояния между зондом и поверхностью образца.

Для проведения исследования с помощью СТМ образец и зонд должны быть проводниками или полупроводниками. Данный метод не подходит для построения изображений диэлектриков.

Зависимость туннельного тока от дистанции является экспоненциальной. Туннельный ток (I_t) вычисляется по формуле (2):

$$I_t = e^{-kd}, \quad (2)$$

где d – это дистанция между зондом и поверхностью образца.

При изменении расстояния между зондом и поверхностью образца всего на 10 % (около 1 Å) туннельный ток меняется на порядок. Эта экспоненциальная зависимость обеспечивает сканирующему туннельному микроскопу (СТМ) высокую чувствительность. СТМ позволяет визуализировать поверхность образца с высокой точностью в вертикальном направлении – до долей ангстрема, а также с атомарным разрешением в горизонтальной плоскости.

Схема методик измерений при постоянной высоте и постоянном токе показана на рисунке 23 и описана в [52]. В режиме постоянной высоты зонд перемещается в горизонтальной плоскости над поверхностью образца, и туннельный ток изменяется в зависимости от рельефных и электронных свойств поверхности. Туннельный ток измеряется в каждой точке поверхности образца, топографическое изображение поверхности представлено на рисунке 23 (верхняя панель).

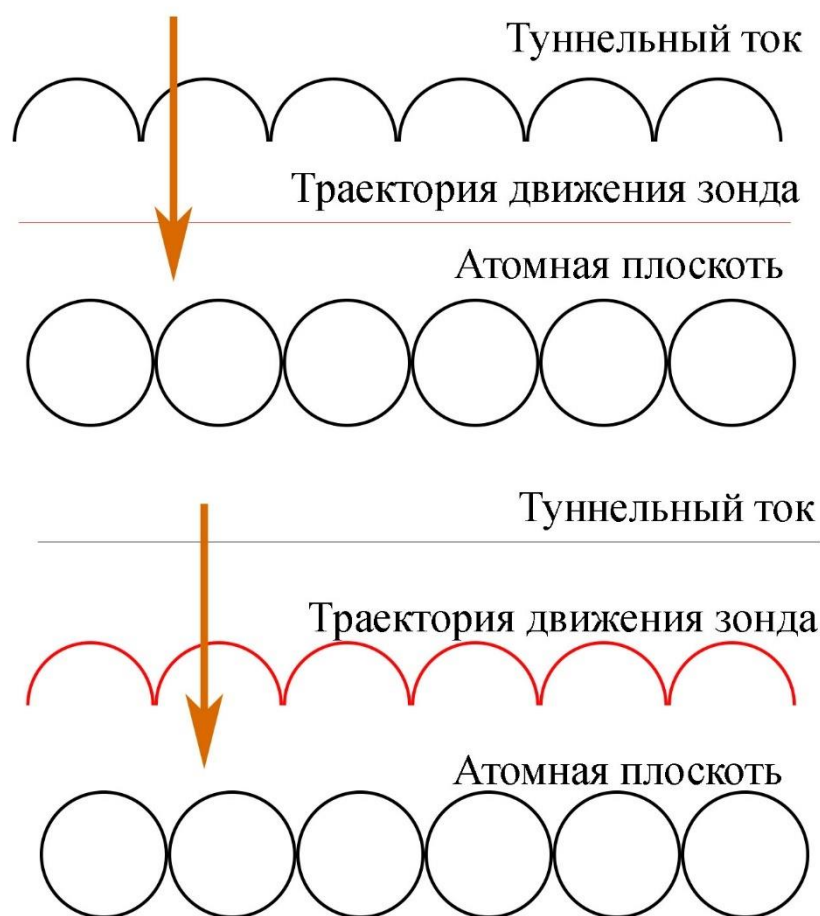


Рисунок 23 – Сравнение методов постоянной высоты (сверху) и постоянного туннельного тока (снизу) для СТМ

В режиме постоянного тока сканирующей туннельной микроскопии применяется обратная связь, которая поддерживает постоянное значение туннельного тока путем регулировки высоты сканера в каждой конкретной точке измерения, как показано на рисунке 23 (нижняя панель). Например, когда система обнаруживает увеличение туннельного тока, она регулирует его с помощью Z-сканера путем увеличения дистанции между зондом и образцом. В режиме постоянного тока перемещение сканера обеспечивает получение массива данных. Если система сохраняет туннельный ток постоянным с погрешностью в нескольких процентах, дистанция «зонд-образец» также будет постоянной в пределах нескольких сотен ангстрем. Каждый из двух методов имеет преимущества и недостатки. Режим постоянной высоты работает быстрее, так как система не

перемещает сканер вверх-вниз, но он удобен только для изучения достаточно гладких поверхностей. Режим постоянного тока измеряет рельефность с высокой точностью, но требует больше времени.

После первичной обработки сигнал туннельного тока формирует топографическое изображение образца. Величина туннельного тока соответствует электронной плотности поверхности. Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) чувствителен к количеству заполненных или незаполненных электронных уровней вблизи уровня Ферми в пределах энергетического диапазона, определяемого напряжением сдвига. Таким образом, СТМ не просто измеряет физическую топографию (рельеф), но и оценивает саму возможность постоянного прохождения электронов для данной поверхности.

Сканирующий туннельный микроскоп может быть использован в качестве инструмента для анализа поверхности, который позволяет сканировать электронные свойства поверхности образца с атомарной точностью.

Измерения на сканирующем туннельном микроскопе были выполнены в лаборатории STRAS (Surface sTructure and Reactivity at the Atomic Scale), CNR IOM, Italy на приборе LT-STM при температуре 77 К и давлении 10^{-5} мбар в режиме постоянного тока. Так как поверхность монокристалла при его росте загрязняется йодидами меди, поверхность необходимо очистить, например, путем скола. Методика скалывания описана в разделе 2.4.2.

Расчет электронной структуры и решеточных свойств серии соединений ZrSe_2 , легированных $\text{Cu}(\text{Zr})$, $\text{Cu}(\text{Zr})_x\text{ZrSe}_2$, выполнен д.ф.-м.н. Леоновым Иваном Васильевичем в лаборатории Теоретической физики ИФМ УрО РАН. Расчет проводился в рамках теории функционала плотности (DFT). В расчетах использовался метод псевдопотенциала, реализованный в пакете Quantum Espresso. В DFT в качестве обменно-корреляционного функционала использовался метод обобщенного градиентного приближения PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). DFT-расчеты проводились для $4 \times 4 \times 2$ сверхрешетки ZrSe_2 с пространственной группой $P\bar{3}m1$ (96 атомов). Расчеты проводились для $\text{Cu}(\text{Zr})_x\text{ZrSe}_2$ с $x = 1/32$, при этом примесный атом $\text{Cu}(\text{Zr})$ находился в междоузлии $P\bar{3}m1$ кристаллической решетки

с октаэдрическим и тетраэдрическим окружением. Обрезание кинетической энергии для базиса плоских волн было установлено на $36 R_y$ для волновой функции и $360 R_y$ для зарядовой плотности. В DFT проводилась релаксация атомных позиций (выполнена с точностью 10^{-3} эВ/Å). Интегрирование в обратном пространстве в процессе самосогласования выполнялось на сетке $4 \times 4 \times 4$ k точек полной зоны Бриллюэна.

Образец для исследования – монокристалл $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$. Состав образца подобран сильно разбавленным, чтобы исключить влияние меди в разной координации друг на друга. Предварительно образец скалывали в подготовительной камере (методика скалывания описана в разделе 2.4.2). Образцы слоистых дихалькогенидов переходных металлов скалываются по Ван-дер-Ваальсовой щели, т.е. поверхность сколотого кристалла представляет собой слой Se. Для исследования образца выбран метод постоянной высоты. Напряжение выбрали 1 В, так как при таком напряжении картинка получается наиболее четкая и информативная, как это видно из рисунка 24.

Пример картинок СТМ с одной и той же области кристалла при изменении напряжения показан на рисунке 24. Видно, что при изменении напряжения на игле можно менять глубину сканирования, тем самым захватывая разное количество слоев.

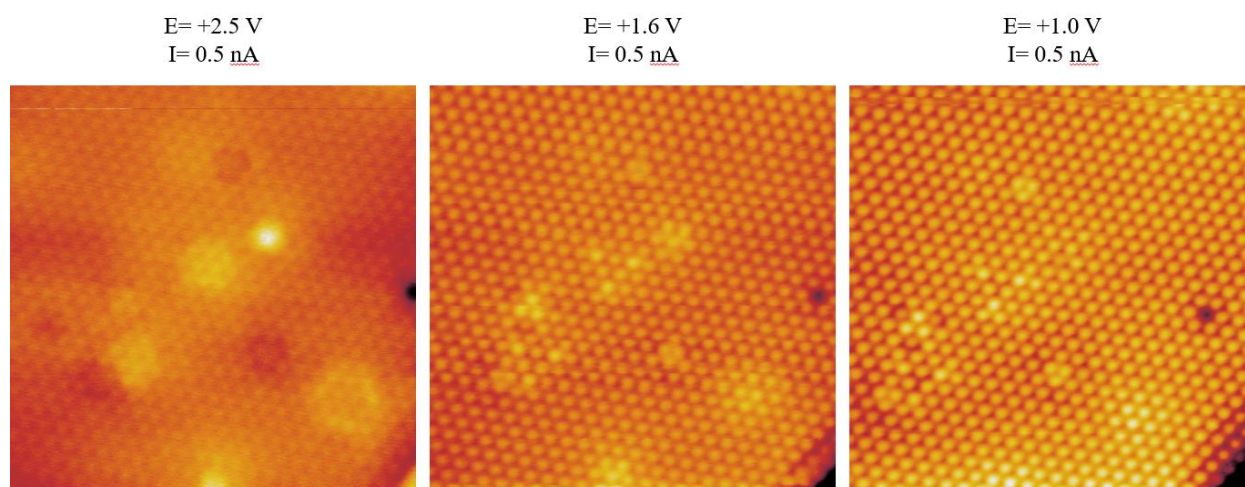


Рисунок 24 – Изображения одного и того же участка с СТМ с различным напряжением на игле

На полученных изображениях для $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$ видно, что поверхность кристалла представляет собой тригональную структуру, что согласуется с данными, полученными из рентгеноструктурного анализа.

Для более подробного изучения дефектной структуры наиболее интересные области на кристалле сняты более качественно. На области монокристалла, показанной на рисунке 25, хорошо видно присутствие двух типов дефектов (обозначены белыми рамками).

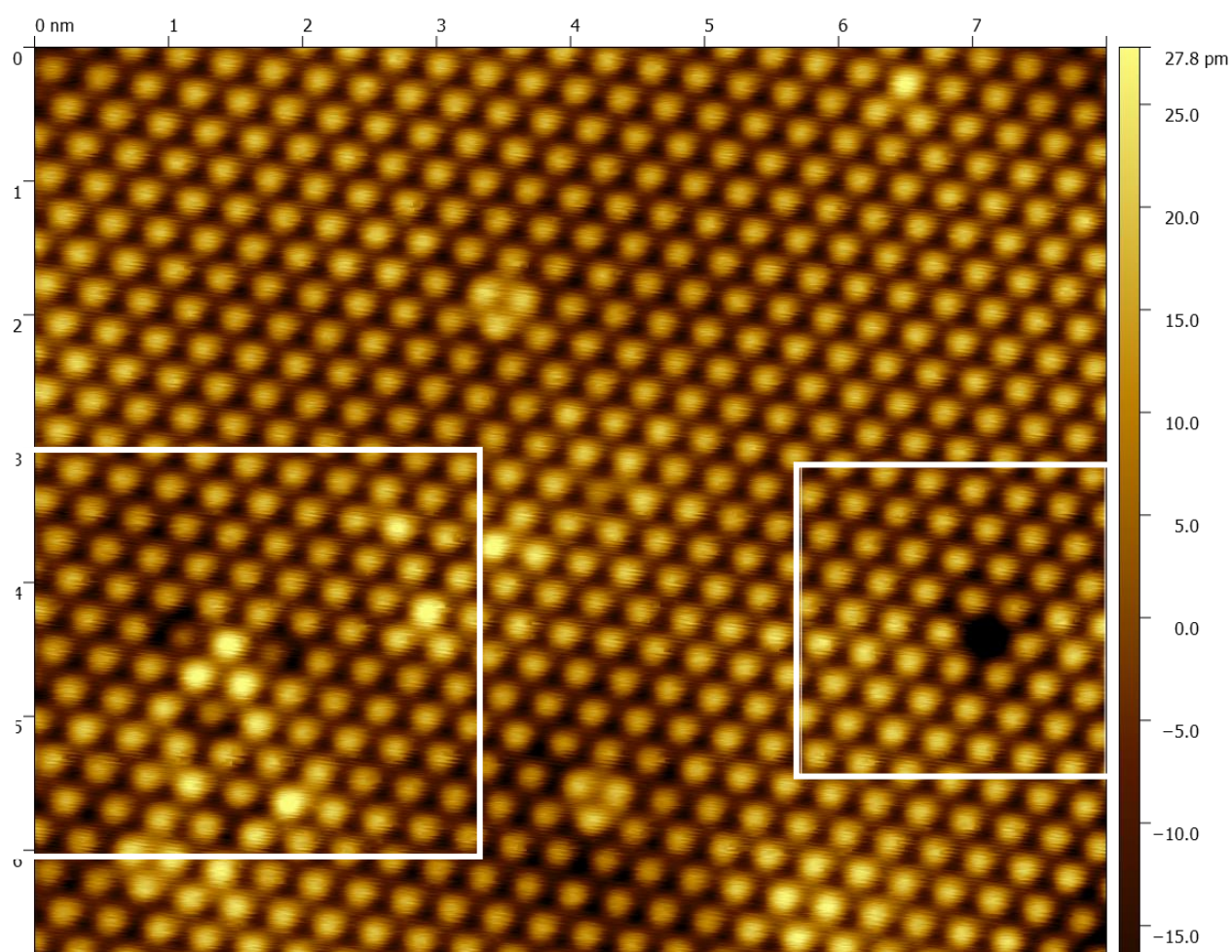


Рисунок 25 – Изображение СТМ участка поверхности монокристалла $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$ с двумя типами дефектов

Для анализа поверхности монокристалла использовалось ПО Gwyddion [53]. Постройка профилей поверхности вдоль произвольных линий позволяет оценить геометрию поверхности кристалла. На правой области (правая белая рамка на рисунке 25) виден дефект – вакансия селена. При анализе профилей (см. Рисунок

26), построенных вдоль направления a элементарной ячейки видно, что черная яма имеет глубину более 6 ангстрем.

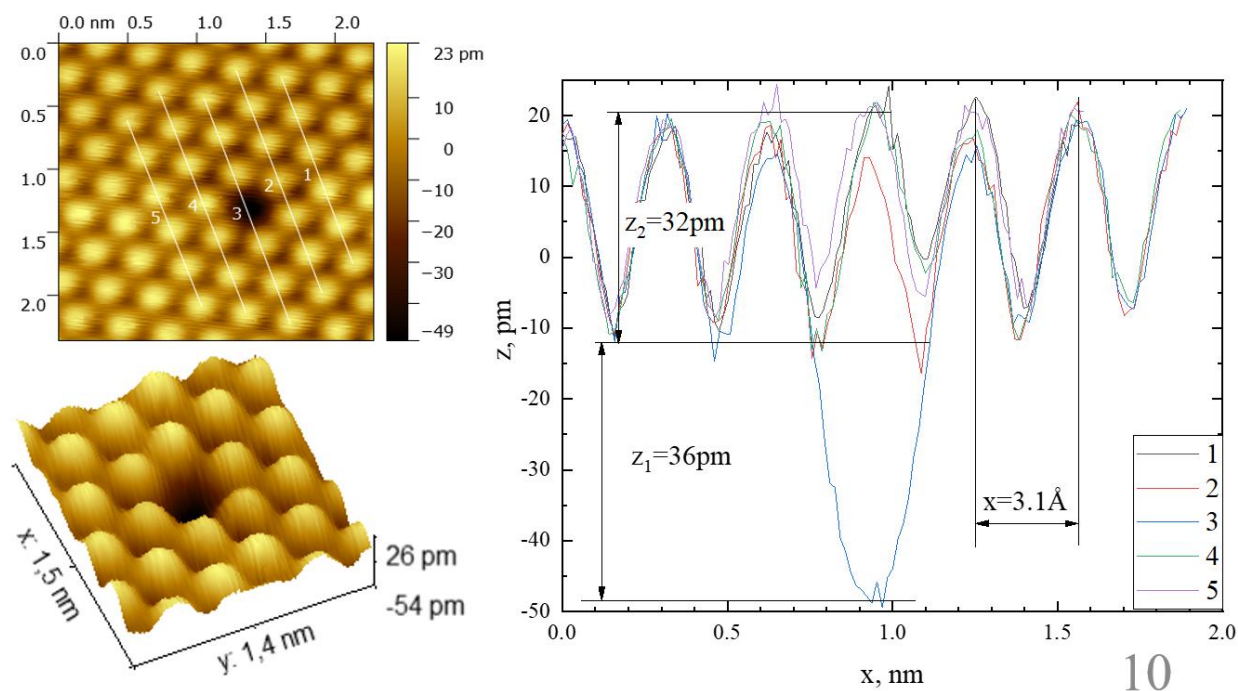


Рисунок 26 – Анализ правой области из рисунка 2.20

Для более точного понимания типов дефектов в кристалле сделан расчет плотности состояний и получены срезы по кристаллографическому направлению (001). Дефект, представленный на рисунке 26, совпадает с расчетом для вакансии Se (см. Рисунок 27).

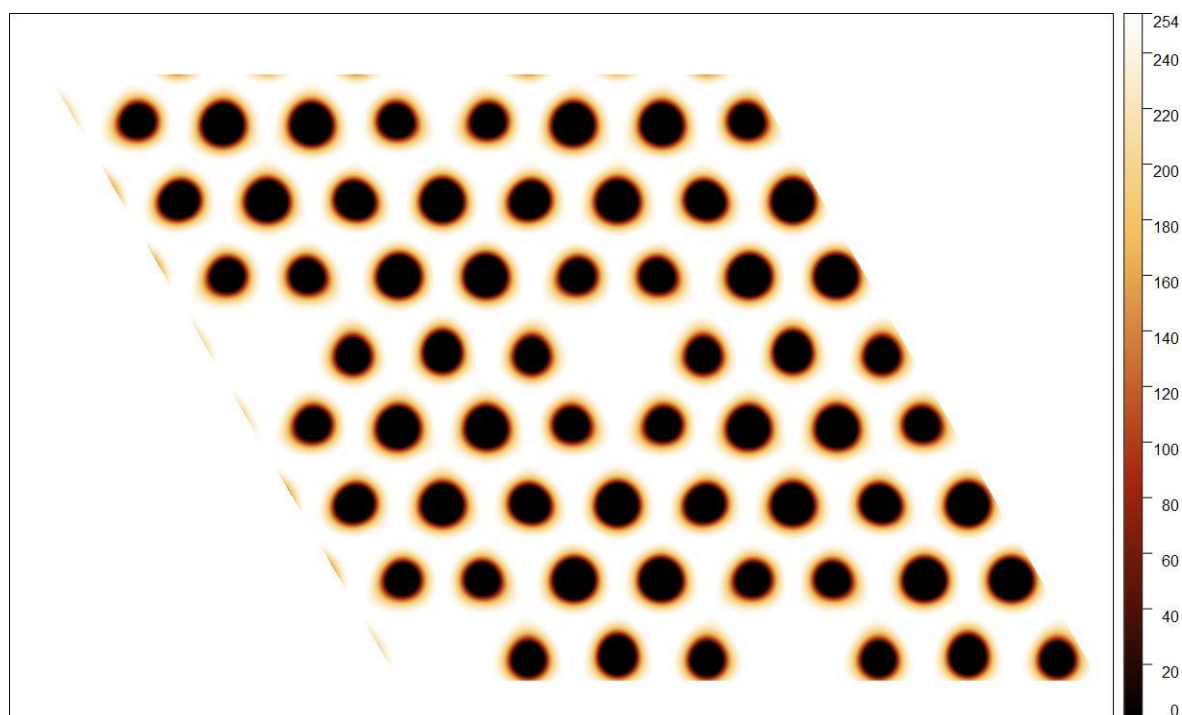


Рисунок 27 – Расчетная картина СТМ для Cu_xZrSe_2 с присутствием вакансии Se

На белой области слева рисунка 25 виден выпуклый треугольник, который, возможно, свидетельствует о интеркаляции атома в октаэдрическую позицию (см. Рисунок 28). Расчет картины СТМ для данного случая показал, что данный дефект больше похож на атом Cu в октаэдрической позиции (см. Рисунок 29а), чем на атом Zr в этой же позиции (см. Рисунок 29б).

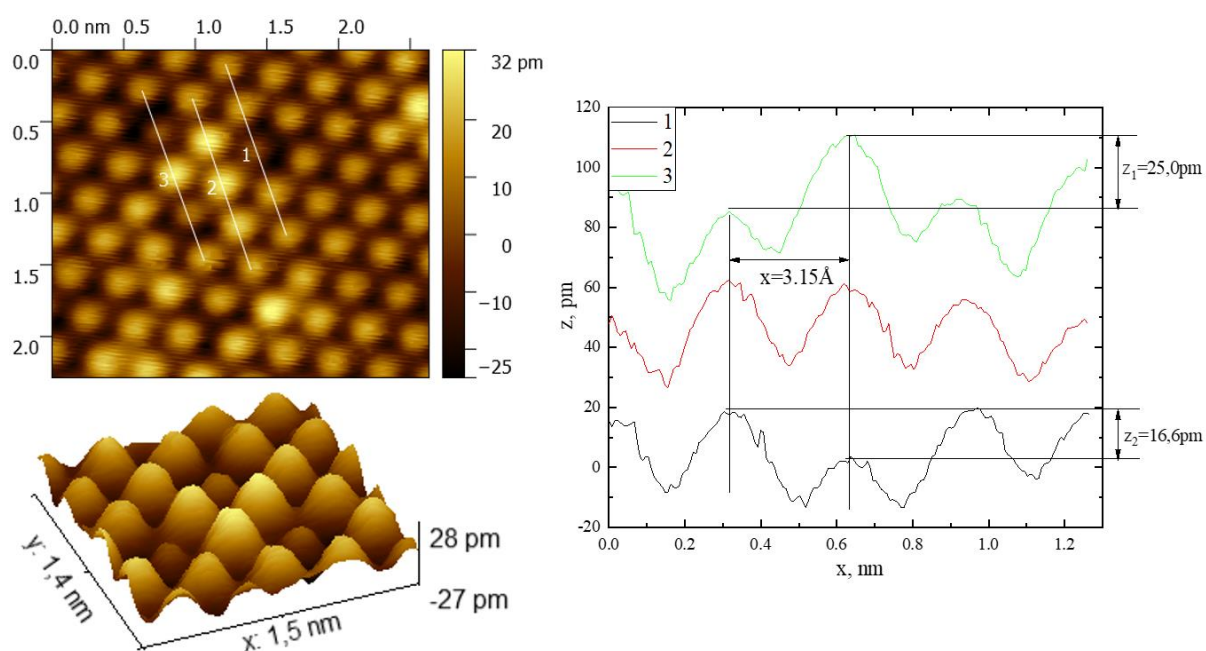


Рисунок 28 – Анализ левой области из рисунка 25

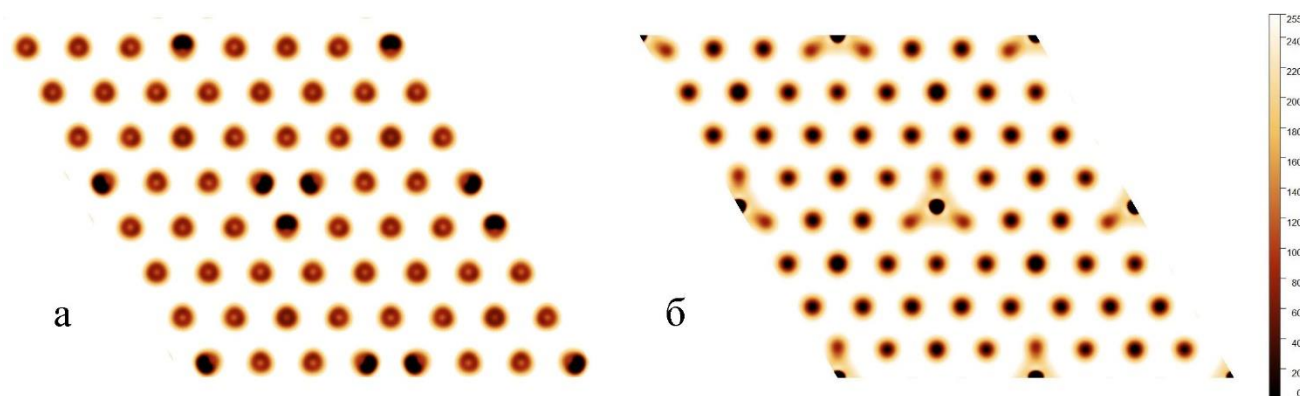


Рисунок 29 – Расчетная картина СТМ для Cu_xZrSe_2 с присутствием интеркалированного атома: а) Cu в октаэдрической позиции и б) Zr в той же позиции

Выводы

Наличие вакансий Se обеспечивает возможность попадания атомов из атмосферы не только через края кристалла, но и через его поверхности, что положительно сказывается на диффузии. Отсутствие междоузельного халькогена говорит о том, что при образовании вакансий Se он испаряется, образуя дефекты по Шоттки. Вакансии циркония не обнаружены. Возможно, это связано с тем, что для компенсации 1 вакансии циркония требуется 2 вакансии селена. Поэтому вакансии циркония встречаются значительно реже. С другой стороны, возможно, вакансии селена компенсируются электронами, вносимыми вместе с интеркалируемой медью.

Результаты и выводы относительно кристаллической структуры Cu_xZrSe_2

В системе Cu_xZrSe_2 при малых x медь заполняет октаэдрически координированные позиции, переход в тетраэдрические координированные позиции связан тем, что образуется слой, похожий на Cu_2Se .

Синтез Cu_xZrSe_2 при комнатной температуре дает однородный материал. И такой метод синтеза подходит для такого нестабильного материала. Это говорит о том, что медь при комнатной температуре достаточно подвижна. Это указывает на

близость энергии связи иона меди в октаэдрически и тетраэдрически координированной позиции с основной решеткой. Систему Cu_xZrSe_2 можно синтезировать таким образом в отличие от системы Cu_xZrS_2 , так как ZrSe_2 имеет более высокую проводимость, чем ZrS_2 , что обеспечивает хороший электрический контакт между металлической медью и всем объемом порошинки матрицы.

То, что при этом удастся вырастить монокристаллы — это удивительный факт. Стабильность слоистой интеркаляционной фазы CuZrSe_2 быстро снижается с повышением температуры, так что высокотемпературный предел стабильности этой фазы находится между 525°C и 975°C . Вероятно, этот предел зависит от давления Se над поверхностью материала. Это следует учитывать при выращивании монокристаллов. Монокристаллы получаются как часть неоднородной и неоднородной композиции, общий фазовый состав которой согласуется с результатами высокотемпературных структурных исследований.

Результаты, представленные в главе 2, опубликованы в работах [A2, A4, A6, A7].

3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА Cu_xZrSe_2

3.1 Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия

Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия использует в качестве источника первичного излучения рентгеновское излучение (лежащее в диапазоне от 10 эВ до 10 МэВ). В качестве источника рентгеновского излучения могут быть использованы рентгеновские трубки или источники синхротронного излучения. Рентгеновские трубки позволяют получать излучение только строго определённой длины волны. Синхротрон же позволяет получить излучение в широком диапазоне длин волн. В работе использованы три методики: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS), рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS) и резонансная рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (ResPES).

Рентгеновские спектры для монокристаллов ZrSe_2 , $\text{Cu}_{0.1}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$ измерены на линии CNR BACH на синхротроне Elettra в Триесте, Италия [42]. Спектры для монокристалла $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$ получены на линии SuperESCA на синхротроне Elettra в Триесте, Италия. Спектры XPS для монокристаллов $\text{Cu}_{0.6}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.8}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.9}\text{ZrSe}_2$, Cu_1ZrSe_2 получены в Ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» (РЦ ПМСИ) Научно-исследовательского парка Санкт-Петербургского государственного университета. Все образцы были сколоты *in situ* в вакуумной камере при давлении ниже $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Чистота поверхности подтверждена отсутствием пиков кислорода и углерода в обзорных спектрах. Спектры валентной полосы и остовные уровни были получены в РЦ ПМСИ СПбГУ с использованием энергии фотонов 540 эВ и полного энергетического разрешения 0.15 эВ. Спектры валентной полосы, полученные на синхротроне Elettra при энергии фотонов $E_{exc} = 330$ эВ, имели полное энергетическое разрешение 0.17 эВ. Энергии связи откалиброваны на уровень Ферми эталоном Au. Спектры поглощения Zr $M_{2,3}$ были получены в режиме полного выхода электронов с энергетическим разрешением ~ 0.08 эВ и откалиброваны с использованием соответствующих спектров поглощения чистого

металла. Спектры валентной полосы ZrSe_2 были откалиброваны с использованием ранее полученных данных с компенсацией заряда в РЦ ПМСИ СПбГУ. Все измерения проводились при комнатной температуре (25 °C).

Фотоэмиссионная спектроскопия остовных уровней

Фотоэмиссионные спектры остовных уровней дают информацию о зарядовом состоянии атома, а также об изменении зарядового состояния в зависимости от количества интеркалированной меди. Также они чувствительны к появлению дополнительных фаз [54] или неэквивалентных кристаллографических положений атомов [18,55].

В основе данного метода лежат измерения энергии и количества электронов, вылетевших после облучения образца рентгеновским излучением с внутренних уровней. Энергия связи определяется энергией электрона, измеренной относительно уровня Ферми. Этот процесс представлен на рисунке 30.

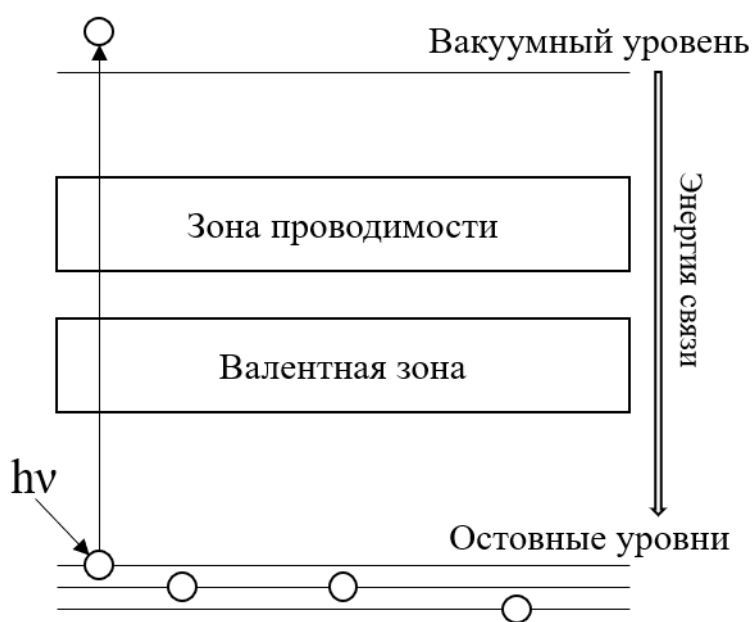


Рисунок 30 – Иллюстрация процесса фотоэмиссии

Энергия вылетевшего электрона описывается формулой (3), которую предложил Эйнштейн в 1905 году [36]:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}}, \quad (3)$$

где $E_{кин}$ кинетическая энергия вылетевшего электрона, $h\nu$ – энергия кванта, возбуждающего излучение, $E_{св}$ – энергия связи этого электрона с атомом.

Поскольку любой объект является совокупностью большего числа атомов (может наблюдаться как недостаток электронов, так и наоборот, их избыток), вещество обладает собственным зарядом и создает потенциальный барьер на границе раздела тело-вакуум, который необходимо преодолеть вылетающему электрону. Если исследуемое вещество соединено со спектрометром, то величина потенциального барьера будет зависеть только от спектрометра и будет постоянной для него. Для преодоления такого потенциального барьера электрону придется совершить дополнительную работу – работу выхода. Если учесть работу выхода спектрометра, формула (4) принимает следующий вид:

$$E_{кин} = h\nu - E_{связи} - \varphi, \quad (4)$$

где $E_{связи}$ – энергия связи вылетевшего электрона одной из внутренних оболочек или валентной полосы, φ – работа выхода спектрометра. Электроны возбуждаются со всех уровней атома, для которых $E_{связи} < h\nu$. Зная величину $E_{кин}$ и $h\nu$, можно определить энергию связи вылетевшего электрона.

Так как количество электронов способных выйти за пределы образца экспоненциально убывает с толщиной пленки, то можно сказать, что фотоэлектронная спектроскопия является поверхностным методом. Результаты экспериментов [56] свидетельствуют о том, что длина свободного пробега в среднем не зависит от вещества и имеет зависимость от энергии (см. Рисунок 31). Поскольку энергии связи внутренних уровней составляют сотни эВ, то эффективная глубина выхода электронов, согласно рисунку 31, не превышает 10 Å. И получение фотоэлектронных спектров возможно только со свежих поверхностей, не имеющих загрязнений, спектры получаются на монокристаллических образцах, сколотых в вакууме в камере подготовки спектрометра.

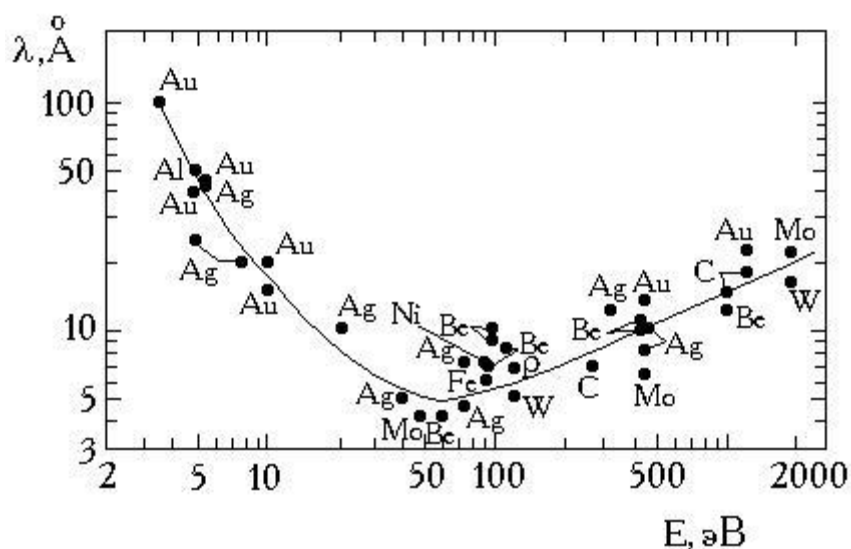


Рисунок 31 – Зависимость длины свободного пробега электрона от энергии [56]

Важную роль в этих экспериментах играет сечение фотоионизации – вероятность регистрации перехода. Она зависит от энергии возбуждения. И на основе данных из [57] построен график сечения фотоионизации Zr4d и Cu3d и Se4s (см. Рисунок 32) и выбрана энергия возбуждения с учетом максимальной разрешающей способности прибора и условий эксперимента $E_{exc} = 330$ эВ, чтобы получить большой вклад состояний Cu и Zr.

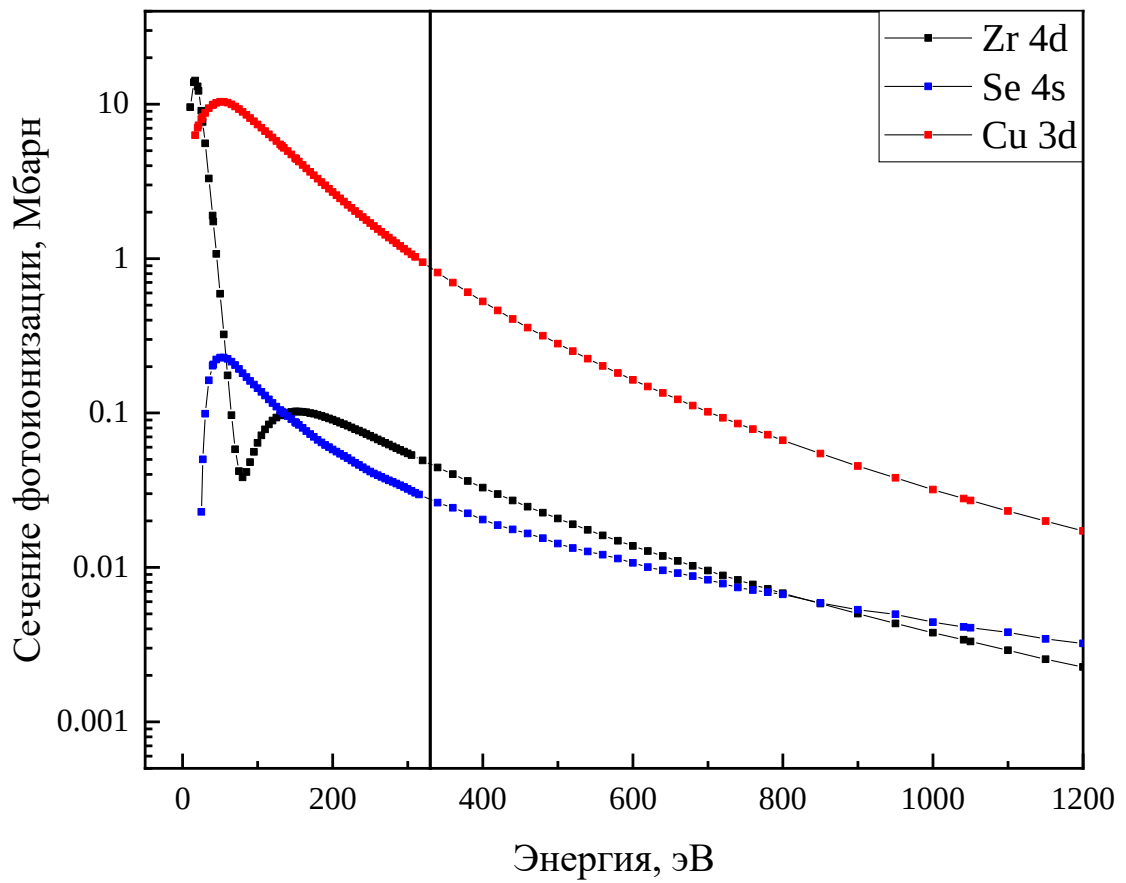


Рисунок 32 – Сечение фотоионизации Zr4d, Cu3d и Se4s в зависимости от энергии возбуждения [57]. Вертикальная линия показывает энергию, выбранную для эксперимента у $E_{exc} = 330$ эВ

Пример обзорного XPS-спектра монокристалла, сколотого в вакууме спектрометра, показан на рисунке 33.

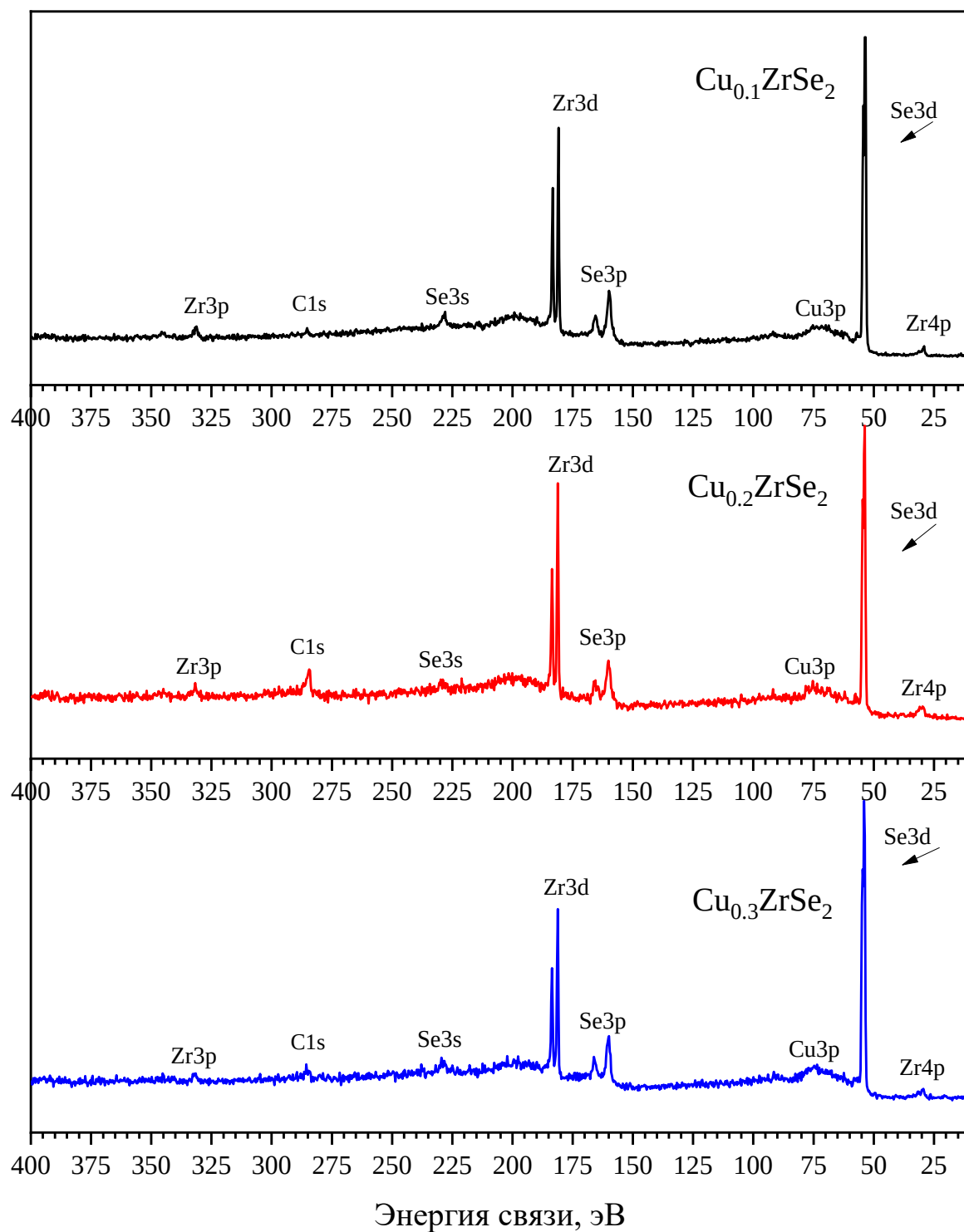


Рисунок 33 – Обзорные спектры Cu_xZrSe_2 ($x = 0.1, 0.2, 0.3$), полученные при энергии возбуждения 525 эВ

Отчетливо видны основные уровни элементов, составляющих образец. Также наблюдаются небольшие количества йода, кислорода и углерода. Скорее всего, это связано с достаточно большой шириной пучка на линии SuperESCA, в результате чего мы получаем сигнал в том числе и с несколотой части поверхности. В целом обзорный спектр подтверждает хорошее качество скола.

Спектры остовных уровней Se 3d и Zr 3d для исследуемых образцов показаны на рисунке 34.

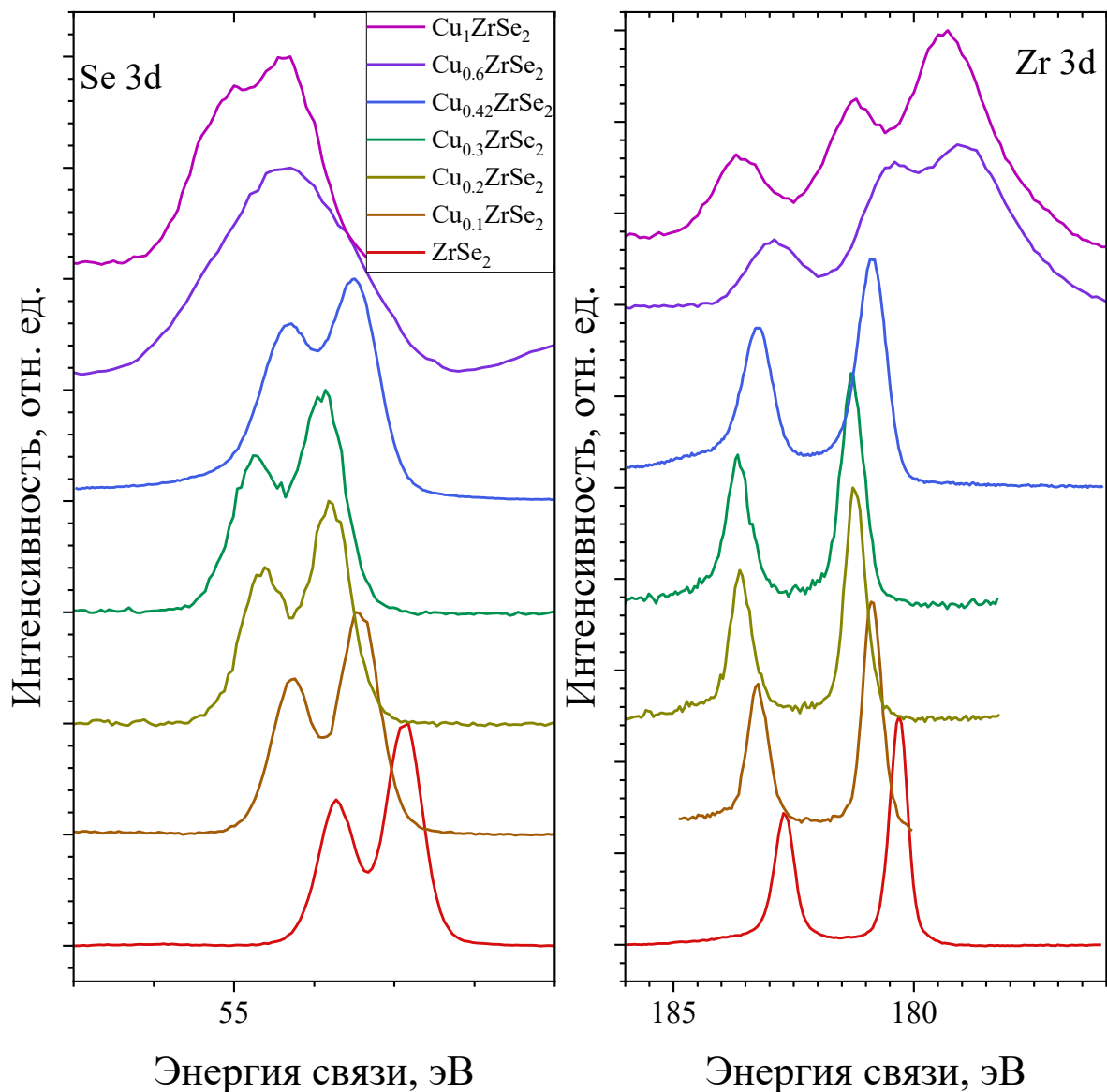


Рисунок 34 – XPS-спектры остовных уровней (Se 3d на левой панели и Zr3d на правой панели) для Cu_xZrSe_2 ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.42, 0.6, 1$) и ZrSe_2

Используя интегральную интенсивность и сечение фотоионизации [57], был оценен состав исследуемой поверхности монокристаллов: ZrSe_2 (реальный состав ZrSe_2), $\text{Cu}_{0.1}\text{ZrSe}_2$ ($\text{Cu}_{0.1}\text{ZrSe}_2$), $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$ ($\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$), $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$ ($\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$), $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ ($\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$), $\text{Cu}_{0.8}\text{ZrSe}_2$ ($\text{Cu}_{0.6}\text{ZrSe}_2$), $\text{Cu}_{0.9}\text{ZrSe}_2$ (состав определить не удалось, поверхность кристалла плохого качества) и CuZrSe_2 (CuZrSe_2). Для определения состава монокристаллов и энергетического положения пиков основных уровней элементов использовался программный пакет kolXPD [58]. Пример разложения спектров основных уровней представлен на рисунках 35, 36, 37. Результаты разложения и состав образцов представлены в таблице 7.

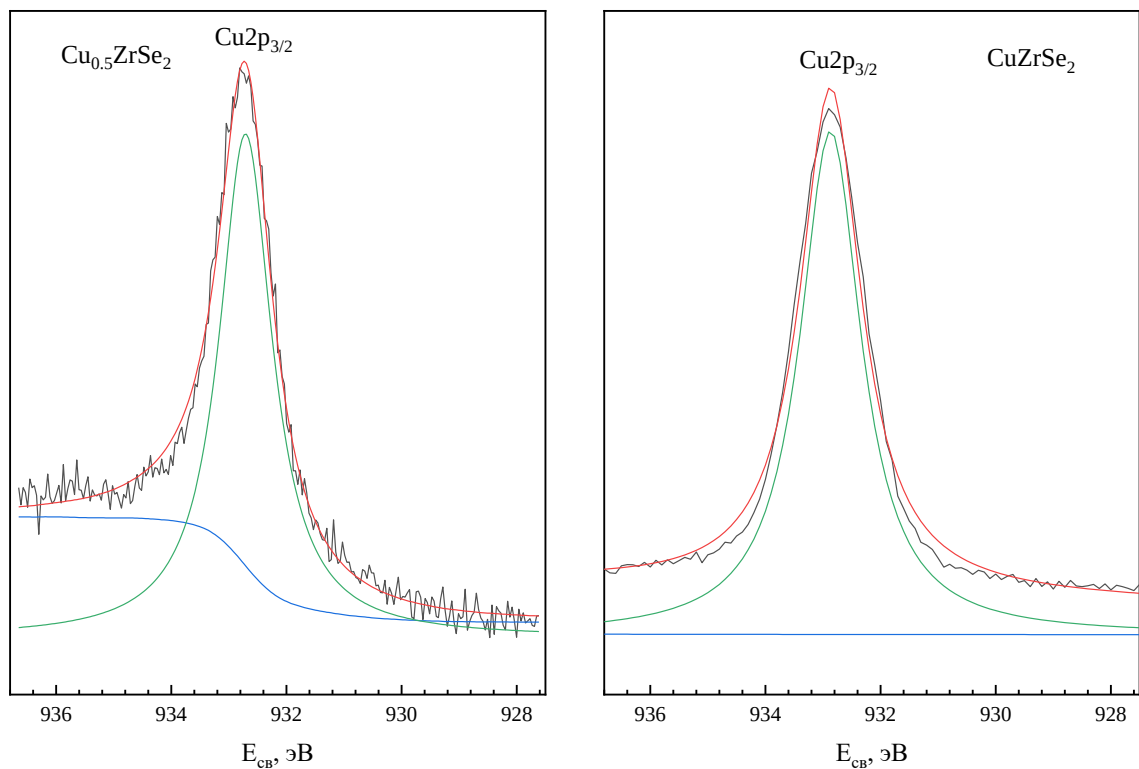


Рисунок 35 – Разложение XPS-спектров $\text{Cu}2p_{3/2}$ для Cu_xZrSe_2 ($x = 0.5, 1$).

Черная линия – экспериментальные данные, красная – суммарный спектр разложения, зеленая – расчетный пик $\text{Cu}2p_{3/2}$, синяя – линия фона

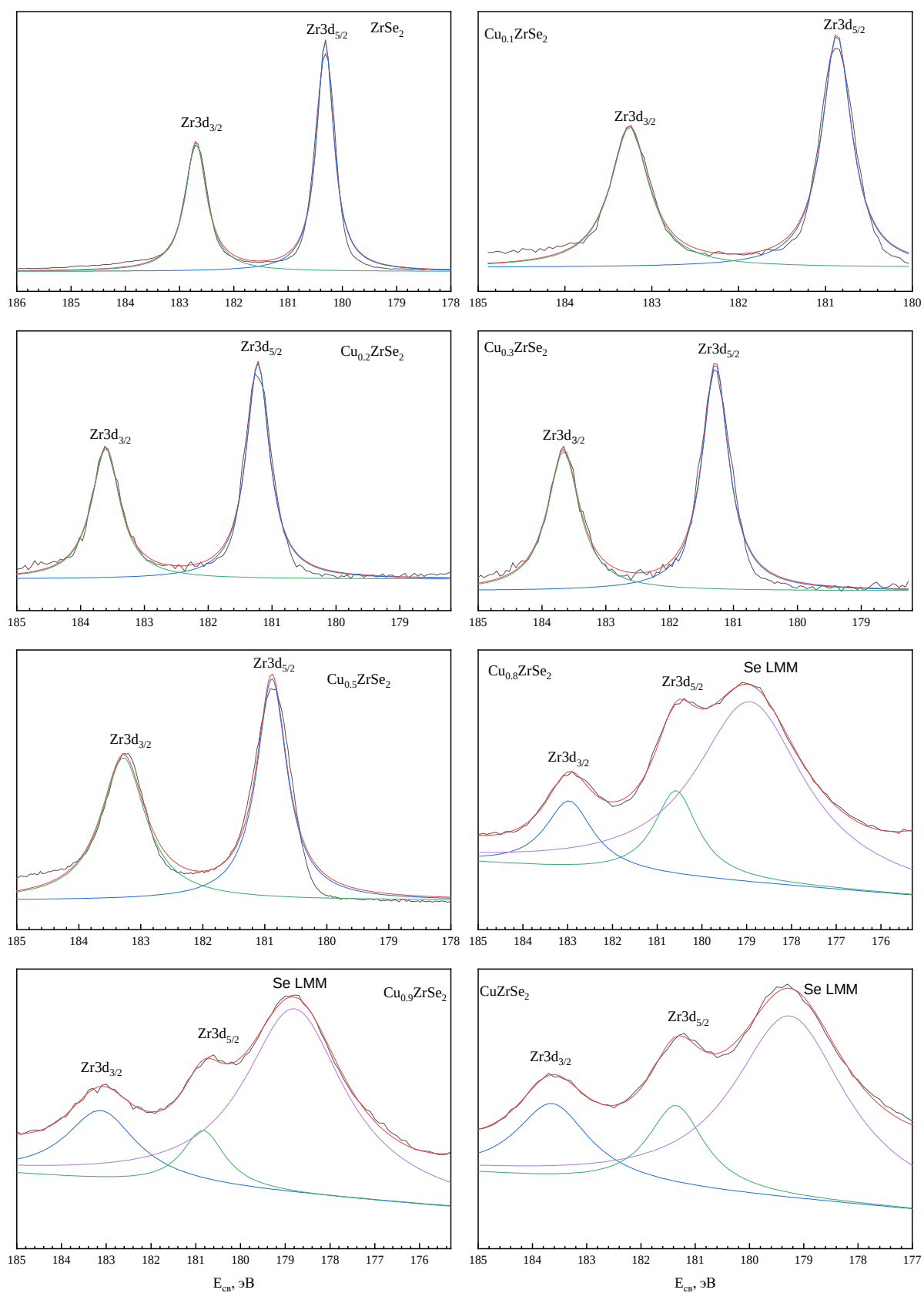


Рисунок 36 – Разложение XPS-спектров Zr3d для Cu_xZrSe_2 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.42, 0.8, 0.9, 1$). Черная линия – экспериментальные данные, красная – суммарный спектр разложения

Из-за того, что на лабораторном приборе энергия возбуждения фиксирована, то Оже линии элементов образца всегда будут наблюдаться в одном и том же месте и могут находиться очень близко к основным состояниям элементов. На синхротронах имеется возможность изменять энергию возбуждения таким образом, чтобы Оже линии элементов находились вдали от основных уровней и не мешали анализу спектров. Так как спектры для монокристаллов с $x = 0.8, 0.9$ и 1 были сняты на лабораторном приборе, то вблизи линий $Zr3d$ наблюдается дополнительный пик Оже селена (Se LMM).

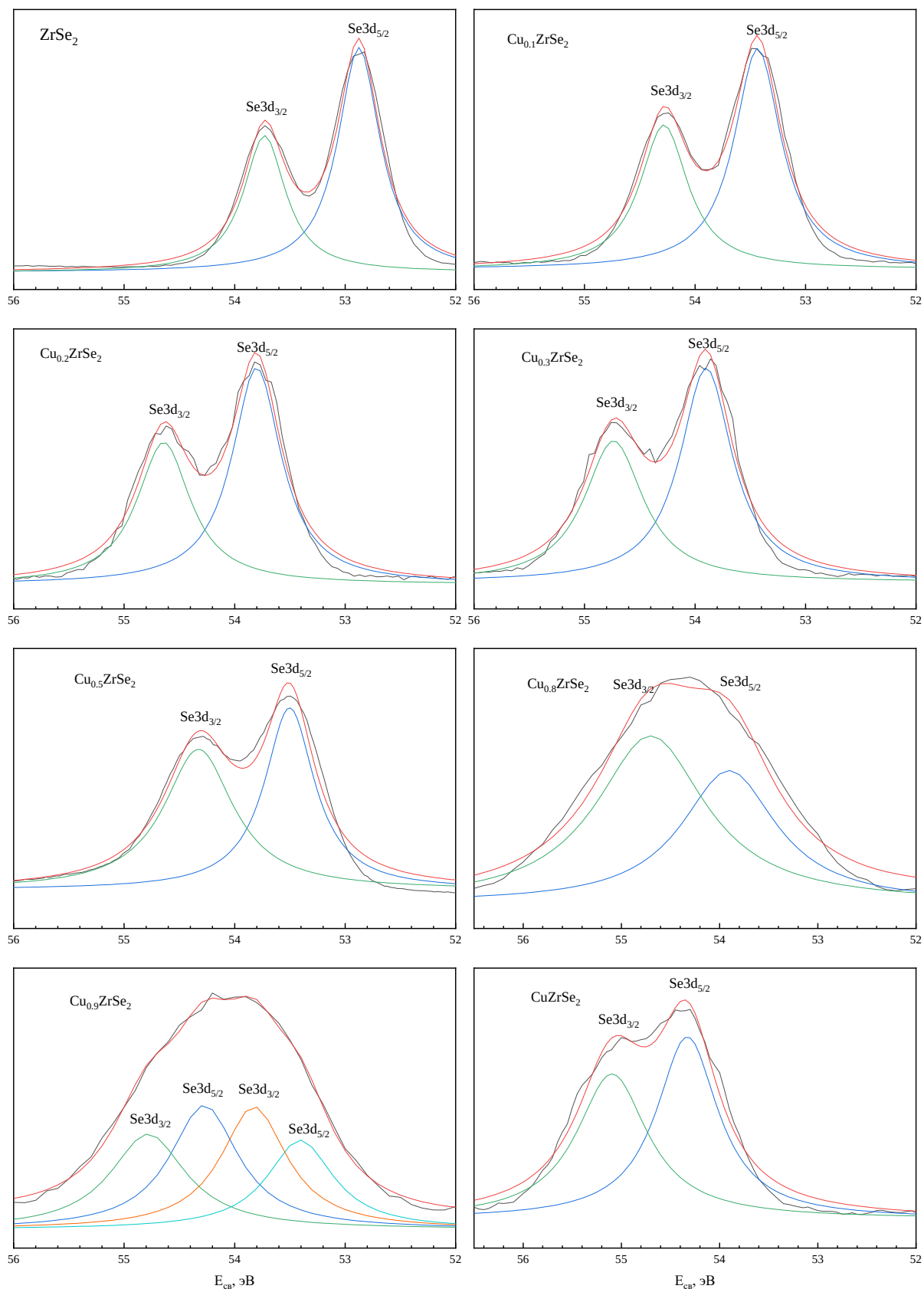


Рисунок 37 – Разложение XPS-спектров Se3d для Cu_xZrSe_2 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 0.9, 1$). Черная линия – экспериментальные данные, красная – суммарный спектр разложения

Дублет на спектрах Se3d для составов $x = 0.8, 0.9, 1$ не разрешается, это связано с разрешающей способностью лабораторного прибора. Спектр для $x = 0.9$ имеет 2 типа селена, это, скорее всего, связано с загрязнениями поверхности образца из-за неполного скола кристалла.

Таблица 7 – Позиции пиков основных уровней Se3d, Zr3d и Cu2p

Se3d Состав	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}
ZrSe ₂	52.88	53.73	0	0
Cu _{0.1} ZrSe ₂	53.43	54.28	0	0
Cu _{0.2} ZrSe ₂	53.80	54.64	0	0
Cu _{0.3} ZrSe ₂	53.901	54.74	0	0
Cu _{0.42} ZrSe ₂	53.50	54.33	0	0
Cu _{0.6} ZrSe ₂	53.90	54.70	0	0
Cu _{0.9} ZrSe ₂	54.28	54.78	53.41	53.83
CuZrSe ₂	54.33	55.10		
Zr3d	3d _{5/2}	3d _{3/2}	(Se LMM)	
ZrSe ₂	180.32	182.70	0	0
Cu _{0.1} ZrSe ₂	180.87	183.25	0	0
Cu _{0.2} ZrSe ₂	181.22	183.61	0	0
Cu _{0.3} ZrSe ₂	181.28	183.66	0	0
Cu _{0.42} ZrSe ₂	180.89	183.28	0	0
Cu _{0.6} ZrSe ₂	182.97	180.58	178.93	
Cu _{0.9} ZrSe ₂	183.12	180.83	178.80	
CuZrSe ₂	183.64	181.35	179.26	
Cu2p	2p _{3/2}			
Cu _{0.42} ZrSe ₂	932.71			
CuZrSe ₂	932.87			

Наблюдаются сдвиги спектров селена и циркония относительно исходного ZrSe_2 . В данном случае основной интерес представляет положение пиков (см. Таблица 7), точнее их смещение относительно исходного ZrSe_2 (см. Рисунок 38). Из рисунка 38 видно, что для малых составов ($x < 0.3$) наблюдается одинаковое изменение позиций пиков, что соответствует сдвигу уровня Ферми в следствие переноса заряда с атомов меди на решетку-матрицу. При увеличении концентрации сдвиг для каждого элемента разный. Соответственно, кроме общего сдвига имеется некоторое дополнительное перераспределение заряда. Можно предположить, что это либо результат взаимодействия атомов меди с окружающими его атомами селена в случае тетракоординации, либо взаимодействие с атомом циркония в случае октакоординации, как это наблюдается для ряда интеркалатов [18,59,60]. Поскольку, согласно структурным данным, в области $x > 0.3$ атомы меди находятся в тетраэдрически координированных позициях, то вариант взаимодействия с цирконием невозможен (атом меди расположен вдали от атома циркония и не на одной оси (см. Рисунок 7)). Таким образом, остаётся взаимодействие меди с тетра-окружением Se, что приводит к тому, что возникает перераспределение зарядов между подрешетками Zr и Se.

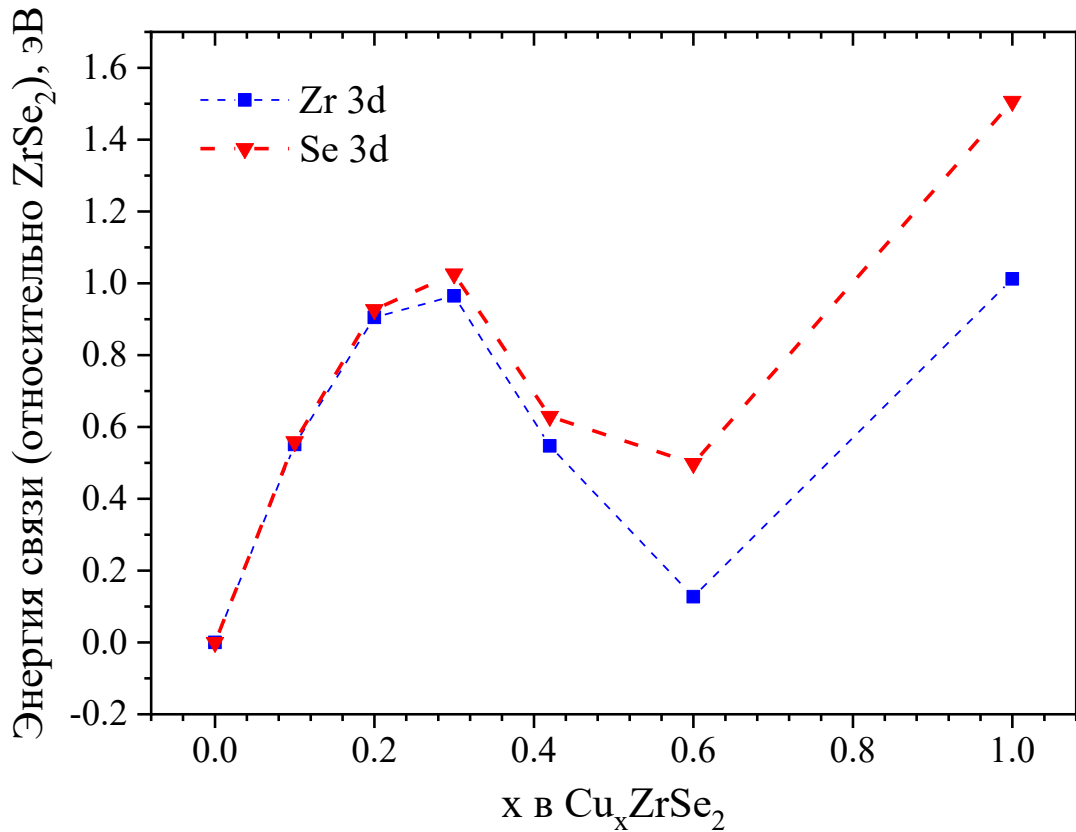


Рисунок 38 – Сдвиги энергетических положений максимумов относительно исходного ZrSe_2

Спектры Cu2p уровня (см. Рисунок 39) получены только для составов $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$ и Cu_1ZrSe_2 . Наблюдается небольшой сдвиг, примерно 0.09 эВ, что находится в пределах погрешности измерения. Соответственно, можно сделать вывод, что спектр меди не изменяется и согласуется со спектром Cu 2p для Cu_2Se , где медь имеет заряд +1 [61], в отличие от меди в CuO [62]. Это возможно, если каждый новый атом меди попадает в одинаковые условия, например только в тетраэдрически координированной позиции. Каждый атом меди как-то возмущает исходную решетку-матрицу, однако на него никакого взаимодействия не оказывается в дальнейшем. Скорее всего, часть заряда переносится на решетку матрицу, поляризуя ее, а часть заряда локализуется на «квази-молекуле» CuSe_4 .

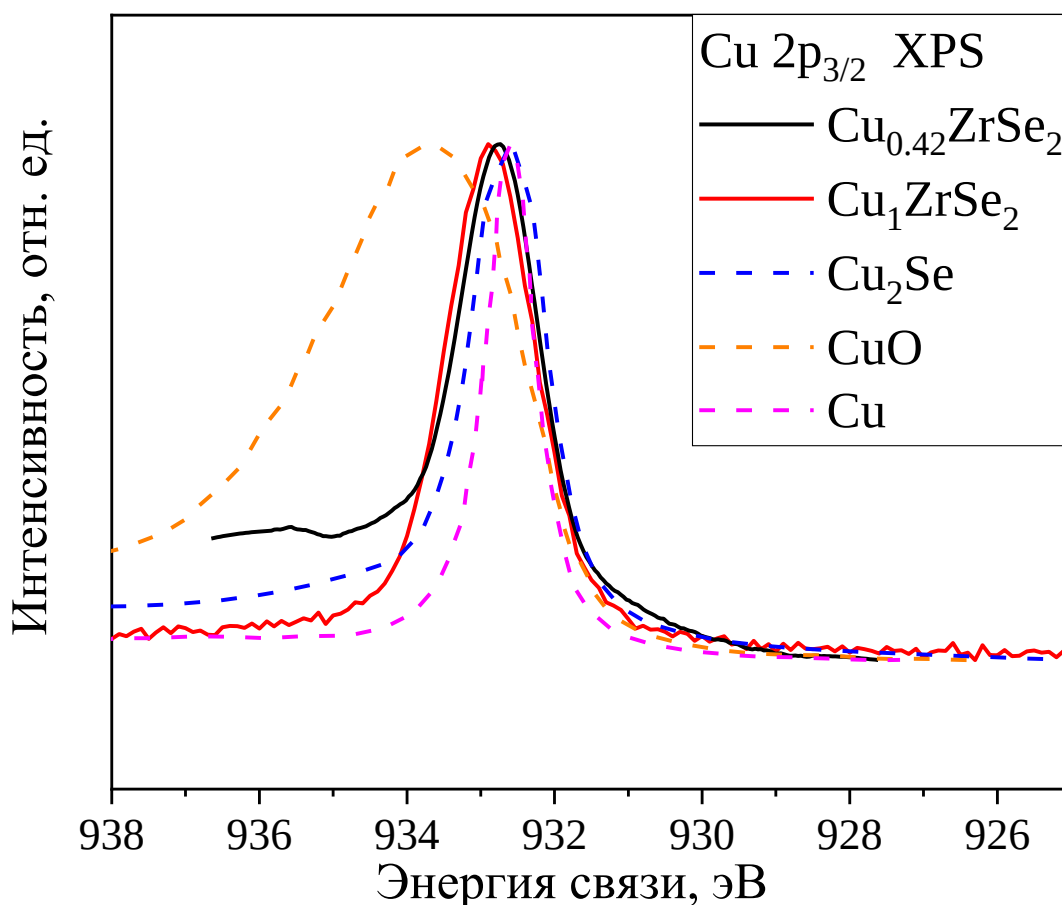


Рисунок 39 – XPS-спектры основного уровня Cu $2p_{3/2}$ для $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$ и Cu_1ZrSe_2 совместно с реперными образцами из работ [61,63]

Фотоэмиссионная спектроскопия валентной полосы

Спектры валентной полосы дают информацию о состоянии валентных электронов, ответственных за химические связи в материале, и электронной структуры вблизи уровня Ферми.

При $x \geq 0.1$ форма спектра валентной зоны значительно изменяется (см. Рисунок 40, а) по сравнению с исходным ZrSe_2 . Такое поведение отличает соединения Cu_xZrSe_2 от соединений Cu_xTiSe_2 , для которых спектры валентной зоны остаются практически неизменными вплоть до высоких концентраций меди [54]. Изменение формы спектра можно объяснить значительным вкладом в валентную полосу [64] состояний меди. Вероятно, это связано с заполнением тетраэдрически координированных позиций, обеспечивающим сильное взаимодействие меди и

селена, тогда как в Cu_xTiSe_2 вся медь находится строго в октаэдрически координированных позициях.

Спектры валентной зоны с разложением пиков с учетом сдвига уровня Ферми, определенного по сдвигу энергий связи основных уровней (см. Рисунок 38), показаны на рисунке 40. В спектре валентной зоны ZrSe_2 можно выделить три основных пика.

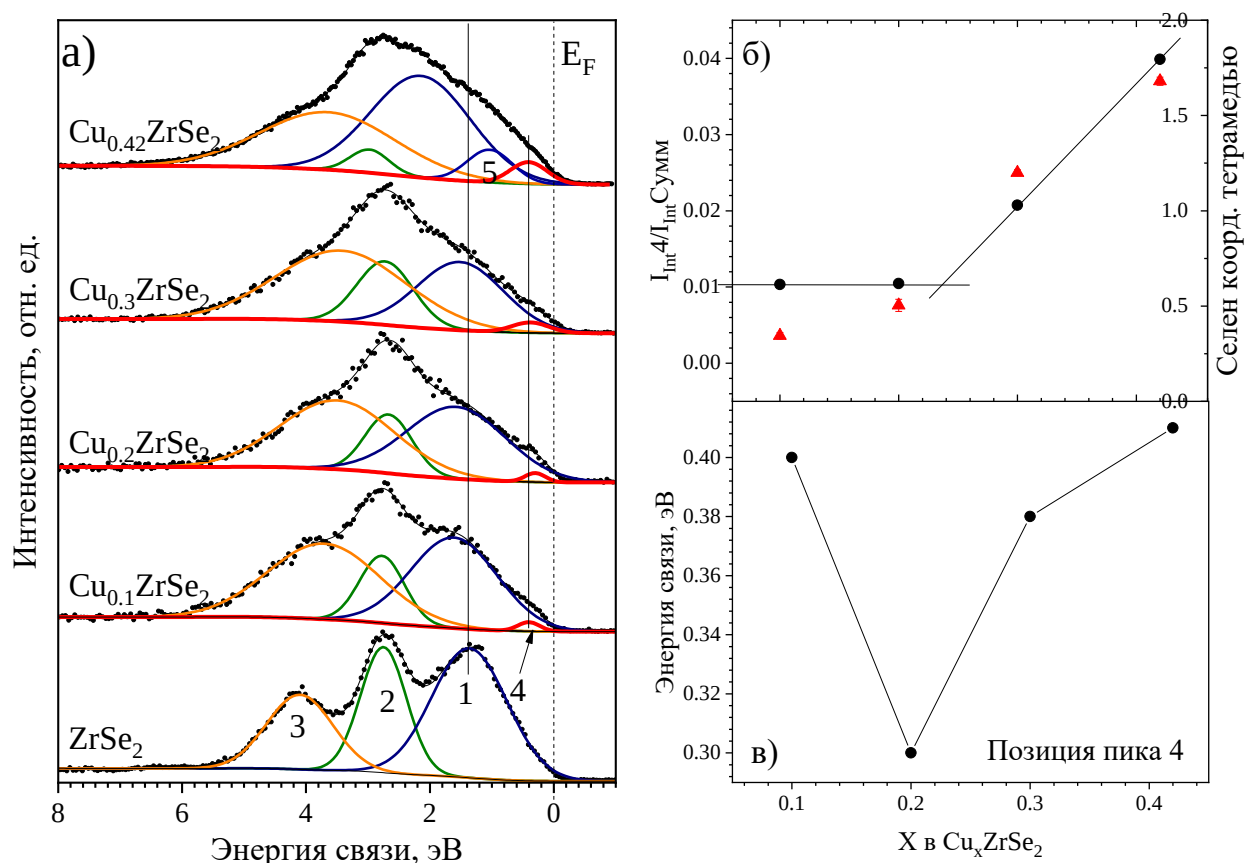


Рисунок 40 – а) XPS спектры валентной полосы Cu_xZrSe_2 и ZrSe_2 . б) черные кружки – интенсивность пика 4, нормированная на суммарную интенсивность остальных пиков, красные треугольники – концентрация селена, координирующего медь в тетраэдрически координированной позиции.
в) энергетическое положение пика 4

Эти пики также наблюдаются при интеркаляции меди, хотя их интенсивность значительно меняется. Интеркаляция меди приводит к появлению дополнительных пиков в валентной зоне, обозначенных как пик 4 и пик 5. Пик 4 появляется при

минимальном содержании меди. С увеличением содержания меди его интенсивность возрастает (см. Рисунок 40б). Это позволяет связать этот пик с вкладом состояний $\text{Cu}4s$. В этом случае следует ожидать, что гибридные состояния с участием состояний $\text{Cu}4s$ всегда будут принимать участие в формировании этого пика. Тогда энергия связи пика 4 будет представлять энергию связи гибридных состояний Cu/Se и Cu/Zr . Действительно, увеличение заполнения октаэдрических позиций до $x = 0.2$ приводит к уменьшению энергии связи пика 4. Это, вероятно, указывает на то, что октаэдрическая координация меди является неблагоприятной, и увеличение энергии связи пика 4 наблюдается при $x > 0.2$, когда координация меди халькогеном является только тетраэдрической.

Сложнее понять природу пика 5. Согласно структурным данным (см. Рисунок 9), образец с $x = 0.42$ имеет такую же тетраэдрическую координацию меди, как и все образцы с $x > 0.2$. Мы полагаем, что пик 5 может быть связан с тем фактом, что только часть атомов селена имеет атом меди в ближайшей окрестности (координированный медью). Тогда интенсивность пика 5 должна быть пропорциональна концентрации атомов селена, координируемых медью. Понятно, что при неполном заполнении одной плоскости тетраэдрических узлов атомами Cu (случай ее полного заполнения соответствует $x = 1.0$) таких атомов будет немного, поскольку вторая тетраэдрическая плоскость полностью пуста. Следовательно, интенсивность пика 5 невелика, как это и видно на спектре, и его появление можно связать с переходом в одну тетраплоскость.

На рисунке 41 показан увеличенный вид вершины валентной зоны для Cu_xZrSe_2 . Несмотря на низкое соотношение пик / фон в валентной зоне, удалось выделить пик низкой интенсивности чуть ниже уровня Ферми для $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$. Интенсивность этой полосы увеличивается с увеличением концентрации меди. Пик R (см. Рисунок 41) может быть связан с заполнением зоны проводимости, сформированной $\text{Zr}4d$ состояниями. Это подтверждает перенос электронов в зону, находящуюся выше вершины валентной зоны, с увеличением концентрации меди до $x = 0.3$. Однако этот пик отсутствует при более низком

содержании меди, что свидетельствует о том, что перенос электронов меди в зону проводимости не происходит.

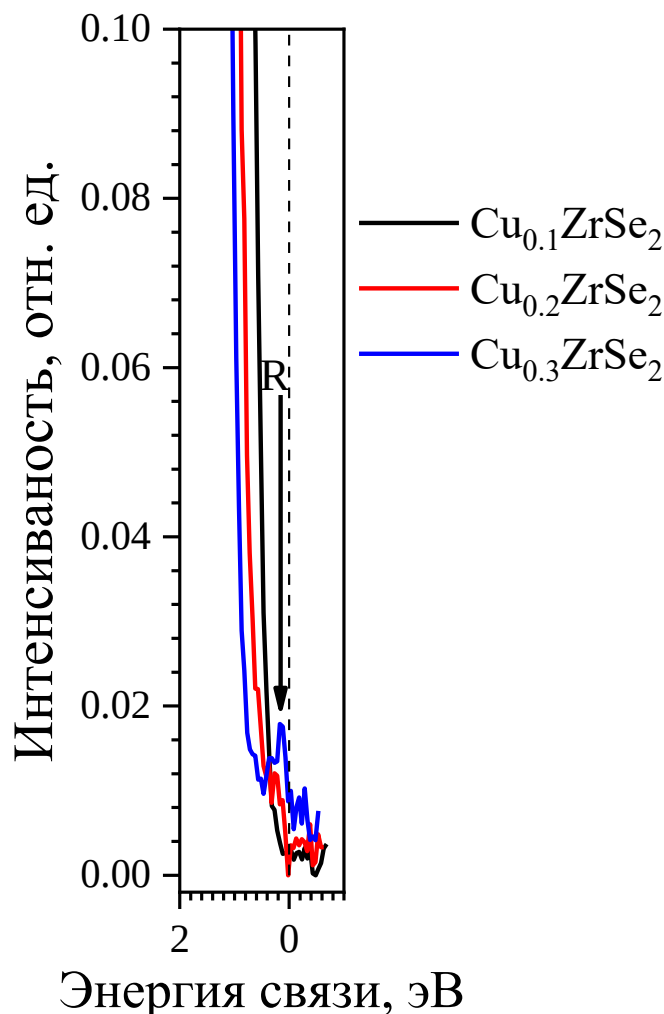


Рисунок 41 – Фрагмент спектров валентной зоны вблизи уровня Ферми, полученный при $E_{exc} = 330$ эВ для Cu_xZrSe_2 (интенсивность нормирована на основной максимум)

Поскольку валентная зона заполнена, единственным объяснением этого пика является перенос заряда в гибридинизированные состояния, расположенные внутри запрещенной зоны между Zr 4d и Se 4p. Одинаковая зависимость энергии связи основных уровней и валентных состояний от содержания меди указывает на то, что эти эффекты вызваны смещением уровня Ферми. В области концентрации меди $x < 0.25$ уровень Ферми должен быть ниже дна зоны проводимости. Поскольку в $ZrSe_2$ под дном зоны проводимости имеется запрещенная зона, описанные

гибридизованные состояния, образованные результате интеркаляции меди, попадают в щель между валентной зоной и зоной проводимости (см. Рисунок 42).

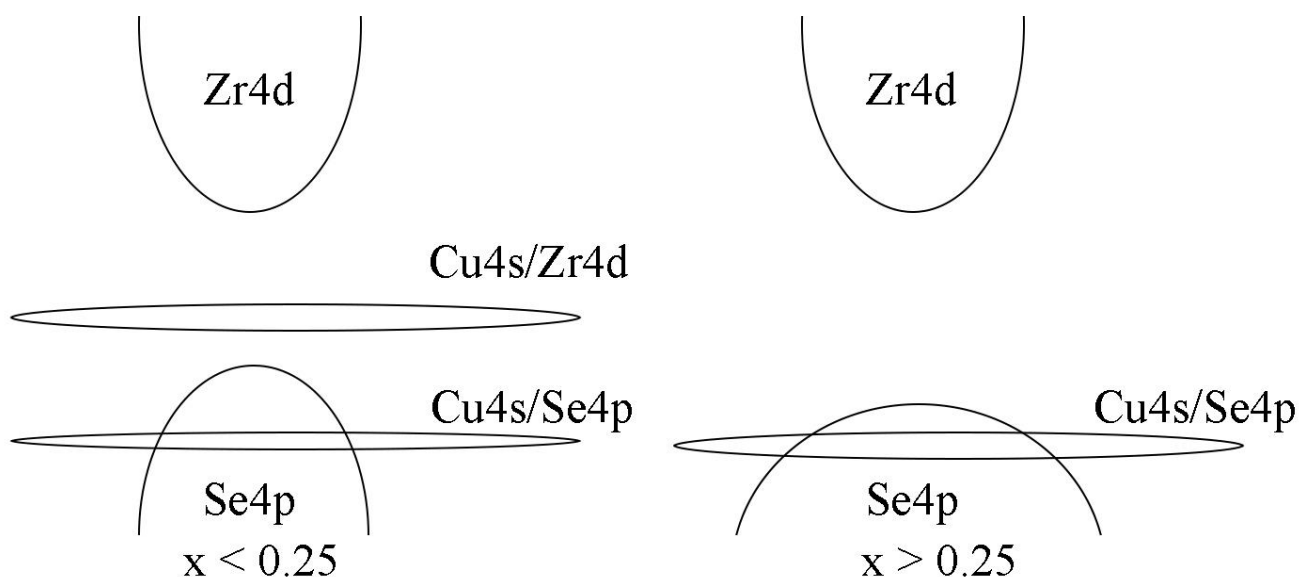


Рисунок 42 – Схематическая иллюстрация электронной структуры Cu_xZrSe_2 . Слева – материал со смесью октаэдрически и тетраэдрически координированной медью; справа – с тетраэдрически координированной медью

3.2 Рентгеновская абсорбционная спектроскопия

Спектры поглощения дают информацию о валентном состоянии атома, кроме того, они чувствительны к изменениям в локальном окружении. В результате поглощения фотона в рентгеновской абсорбционной спектроскопии электрон из внутренней оболочки возбуждается в незанятое состояние выше уровня Ферми. Схематический процесс XAS представлен на рисунке 43. Спектр получается путем изменения энергии возбуждения, и, параллельно, измеряется проводимость образца. Когда энергия возбуждения совпадает с энергией одного из внутренних уровней элемента, то проводимость образца увеличивается, и в области этих энергий наблюдается пик на спектре поглощений.

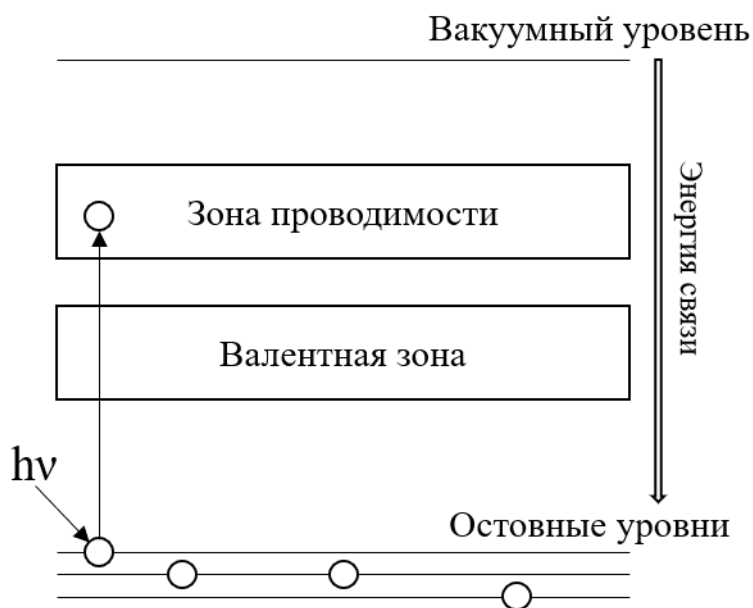


Рисунок 43 – Иллюстрация процесса рентгеновского поглощения.

Спектры поглощения дают информацию о незанятых состояниях с энергией выше уровня Ферми

Экспериментальные спектры поглощения $ZrM_{2.3}$ (переход $Zr3p \rightarrow Zr4d$) для исследованных образцов Cu_xZrSe_2 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) показаны на рисунке 44, левая панель. Локальное окружение определяет кристаллическое поле, которое, в свою очередь, отвечает за форму мультиплета спектра поглощения. Форма спектров поглощения $ZrM_{2.3}$ не меняется с увеличением концентрации меди, что свидетельствует о незначительном изменении локального окружения атомов циркония.

Только образование полосы гибридных состояний и соответствующий сдвиг уровня Ферми в запрещенной щели в $ZrSe_2$ обеспечивает постоянство энергий фотонов в спектре поглощения $ZrM_{2.3}$ с изменением концентрации Cu . В этом случае энергия фотонов изменяется относительно уровня Ферми, как показано на рисунке 44, правая панель. В то же время увеличение концентрации меди приводит к размытию спектра валентной зоны из-за дополнительных состояний меди и, следовательно, к уменьшению ширины запрещенной зоны. Но всё это никак не сказывается на спектрах $ZrM_{2.3}$.

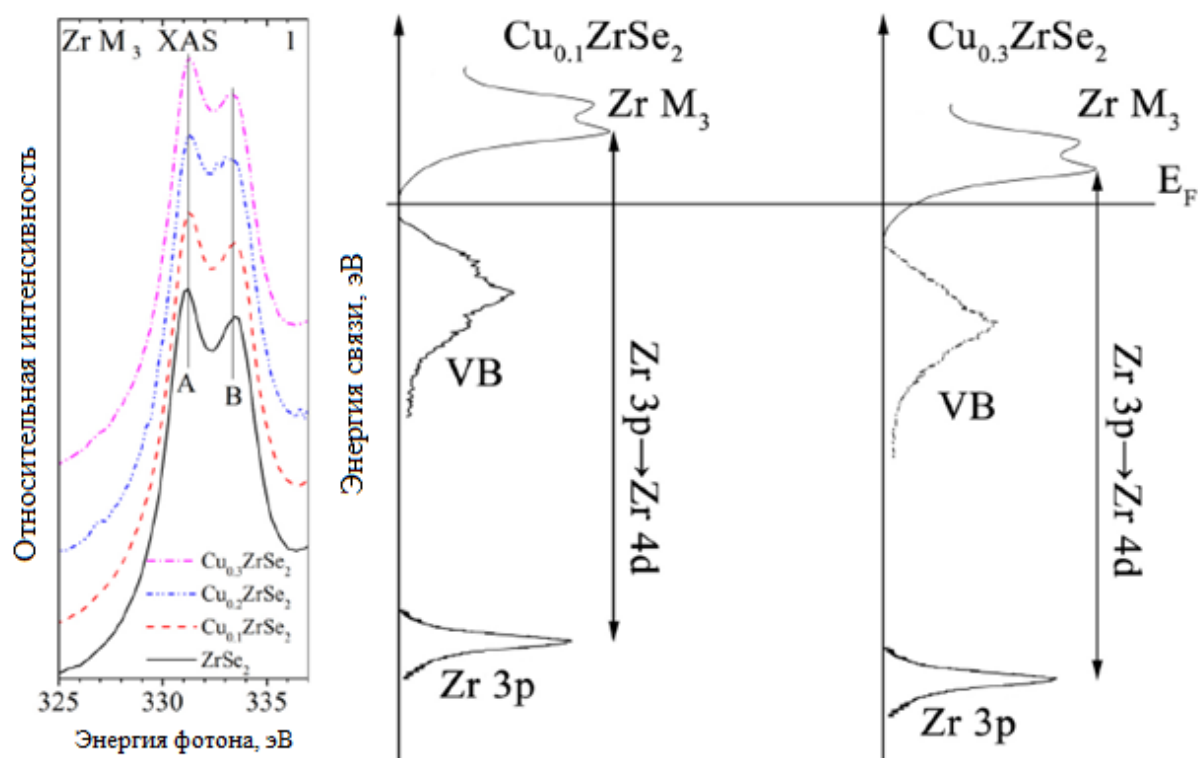


Рисунок 44 – Спектры поглощения ZrM_3 (левая панель) и схема (правая панель) для изменения энергетического положения спектров остовных уровней и спектров поглощения в зависимости от концентрации меди

Спектры поглощения $CuL_{2,3}$ (переход $Cu\ 2p \rightarrow Cu\ 3d$) для Cu_xZrSe_2 показаны на рисунке 45.

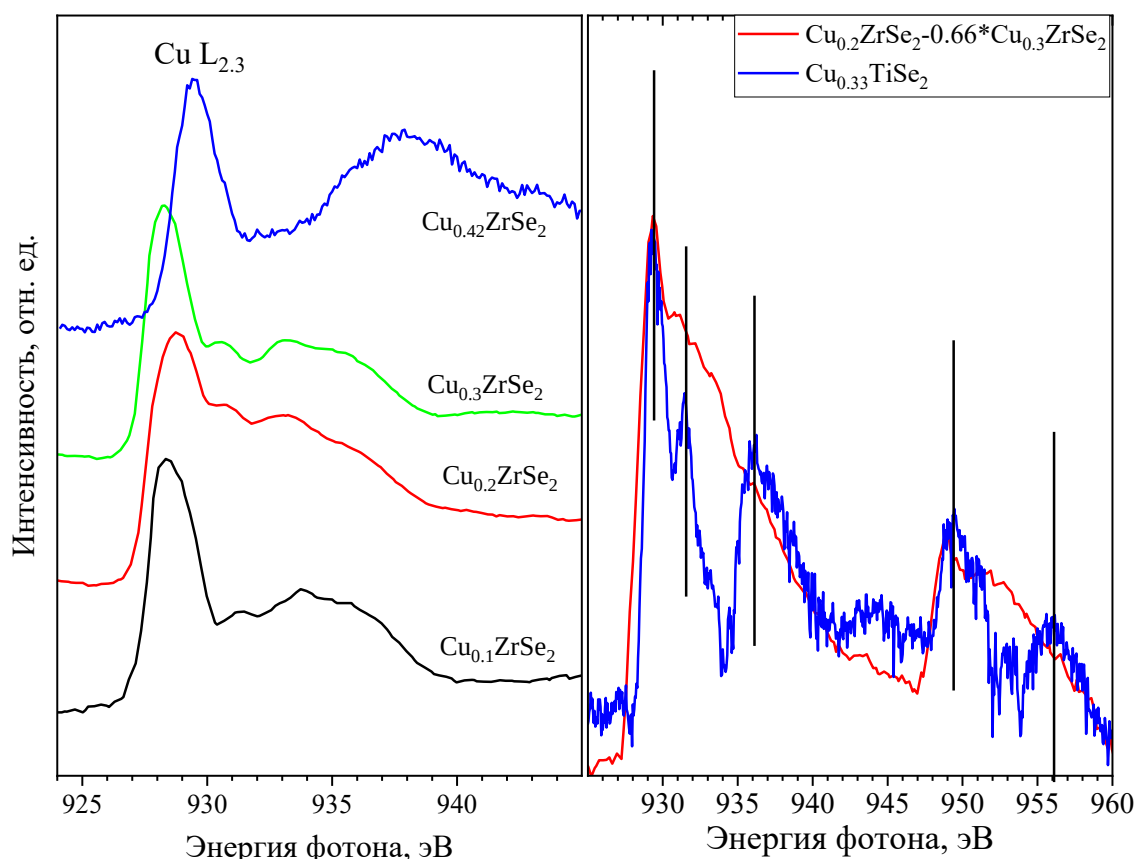


Рисунок 45 – Спектры поглощения Cu L_{2,3} для Cu_xZrSe₂ – слева, и сравнение спектра поглощения для Cu_{0,33}TiSe₂ с комбинацией спектров Cu_{0,2}ZrSe₂ и Cu_{0,3}ZrSe₂ для выделения вклада тетраэдрически координированной меди [54,65] – справа

Эти спектры отличаются от спектров для Cu_xTiSe₂, где медь при малых концентрациях ($x < 0.2$) ведет себя как атомарная [54,65]. Напротив, в Cu_xZrSe₂ атомы меди взаимодействуют даже при низкой концентрации с локальным окружением, и тип химической связи изменяется с увеличением концентрации меди. Спектры для Cu_{0,1}ZrSe₂, Cu_{0,3}ZrSe₂ практически идентичны по форме и энергетическому положению, и отличаются от спектра для Cu_{0,2}ZrSe₂, для которого основной пик (см. Рисунок 45) расширен, его интенсивность ниже, а энергетическое положение смещено в сторону высокой энергии фотона на 1 эВ. Это уширение и сдвиг энергии можно объяснить появлением дополнительного вклада в спектр поглощения. Структурные данные позволяют предположить (см. таблицу 1), что в Cu_{0,2}ZrSe₂ заполнение октаэдрических центров атомами меди становится более выраженным в дополнение к заполнению тетраэдрических

центров. Поскольку локальное окружение атомов Cu в этих кристаллографических положениях существенно различается (4 атома халькогена для тетраэдрических центров и 6 атомов халькогена для октаэдрических), можно наблюдать два разных вклада в спектр поглощения.

Для монокристалла $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$ форма спектра значительно отличается от спектра кристаллов с составом $x = 0.1, 0.2$. Стоит отметить, что именно для этого состава наблюдается дополнительный пик 5 в валентной зоне (см. Рисунок 40). Это говорит о ином окружении меди в данном образце, такое возможно, если атомы меди заполняют только одну из двух тетраплоскостей.

3.3 Резонансная фотоэмиссионная спектроскопия

Резонансная фотоэлектронная спектроскопия дает информацию о парциальном вкладе состояний электрона определенного атома в валентную полосу.

Выбор энергии падающего фотона, немного превышающей энергию связи выбранного основного уровня при возбуждении n -электронов ($n = 2; 3; 4$) в незаполненное nd -состояние, приводит к увеличению интенсивности фотоэмиссии d -электронов от nd -металлов и их соединений, что приводит к увеличению интенсивности соответствующих состояний в спектре валентной полосы [64,66–68]. Согласно книге [69] «резонансный» фотоэффект означает, что электроны возбуждаются фотонами с энергией $\hbar\omega$, очень близкой к порогу поглощения внутреннего уровня. Тогда прямая фотоэмиссия электронов валентной зоны может интерферировать с оже-электронами, которые испускаются в процессе Суперперехода Костера-Кронига (Особый случай оже-эффекта, в котором вакансия заполняется электроном внешнего подуровня той же оболочки, носит название перехода Костера-Кронига. В случае, когда и эмитируемый электрон принадлежит к той же оболочке, эффект называют суперпереходом Костера-Кронига). Интенсивность для саттелита в валентной полосе, для которой прямой

процесс фотоэффекта и оже-эмиссия складываются, задается как функция энергии фотона $\hbar\omega$.

В оже-процессе суперперехода Костера-Кронига в валентной полосе образуется двухдырочное состояние. Нерезонансный прямой фотоэффект приводит к однодырочному состоянию, если экранирование происходит d-электроном (основная линия), и к двухдырочному состоянию, если экранирование происходит в sp-зоне. Таким образом, перестройка $\hbar\omega$ через такой резонанс усиливает двухдырочный сигнал, поскольку для него ток прямой фотоэмиссии и оже-ток имеют одинаковую энергию и складываются в общий наблюдаемый сигнал. Поэтому измерение валентной полосы вблизи уровня Ферми при изменении энергии возбуждения вблизи энергии связи пр-уровня – очень хороший способ продемонстрировать, что сателлит валентной зоны действительно является двухдырочным состоянием.

Когерентная суперпозиция непосредственно фотоизлучаемых электронов и оже-электронов возможна только точно при резонансе; только тогда возможно возбуждение с p-уровня на пустые d-уровни. При более высоких энергиях фотонов наблюдаются только нерезонансные («нормальные») оже-электроны.

Схема процессов переходов возбуждения и релаксации электронов при применении методики резонансной фотоэлектронной спектроскопии описана в работе [70] и представлена на рисунке 46.

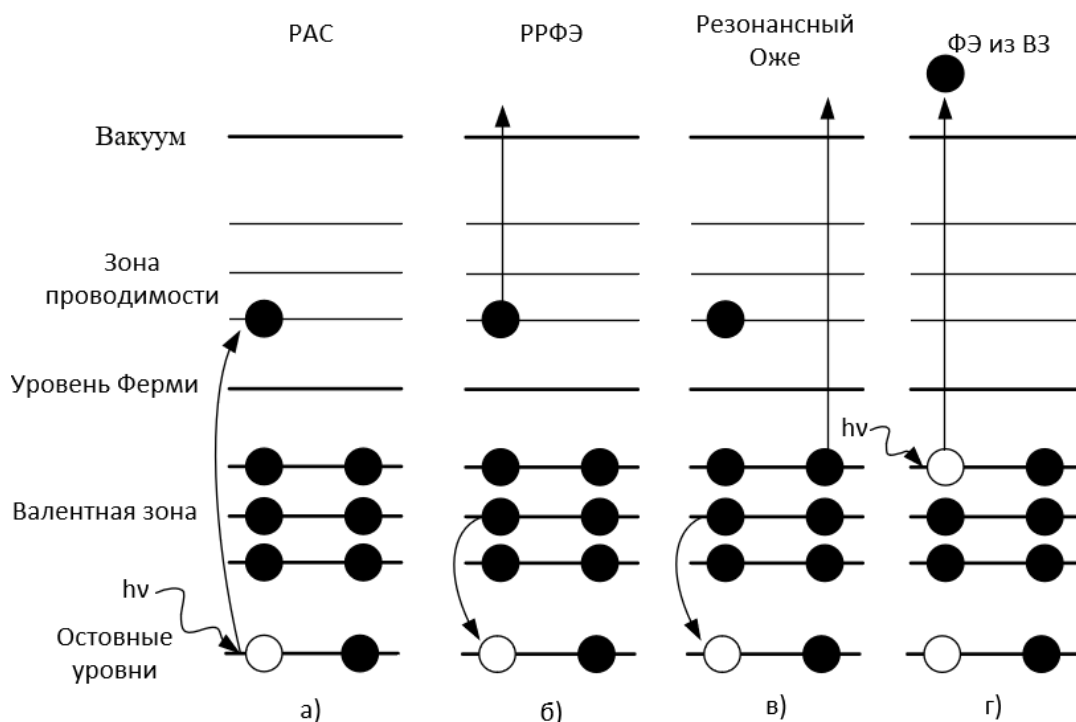


Рисунок 46 – Процессы возбуждения и релаксации электронов. Кругами обозначены свободные и занятые состояния. а) Резонансное возбуждение из внутреннего состояния в незанятое связанное состояние, лежащее вблизи уровня Ферми (рентгеновская абсорбционная спектроскопия). б) Резонансная фотоэмиссия, следующая за резонансным возбуждением. в) Резонансный Оже, следующий за резонансным возбуждением. г) Фотоэмиссия из валентной полосы

Спектр валентных зон исследуемых соединений состоит в основном из трех вкладов:

- Основная линия: часть, удаленная от краев поглощения трехмерных металлов, содержащая спектр состояний $\text{Se}4p$ и $\text{Se}4s$ в качестве основного вклада;
- Спектр $\text{Me}-3d$ -электронов, занимающих тот же диапазон энергий, что и состояние $\text{Se}4p$;
- Вклад резонансного спектра Оже и узкой полосы, расположенной чуть ниже энергии Ферми.

Обработка состоит из нескольких этапов: (1) вычитание спектра “вне резонанса” из спектра “при резонансе”; (2) нормализация спектра, полученного на

этапах 1-3, до линии резонансного Оже [71]. Пример такого представления показан на рисунке 47.

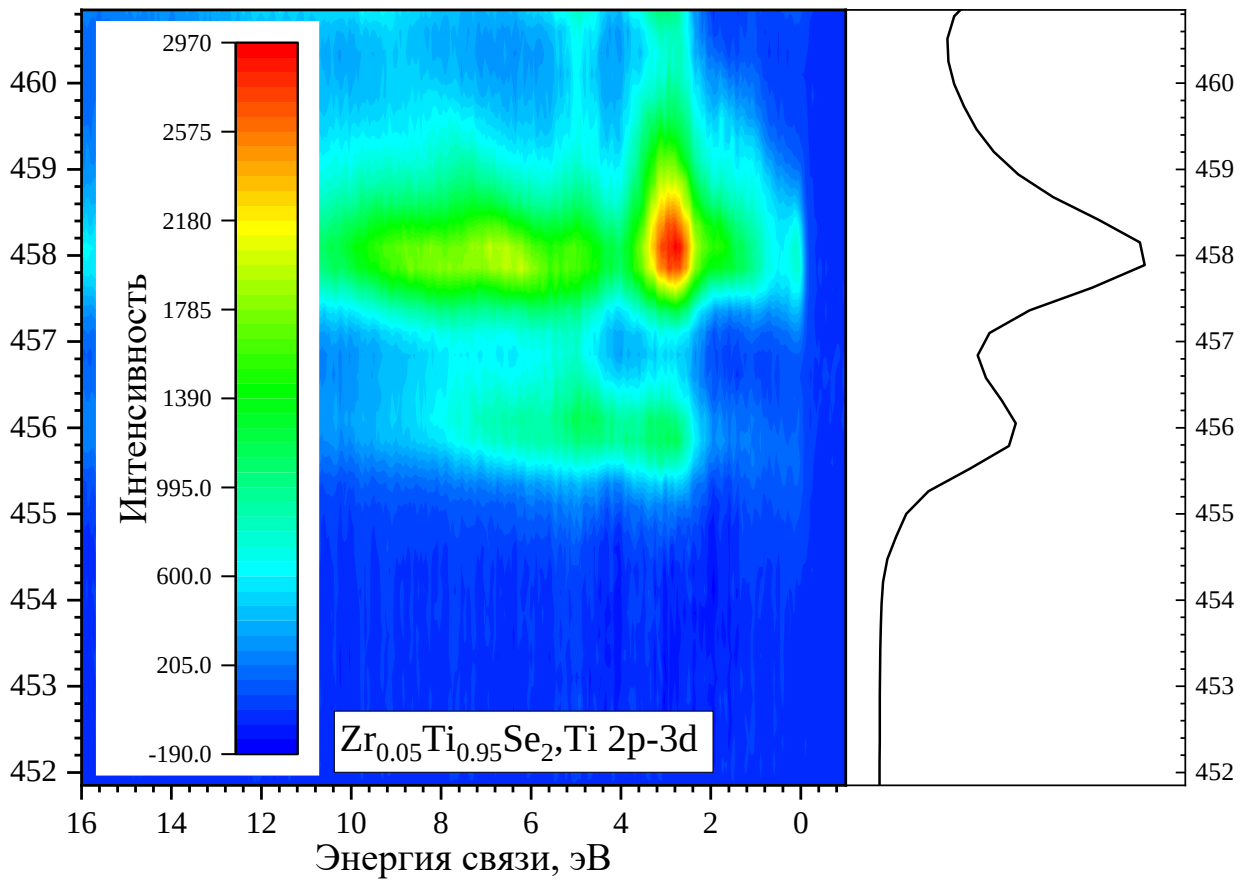


Рисунок 47 – Пример резонанса Ti 2p-3d в $\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{Se}_2$ [72]. Левый график – резонансные спектры Ti2p-3d. Правый график – спектр поглощения титана в этой системе

Разностные спектры, представленные на рисунке 48, показывают разность между спектрами при резонансном возбуждении и энергии вдали от резонанса.

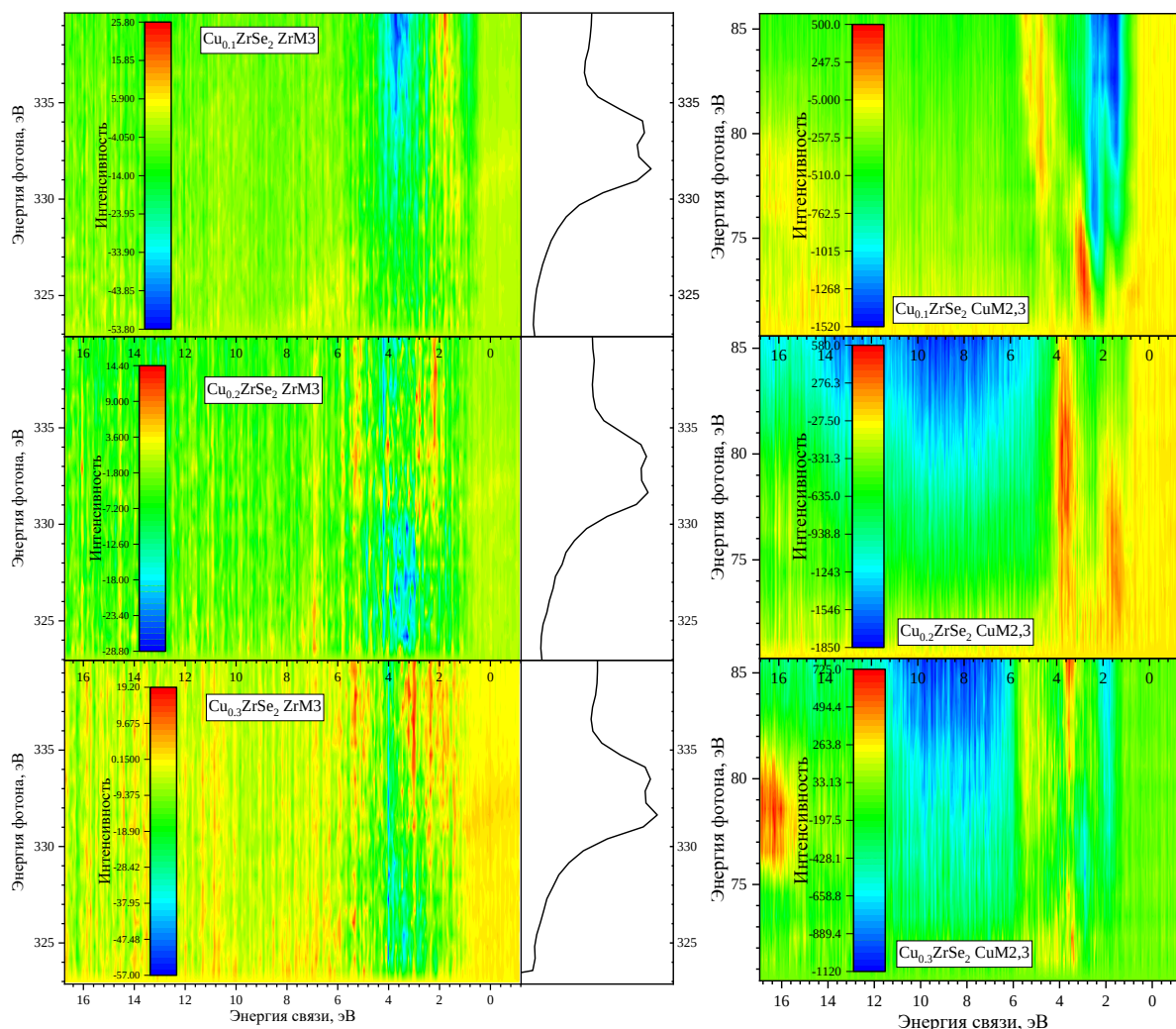


Рисунок 48 – Разностные спектры Zr 3p-4d ResPES (левые панели) и Cu 3p-3d ResPES (правые панели) для $\text{Cu}_{0.1}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$ в графическом виде. Цветом показана интенсивность

Максимум резонанса должен наблюдаться при тех же энергиях возбуждения, что и максимум поглощения (средняя панель рисунка 48). Поглощение $\text{CuM}_{2,3}$ получить невозможно из-за малой вероятности перехода 3p-4d.

В спектрах валентной полосы, полученных в резонансном режиме Cu 3p-3d для $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$, наблюдается полоса с энергией связи около 3.8 эВ (см. Рисунок 48). Эта полоса также наблюдается для $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$, но ее интенсивность существенно слабее. Другая полоса наблюдается в широком диапазоне энергий связи (5–14 эВ), интенсивность которой постепенно уменьшается, начиная с $E_{\text{exc}} = 75$ эВ. Появление резонансной полосы Cu 3p-3d с $E_b = 3.8$ эВ указывает на наличие Cu 3d-состояний в валентной зоне. Упомянутое уменьшение интенсивности резонансной полосы

связано с совершенно другим масштабом изменения значений сечения фотоионизации (вероятности регистрации такого перехода) для состояний Cu3d, Zr4d и Se4p (см. Рисунок 49). Именно состояния Zr4d дают наибольшее изменение вклада в валентную зону Cu_xZrSe_2 при изменении энергии возбуждения.

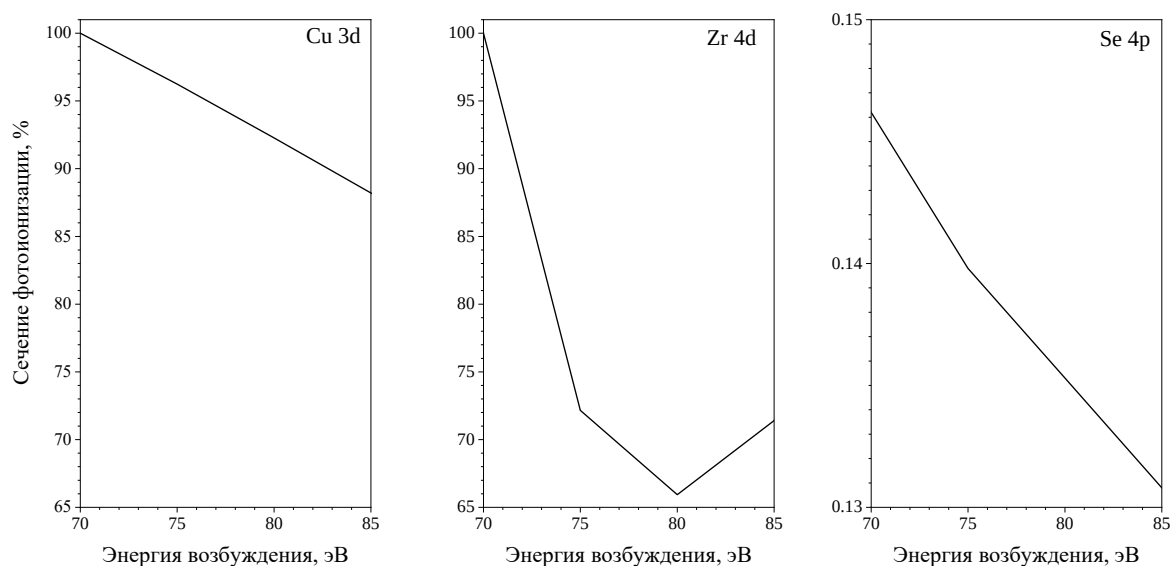


Рисунок 49 – Относительные (к значению для $E_{exc} = 70$ эВ) сечения фотоионизации для Cu3d, Zr4d и Se4p в соответствии с [5,64] в зависимости от энергии возбуждения

Наиболее существенное изменение сечения фотоионизации в диапазоне энергий возбуждения 70–85 эВ наблюдается для состояний Zr4d ($\approx 30\%$), тогда как для Cu3d и Se4p это изменение менее выражено ($\approx 10\%$). Поскольку заметное изменение в спектрах ResPES наблюдается только для $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$, в котором наблюдается максимальное заполнение окта-позиций, состояния Zr в этом материале должны отличаться от таковых в других соединениях Cu_xZrSe_2 ($x = 0.1, 0.3$). Это различие обусловлено значительным заполнением октаэдрических центров атомами меди по сравнению с другими составами (см. Рисунок 9в) и, следовательно, образованием химических связей Zr-Cu в $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$.

На рисунке 50 представлены спектры валентной зоны в резонансном режиме Zr 3p-4d для $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$.

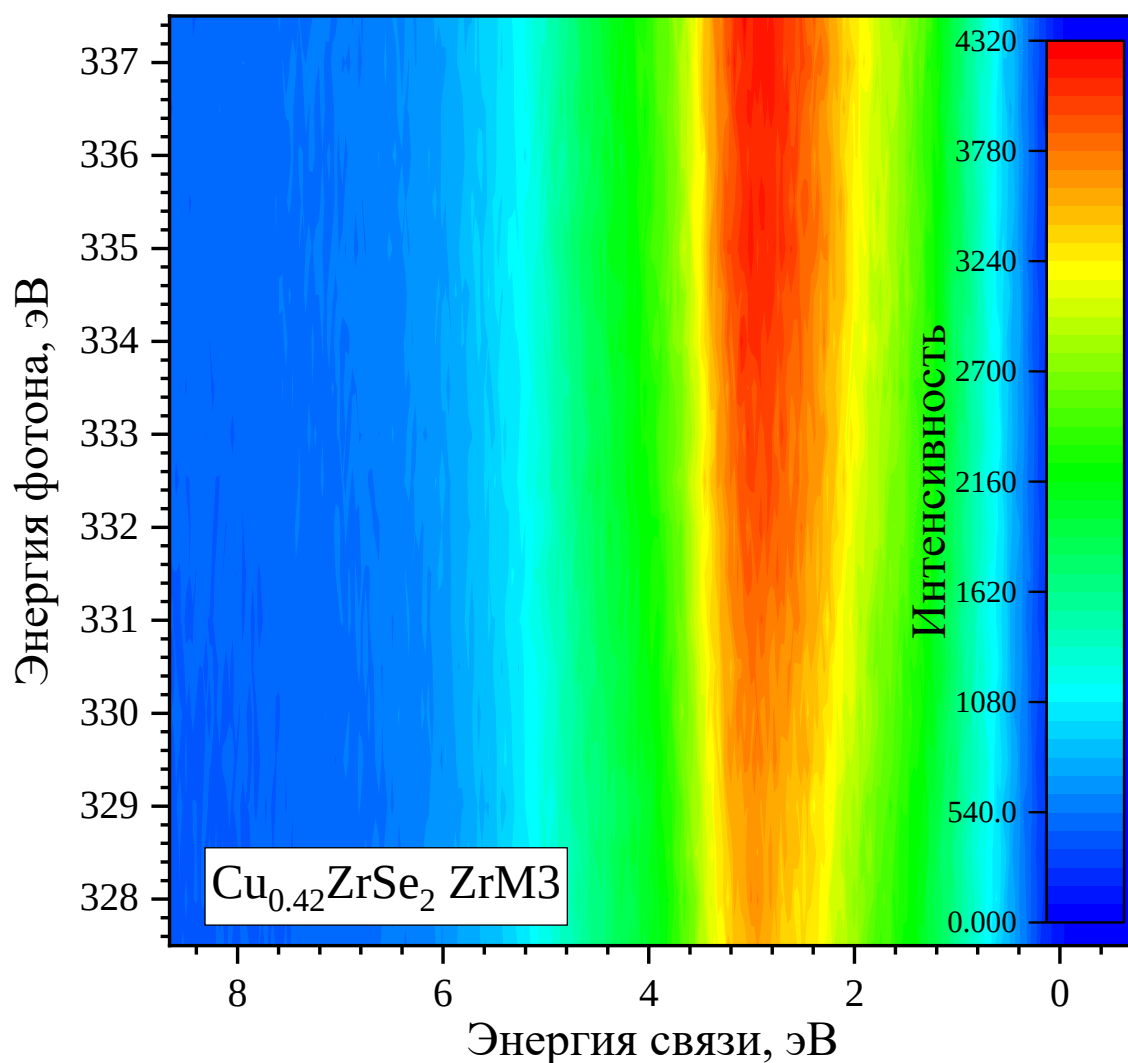


Рисунок 50 – Спектры валентной зоны $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$ в режиме Zr 3p-4d резонанса

Видно, что резонансный пик, характерный для наличия гибридизации внедренного атома и металла в основной решетке [20,73], не наблюдается. Это указывает на то, что Zr4d-состояния не вносят вклад в прифермиевские состояния при этом составе. Это также согласуется с расположением атома меди в тетраэдрически координированной позиции, в котором он не может создать связь с атомами циркония. Кроме того, это подтверждает перенос электронов не в Zr4d-зону проводимости, а в какую-то иную зону, куда Zr4d-состояния не вносят свой вклад.

Результаты и выводы по электронной структуре

Информация об электронной структуре позволяет понять влияние меди в тетраэдрически координированной позиции на свойства материала. Согласно расчетам DOS для $\text{Cu}_{0.125}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.25}\text{ZrSe}_2$ [74], наиболее выраженные изменения на уровне Ферми наблюдаются для состояний Cu3p. Согласно расчетам зонной структуры [74] и результатам фотоэлектронной спектроскопии (см. Рисунок 38), ZrSe_2 является полупроводником с прямой запрещенной зоной около 1 эВ. Как видно из рисунка 38, интеркаляция меди приводит к увеличению энергии Ферми. И тот факт, что уровень Ферми меняется не скачком, а плавно, говорит о том, что уровень не переходит сразу из валентной зоны в зону проводимости, а двигается по каким-то состояниям внутри запрещенной зоны. Эти примесные состояния образованы состояниями Cu4s и, возможно, другими атомами, составляющими основную решетку.

Обработка спектров $\text{CuL}_{2,3}$ XAS для $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$ демонстрирует их аддитивный характер с вкладами атомов Cu в октаэдрических и тетраэдрически координированных позициях; для $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$ медь, вероятно, заполняет только одну тетраэдрически координированную плоскость. Cu 3p-3d ResPES указывает на повышение ионности химической связи Zr-Cu в случае, когда атомы меди занимают октаэдрические позиции. Из разложений спектров валентной полосы виден пик, появляющийся при интеркаляции меди. Его наличие говорит о вкладе меди в прифермиевские состояния. С увеличением концентрации меди до $x = 0.2$ формируются примесные состояния с участием 4d-электронов Zr, приводящие к постепенному смещению уровня Ферми.

Поскольку резонанс на Zr 3d-4p при $x = 0.42$ отсутствует, это говорит об отсутствии состояний циркония в прифермиевской области энергий. Изменение энергии связи пика на уровне Ферми, который появляется при интеркаляции меди, хорошо согласуется с заполнением атомами меди тетраэдрических позиций. При $x > 0.2$ примесная зона, образуется за счет интеркалированных атомов меди и атомов селена из основной решетки.

Результаты, представленные в главе 3, опубликованы в работах [A1–A3, A6, A7].

4. ТЕРМОДИНАМИКА Cu_xZrSe_2

4.1 Концентрационная зависимость удельной свободной энергии Гиббса

Измерение свободной энергии образования позволяет изучить устойчивость фазы при комнатной температуре. Для этого удобно использовать метод ЭДС электрохимических ячеек.

Ячейка для измерения ЭДС представлена на рисунке 51:

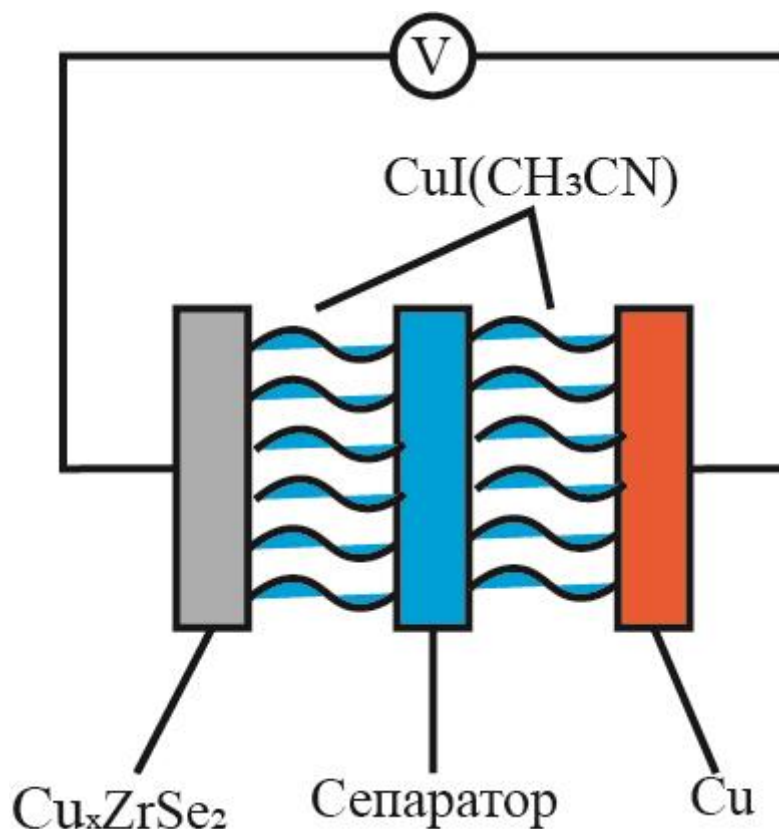


Рисунок 51 – ячейка $\text{Cu}|\text{CuI}|\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$ для измерения ЭДС электрохимической ячейки

Ячейка состоит из катода Cu_xZrSe_2 , жидкого электролита CuI , растворенного в ацетонитриле, сепаратора – материал, служащий физическим барьером между анодом и катодом и металлической медью в качестве анода.

Удельная свободная энергия в изобарно-изотермических условиях связана с ЭДС электрохимической ячейки и выражается следующими формулами [75–77]:

$$E = -1/ze[\mu_{Cu}^{Cu} - \mu_{Cu}^{Cu_xZrSe_2}], \quad (5)$$

где z – валентность меди в Cu_xZrSe_2 , μ_{Cu}^{Cu} и $\mu_{Cu}^{Cu_xZrSe_2}$ – химический потенциал атома меди в металлической меди и в фазе.

Следуя гипотезе Вагнера [78], химпотенциал атома можно разложить на ионную и электронную составляющую.

$$E = -1/ze[(\mu_e^{Cu} - \mu_e^{Cu_xZrSe_2}) + (\mu_i^{Cu} - \mu_i^{Cu_xZrSe_2})], \quad (6)$$

где E – ЭДС электрохимической ячейки, e – заряд электрона, μ_e^{Cu} и $\mu_e^{Cu_xZrSe_2}$ – химические потенциалы электронов меди в металлической меди и в фазе, μ_i^{Cu} и $\mu_i^{Cu_xZrSe_2}$ – химические потенциалы иона меди в металлической меди и фазе.

Металлическая медь имеет постоянный потенциал и используется в качестве начала отсчёта. При интеркаляции меди в $ZrSe_2$ атомы меди приносят в систему электроны, изменяя ее химический потенциал $\mu_{Cu}^{Cu_xZrSe_2}$. При введении атом меди в решетку возмущаются и электронная, и ионная подсистемы. Но электронная подсистема изменяется значительно сильнее, чем ионная, как показано в работе [77]. Вероятно, в системе Cu_xZrSe_2 интеркалант не очень сильно влияет на решетку и пределах нашей точности измерений изменением $\mu_i^{Cu_xZrSe_2}$ можно пренебречь. Тогда формула (6) приобретает следующий вид:

$$E = -1/ze[(\mu_e^{Cu} - \mu_e^{Cu_xZrSe_2}) + const], \quad (7)$$

Поскольку измерение ведется относительно μ_e^{Cu} , то увеличение концентрации меди и следовательно увеличение концентрации электронов

приводит к выравниванию μ_e^{Cu} и $\mu_e^{Cu_xZrSe_2}$ и, следовательно, уменьшению E ячейки. В условиях термодинамического равновесия химпотенциалы компонентов в металлической меди и фазе равны, и E ячейки будет равно 0.

Измерения потенциала электрохимической ячейки проводились в двухзондовых герметичных ячейках $Cu|Cu^+|Cu_xZrSe_2$. ЭДС измеряли относительно массивной металлической меди. Формулы (5)-(7) справедливы для состояния термодинамического равновесия. Задавать состав образца можно пропуская ток через ячейку и инжектируя медь в фазу, но тогда придется дожидаться состояния термодинамического равновесия. Поэтому заранее были синтезированы образцы с разным составом, и они были использованы для измерения ЭДС в этих ячейках. Даже при таких условиях достижение термодинамического равновесия достигается спустя некоторое время, поэтому для уменьшения этого времени электрод был сделан в виде тонкой пленки с использованием различных добавок, которые позволяли стабилизировать тонкую пленку с исследуемой фазой. Конечный катодный материал содержал Cu_xZrSe_2 : C45 Технический углерод : Поливинилиденфторид в соотношении 85:10:5 мас. соответственно. В качестве электролита использован 0.1 М раствор CuI в ацетонитриле (высушенный цеолитами 4A NaA). Измерения ЭДС проведены с помощью потенциостата BTS-4000 (5 В, 10 мА) при комнатной температуре, поскольку и синтез проведён при этой же температуре. Экспериментальные значения ЭДС электрохимической ячейки как функция концентрации меди, представлены на рисунке 52. Результаты получены для образцов, синтезированных и аттестованных независимо описанным выше методом.

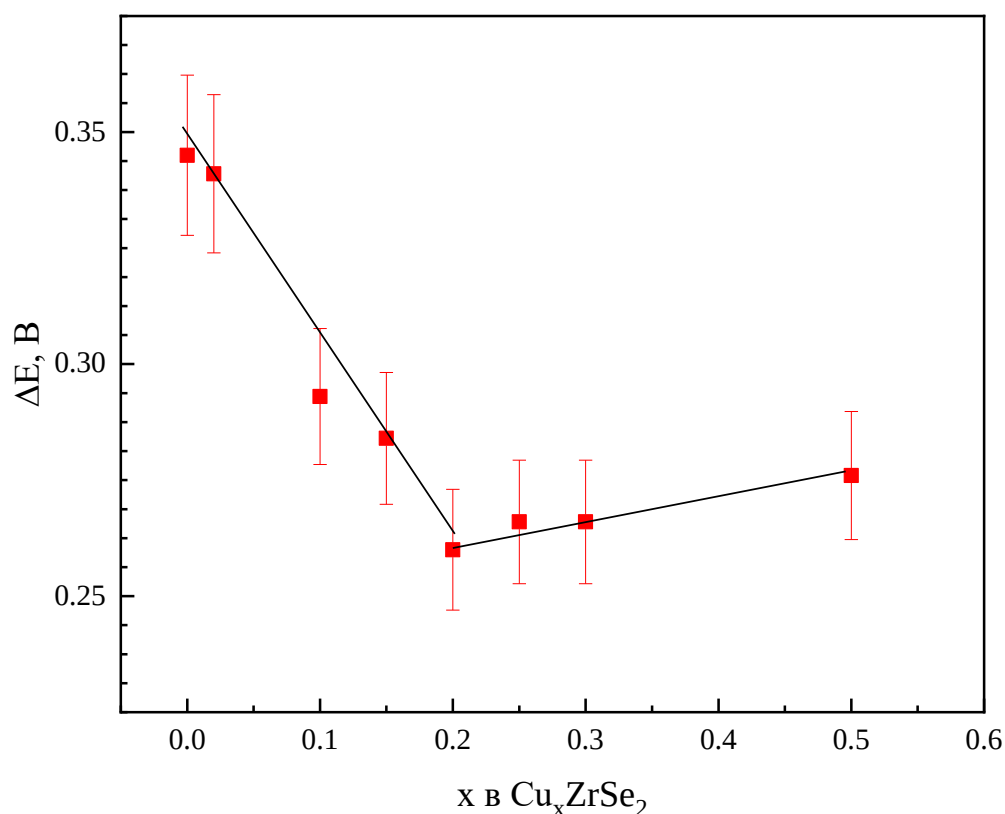


Рисунок 52 – Зависимость ЭДС разомкнутой ячейки от концентрации меди в Cu_xZrSe_2 . Прямые линии проведены на глаз

Для идеальной системы $\mu_e^{\text{Cu}} = kT \ln(n)$, поэтому с ростом концентрации химпотенциал должен только возрастать. Это означает, что ЭДС ячейки с ростом концентрации должен уменьшаться. Однако на графике наблюдается область повышения ЭДС, которая указывает на понижение $\mu_e^{\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2}$ с ростом концентрации в этом интервале x . Это может быть объяснено как следствие топологического перехода меди в тетраэдрически координированные позиции и образование слоя, схожего с Cu_2Se . Такая структура является более устойчивой, что приводит к увеличению ЭДС электрохимической ячейки. Аналогичный топологический переход наблюдался в системе Fe-TiSe_2 и Co-TiSe_2 [59,79], этот переход связывался с порогом протекания в подрешетке интеркаланта и образованием связей Fe-Fe и Co-Co. Этот результат хорошо согласуется со структурными данными, также указывающими на формирование такого же слоя. Для более богатых медью составов данные получить оказалось невозможно из-за загрязнения образцов остаточной металлической медью, как это описано выше.

4.2 Прерывистое электрохимическое титрование ZrSe_2

Другой способ изменения химического состава – это пропускание тока через ячейку (кулонометрическое титрование). Данный способ имеет преимущество перед методом, описанным в 4.1, позволяя более дискретно изменять концентрацию интеркаланта, и поскольку измерения происходят на одном образце, то это исключает различие в приготовлении образца. Электрохимическое титрование проводилось в точно таких же ячейках, как и в пункте 4.1. В процессе титрования под действием электрического тока ионы меди через электролит попадают на границу электролит $|\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$. Дальнейшее растворение меди происходит самопроизвольно под действием градиента концентрации. Изменение состава проводили пошагово, стараясь дожидаться равновесия после каждого импульса, и шаг изменения содержания меди был задан как $dx=0.025$ моль (2.5 мол%).

Значения ΔE для каждого x получают путем кулонометрического титрования с большой выдержкой (≈ 24 часа) для достижения равновесия системы. Определение фазовых равновесий методом ЭДС представлено в работах [76,77,80–82] и основано на правиле фаз Гиббса.

Расчет силы тока, которую необходимо подать для изменения концентрации меди на $x = 0.025$, делался по следующей формуле:

$$I = \frac{mZF}{Mtx}, \quad (8)$$

где m и M – масса и молярная масса электродного материала, t – время, за которое необходимо извлечь 1 моль меди.

Полученная зависимость кулонометрического титрования представлена на рисунке 53.

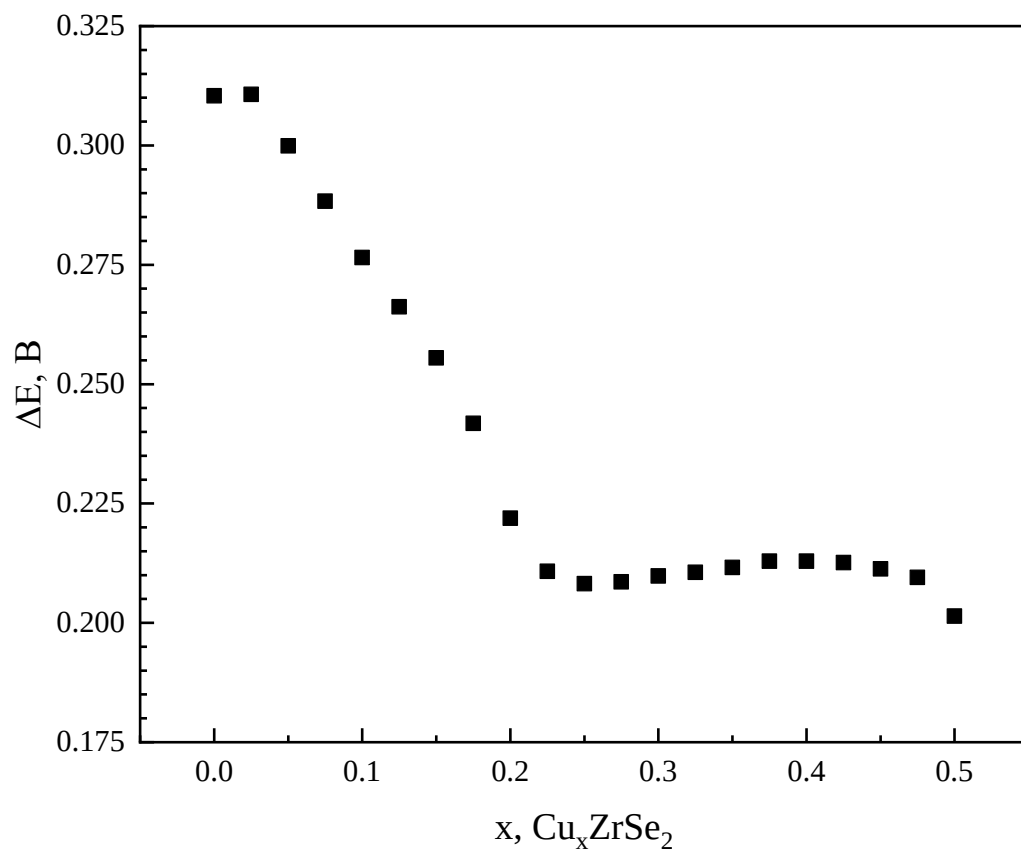


Рисунок 53 – Концентрационная зависимость ЭДС при электрохимическом титровании

Общий вид зависимости ЭДС при электрохимическом титровании совпадает с зависимостью ЭДС разомкнутой ячейки (см. Рисунок 54), но при этом величина ЭДС несколько меньше, это говорит о том, что равновесие достигается не полностью. Однако, время экспозиции и так велико, и по техническим причинам невозможно его увеличить в достаточное количество раз.

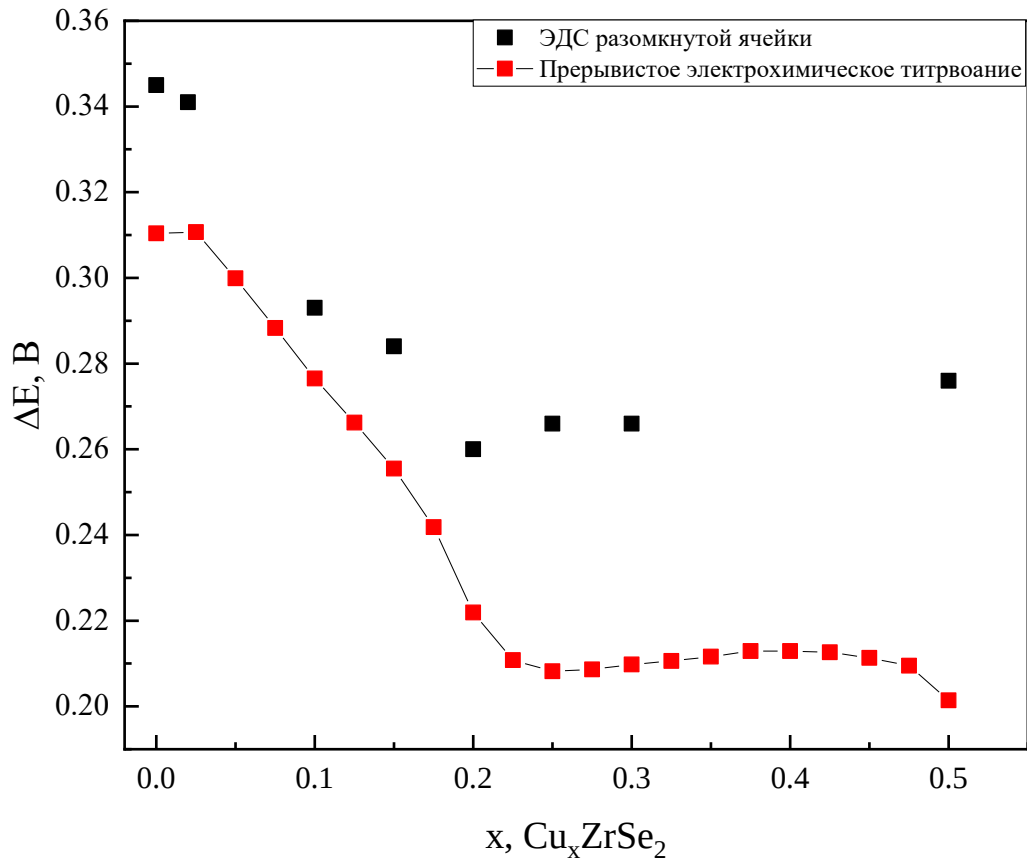


Рисунок 54 – Сравнение зависимостей ЭДС разомкнутой ячейки с ЭДС при прерывистом титровании как функции от концентрации меди

Сходство данных кривой титрования и OCV в области $x < 0.2$, где медь распределена по октаэдрически и тетраэдрически координированным позициям, говорит о более быстрой диффузии и малом времени релаксации. Сильное расхождение этих данных в области $x > 0.2$ говорит о том, что заполнение медью только тетраэдрически координированных позиций вызывает сильное торможение диффузии. Так может быть в том случае, если медь занимает только одну тетраплоскость. При этом совпадение порога протекания в подрешётке селена, координированного медью, в предположении о заполнении только одной тетраплоскости с точкой перехода от смешанной координации к чисто тетраэдрической говорит о сильном взаимодействии в подрешётке меди в одной тетраплоскости, вероятно вызывающей блокировку ближайших пустых тетраэдрически координированных позиций. Поскольку при заполнении двух тетраплоскостей такой эффект невозможен из-за наличия пустых позиций как в этой, так и в другой тетраплоскости, то этот факт тоже поддерживает

предположение о том, что переход в тетракоординацию связан с заполнением только одной тетрапоскости. Варианты перехода меди из тетра в тетра показан на рисунке 55.

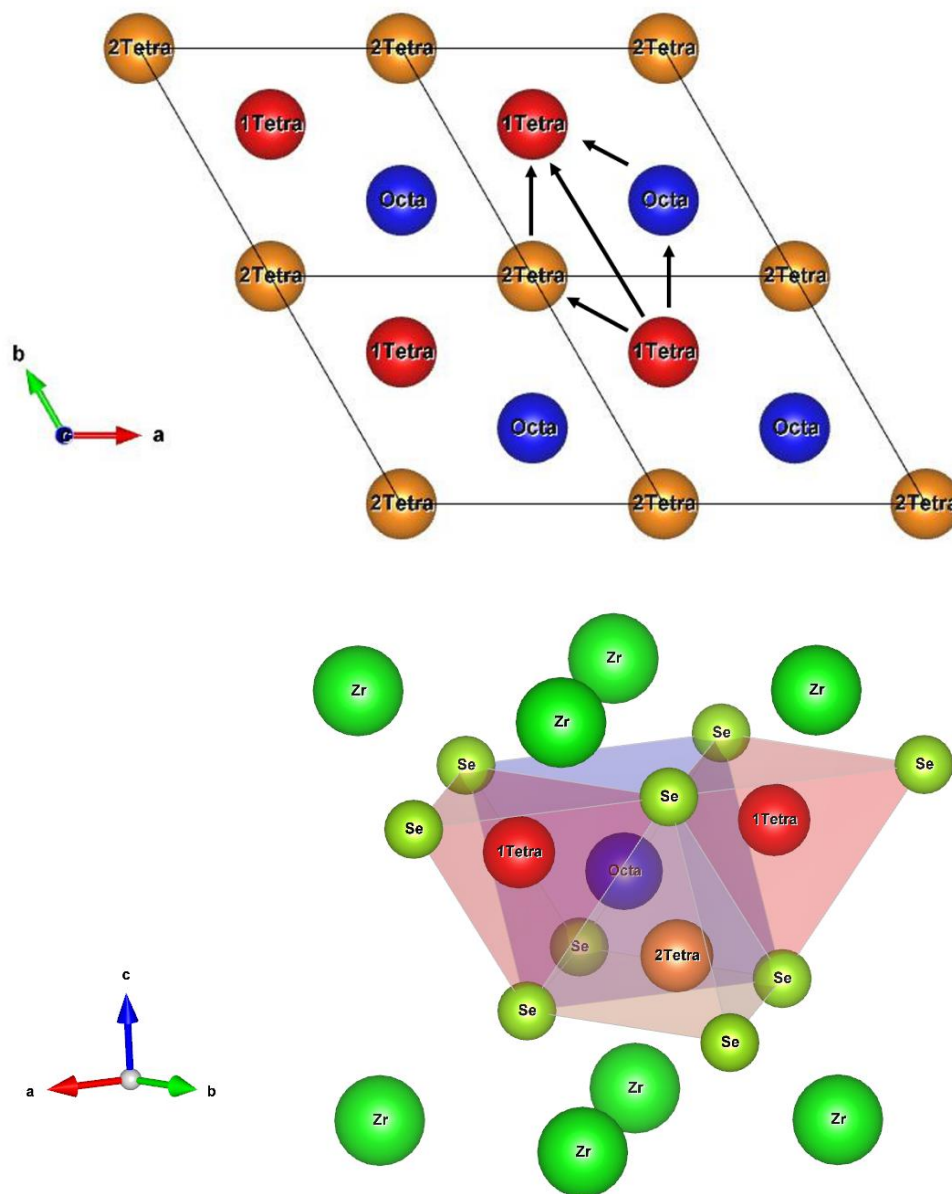


Рисунок 55 – Схема движения меди из тетраэдрически координированной позиции в тетраэдрически координированную позицию в одной и той же тетрапоскости

4.3 Определение эффективной валентности меди путем сравнения химического и электрохимического потенциала меди в Cu_xZrSe_2

Определение эффективной валентности меди в Cu_xZrSe_2 возможно при сравнении концентрационной зависимости $\mu_e^{\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2}$ и энергии Ферми, полученной путем анализа сдвигов внутренних уровней при изменении концентрации меди. Условием этого является то, что сдвиг внутренних уровней является следствием только изменения энергии Ферми, но не перераспределением заряда между компонентами. Для сравнения результатов необходимо преобразовать зависимость ЭДС ячейки (см. Рисунок 52) в величину $-zE$, отражающую изменение $\mu_e^{\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2}$. При этом величина z используется как подгоночный параметр. Эту процедуру можно выполнить для области концентраций $0 < x \leq 0.3$ (см. Рисунок 38). Сравнение этих величин показано на рисунке 56. В области, где изменение энергии связей внутренних уровней связано только со сдвигом уровня Ферми, этот сдвиг можно согласовать с $\mu_e^{\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2}$, полученным электрохимически.

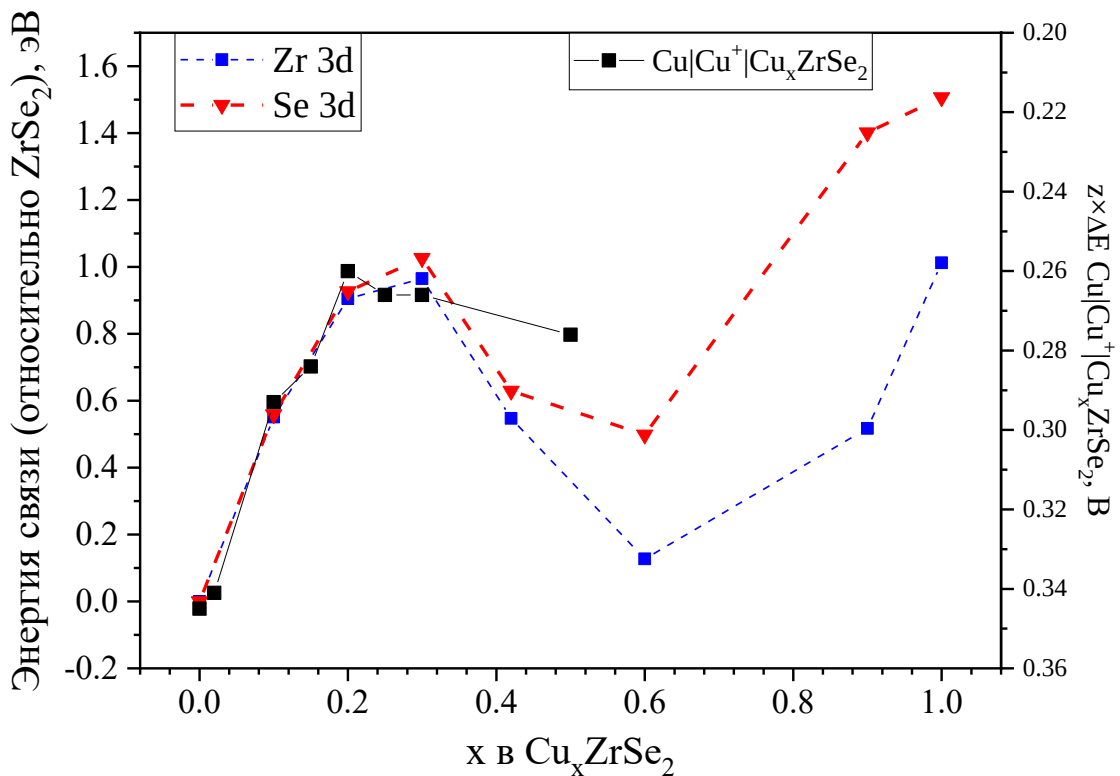


Рисунок 56 – Сравнение концентрационных зависимостей ЭДС ячейки с уровнем Ферми

При этом значение z получается равным 0.08. При большем содержании меди отсутствует согласие как между $\Delta\mu_{Cu_xZrSe_2}^e$ и $\Delta\mu_{Cu_xZrSe_2}^{Cu}$, так и между сдвигами энергии связи для Zr3d и Se3d. Последнее указывает на то, что при $x > 0.25$ наряду со сдвигом уровня Ферми наблюдается и перенос заряда между компонентами материала – Zr и Se. Поэтому в области $x > 0.25$ уже нельзя рассматривать сдвиг энергии связи внутренних уровней как $\Delta\mu_{Cu_xZrSe_2}^e$. Маленькая величина z указывает на малый перенос заряда.

Результаты и выводы по термодинамике Cu_xZrSe_2

Спектральные и электрохимические данные согласуются, если принять, что валентность меди равна 0.08. В классических работах Вагнера [78] валентность атомов металлов первой группы принималась равной 1. Такой подход оправдан для материалов, где преобладает ионная связь. В таких материалах наблюдается интенсивный перенос заряда между ионами, и валентность элементов близка к номинальному значению. Однако для материалов с преобладанием ковалентной связи перенос электронов между подвижным металлом и решёткой может быть меньше номинального и не являться целым числом. Именно это происходит в случае меди в Cu_xZrSe_2 .

Наблюдается топологический переход при составе $x > 0.3$, связанный с формированием слоя, локально напоминающего Cu_2Se .

Результаты, представленные в главе 4, опубликованы в работах [A5, A8].

5 ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Cu_xZrSe_2

Особенности электронной структуры Cu_xZrSe_2 с тетраэдрической и смешанной октаэдрической и тетраэдрической координацией меди должны сказываться на физических свойствах — электропроводности, магнитной восприимчивости, коэффициентах оптического отражения и поглощения.

Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости дает представление о типе магнитного взаимодействия в системе, и, в случае доминирования восприимчивости свободных электронов, позволяет рассчитать плотность состояний электронов на уровне Ферми. Измерения проводимости дают информацию о состоянии электронов. Оптические измерения позволяют оценить ширину щели и её тип и рассчитать такие параметры, как диэлектрическая проницаемость, время релаксации и эффективная масса электрона.

5.1 Температурная зависимость магнитной восприимчивости

Схема работы вибрационного магнитометра представлена на рисунке 57.

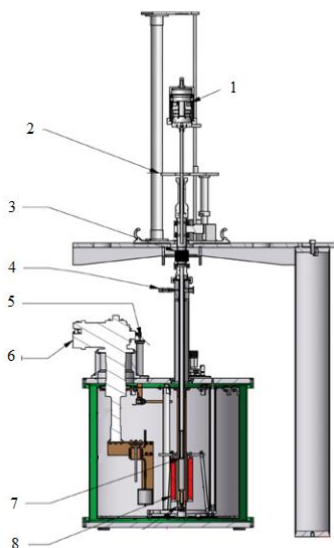


Рисунок 57 — Принципиальная схема работы вибрационного магнитометра:
1 — головка магнитометра, 2 — подъемный механизм, 3 — края сильфона, 4 — клапан для выпуска воздуха, 5 — клапан для подачи воздуха, 6 — криокулер, 7 — зонд вибромагнитометра, 8 — сверхпроводящая магнитная катушка

Принцип работы магнитометра состоит в том, что исследуемый образец в виде порошка массой порядка 10 мг, помещенный в однородное магнитное поле, приводится в колебательное движение с постоянной частотой и амплитудой. Магнитное поле колеблющегося образца создает в расположенных поблизости измерительных катушках переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца. Сигнал измерительных катушек усиливается и детектируется синхронным детектором. Регистрируется зависимость магнитного момента от намагничивающего поля. Таким образом измеряется кривая намагничивания, петля гистерезиса, температурные зависимости от намагниченности. Термометр подключён 4-х контактным способом к вольтметру KEITHLEY, нагреватель – к источнику тока. Нагрев производится путём изменения силы тока через нагреватель. Достоинством такого метода измерения является исключительно высокая чувствительность. Управлять всеми параметрами, включая выбор диапазонов измерения, скорость и направление развертки поля, можно через сигналы, выведенные на разъемы модуля управления.

Как следует из фотоэмиссионных спектров валентной полосы, в системе Cu_xZrSe_2 элементы решетки-хозяина ZrSe_2 не имеют неспаренных электронов на внешних d-оболочках ($4d^0$ у циркония и $4d^{10}$ у селена), а интеркалированный металл имеет заряд Cu^{1+} и электронную конфигурацию $3d^{10}4s^1$. Из этого можно сделать предположение, что материал Cu_xZrSe_2 будет иметь магнитную восприимчивость типа Паули.

После получения температурных зависимостей намагниченности для парамагнетиков Паули можно вычислить плотность состояний на уровне Ферми по формуле:

$$\chi = \xi(e) \cdot \mu_B^2, \quad (9)$$

Экспериментальная температурная зависимость магнитной восприимчивости Cu_xZrSe_2 имеет тип Паули (см. Рисунок 58, левая панель). Это подтверждает правильность интерпретации XPS валентной полосы и позволяет

рассчитать плотность электронных состояний на уровне Ферми $\rho(E_F) = \chi/\mu_B^2$ (см. Рисунок 58, правая панель).

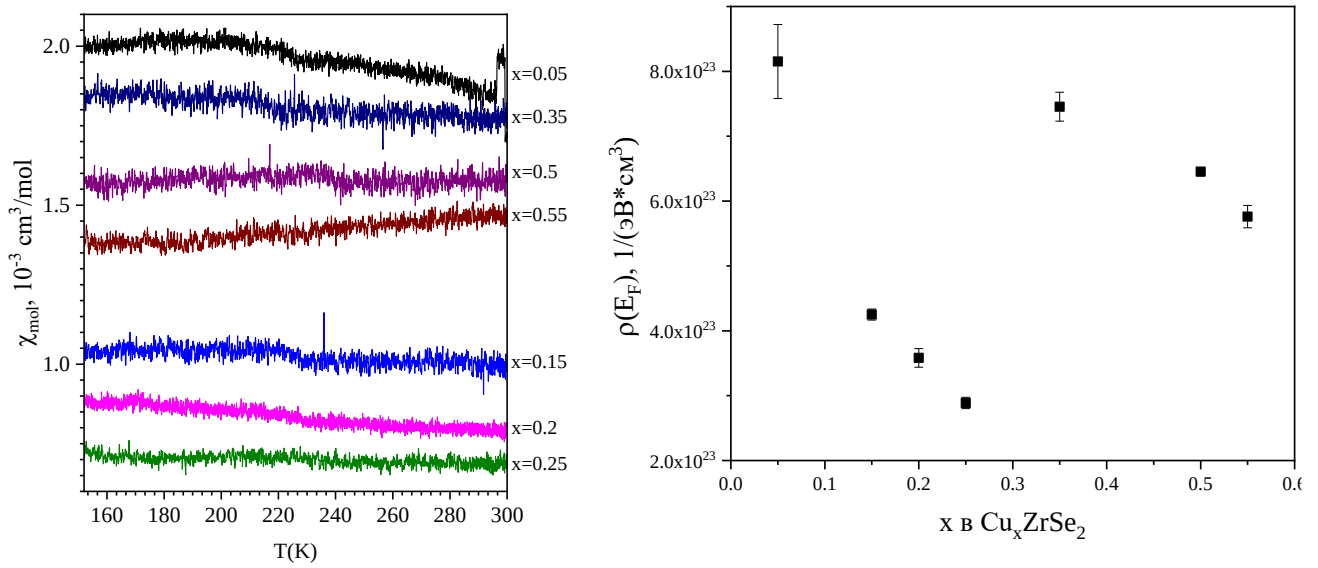


Рисунок 58 – Левая панель – температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости Cu_xZrSe_2 . Правая панель – зависимость рассчитанной плотности состояний на уровне Ферми от концентрации меди

Резкое изменение плотности состояний на уровне Ферми происходит при увеличении концентрации Cu выше 0.25. Этот эффект, очевидно, связан с изменением координации меди со смешанной (окта- + тетраэдрической) на только тетраэдрическую. Увеличение плотности состояний на уровне Ферми может свидетельствовать о том, что уровень Ферми входит в зону проводимости, образованную Zr4d-состояниями, проходя через щель, характерную для ZrSe_2 . На это указывает близость ширины щели Zr4d/Se3p – в $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$, составляющая примерно 1 эВ, и сдвиг уровня Ферми такой же величины. Однако величина плотности состояний кажется слишком большой. Так, для исходного ZrSe_2 , где уровень Ферми близок к потолку валентной зоны, она составляет $8 \cdot 10^{23} 1/(\text{eV} \cdot \text{cm}^3)$, тогда как при $x = 0.35$ она остается практически такой же – $7.7 \cdot 10^{23} 1/(\text{eV} \cdot \text{cm}^3)$. В то же время, если вершина валентной зоны образована тремя вырожденными орбиталями Se4p_x, Se4p_y и Se4p_z, то дно зоны проводимости образовано только одной Zr4d_{zz}-орбиталью [83]. Следовательно, плотность состояний вблизи дна зоны проводимости должна быть заметно меньше, чем вблизи вершины валентной зоны.

Плотность состояний, кроме этого, определяется еще эффективной массой, и для валентной зоны эффективная масса больше, чем для зоны проводимости. Кроме того, неясна возможная причина дальнейшего уменьшения плотности состояний при увеличении концентрации меди выше $x = 0.35$. Понятно, что по мере добавления электронов уровень Ферми должен углубляться в зону проводимости, и плотность состояний должна увеличиваться. Вышеупомянутая модель фактически основана на концепции «жесткой зоны» (то есть при небольших возмущениях структура зон сохраняется). Очевидно, эта модель не позволяет объяснить концентрационную зависимость плотности состояний в области тетракоординации меди.

Альтернативным объяснением может быть гибридизация состояний $\text{Cu}4s/\text{Se}4p$ в области тетракоординации меди. Такие состояния могут иметь локализованный характер, что приводит к резкому увеличению плотности состояний (см. Рисунок 42). Последующее уменьшение плотности состояний можно объяснить расширением зоны гибридных состояний $\text{Cu}4s/\text{Se}4p$ за счет перекрытия орбиталей отдельных центров.

Снижение плотности состояний $\rho E_F(x)$ в области $x > 0.35$ может быть связано с уширением примесной зоны за счёт не только общего возрастания концентрации меди, но и за счёт перехода её в одну тетраплоскость, как это и предполагалось на основании структурных данных, данных XPS валентной полосы и данных XAS.

5.2 Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе

В систему приборов, которые необходимы для измерения электропроводности, входят: криостат-рефрижератор CryoFree204, вставка для измерения электросопротивления, устройство сбора/регистрации данных и коммутации Agilent 34970A производства компании Keysight Technologies Inc., компьютер.

Принципиальная схема установки для измерения температурной зависимости сопротивления представлена на рисунке 59.

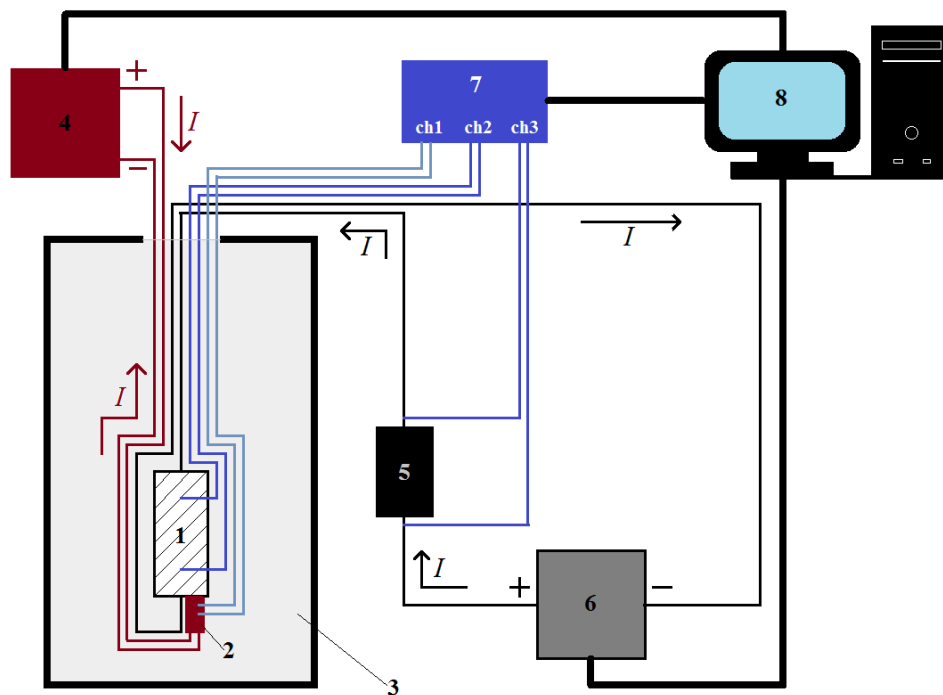


Рисунок 59 – Схема установки для измерения температурной зависимости сопротивления

На схеме обозначены: 1 – образец, 2 – термодатчик, 3 – криостат, 4 – источник питания LPS-304, нагревающий образец, 5 – эталонное сопротивление R_{300} , 6 – источник питания LPS-304, подающий ток на образец, 7 – многоканальная система сбора данных Agilent 34970A, 8 – компьютер.

Измерения разности потенциалов на образце, температура и сила тока регистрируются на многоканальном приборе 7 рисунка 59.

Для подачи питания служит двухканальный программируемый линейный источник питания LPS-304 (Motech Industries Inc.) (4, 6 на рисунке 59).

Криостат-рефрижератор CryoFree204 (3 на рисунке 59) используется для исследования различных физических свойств у материалов в интервалах температур от 4.2 до 300 К. Для достижения и поддержания таких низких температур в рабочей области прибора используется криорефрижератор. В процессе работы образец (1 на рисунке 59) загружается в вертикальную шахту, заполненную гелием, служащим теплообменником между криокулером и образцом. Конструкция данного криостата дает возможность менять материал без прекращения работы криокулера.

Температура образца измеряется с помощью терморезистора (2 на рисунке 59). В интервале температур 2–50 К погрешность измерений не превышала 0.1 %, а в диапазоне 50–300 К – 0.5 %. Такая система, которая управляется программой, написанной в среде Visual C++, позволяет производить эксперимент при температурах 8–300 К. Измерения проводились в режиме стабилизации по току. Для проведения измерения электропроводности необходимо подготовить образец, который представляет собой поликристалл в форме параллелепипеда с геометрическими параметрами $L \cdot h \cdot d$ (см. Рисунок 60). В качестве контактов была взята медная проволока диаметром 0.1 мм, которая была прикреплена к образцу при помощи токопроводящей пасты на основе серебра. Образец помещается на специальный держатель, на котором также находятся печка и терморезистор. Погрешность измерения абсолютного электросопротивления не превышала 5 %.

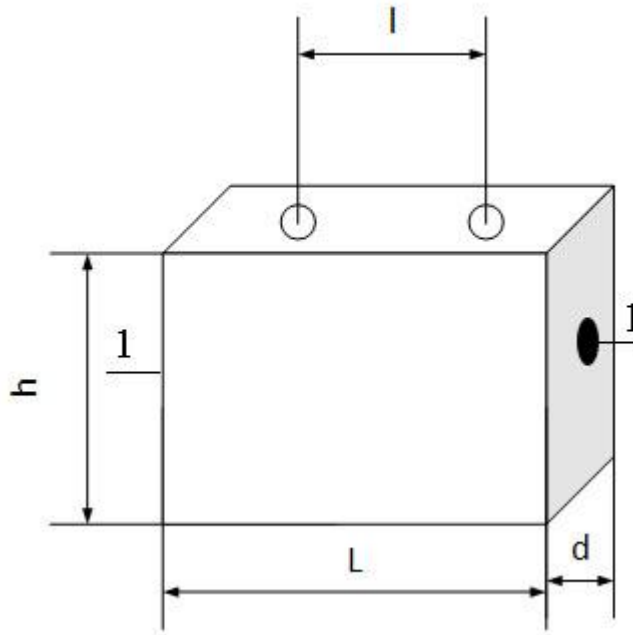


Рисунок 60 – Схематическое изображение образца для измерения электропроводности

Так как образцы имели правильную геометрическую форму параллелепипеда, то для измерения электропроводности был использован стандартный четырехзондовый метод. На всю поверхность торцевых граней были нанесены контакты, через которые пропускали ток вдоль образца, а на одной из поверхностей вдоль линии образца нанесены два контакта (обозначение 1 на рисунке 60), которые имели малую площадь соприкосновения с поверхностью (зонды), между которыми измерялась разность потенциалов.

Электрическое сопротивление пластины материала с двумя омическими контактами (см. Рисунок 60) определяется выражением $R = \rho L/dh$, где ρ – удельное сопротивление; L , h , d – длина, ширина и толщина проводящего слоя. При этом предполагается, что ρ не зависит от L , h , d , т. е. пластина сплошная, и рассеянием носителей заряда на поверхности можно пренебречь.

Поскольку для измерения разности потенциалов использовался многоканальный цифровой вольтметр, и не было возможности измерить силу тока напрямую, в цепь включен дополнительный блок, включающий в себя эталонное сопротивление, на котором измеряется падение напряжения одним из каналов

вольтметра. Сила тока определяется из закона Ома по эталонному сопротивлению и падению напряжения на нем. Схема установки для измерения электросопротивления представлена на рисунке 61.

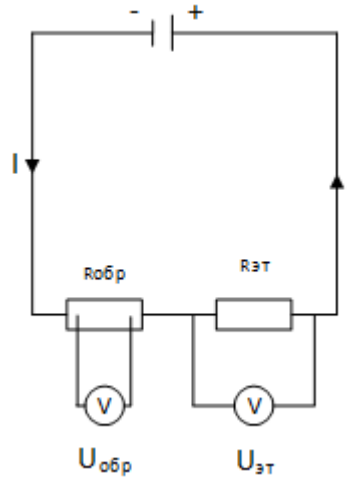


Рисунок 61 – Принципиальная схема измерения электросопротивления
Согласно закону Ома для участка цепи, можно записать силу тока:

$$I = \frac{U_{эт}}{R_{эт}}, \quad (10)$$

где I – сила тока, $U_{эм}$ – напряжение на эталонном сопротивлении, $R_{эм}$ – сопротивление эталонного образца.

Так как участок цепи с образцом и участок с эталонным сопротивлением подключены последовательно, то их сила тока равна. Таким образом, можно вычислить абсолютное значение сопротивления исследуемого материала по формуле:

$$R_{обр} = \frac{R_{эт} U_{обр}}{U_{эт}}, \quad (11)$$

где $R_{обр}$ – сопротивление исследуемого образца, $U_{обр}$ – напряжение на исследуемом образце.

Величина удельного сопротивления высчитывается по формуле:

$$\rho = \frac{R_{\text{обр}} dh}{l}, \quad (12)$$

где ρ – удельное сопротивление, d – ширина образца, h – высота образца, l – расстояние между измерительными электродами.

Температурные и концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления для Cu_xZrSe_2 показаны на рисунке 62. Измерения, выполненные на монокристаллах вдоль базисной плоскости для нескольких образцов ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$), показали практически полное совпадение с зависимостями для поликристаллов.

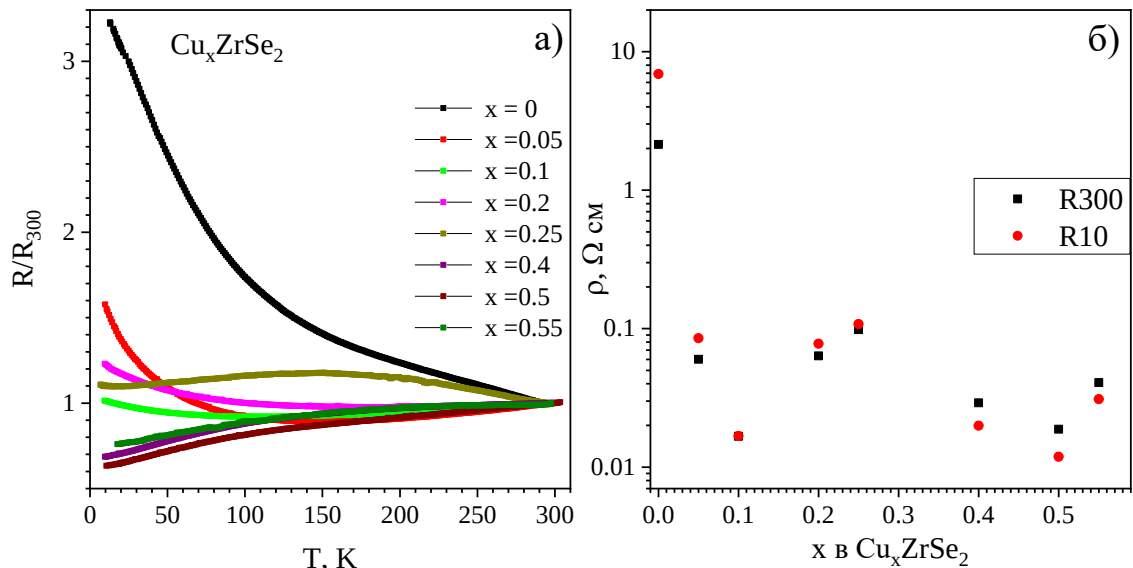


Рисунок 62 – а) Температурная зависимость сопротивления R , нормированного на значение комнатной температуры R_{300} . б) Зависимость удельного сопротивления от концентрации меди для Cu_xZrSe_2 . R_{10} и R_{300} – значение сопротивления при 10 К и 300 К соответственно

Резкое уменьшение значения удельного сопротивления даже при небольшой концентрации меди (см. Рисунок 62, правая панель) указывает на то, что интеркаляция приводит к переносу заряда из меди на решетку. Полупроводниковый тип температурной зависимости удельного сопротивления (см. Рисунок 62, левая панель), уменьшения плотности состояний на уровне Ферми (см. Рисунок 58, правая панель) и плавной зависимости E_F от концентрации меди в

интервале концентраций $0 < x < 0.2$ (см. Рисунок 38) указывают на то, что перенос заряда происходит не в зону проводимости, а на примесный уровень, расположенный в запрещенной зоне между валентной зоной и зоной проводимости, как и было установлено в Главе 4.

Температурная зависимость нормированного на 300 К удельного сопротивления для Cu_xZrSe_2 (см. Рисунок 62, левая панель) постепенно меняется от полупроводникового типа при $x < 0.2$, что указывает на локализованный характер электронов, введенных в процессе интеркаляции, до металлического при $x > 0.2$. Это хорошо согласуется с выводом о ковалентном характере химической связи между медью и решеткой-хозяином на основе анализа кристаллической и электронной структуры и магнитной восприимчивости.

На графике $\ln(R/R_0)$ в зависимости от $1/T$ (см. Рисунок 63, левая панель) показаны температурные зависимости удельного сопротивления, которые могут быть описаны с использованием двух значений энергии активации. Это предполагает наличие двух типов дефектов, которые генерируют примесные уровни с различными энергиями связи в запрещенной зоне. Избыток металла в межслоевом пространстве является наиболее распространенным и устойчивым дефектом в дихалькогенидах переходных металлов. Второй тип дефектов может быть связан с вакансиями в подрешетке циркония или селена. Поскольку в исходном ZrSe_2 зона проводимости пуста, более низкое значение энергии активации E_{a1} должно быть связано с уровнем акцептора, близким к вершине валентной зоны. Из результатов сканирующей туннельной микроскопии известно, что присутствуют вакансии в подрешетке Se, в то время как межслоевого циркония обнаружено не было.

Предложенное объяснение хорошо согласуется с зависимостью энергий активации от концентрации меди в Cu_xZrSe_2 (см. Рисунок 63, правая панель). На самом деле E_{a1} не зависит от x . Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия интеркалированных атомов Cu с атомами Zr. Это выглядит вполне естественно, поскольку ближайшее окружение атомов меди – атомы селена. Ситуация может быть аналогична наблюдаемой в соединении $\text{Cr}_{0.4}\text{ZrTe}_2$, где хром

тетракоординирован халькогеном. В [21] методом ARPES было показано, что тетракоординированный хром вызывает образование дополнительных зонных состояний, лежащих примерно на 0.1 эВ ниже дна зоны проводимости Zr4d. Эти состояния имели явно зонную природу и демонстрировали выраженную дисперсию; однако ширина этой дополнительной зоны была значительно меньше ширины зоны проводимости Zr4d. Предполагается, что такая полоса может возникнуть в результате поляризации халькогенной подрешетки тетраэдрически координированным интеркалированным металлом. Тогда аналогичный эффект следует ожидать и в случае системы Cu_xZrSe_2 с той лишь разницей, что потенциал ионизации иона Cu^{1+} значительно меньше, чем у иона Cr^{3+} . Следовательно, степень поляризации также должна быть меньше. Кроме того, этому способствует, и более низкая поляризуемость селена по сравнению с теллуром.

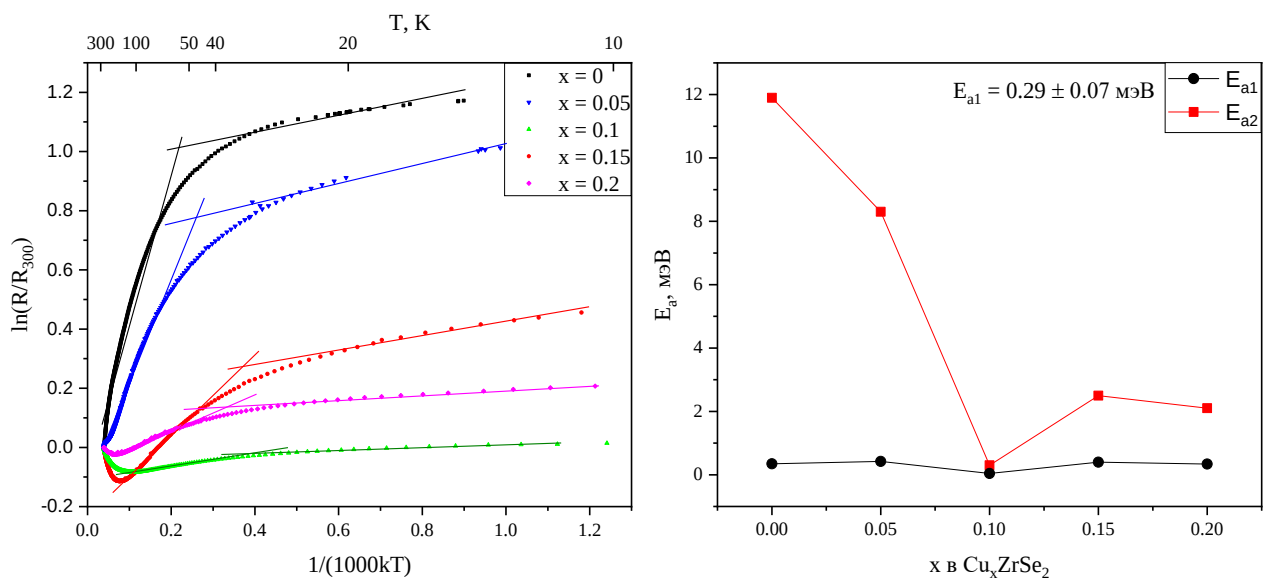


Рисунок 63 – Левая панель: зависимость $\ln(R/R_{300})$ от обратной температуры ($1/K$). Правая панель: энергии активации E_{a1} (черные квадраты) и E_{a2} (красные квадраты) в зависимости от концентрации меди

Поскольку E_{a1} не зависит от температуры, приводится усредненное значение E_{a1} , и значение E_{a1} существенно ниже, чем у E_{a2} .

Уровень с более высокой энергией активации E_{a2} должен быть связан с донорным уровнем, образованным межслоевым цирконием (см. Рисунок 64) или вакансией Se.



Рисунок 64 – Схема зонной структуры Cu_xZrSe_2 с примесными уровнями, созданными межслоевым Zr и интеркалированной медью

Снижение энергии активации E_{a2} , связанной с атомами межслоевого металла, можно объяснить меньшей энергией связи уровня Cu^+ , чем уровень Zr^{4+} . Кроме того, концентрация меди намного выше концентрации избыточного циркония (это следует из спектров основного уровня Zr 3d, где не наблюдается вклада избытка Zr, тогда как в работе [84] этот вклад существенен). Это неизбежно должно привести к увеличению ширины примесного уровня. Вероятно, при $x > 0.2$ атомы меди постепенно переходят в одну тетраплоскость, что приводит к быстрому росту перекрытия отдельных центров и превращению примесного уровня в зону, как это следует из приведённых здесь структурных и спектральных данных и магнитной восприимчивости. Кроме того, в работе [21] отмечено увеличение фундаментальной щели Zr4d/Te5p при интеркаляции хрома, вероятно, из-за той же поляризации интеркалантом халькогенной подрешетки.

Щель может увеличиваться из-за гибридизации Cu3d,4s/Se4p-состояний. При этом состояния селена переключаются из валентной зоны в примесную, и из-за

этого плотность состояний в валентной зоне снижается и, соответственно, снижается дисперсия. Зона становится более плоской, и щель растёт.

Модель эволюции электронной структуры при интеркаляции меди в ZrSe_2 позволяет понять постоянство величины и температурную зависимость проводимости в концентрационной области, соответствующей тетракоординации меди. Действительно, здесь увеличение концентрации меди приводит к росту концентрации электронов, но одновременно увеличивает число состояний, так что рост концентрации носителей компенсируется ростом их эффективной массы.

5.3 Оптические свойства

Оптические исследования проводились в ближней ИК-области в интервале $0.15 < E < 1.1$ эВ при 295 К с использованием призмного спектрометра. Измерения спектров отражения и поглощения проводились на монокристаллических образцах.

В модели Друде электроны рассматриваются как электронный газ, к которому можно применить кинетическую теорию газов [85]. В этой модели диэлектрическая проницаемость определяется по следующей формуле:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\omega\tau^{-1}), \quad (13)$$

где $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 N / \varepsilon_{\infty} m^*}$ – плазменная частота, N – концентрация носителей заряда, ε_{∞} – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, m^* – оптическая эффективная масса носителей заряда, τ – время релаксации. Значения ω_p и τ были параметрами подгонки.

Спектры поглощения $\alpha(E)$ рассчитаны по экспериментально полученным спектрам пропускания $t(E)$ по следующей формуле:

$$\alpha(E) = \left[\frac{1}{d} \right] \ln \left[\frac{(1-R(E))^2}{t(E)} \right], \quad (14)$$

где d – толщина образца, $t(E) = I/I_0$ – коэффициент пропускания пленки (I – интенсивность света, прошедшего через образец, I_0 – интенсивность света в падающем пучке), $R(E)$ – отражение, измеренное ранее от того же образца.

Толщина образцов d составляла около 20–40 мкм. Для получения спектров отражения необходима чистая и гладкая поверхность, поэтому монокристаллы для оптических измерений были сколоты непосредственно перед измерением. Время измерения для одного образца составляло около 20 минут. Интенсивность света, прошедшего через образец, зарегистрированный в конце измерения, совпадала с интенсивностью, зарегистрированной в начале (в пределах точности измерения). Поэтому загрязнением поверхности образца во время измерения можно пренебречь.

5.3.1 Спектры отражения в ИК области

Спектры отражения монокристаллов аппроксимированы кривыми, рассчитанными по формулам Друде (формула (13)).

Экспериментальные спектры $R(\hbar\omega)$ и аппроксимационные кривые представлены на рисунке 65.

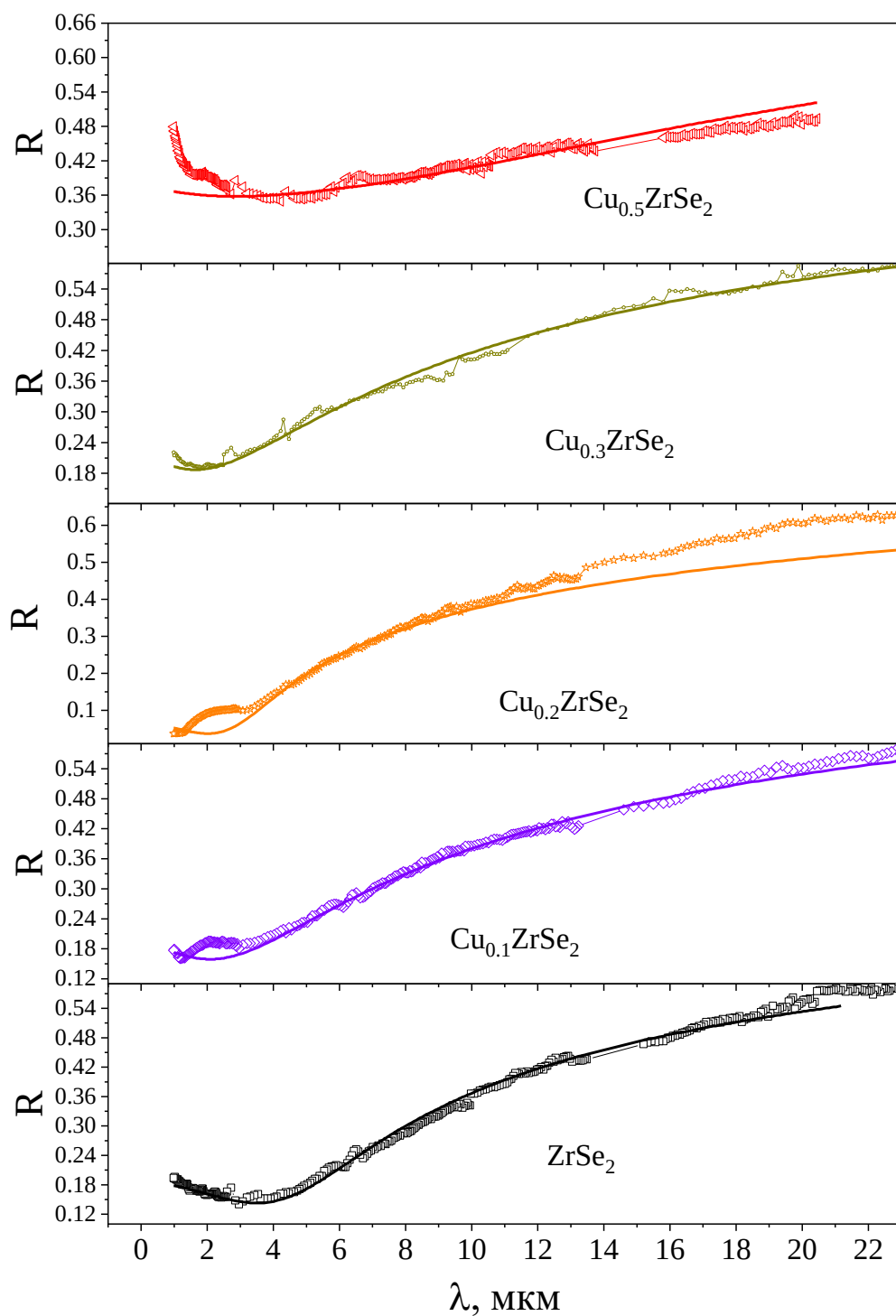


Рисунок 65 – Экспериментальные спектры $R(\hbar\omega)$ и аппроксимационные кривые для Cu_xZrSe_2

На рисунке 66 показаны концентрационные зависимости определенных времени релаксации и плазменной частоты, а также высокочастотной диэлектрической проницаемости, численные значения которых приведены в Таблице 8. Видно, что при концентрации ионов Cu $x = 0.2$ значение ϵ_∞ минимально.

Это должно соответствовать минимуму плотности электронных состояний. Как видно из рисунка 58, значение плотности состояний, рассчитанное по магнитной восприимчивости, минимально вблизи той же концентрации меди 0.2. Некоторая разница в концентрации меди, соответствующей минимальным значениям ϵ_∞ и DOS, может быть вызвана использованием разных образцов для измерения оптических и магнитных данных: монокристаллов для оптических исследований и поликристаллов для магнитных измерений. Концентрацию меди сложнее контролировать в монокристаллах по сравнению с поликристаллическими образцами, поскольку состав монокристалла часто отличается от состава исходной навески.

Таблица 8 – Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ , плазменная частота ω_p и время релаксации τ , определенные путем аппроксимации спектров отражения формулами Друде

х	в	Время релаксации $\tau \times 10^{-14}$, с	Плазменная частота $\omega_p \times 10^{14}$, с ⁻¹	Диэлектрическая проницаемость при бесконечной частоте ϵ_∞
Cu _x ZrSe ₂				
0		0.22	3.8	6.3
0.8		0.1	6	7.5
0.1		0.1	5.7	4
0.2		0.15	6.2	2.8
0.3		0.07	7	7.2
0.5		0.09	3.7	17

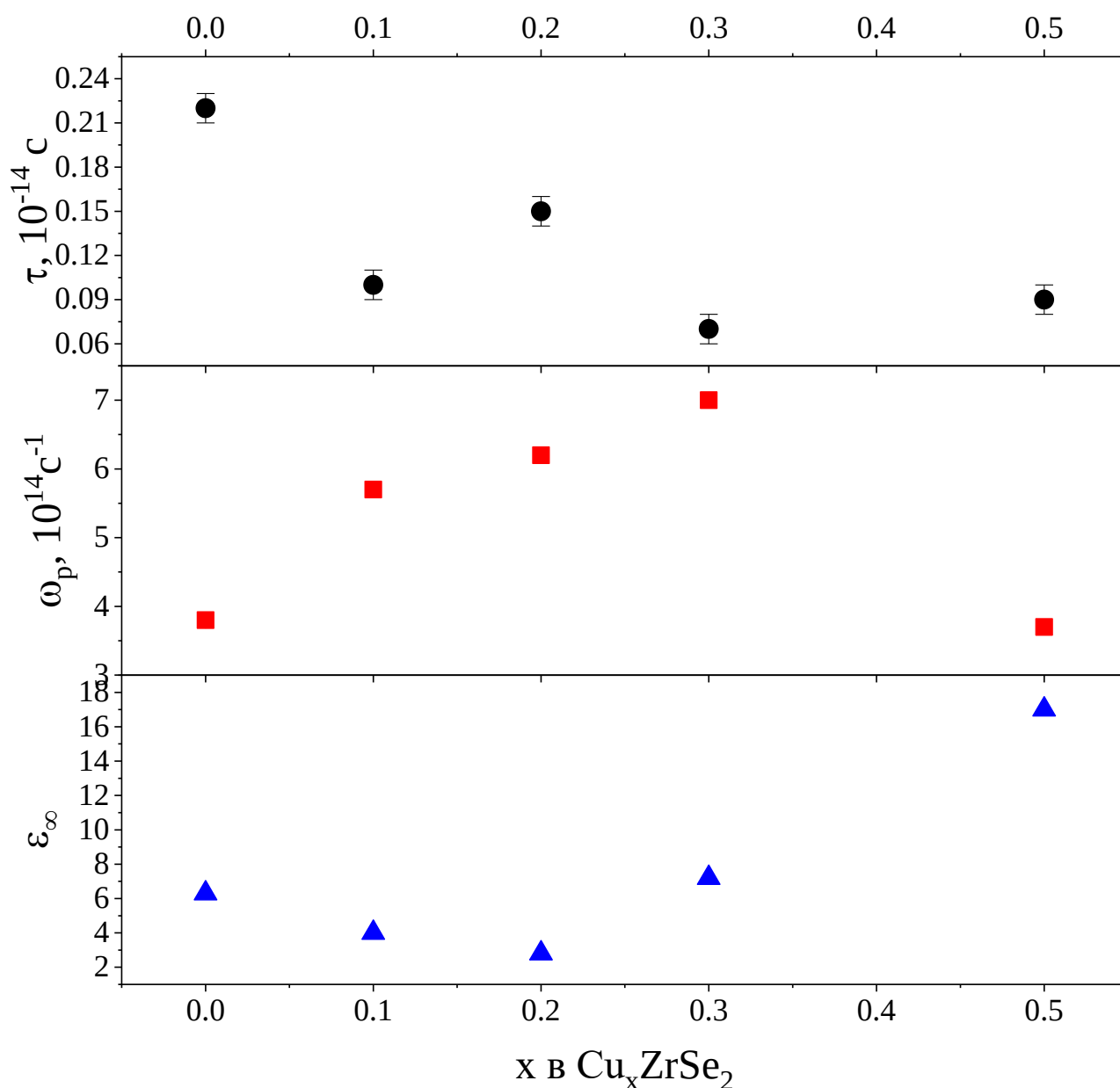


Рисунок 66 – Концентрационная зависимость высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞ , плазменной частоты ω_p и времени релаксации τ , определенная путем аппроксимации спектров отражения формулами Друде

Увеличение заполнения атомами меди тетраэдрически координированных позиций при $x > 0.2$ приводит к увеличению плотности электронных состояний и к увеличению значения ε_∞ . При этом плазменная частота возрастает до $x = 0.3$ (см. Рисунок 66, центральная панель). Это можно объяснить донорным характером

ионов меди, отдающих электрон решетке ZrSe_2 или примесной зоне. Известно, что ω_p описывается как [85]:

$$\omega_p \sim \frac{n}{m^*}, \quad (15)$$

где n – концентрация носителей заряда, m^* – эффективная масса.

Понятно, что увеличение концентрации меди неизбежно приводит к увеличению концентрации электронов проводимости. Следовательно, уменьшение ω_p при $x = 0.5$ можно объяснить только увеличением эффективной массы m^* и увеличением DOS. Это коррелирует с увеличением ε_∞ в этом диапазоне концентраций. Отсюда следует, что электроны переносятся именно в примесную зону. Потому что в зоне проводимости эффективная масса слабо зависит от энергии Ферми.

Время релаксации τ уменьшается в диапазоне концентраций меди, соответствующем занятию ионами Cu преимущественно тетраэдрически координированных позиций. Это согласуется с предположением об образовании более локализованных электронных состояний, когда атомы меди находятся в тетраэдрически координированных позициях. Очевидно, что локализованные носители заряда характеризуются меньшим временем релаксации по сравнению с нелокализованными носителями.

5.3.2 Оценка ширины щели

Спектры оптического поглощения помогают понять тип межзонного перехода и определить его ширину.

В зависимости от взаимного расположения экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, межзонные переходы делятся на прямые и непрямые. В случае прямых переходов энергетическая зависимость коэффициента поглощения в области края оптического поглощения описывается соотношением:

$$\alpha = \frac{A(\hbar\omega - E_g^d)^n}{\hbar\omega}, \quad (16)$$

где α – коэффициент поглощения, $\hbar\omega$ – энергия фотона, E_g^d – прямая оптическая ширина запрещенной зоны, A – постоянная, а показатель степени n зависит от типа перехода и может иметь значения $1/2$ (или $3/2$, если происходят запрещенные прямые переходы) [86].

Если в кристаллах происходят непрямые межзонные переходы, при оценке непрямой запрещенной зоны (E_g^i) необходимо учитывать фононы поглощения и излучения, которые допускают непрямой переход. Следовательно, коэффициент поглощения α для однофононного процесса можно выразить как:

$$\alpha = \frac{B(\hbar\omega - E_g^i \pm E_p)^m}{\hbar\omega}, \quad (17)$$

где E_g^i – непрямая энергетическая зона, E_p – энергия поглощенного (+) или испускаемого (-) фонона, $m = 2$ для разрешенных косвенных переходов и $m = 3$ для запрещенных косвенных переходов [85].

На рисунке 67 приведены спектры поглощения $\alpha(E)$ для монокристаллов ZrSe_2 и Cu_xZrSe_2 ($x = 0.05, 0.15, 0.5$). К сожалению, получить тонкие образцы с большой площадью поверхности для других составов не удалось.

Коэффициент поглощения α исходного ZrSe_2 достаточно высок. Увеличение поглощения в области высоких энергий спектра связано с началом фундаментального поглощения. В области низких энергий спектра поглощение увеличивается с уменьшением энергии, и это увеличение начинается при 0.8 эВ. Это увеличение не связано с хвостами фононных полос. Как было показано в [87], наибольшая энергия фононов в ZrSe_2 рассчитывается как 255.2 см^{-1} ($\sim 31.6 \text{ мэВ}$). В «окне прозрачности» (область спектра между областью взаимодействия света с оптическими фононами и областью фундаментального поглощения) минимальное

значение коэффициента поглощения соответствует энергии около 800 см^{-1} . Высокое поглощение в «окне прозрачности» маскирует край фундаментального поглощения. Такое поведение кривой $\alpha(E)$ свидетельствует о наличии делокализованных носителей заряда и не согласуется с активационным характером зависимости $\rho(T)$. Это можно объяснить предположением о неоднородном зарядовом состоянии: некоторые области с металлическим характером удельного сопротивления отделены друг от друга. Эти области могут быть скоплениями дефектов в виде межслойных атомов циркония или вакансий селена, наблюдающихся в туннельном микроскопе.

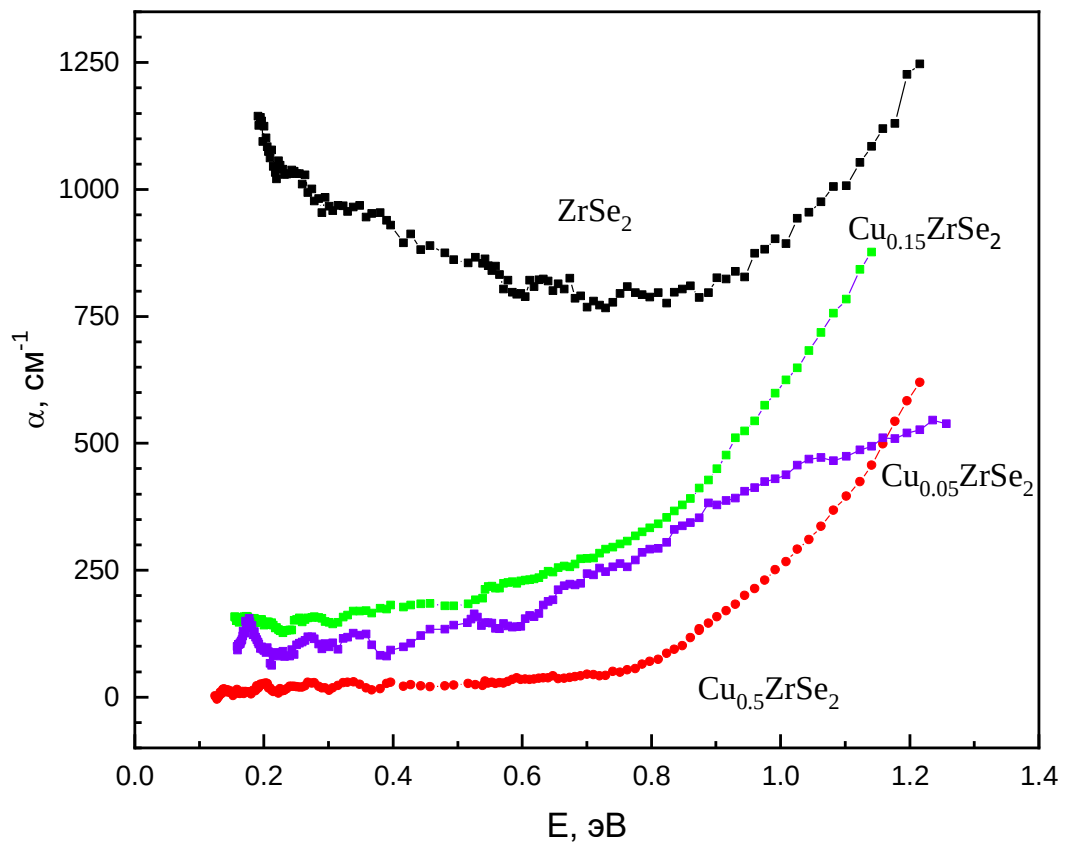


Рисунок 67 – Спектры оптического поглощения для ZrSe_2 , $\text{Cu}_{0.05}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.15}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$

Интеркаляция меди в ZrSe_2 приводит к значительному снижению коэффициента поглощения. Вероятно, это связано с компенсацией дырок валентной зоны электронами, внедряемыми с атомами меди. А возможно, это связано со снижением концентрации дефектов, обеспечивающих делокализованные электроны в ZrSe_2 . Увеличение коэффициента поглощения с

уменьшением энергии фотонов не наблюдается для Cu_xZrSe_2 , как это происходит для ZrSe_2 . Форма кривой $\alpha(E)$ для $\text{Cu}_{0.05}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.15}\text{ZrSe}_2$ является типичной для полупроводников. Значение коэффициента поглощения вблизи края основного поглощения составляет около 100 см^{-1} для $\text{Cu}_{0.05}\text{ZrSe}_2$ и 150 см^{-1} для $\text{Cu}_{0.15}\text{ZrSe}_2$. В то же время удельное сопротивление возрастает с уменьшением температуры во всем измеренном интервале температур ($10 < T < 300 \text{ K}$) в исходных ZrSe_2 и $\text{Cu}_{0.05}\text{ZrSe}_2$. В $\text{Cu}_{0.15}\text{ZrSe}_2$ удельное сопротивление уменьшается с температурой до $T \sim 150 \text{ K}$ и увеличивается при дальнейшем охлаждении. Различие между оптическими данными и данными по электропроводности можно объяснить, если предположить, что медная интеркаляция влияет на дефектную структуру материала.

Чтобы сделать вывод о типе оптического перехода в исследуемых кристаллах, были построены экспериментальные спектры поглощения в координатах $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ (см. Рисунок 68) и $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ (см. Рисунок 69).

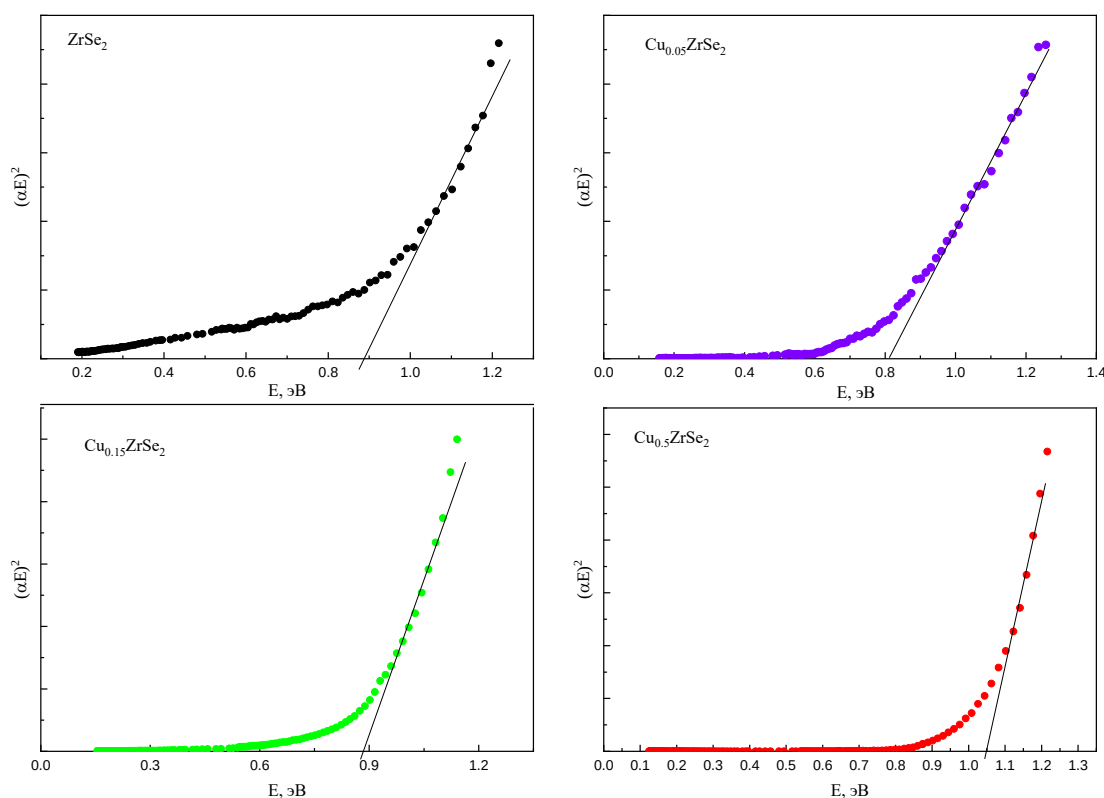


Рисунок 68 – Оптическое поглощение для кристаллов ZrSe_2 , $\text{Cu}_{0.05}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.15}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ построенных как $(\alpha\hbar\omega)^2$ в зависимости от $\hbar\omega$ для прямых переходов

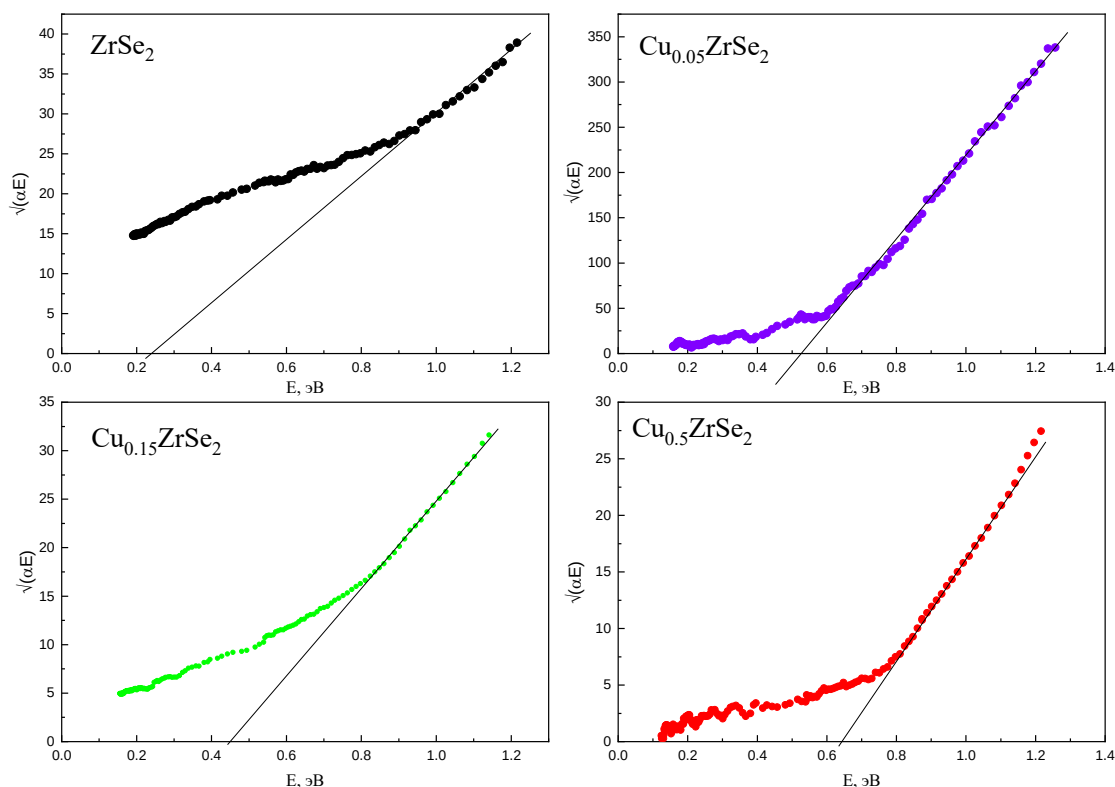


Рисунок 69 – Оптическое поглощение для кристаллов ZrSe_2 , $\text{Cu}_{0.05}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.15}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$, построенных как $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$, в зависимости от $\hbar\omega$ для непрямых переходов

Значения ширины прямой и непрямой запрещенной зоны E_g^d E_g^i определены как пересечение линейной экстраполяции кривых $(\alpha\hbar\omega)^2$ и $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ с осью E ($\alpha = 0$) (см. Рисунок 70). Значение E_g^d для ZrSe_2 оценивается примерно в 0.8 эВ. Но в образце $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ независимо от типа перехода, демонстрирует увеличение запрещенной зоны до 0.65 и 1.05 эВ (по сравнению с $\text{Cu}_{0.15}\text{ZrSe}_2$) для непрямой и прямой запрещенной зоны соответственно. Это согласуется с уменьшением плазменной частоты.

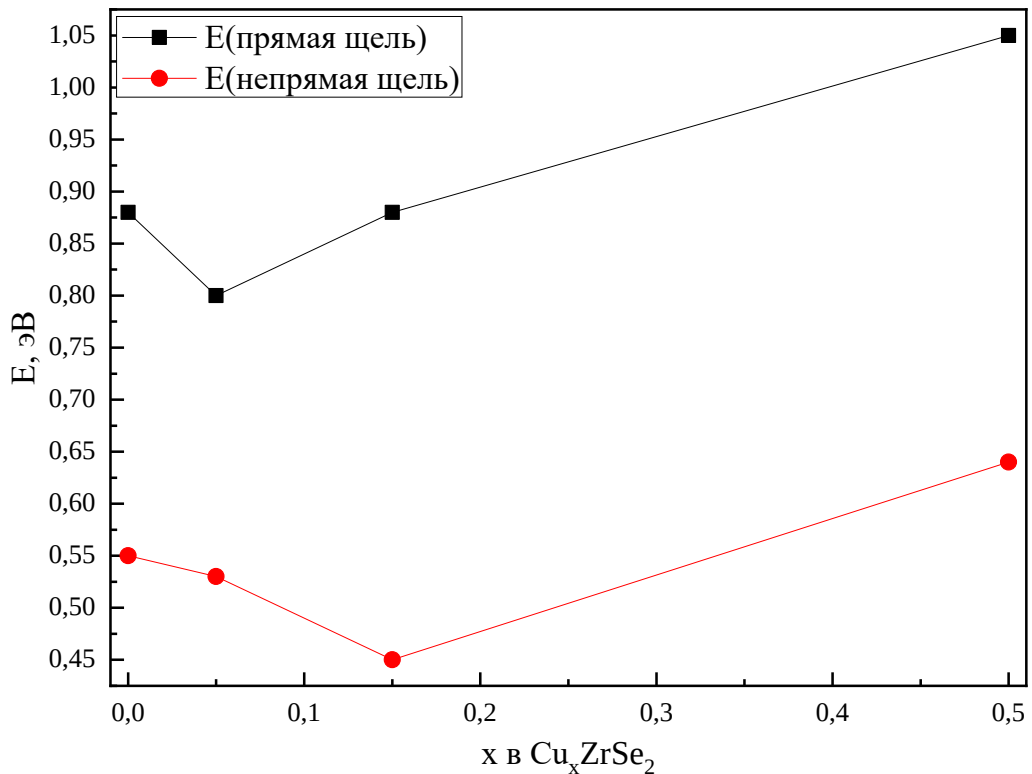


Рисунок 70 – Зависимость ширины щели (прямая – черный, непрямая – красный) от концентрации меди

Видно, что значения $E_g^i = 0.2\text{--}0.4$ эВ для непрямой зоны (см. Рисунок 69) (в зависимости от концентрации интеркалированной меди) слишком малы по сравнению с данными XPS (см. Рисунок 38) с теоретическими оценками [88–91], где $E_g = 0.8$ эВ, и данными, приведенными в [92], где $E_g = 1.18$ эВ. Кроме того, невозможно получить удовлетворительное согласование экспериментальных данных с настоящими данными энергии фононов E_p около 30 мэВ. Аппроксимация дает гораздо более высокое значение E_p . Значение E_g^i увеличивается с концентрацией меди, что возможно только в случае искажения решетки ZrSe_2 , которое фактически не наблюдается.

С другой стороны концентрационная зависимость ширины щели (см. Рисунок 70) в предположении ее непрямого характера выглядит более убедительной, поскольку минимум щели наблюдается при $x = 0.15$, что близко к значению 0.2, где происходит полный переход в тетраэдрически координированные позиции, и все значения χ , ω_p и τ также имеют экстремумы.

Минимум на зависимости ширины прямой щели при $x = 0.05$ не соответствует каким-либо особенностям на зависимости остальных параметров.

Возможно, наблюдается два перехода один – через фундаментальную щель $\text{Se}4p\text{-Zr}4d$, и второй – между примесными состояниями $\text{Cu}3d,4s/\text{Se}4p$ и $\text{Se}4p$ валентной зоной (см. Рисунок 42). Первый переход описывается прямой щелью, также как в исходном ZrSe_2 , а второй является непрямым. Поэтому в прямом переходе щель растёт по мере общего заполнения тетраэдрически координированных позиций из-за переключения $\text{Se}4p$ -состояний в гибридную зону $\text{Cu}3d,4s/\text{Se}4p$ и снижения дисперсии валентной зоны. Ширина щели при непрямом переходе повторяет ход относительного заполнения тетраэдрически координированных позиций и соответствует общему количеству состояний в гибридной $\text{Cu}3d,4s/\text{Se}4p$ -зоне.

Результаты и выводы по физическим свойствам Cu_xZrSe_2

Экспериментальные данные показывают согласованную картину: интеркаляция меди в ZrSe_2 приводит к переходу от активационного сопротивления в диапазоне концентраций меди $0 < x < 0.2$ к металлическому при $x > 0.2$ (см. Рисунок 62а). Однако значения энергии активации, рассчитанные по температурной зависимости удельного сопротивления (см. Рисунок 62б), существенно отличаются от значений ширины запрещенной зоны, рассчитанных как по спектрам оптического поглощения (см. Рисунок 70), так и по данным рентгеновской спектроскопии (см. Рисунок 38). В то время как ширина запрещенной зоны в ZrSe_2 составляет примерно 0.8–1.0 эВ, энергия активации не превышает 30 мэВ. Причиной такого различия может быть наличие дефектов: сверхстехиометрического циркония или вакансий селена. Этот тип дефектов характерен для дихалькогенидов переходных металлов [93]. Согласно [94], сверхстехиометрические атомы циркония занимают октаэдрические позиции в межслоевом пространстве, его локальное окружение близко к окружению циркония в матрице. Но при этом результаты сканирующей туннельной

микроскопии говорят о наличии вакансий селена, а нестехиометрического циркония обнаружить не удалось.

Однако наличие дефектов не приводит к металлической проводимости. Это означает, что электроны из вакансий селена не попадают в зону проводимости. Следовательно, можно ожидать, что вакансии селена должны создавать примесные уровни в запрещенной зоне ZrSe_2 . В этом случае наблюдаемая энергия активации может быть связана с дном зоны проводимости, а ее зависимость от содержания меди указывает на взаимодействие между атомами меди в межслоевом пространстве. Это также может быть причиной наблюдаемых расхождений с оптическими данными.

Плотность состояний на уровне Ферми, рассчитанная из температурной зависимости магнитной восприимчивости, показывает минимум при концентрации меди 0.25, что совпадает с минимумом на заполнении тетраэдрически координированных позиций и экстремумом на сдвигах внутренних уровней, и это является предельной концентрацией, когда поведение концентрационной зависимости химпотенциала совпадает со сдвигом уровня Ферми.

Оптические спектры отражения вблизи края Друде, демонстрируя уменьшение времени релаксации и возрастание диэлектрической проницаемости, также показывают на превращение электронов в более локализованные, а также на увеличение ширины запрещенной щели. Оптические спектры поглощения демонстрируют фундаментальное поглощение, которое содержит информацию о ширине собственной запрещенной зоны ZrSe_2 , тогда как температурная зависимость удельного сопротивления определяется возбуждением электронов с примесного уровня, образованного вакансиями селена. В случае прямых оптических переходов энергетическая щель оценивается в $E_g = 0.8$ эВ. Независимость ширины запрещенной зоны от концентрации меди объясняется образованием в запрещенной зоне примесных состояний с участием состояний интеркалированных атомов меди и указывает на относительно слабое взаимодействие между медью и решеткой-хозяином.

Зависимость $E_F(x)$ является почти линейной вплоть до $x = 0.2$. Сдвиг E_F в этом интервале концентраций равен 1 эВ, что совпадает с шириной запрещенной зоны в ZrSe_2 [95]. Это говорит о том, что начальное положение E_F совпало с вершиной валентной зоны. Поэтому изменение наклона зависимости $E_F(x)$ при $x > 0.2$ (см. Рисунок 38) может быть связано с увеличением плотности состояний на уровне Ферми при достижении им дна зоны проводимости, или с образованием примесной зоны, перекрывающейся с зоной проводимости. Первое объяснение следует отвергнуть, поскольку, если бы уровень Ферми находился в зоне проводимости, это привело бы к значительному увеличению восприимчивости Паули и появлению резонансного пика $\text{Zr}4d$ в ResPES.

При тетракоординации появляются новые состояния за счет гибридизации халькогена с металлом, это означает что состояния халькогена перешли из валентной в зону гибридных состояний, связность в подрешетке халькогена стала меньше, вершина валентной зоны стала ниже (плотность состояний уменьшилась) и за счет опускания валентной зоны увеличилась энергетическая щель.

Результаты, представленные в главе 5, опубликованы в работах [A2, A7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе в ходе выполнения исследования кристаллической и электронной структуры, термодинамики и физических свойств Cu_xZrSe_2 были получены следующие результаты:

1. Область растворимости меди в ZrSe_2 при комнатной температуре достигает 50%, что соответствует составу $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$. С повышением температуры стабильность интеркаляционной фазы быстро снижается, и при нагреве выше 100°C материал Cu_1ZrSe_2 распадается на Cu_2Se и ZrSe_3 .

2. Из анализа заселенности медью кристаллографических позиций, полученных из полнопрофильного анализа порошковой дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения, установлено, что при малых концентрациях медь распределена по октаэдрически и тетраэдрически координированным позициям, а в точке перехода ($x = 0.2$) исключительно в тетраэдрически координированных позициях, что обусловлено формированием слоя, схожего с бинарным халькогенидом Cu_2Se .

3. Плавный сдвиг энергии связи внутренних уровней на 1 эВ говорит о том, что химическая связь меди с решеткой как при октаэдрической, так и при тетраэдрической координации имеет ковалентный характер. При октаэдрической координации образуется гибридная зона $\text{Cu}4s/\text{Zr}4d$, и $\text{Cu}4s/\text{Se}4p$ при тетраэдрической координации.

4. Совпадение сдвига уровня Ферми, полученного из ЭДС электрохимической ячейки и сдвигов энергий связи внутренних уровней, полученных из фотоэлектронной спектроскопии, говорит о незначительности ионного вклада в свободную энергию образования интеркалатного материала.

5. Обнаружен эффект возрастания свободной энергии образования Cu_xZrSe_2 с ростом концентрации меди в области $x > 0.2$, связанный с топологическим переходом – образованием слоя меди, тетраэдрически координированной селеном.

6. Температурная зависимость электропроводности Cu_xZrSe_2 изменяет свой характер с активационного на металлический при увеличении концентрации меди выше 0.2.

7. Параметры спектров электронов проводимости и зависимость плотности состояний на уровне Ферми, полученная из температурной зависимости магнитной восприимчивости, имеют экстремумы в точке с концентрацией меди, близкой к 0.25, что согласуется с точкой перехода заполнения медью только тетраэдрически координированных позиций.

8. Ширина запрещенной зоны, полученная из спектров оптического поглощения, при тетракоординации увеличивается из-за уменьшения дисперсии состояний валентной зоны при переключении состояний $\text{Se}4p$ из валентной зоны в гибридную $\text{Cu}4s/\text{Se}4p$.

9. Увеличение потенциала ионизации решетки-хозяина стабилизирует связь интеркаланта с ним и соответствует заполнению октаэдрически координированных позиций. Снижение потенциала ионизации дестабилизирует эту связь, и становится выигрышна связь с халькогеном, это приводит к тому, что стабильным становится образование слоя с координацией, схожей с бинарным халькогенидом..

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Октапозиция – октаэдрически координированная халькогеном (селеном) позиция

Тетрапозиция – тетраэдрически координированная халькогеном (селеном) позиция

Тетраплоскость – плоскость из атомов, занимающих только один тип тетрапозиций из двух в элементарной ячейке

ВЗП – волна зарядовой плотности

STS – scanning tunneling spectroscopy, сканирующая туннельная спектроскопия

FET – field-effect transistor

ИК – инфракрасный

ЦС – центросимметричный

НЦС – нецентросимметричный

ЭДС – электродвижущая сила

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

СДПМ – слоистые дихалькогениды переходных металлов

ИЮПАК – Международный союз теоретической и прикладной химии

ВдВ-щель – Ван-дер-Ваальсова щель

ARPES – angle resolved photoelectron spectroscopy, фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

SR-XRPD – synchrotron radiation X-ray powder diffraction, рентгеновская порошковая дифракция на источнике синхротронного излучения

RT – room temperature, комнатная температура

ОСЧ – особо чистый

XRD – X-ray diffraction, рентгеновская дифракция

КТР – коэффициент температурного расширения

HT – high temperature, высокотемпературный

LT – low temperature, низкотемпературный

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

EDX – energy dispersive X-ray spectroscopy, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

РСА – рентгеноструктурный анализ

DFT – density functional theory, теория функционала плотности

ПО – программное обеспечение

РФЭС, XPS – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, X-ray photoelectron spectroscopy

XAS – X-ray absorption spectroscopy, рентгеновская абсорбционная спектроскопия

ResPES – Resonance photoelectron spectroscopy, резонансная фотоэлектронная спектроскопия

RRAS – Resonance Raman-Auger spectroscopy, Резонансная спектроскопия Рамана-Оже

DOS, ПЭС – density of states, плотность электронных состояний

OCV – open current voltage, ЭДС электрохимической ячейки

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

A1. Band Gap Width Control by Cu Intercalation Into ZrSe_2 / A.S. Shkvarin, A.I. Mementos, Yu.M. Yarmoshenko, **M.S. Postnikov**, E.G. Shkvarina, A.A. Titov, I. Pis, S. Nappini, F. Bondino, A.N. Titov. – Текст: непосредственный // Journal of Physical Chemistry C. — 2019. — V. 123. — P. 410—416.

A2. Specific features of the electronic and crystal structure of Cu_xZrSe_2 ($0 < x \leq 0.3$) / A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, Yu.M. Yarmoshenko, **M.S. Postnikov**, E.G. Shkvarina, E.V. Mostovshchikova, A.A. Titov, I. Pis, F. Bondino, S.A. Uporov, S.Yu. Melchakov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Materials Chemistry C. — 2020. — V. 8. — P. 8290—8304.

A3. Электронная структура $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ / А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, **М.С. Постников**, А.Н. Титов – Текст: непосредственный // Инженерная физика. — 2022. — V. 2022. — P. 28—32.

A4. Thermal stability of the CuZrSe_2 / E.G. Shkvarin, A.S. Shkvarin, A.A. Titov, **M.S. Postnikov**, J.R. Plaisier, L. Gigli, M. Gaboardi, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Solid State Chemistry. — 2023. — V. 328. — P. 124307—124311.

A5. Determination of phase equilibria in the $\text{Cu}_x\text{Zr}_y\text{Cr}_{1-y}\text{Se}_2$ system by the EMF method / **M.S. Postnikov**, E.A. Suslov, A.Yu. Kuznetsova, A.S. Shkvarin – Текст: непосредственный // Materials Letters. — 2023. — V. 353. — P. 135222—135225.

A6. Stability of non-centrosymmetric phases in tetra-coordinated of LD TM intercalates / A.S. Shkvarin, **M.S. Postnikov**, S.V. Pryanichnikov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. — 2023. — V. 7. — P. 256—263.

A7. Electronic structure of Cu_xZrSe_2 with tetrahedrally-coordinated Cu atoms / A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, **M.S. Postnikov**, E.G. Shkvarina, E.G. Dyachkov, E.V. Mostovshchikova, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Surfaces and Interfaces. — 2024. — V. 55. — P. 105334—105344. K1.

A8. The shift in chemical potential of electrons upon intercalation of ZrSe_2 by copper / A.S. Shkvarin, E.A. Suslov, **M.S. Postnikov**, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Materials Letters. — 2025. — V. 379. — P. 137673—137675. K1.

Публикации автора по теме диссертации в сборниках трудов и тезисов конференций

A9. Температурные разрезы фазовой диаграммы системы Cu_xZrSe_2 при $x = 0.3, 1$ / **М.С. Постников**, А.С. Шкварин, А.А. Титов, Е.Г. Шкварина, А.Н. Титов // XIX Всеросс. школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-19). – 2018. – С. 141. – ISBN: 978-5-9500855-4-3. – Текст: непосредственный.

A10. Структура и свойства диселенида циркония, интеркалированного медью / **М.С. Постников**, А.Н. Титов, А.И. Меренцов, А.С. Шкварин, Е.Г. Шкварина, С.А. Упоров // XXVIII Российская молодежная научная конференция Проблемы теоретической и экспериментальной химии, – 2018. – С. 189. – ISBN: 978-5-7996-2335-7. – Текст: непосредственный.

A11. Управление шириной запрещенной зоны с помощью интеркалирования меди в ZrSe_2 / **М.С. Постников**, А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, А.А. Титов, Е.Г. Шкварина, Ю.М. Ярмошенко, А.Н. Титов // VI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (ФТИ-2019), – 2019. – С. 182-183. – ISBN 978-5-8295-0640-7. – Текст: непосредственный.

A12. The stability of the layered structure: $\text{Cu} - \text{TiS}_2$, $\text{Cu} - \text{ZrSe}_2$ and $\text{Cu} - \text{ZrTe}_2$ / E.G. Shkvarina, A.A. Titov, A.S. Shkvarin, **M.S. Postnikov**, J.R. Plaisier, L. Gigli, A.N. Titov // 10th Intern. Conference «New Generation in Strongly Correlated Electron Systems (NGSCES 2019)». – 2019. – С. 65. – Текст: непосредственный.

A13. Изучение дефектной структуры Cu_xZrSe_2 методом СТМ / **М.С. Постников**, А.С. Шкварин, А.А. Титов, Е.Г. Шкварина, А.Н. Титов // XX Юбилейная Всеросс. школа-семинар по проблемам физики конденсированного

состояния вещества (СПФКС-20). – 2019. / – С. 154. – ISBN 978-5-9500855-8-1. – Текст: непосредственный.

A14. Электронная структура $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ / А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, **М.С. Постников**, А.Н. Титов // IV Международная научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и ее приложения». – 2022. – С. 249-254. – ISBN 978-5-86111-768-5. – Текст: непосредственный.

A15. Термическая стабильность CuZrSe_2 / А.С. Шкварин, Е.Г. Шкварина, **М.С. Постников**, А.Н. Титов // IV Международная научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и ее приложения». – 2022. – С. 254-258. – ISBN 978-5-86111-768-5. – Текст: непосредственный.

A16. Electronic structure of $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ / A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, **M.S. Postnikov**, A.N. Titov // International Conference Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials. – 2022. – С. 82. – ISBN 978-5-906376-45-9. – Текст: непосредственный.

A17. Влияние тетракоординации интеркалированной меди в Cu_xZrSe_2 на его электронную структуру / А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, **М.С. Постников**, А.Н. Титов // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М.И. Куркина. – 2022. – С. 262. – ISBN 978-5-6045774-6-2. – Текст: непосредственный.

A18. Изучение критических точек и электронной структуры системы Cu_xZrSe_2 с применением метода ЭДС / Е.А. Сулов, **М.С. Постников**, А.А. Титов, А.Н. Титов // XXII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-22) памяти М.И. Куркина. – 2022. – С. 144. – ISBN 978-5-6045774-6-2 – Текст: непосредственный.

A19. Определение фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Zr}_y\text{Se}_2$ методом ЭДС / **М.С. Постников**, Е.А. Сулов, А.Ю. Кузнецова, А.С. Шкварин // XV Симп. с межд. участием «Термодинамика и материаловедение». – 2023. – С. 52. – ISBN 978-5-90168-853-3. – Текст: непосредственный.

A20. Влияние окта и тетра заполнения на электронную структуру в Cu_xZrSe_2 и Cr_xZrSe_2 / А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, **М.С. Постников**, Е.Г. Шкварина,

А.Н. Титов // Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований (Курчатов ФСНИ-2023). – 2023. – С. 241. – Текст: непосредственный.

А21. Конкуренция заполнения октаэдрически и тетраэдрически координированных халькогеном позиций в интеркалатных соединениях / А.Н. Титов, А.С. Шкварин, Е.Г. Шкварина, А.И. Меренцов, А.А. Титов, **М.С. Постников** // XXIII Всеросс. школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-23). – 2023. – С. 118. – ISBN 978-5-6045774-8-6. – Текст: непосредственный.

А22. Изменение электронной структуры Cu_xZrSe_2 при смене координации интеркаланта с окта на тетра позиции / А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, **М.С. Постников**, Е.Г. Шкварина, А.А. Титов, А.Н. Титов // XXIII Всеросс. школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-23). – 2023. – С. 216. – ISBN 978-5-6045774-8-6. – Текст: непосредственный.

БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь автор хотел бы выразить благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Титову Александру Натановичу. Его компетентное руководство, неоценимая помощь и мудрые советы на всех этапах работы над диссертацией стали неоценимым вкладом в успешное завершение исследования.

Благодарность коллективу лаборатории электрических явлений ИФМ УрО РАН за создание благоприятной рабочей атмосферы и конструктивное взаимодействие. Особая признательность за ценные консультации и поддержку в ходе проведения исследований.

Отдельная благодарность семье за понимание, моральную поддержку и терпение на протяжении всего периода работы над диссертацией.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides / Y.-T. Hsu, A. Vaezi, M. H. Fischer, E.-A. Kim – Текст: непосредственный // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – P. 14985.
2. Huang, X. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications / X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang – Текст: непосредственный // Chemical Society Reviews. – 2013. – Vol. 42. – № 5. – P. 1934.
3. 2D transition metal dichalcogenides / S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, and A. Kis – Текст: непосредственный // Nature Reviews Materials. – 2017. – Vol. 2. – № 8. – P. 17033.
4. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets / M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang – Текст: непосредственный // Nature Chemistry. – 2013. – Vol. 5. – № 4. – P. 263-275.
5. Eaglesham, D. J. Charge-density-wave transitions in 1T-VSe₂ / D. J. Eaglesham, R. L. Withers, D. M. Bird – Текст: непосредственный // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1986. – Vol. 19. – № 3. – P. 359-367.
6. Rossnagel, K. Charge-density-wave phase transition in 1T-TiSe₂: Excitonic insulator versus band-type Jahn-Teller mechanism / K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski – Текст: непосредственный // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65. – № 23. – P. 235101.
7. Castro Neto, A. H. Charge Density Wave, Superconductivity, and Anomalous Metallic Behavior in 2D Transition Metal Dichalcogenides / A. H. Castro Neto – Текст: непосредственный // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 86. – № 19. – P. 4382-4385.
8. Rouxel, J. Structural chemistry of layered materials and their intercalates / J. Rouxel – Текст: непосредственный // Physica B+C. – 1980. – Vol. 99. – № 1-4. – P. 3-11.
9. Miyahara, Y. Tunnelling spectroscopy investigation of the CDW state in / Y. Miyahara, H. Bando, H. Ozaki – Текст: непосредственный // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1996. – Vol. 8. – № 40. – P. 7453-7461.

10. Julien, C. M. Lithium intercalated compounds / C. M. Julien – Текст: непосредственный // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2003. – Vol. 40. – № 2. – P. 47-102.
11. Ultrasensitive Near-Infrared Photodetectors Based on a Graphene–MoTe₂–Graphene Vertical van der Waals Heterostructure / K. Zhang, X. Fang, Y. Wang, Y. Wan, Q. Song, W. Zhai, Y. Li, G. Ran, Y. Ye, L. Dai. – Текст: непосредственный // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 6. – P. 5392-5398.
12. Gagor, A. Order-disorder phenomena in layered CuCrSe₂ crystals / A. Gagor, D. Gnida, A. Pietraszko – Текст: непосредственный // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 146. – № 3. – P. 283-288.
13. Tenorio, G. Filamentary Superconductivity in Semiconducting Polycrystalline ZrSe₂ Compound with Zr Vacancies / G. Tenorio, L. Bucio, R. Escudero – Текст: непосредственный // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2017. – Vol. 30. – № 9. – P. 2381-2386.
14. Brauer, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry V1 / G. Brauer. – Academic Press, 2012.
15. Intercalation compounds – Текст: электронный // The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. – Research Triangle Park, NC, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014. – P. 1344.
16. 2D-3D transition in Cu–TiS₂ system / E. G. Shkvarina, A.A. Titov, A.A. Doroschek, A.S. Shkvarin, D. V Starichenko, J.R. Plaisier, L. Gigli, A.N. Titov – Текст: непосредственный // The Journal of Chemical Physics. – 2017. – Vol. 147. – № 4. – P. 44712.
17. T.Hibma. Structural Aspects of Monovalent Cation Intercalates of Layered Dichalcogenides / T.Hibma, – Текст: непосредственный // Intercalation Chemistry / ред. M.S.Wittingham and A.J.Jacobsen. – London: Acad. Press, 1982. – P. 285-313.
18. Guest–Host Chemical Bonding and Possibility of Ordering of Intercalated Metals in Transition-Metal Dichalcogenides / A. S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, A.I. Merentsov, I. Piš, F. Bondino, E.G. Shkvarina, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 57. – № 9. – P. 5544-5553.

19. Sykes, M. F. Some Exact Critical Percolation Probabilities for Bond and Site Problems in Two Dimensions / M. F. Sykes, J. W. Essam – Текст: непосредственный // *Physical Review Letters*. – 1963. – Vol. 10. – № 1. – P. 3-4.
20. Specific features of the electronic structure of Co_xTiSe_2 according to the resonant photoemission data / A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, M.S. Postnikov, Y.M. Yarmoshenko, E.G. Shkvarina, A.N. Titov – Текст: непосредственный // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22. – № 29. – P. 16934-16942.
21. Electronic Structures of Cr-Intercalated ZrTe_2 Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy / B. Zhang, Z. Muhammad, P. Wang, S. Cui, Y. Li, S. Wang, Y. Wu, Z. Liu, H. Zhu, Y. Liu, G. Zhang, D. Liu, L. Song, Z. Sun – Текст: непосредственный // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124. – № 30. – P. 16561-16567.
22. Electronic and Crystal Structure of New Cr_xZrSe_2 Intercalation Compounds / A. Shkvarin, A. Merentsov, M. Postnikov, E. Shkvarina, A. Volegov, S. Pryanichnikov, P. Zayats, A. Lebedev, R. Chumakov, A. Titov – Текст: непосредственный // *Inorganic Chemistry*. – 2024. – Vol. 63. – № 2. – P. 934-946.
23. The crystal structure, chemical bonding, and magnetic properties of the intercalation compounds Cr_xZrTe_2 ($x = 0-0.3$) / A.S. Shkvarin, A.A. Titov, A.I. Merentsov, E.G. Shkvarina, M.S. Postnikov, I. Piš, S. Nappini, P.A. Agzamova, A.S. Volegov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – Vol. 270. – P. 115218.
24. Bouchard, R. J. Spinel to defect NiAs structure transformation / R. J. Bouchard – Текст: непосредственный // *Materials Research Bulletin*. – 1967. – Vol. 2. – № 4. – P. 459-464.
25. Characterization of defect thiospinels $\text{Cu}_{1-x}[\text{Ti}_2]\text{S}_4$ ($0 < x \leq 0.93$) / A. C. W. P. James, J. B. Goodenough, N. J. Clayden, P. M. Banks – Текст: непосредственный // *Materials Research Bulletin*. – 1989. – Vol. 24. – № 2. – P. 143-155.
26. Kusawake, T. Preparation and characterization of single crystals of intercalation compounds Cu_xTiS_2 / T. Kusawake, Y. Takahashi, K. Ohshima – Текст:

непосредственный // Materials Research Bulletin. – 1998. – Vol. 33. – № 7. – P. 1009-1014.

27. Crystal Structure and Physical Properties of a New CuTi_2S_4 Modification in Comparison to the Thiospinel / N. Soheilnia, K.M. Kleinke, E. Dashjav, H.L. Cuthbert, J.E. Greedan, H. Kleinke – Текст: непосредственный // Inorganic Chemistry. – 2004. – Vol. 43. – № 20. – P. 6473-6478.

28. Electrical and magnetic properties of CuTi_2S_4 and CuZr_2S_4 / N. Matsumoto, T. Hagino, K. Taniguchi, S. Chikazawa, S. Nagata – Текст: непосредственный // Physica B: Condensed Matter. – 2000. – Vols. 284-288. – № PART II. – P. 1978-1979.

29. James, A. C. W. P. Lithium insertion into the normal thiospinel CuZr_2S_4 and the defect thiospinel $\text{Cu}_{0.05}\text{Zr}_2\text{S}_4$ / A. C. W. P. James, B. Ellis, J. B. Goodenough – Текст: непосредственный // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 27. – № 1-2. – P. 45-55.

30. Synthesis, structure and properties of the layered Cu_xTiS_2 compounds / A. A. Titov, E.G. Shkvarina, A.I. Merentsov, A.A. Doroshek, A.S. Shkvarin, Y.M. Zhukov, A.G. Rybkin, S.V. Pryanichnikov, S.A. Uporov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 750. – P. 42-54.

31. Guilmeau, E. Transport and thermoelectric properties in Copper intercalated TiS_2 chalcogenide / E. Guilmeau, Y. Bréard, A. Maignan – Текст: непосредственный // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – № 5. – P. 52107.

32. Evolution of Structural and Electronic Properties of TiSe_2 under High Pressure / H. Saqib, S. Rahman, Y. Zhao, C. Cazorla, D. Errandonea, R. Susilo, Y. Zhuang, Y. Huang, B. Chen, N. Dai – Текст: непосредственный // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2021. – Vol. 12. – № 40. – P. 9859-9867.

33. Xie, W. Structure-Property Correlations and Superconductivity in Spinel / W. Xie, H. Luo – Текст: непосредственный // Magnetic Spinel - Synthesis, Properties and Applications. – InTech, 2017.

34. Thermal stability of the CuCrSe_2 / E.G. Shkvarina, A.S. Shkvarin, A.A. Titov, M.S. Postnikov, J.R. Plaisier, L. Gigli, M. Gaboardi, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Solid State Chemistry. – 2024. – Vol. 330. – P. 124497.

35. Thermoelectric properties of layered antiferromagnetic CuCrSe_2 / G.C. Tewari, T.S. Tripathi, H. Yamauchi, M. Karppinen – Текст: непосредственный // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – Vol. 145. – № 1-2. – P. 156-161.
36. The evolution of multiferroics / M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, M. Trassin – Текст: непосредственный // Nature Reviews Materials. – 2016. – Vol. 1. – № 8. – P. 16046.
37. Larson, A. C. GSAS: generalized structure analysis system / A. C. Larson, R.B. Von Dreele – Текст: непосредственный // Document LAUR. – 1994. – P. 86-748.
38. Prince, E. International tables for crystallography / E. Prince, A. J. C. Wilson. – 2004.
39. Gaillac, R. ELATE: an open-source online application for analysis and visualization of elastic tensors / R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert – Текст: непосредственный // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2016. – Vol. 28. – № 27. – P. 275201.
40. Electronic structure of Co_xTiSe_2 and Cr_xTiSe_2 / A. N. Titov, A. V Kuranov, V.G. Pleschev, Y.M. Yarmoshenko, M. V Yablonskikh, A. V Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A. V Ezhov, E.Z. Kurmaev – Текст: непосредственный // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – № 3. – P. 35106.
41. Magnetic properties of 3d-doped TiSe_2 and TiTe_2 intercalate compounds / A.V Postnikov, M. Neumann, S. Plogmann, Y.M. Yarmoshenko, A.N. Titov, A.V Kuranov – Текст: непосредственный // Computational Materials Science. – 2000. – Vol. 17. – № 2-4. – P. 450-454.
42. MCX: a Synchrotron Radiation Beamline for X-ray Diffraction Line Profile Analysis / L. Rebuffi, J.R. Plaisier, M. Abdellatief, A. Lausi, P. Scardi – Текст: непосредственный // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2014. – Vol. 640. – № 15. – P. 3100-3106.
43. Yamamoto, K. X-ray study of the average structures of Cu_2Se and $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ in the room temperature and the high temperature phases / K. Yamamoto, S. Kashida – Текст: непосредственный // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. – Vol. 93. – № 1. – P. 202-211.

44. Glazov, V. M. Phase equilibria in the Cu-Se system / V.M. Glazov, A.S. Pashinkin, V. A. Fedorov – Текст: непосредственный // *Inorganic Materials*. – 2000. – Vol. 36. – № 7. – P. 641-652.
45. Thermal stability of the Cu–ZrTe₂ intercalation compounds / A.S. Shkvarin, A.A. Titov, M.S. Postnikov, J.R. Plaisier, L. Gigli, M. Gaboardi, A.N. Titov, E.G. Shkvarina – Текст: непосредственный // *Journal of Molecular Structure*. – 2020. – Vol. 1205. – P. 127644.
46. Stability of non-centrosymmetric phases in tetra-coordinated of LD₂TM intercalates / A.S. Shkvarin, M.S. Postnikov, S.V. Pryanichnikov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. – 2023. – Vol. 7. – № 4. – P. 256-263.
47. Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide Cu_{2-x}Se (0 ≤ x ≤ 0.25) / X.-X. Xiao, W.-J. Xie, X.-F. Tang, Q.-J. Zhang – Текст: непосредственный // *Chinese Physics B*. – 2011. – Vol. 20. – № 8. – P. 087201.
48. Crystal structure and lattice dynamics of superionic copper selenide Cu_{2-δ}Se / S.A. Danilkin, A.N. Skomorokhov, A. Hoser, H. Fuess, V. Rajevac, N.N. Bickulova – Текст: непосредственный // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – Vol. 361. – № 1-2. – P. 57-61.
49. Electronic structure and magnetic properties of KCrSe₂ / C.M. Fang, P.R. Tolsma, C.F. van Bruggen, R.A. de Groot, G.A. Wiegers, C. Haas – Текст: непосредственный // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1996. – Vol. 8. – № 24. – P. 4381-4388.
50. Rimmington, H. P. B. Nearly perfect single crystals of layer compounds grown by iodine vapour-transport techniques / H. P. B. Rimmington, A. A. Balchin, B. K. Tanner – Текст: непосредственный // *Journal of Crystal Growth*. – 1972. – Vol. 15. – № 1. – P. 51-56.
51. Morphology and composition of nanoinclusions in (Fe, Ni)_{0.25}TiSe₂ / A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, M.S. Postnikov, E.I. Patrakov, E. Betz-Guttner, L. Gregoratti, M. Amati, P. Zeller, A.N. Titov – Текст: непосредственный // *Materials Science and Engineering: B*. – 2022. – Vol. 283. – P. 115821.

52. Сканирующая туннельная микроскопия(СТМ) : сайт/ - Москва, 2025 -. - URL: <https://www.czl.ru/applications/afm-modes/scanning-tunneling-microscopy-stm> (Дата обращения 15.05.2025) – Текст : электронный.
53. Nečas, D. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis / D. Nečas, P. Klapetek – Текст: непосредственный // Open Physics. – 2012. – Vol. 10. – № 1.
54. The electronic structure formation of Cu_xTiSe_2 in a wide range ($0.04 \leq x \leq 0.8$) of copper concentration / A. S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, M. V Yablonskikh, A.I. Merentsov, E.G. Shkvarina, A.A. Titov, Y.M. Zhukov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // The Journal of Chemical Physics. – 2016. – Vol. 144. – № 7. – P. 74702.
55. Electronic structure of Ni_xTiSe_2 ($0.05 \leq x \leq 0.46$) compounds with ordered and disordered Ni / A. S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, A.I. Merentsov, Y.M. Zhukov, A.A. Titov, E.G. Shkvarina, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19. – № 6.
56. Gabor, A. S. Chemistry in Two Dimensions: Surfaces / A. S. Gabor. – Cornell University Press, 1981. – 575 p.
57. Yeh, J. J. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 < Z < 103$. Vol. 32 / J. J. Yeh, I. Lindau. – 1985.
58. kolXPD: “Software for spectroscopy data measurement and processing”, version 1.8.0 (build 65), URL: <https://www.kolibrik.net/kolxpd> (дата обращения: 18.01.2025). – Электронная программа: электронная.
59. Chemical bond in Fe_xTiSe_2 intercalation compounds: dramatic influence of Fe concentration / A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, A.I. Merentsov, E.G. Shkvarina, E.A. Suslov, M.S. Brezhestovsky, O. V Bushkova, A.N. Titov – Текст: непосредственный // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 108. – P. 106527-106539.
60. Electronic structure of Ni_xTiSe_2 ($0.05 \leq x \leq 0.46$) compounds with ordered and disordered Ni / A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, A.I. Merentsov, Y.M. Zhukov, A.A.N. Titov, E.G. Shkvarina, A.A.N. Titov – Текст: непосредственный // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19. – № 6. – P. 4500-4506.

61. Realization of semiconducting Cu₂Se by direct selenization of Cu(111)* / Y. Yang, Q. Wu, J. Deng, J. Wang, Y. Xia, X. Fu, Q. Tian, L. Zhang, L.-J. Yin, Y. Tian, S.-Y. Xie, L. Zhang, Z. Qin – Текст: непосредственный // Chinese Physics B. – 2021. – Vol. 30. – № 11. – P. 116802.
62. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart – Текст: непосредственный // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 257. – № 3. – P. 887-898.
63. Richter L.E., A. Carlos, D.M. Beber. XPS Database / URL: <https://xpsdatabase.net/copper-spectra-cuo> (Дата обращения 15.01.2025) - Текст : электронный.
64. It's always a one-step process / J.-E. Rubensson, J. Lüning, S. Eisebitt, W. Eberhardt – Текст: непосредственный // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1997. – Vol. 65. – № 2. – P. 91-96.
65. Resonant photoemission and absorption spectroscopy of the Cu_xTiSe₂ compound / A. S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, N.A. Skorikov, A.A. Titov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2012. – Vol. 114. – № 2. – P. 324-328.
66. Bachrach, R. Z. Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science Techniques. Vol. 1 / R. Z. Bachrach. – Springer Science & Business Media, 2012.
67. Multi-Atom Resonant Photoemission: A Method for Determining Near-Neighbor Atomic Identities and Bonding / A. Kay, E. Arenholz, S. Mun, F.J.G. de Abajo, C.S. Fadley, R. Denecke, Z. Hussain, M.A. Van Hove – Текст: непосредственный // Science. – 1998. – Vol. 281. – № 5377. – P. 679-683.
68. Coherent and incoherent processes in resonant photoemission / N. Mårtensson, M. Weinelt, O. Karis, M. Magnuson, N. Wassdahl, A. Nilsson, J. Stöhr, M. Samant – Текст: непосредственный // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1997. – Vol. 65. – № 2. – P. 159-167.

69. Hüfner, S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications: Advanced Texts in Physics / S. Hüfner. – Springer Berlin Heidelberg, 2013.
70. А.И.Меренцов. Структура и свойства твердых растворов замещения $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / / А.И.Меренцов. – 2013.
71. Localization of charge carriers in layered crystals Me_xTiSe_2 ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Cu}$) studied by the resonant photoemission / Y. M. Yarmoshenko, A.S. Shkvarin, M.V. Yablonskikh, A.I. Merentsov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – № 13. – P. 2-6.
72. Isovalent substitution-induced pseudodoping in $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ transition metal dichalcogenides / A. I. Merentsov, I. Piš, A.S. Shkvarin, M.S. Postnikov, Y.M. Yarmoshenko, E.G. Shkvarina, A.A. Titov, A.O. Onischenko, A.N. Titov – Текст: непосредственный // The Journal of Chemical Physics. – 2025. – Vol. 162. – № 4.
73. Resonant photoemission at the L_3 absorption edge of Mn and Ti and the electronic structure of $1\text{T-Mn}_{0.2}\text{TiSe}_2$ / M. V Yablonskikh, A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, N.A. Skorikov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Physics Condensed Matter. – 2012. – Vol. 24. – № 4.
74. Band Gap Width Control by Cu Intercalation Into ZrSe_2 / A. S. Shkvarin, A.I. Merentsov, Y.M. Yarmoshenko, M.S. Postnikov, E.G. Shkvarina, A.A. Titov, I. Pis, S. Nappini, F. Bondino, A.N. Titov – Текст: непосредственный // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 1. – P. 410-416.
75. The discovery of interfacial electronic interaction within cobalt boride@MXene for high performance lithium-sulfur batteries / B. Guan, X. Sun, Y. Zhang, X. Wu, Y. Qiu, M. Wang, L. Fan, N. Zhang – Текст: непосредственный // Chinese Chemical Letters. – 2021. – Vol. 32. – № 7. – P. 2249-2253.
76. Molenda, J. Electronic limitations of lithium diffusibility. From layered and spinel toward novel olivine type cathode materials / J. Molenda – Текст: непосредственный // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – № 19-22. – P. 1687-1694.
77. Determination of the Critical Points for Intercalating Systems by the EMF Method Concerning Foreign Metal / E. A. Suslov, A. A. Doroshek, A. A. Titov,

A. N. Titov – Текст: непосредственный // The Journal of Physical Chemistry A. – 2021. – Vol. 125. – № 9. – P. 1981-1986.

78. Wagner, C. Thermodynamics of alloys / C. Wagner. – Cambridge: Addison-Wesley Press, 1952. – 161 p.

79. Effect of Cobalt on Structural and Electrochemical Properties of the TiSe_2 System and Its Sodiation / E. A. Suslov, M.S. Postnikov, A.N. Titov, S. V. Sumnikov, R.N. Vasin, E.A. Korneeva, I.A. Bobrikov, N.Y. Samoylova – Текст: непосредственный // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – Vol. 127. – № 47. – P. 22889-22896.

80. Lithium intercalation into TiS_2 cathode material: phase equilibria in a Li– TiS_2 system / E. A. Suslov, O. V Bushkova, E.A. Sherstobitova, O.G. Reznitskikh, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Ionics. – 2016. – Vol. 22. – № 4. – P. 503-514.

81. Matlak, M. Experimental method to detect phase transitions via the chemical potential / M. Matlak, M. Pietruszka, E. Rówiński – Текст: непосредственный // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63. – № 5. – P. 052101.

82. Determination of phase equilibria in the $\text{Cu}_x\text{Zr}_y\text{Cr}_{1-y}\text{Se}_2$ system by the EMF method / M. S. Postnikov, E. A. Suslov, A. Y. Kuznetsova, A. S. Shkvarin – Текст: непосредственный // Materials Letters. – 2023. – Vol. 353. – P. 135222.

83. Bayliss, S. C. Symmetry dependence of optical transitions in group 4B transition metal dichalcogenides / S. C. Bayliss, W. Y. Liang – Текст: непосредственный // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1982. – Vol. 15. – № 6. – P. 1283-1296.

84. Electron doping induced semiconductor to metal transitions in ZrSe_2 layers via copper atomic intercalation / Z. Muhammad, K. Mu, H. Lv, C. Wu, Z. ur Rehman, M. Habib, Z. Sun, X. Wu, L. Song – Текст: непосредственный // Nano Research. – 2018. – Vol. 11. – № 9. – P. 4914-4922.

85. Ashcroft, N. W. Solid State Physics: HRW international editions / N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. – Holt, Rinehart and Winston, 1976.

86. Pankove, J. I. Optical processes in semiconductors / J. I. Pankove. – 1975. – 353 p.

87. Ahmad, S. Band gap modulation of ZrX_2 ($X = S, Se, Te$) mono-layers under biaxial strain and transverse electric field and its lattice dynamic properties: a first principles study / S. Ahmad, R. D'Souza, S. Mukherjee – Текст: непосредственный // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 6. – № 3. – P. 036308.
88. Reshak, A. H. Theoretical investigation of the electronic and optical properties of ZrX_2 ($X=S, Se$ and Te) / A. H. Reshak, S. Auluck – Текст: непосредственный // Physica B: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 353. – № 3-4. – P. 230-237.
89. Murray, R. B. The band structures of some transition metal dichalcogenides: band structures of the titanium dichalcogenides / R. B. Murray, A. D. Yoffe – Текст: непосредственный // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1972. – Vol. 5. – № 21. – P. 3038-3046.
90. Bullett, D. W. Electronic band structure and bonding in transition metal layered dichalcogenides by atomic orbital methods / D. W. Bullett – Текст: непосредственный // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1978. – Vol. 11. – № 22. – P. 4501-4514.
91. Boehm, J. von. Relativistic p-d gaps of 1T $TiSe_2$, TiS_2 , $ZrSe_2$ and ZrS_2 / J. von Boehm, H. M. Isomaki – Текст: непосредственный // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1982. – Vol. 15. – № 23. – P. L733-L737.
92. Growth and band gap determination of the ZrS_xSe_{2-x} single crystal series / M. Moustafa, T. Zandt, C. Janowitz, R. Manzke – Текст: непосредственный // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – № 3. – P. 35206.
93. Hibma, T. Intercalation Chemistry. Intercalation Chem. / T. Hibma, M.S. Whittingham, A. J. Jacobson. – Academic Press, London, 1982.
94. Salomons, W. The system zirconium-selenium: Structures of the phases Zr_3Se_4 and Zr_2Se_3 / W. Salomons, G. A. Wiegers – Текст: непосредственный // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1968. – Vol. 87. – № 12. – P. 1339-1344.
95. The electronic structure of $ZrSe_2$ and Cs_xZrSe_2 studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy / H. E. Brauer, H. I. Starnberg, L. J. Holleboom, H. P. Hughes

- Текст: непосредственный // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – Vol. 7.
- № 40. – P. 7741-7760.