

На правах рукописи

Постников Михаил Сергеевич

**Структура и физические свойства интеркалатного соединения
 Cu_xZrSe_2**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена в лаборатории электрических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Научный руководитель: **Титов Александр Натанович**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты: **Зубков Владимир Георгиевич**, доктор физико-математических наук, с.н.с., главный научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург;

Ионов Андрей Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института физики твердого тела РАН, г. Черноголовка.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН; г. Москва.

Защита состоится «3» октября 2025 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.133.01 на базе ИФМ УрО РАН по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте института <https://www.imp.uran.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2025г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 ($0 < x \leq 0.55$, $\Delta x = 0.05$) 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, включенных в Перечень ВАК, и 14 тезисов докладов в сборниках трудов российских и международных конференций. Две статьи за 2024 г. и 2025 г. отнесены к категории К1 из Перечня рецензируемых научных изданий.

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» (МСХ) 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. Съемка 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. Жижиным, 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 страница, включая 70 рисунков, 8 таблиц, 17 формул. Список литературы содержит 95 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, поставлена цель работы и сформулированы задачи для ее решения, обозначена научная новизна, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой** главе представлен литературный обзор, содержащий результаты выполненных ранее исследований, касающихся слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV группы (СДПМ) с различным заполнением межслоевого пространства. Выделено 4 типа возможных заполнений: 1) октаэдрически

координированные селеном позиции (октапозиции); 2) равномерное заполнение двух тетраэдрически координированных селеном позиций (тетрапозиций); 3) заполнение только одной тетрапоскости; 4) смешанное окта + тетра заполнение.

Показано, что электронная структура и физические свойства материалов с координациями интеркаланта 1 и 4 изучены хорошо для интеркалатов СДПМ, а для координаций 2-3 изучены недостаточно в связи с различного рода затруднениями.

При окта-координации интеркалант образует связи с металлом решетки-хозяина, поскольку орбиталь d_{z^2} переходного металла решётки-хозяина направлена на октаэдрически координированную позицию. Химическая связь при тетраэдрической координации интеркаланта халькогеном практически не изучена.

Во **второй** главе подробно изучена кристаллическая структура Cu_xZrSe_2 в интервале $x = 0-0.55$. Дифрактограммы Cu_xZrSe_2 во всем исследованном интервале содержаний меди индексируются в группе $P\bar{3}m1$ (см. Рисунок 1). Cu_xZrSe_2 синтезирован методом твердофазной реакции при комнатной температуре. Порошки меди и ZrSe_2 были смешаны и спрессованы в нужном мольном соотношении и оставлены при комнатной

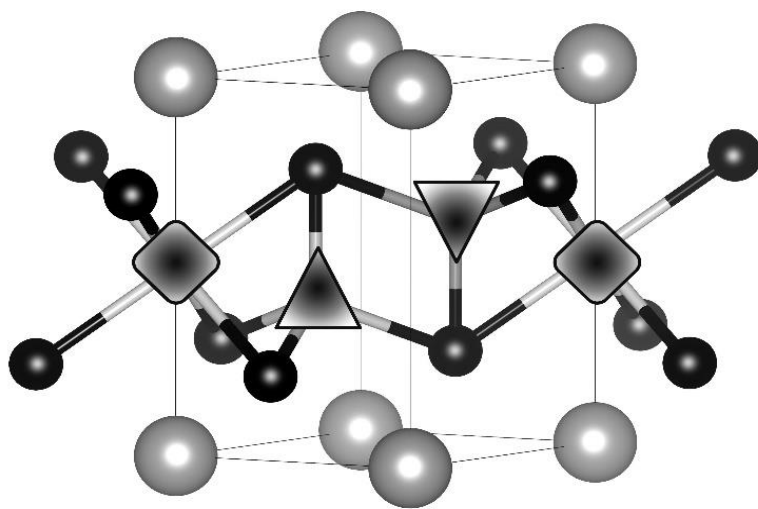


Рисунок 1 – Фрагмент слоистой структуры Cu_xZrSe_2 . Серые кружки – атомы циркония, черные кружки – атомы селена, треугольники – атомы меди в тетраэдрических позициях, ромбики – атомы меди в октаэдрических позициях

температуре в инертной атмосфере на 3 дня. Для достижения однородности образцы были измельчены, повторно спрессованы и оставлены в инертной атмосфере еще на 3 дня. Процесс повторялся 2-3 раза, однородность контролировалась рентгенографически. Успех такого синтеза связан с высокой диффузионной подвижностью меди в решётке ZrSe_2 при комнатной температуре. Термическая устойчивость материала изучена методом высокотемпературной рентгенографии.

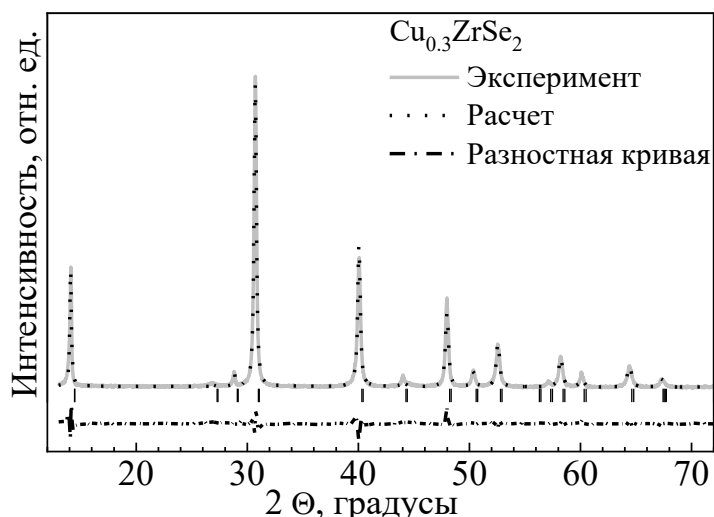


Рисунок 2 – пример уточнения кристаллической структуры для дифрактограммы $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$

Уточнение кристаллической структуры проведено методом Ритвельда (пример уточнения см. Рисунок 2). В системе Cu_xZrSe_2 при концентрации меди от 0 до 0.25 с увеличением x доля заполнения октаэдрически координированных позиций возрастает до 37%, при дальнейшем увеличении концентрации меди вся медь переходит в тетрапозиции (см. Рисунок 3).

Хотя однородные поликристаллические образцы удалось получить только в области $x = 0-0.55$, выращивание монокристаллов методом газотранспортных реакций позволило получить монокристаллы с содержанием меди до $x = 1.0$. 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.

Рентгеноструктурный анализ монокристалла $\text{Cu}_{0.27}\text{ZrSe}_2$ показал, что при охлаждении до 150 К медь переходит из двух тетраплоскостей в одну, что также подтверждает предположение об образовании слоя, схожего с Cu_2Se .

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

В третьей главе исследована электронная структура монокристаллов Cu_xZrSe_2 .

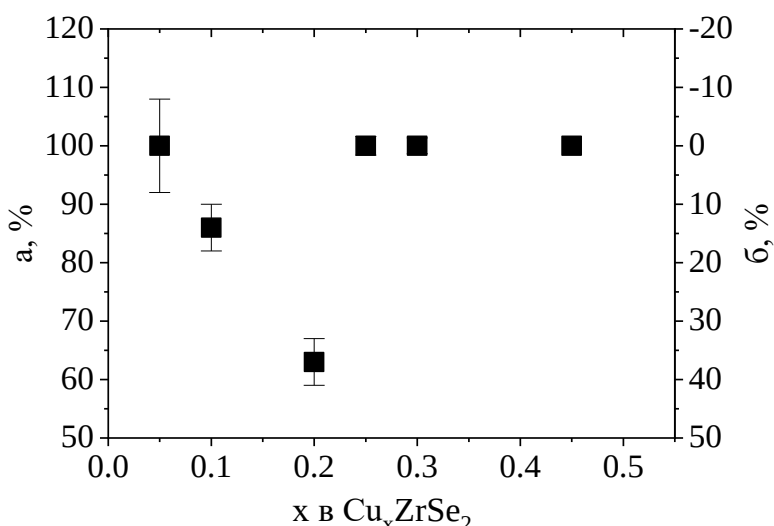


Рисунок 3 – (а) доля атомов Cu в тетраэдрических позициях – левая ось у, (б) в октаэдрических позициях – правая ось у

Исходный ZrSe_2 является полупроводником с запрещённой зоной ~ 0.8 эВ между валентной, в основном $\text{Se}4p$ зоной, и зоной проводимости, образованной, в основном $\text{Zr}4d$ -состояниями. Как видно из зависимостей, представленных на рисунке 4, энергия связи внутренних уровней $\text{Zr}3d$ и $\text{Se}3d$ при интеркаляции меди в области концентраций $x = 0-0.3$ изменяется одинаково, это указывает на то, что причиной изменения является сдвиг уровня

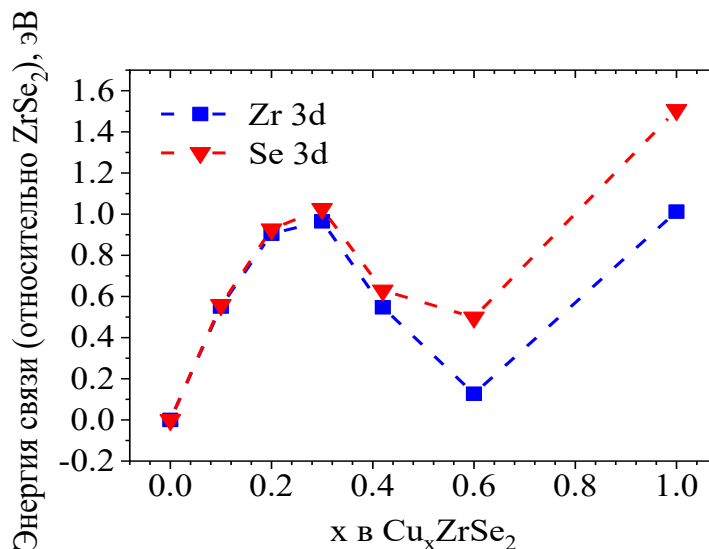


Рисунок 4 – Сдвиги энергетических положений максимумов относительно исходного ZrSe_2

Ферми. Тот факт, что уровень Ферми изменяется не скачком, а плавно, говорит о том, что он не переходит сразу из валентной зоны в зону проводимости, а двигается по примесным состояниям внутри запрещенной зоны. Эти примесные состояния образованы состояниями $\text{Cu}4s$ и состояниями атомов ближайшего окружения, вероятно, $\text{Zr}4d$, возможно с примесью $\text{Se}4p$ -состояний. Из разложений спектров валентной полосы для всех составов с $x > 0$ виден пик 4, появляющийся при интеркаляции меди (см. Рисунок 5). Его наличие говорит о вкладе меди в прифермиевские состояния.

За пределами области $x = 0-0.3$ происходит перераспределение зарядов между атомами, и характер химической связи Cu-ZrSe_2 изменяется.

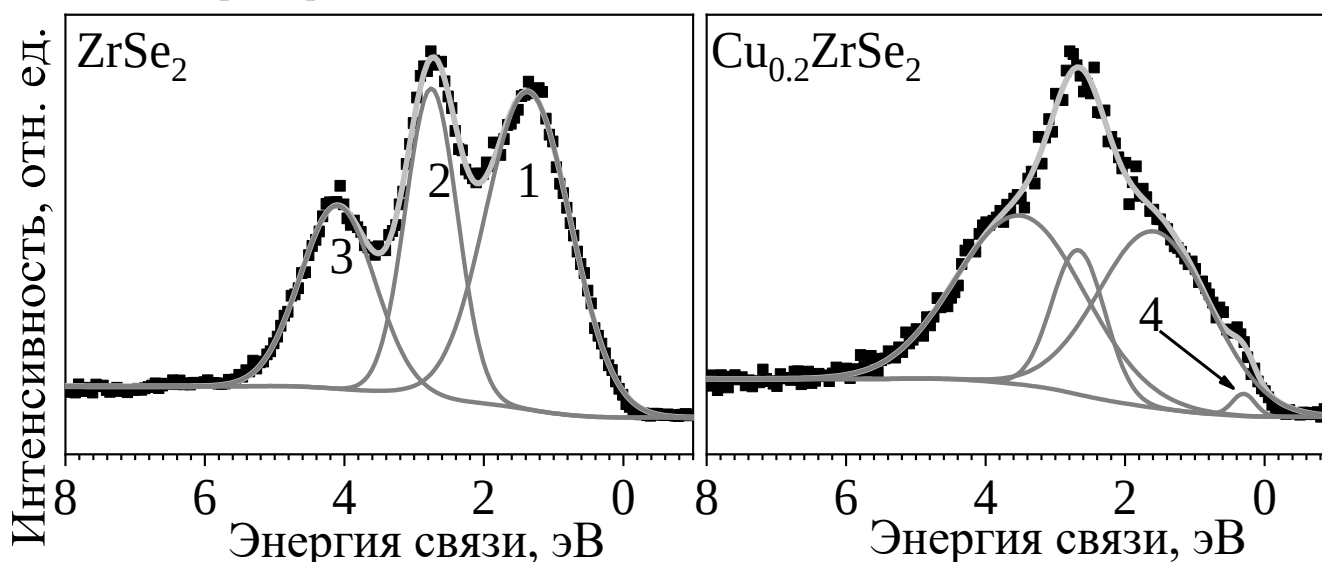


Рисунок 5 – примеры разложения XPS спектров валентной полосы ZrSe_2 и $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$

Для кристалла с составом $x = 0.42$ удалось выполнить эксперимент по ResPES на переходе $Zr3d-4p$ (см. Рисунок 6, в). Обнаружено отсутствие резонанса на $Zr3d-4p$, что говорит об отсутствии состояний циркония в прифермиевской области энергий. Следовательно, при тетра-координации меди никакого взаимодействия между состояниями меди и циркония не наблюдается. При $x > 0.2$ примесная зона образуется, вероятно, за счет состояний интеркалированных атомов меди и состояний атомов селена из основной решетки.

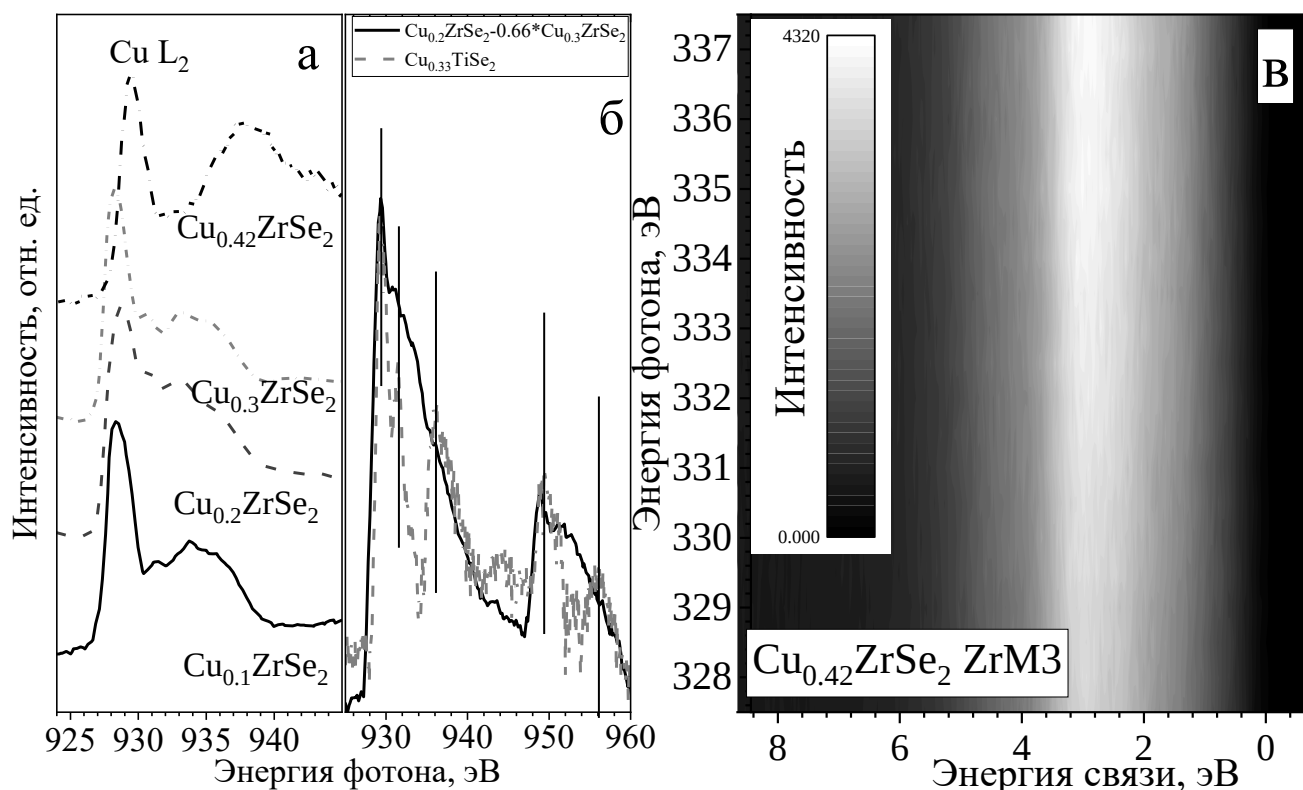


Рисунок 6 – (а) – спектры поглощения $Cu L_2$ для Cu_xZrSe_2 . (б) – сравнение спектра поглощения для $Cu_{0.33}TiSe_2$ с комбинацией спектров $Cu_{0.2}ZrSe_2$ и $Cu_{0.3}ZrSe_2$ для выделения вклада тетракоординированной меди [14,15]. (в) – спектры валентной зоны $Cu_{0.42}ZrSe_2$ в режиме $Zr 3p-4d$ резонанса

Изменение энергии связи пика 4 (см. Рисунок 7) на уровне Ферми, который появляется при интеркаляции меди, хорошо согласуется с заполнением атомами меди тетраэдрически координированных позиций.

Обработка спектров $Cu L_{2,3}$ XAS для $Cu_{0.2}ZrSe_2$ демонстрирует их аддитивный характер с вкладами атомов Cu в окта- и тетраэдрически координированных позициях. Для $Cu_{0.42}ZrSe_2$ спектр отличается от спектров $Cu_{0.1}ZrSe_2$ и $Cu_{0.3}ZrSe_2$, где атомы меди тоже занимают тетра-позиции, и в монокристалле $Cu_{0.42}ZrSe_2$ медь, вероятно, заполняет только одну тетраэдрически координированную плоскость (см. Рисунок 6, а, б).

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

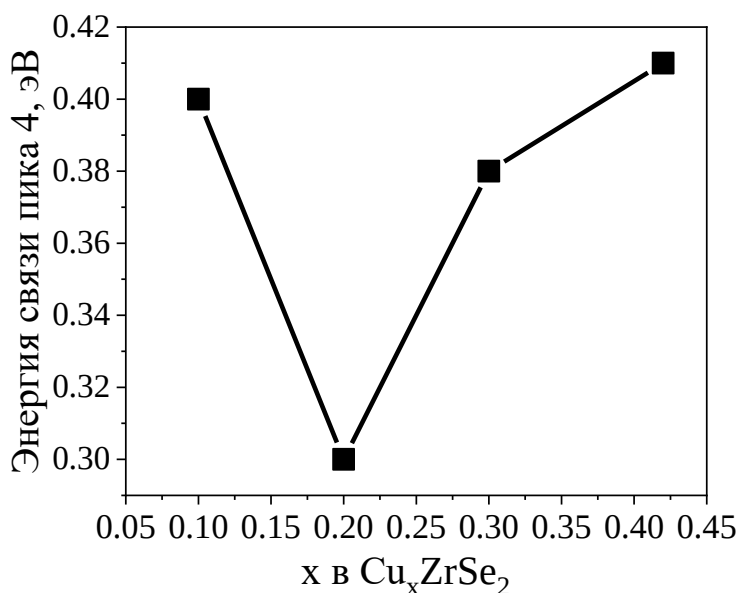


Рисунок 8 – зависимость энергии связи пика 4 от концентрации меди в Cu_xZrSe_2

Четвертая глава посвящена

изучению термодинамики системы Cu_xZrSe_2 методом ЭДС электрохимических ячеек. Измерения потенциала электрохимической ячейки проведены в двухзондовых герметичных ячейках $\text{Cu}|\text{CuI}|\text{Cu}_x\text{ZrSe}_2$, которые состоят из анода в виде металлической меди, электролита CuI , растворенного в ацетонитриле, и в качестве катода – фаза Cu_xZrSe_2 , приготовленная заранее. Спектральные и

электрохимические данные согласуются, если принять, что валентность меди равна 0.08 (см. Рисунок 8). В классических работах Вагнера [13] 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 .

Для идеальной системы $-zE \sim 1/kT \ln(x)$, поэтому с ростом концентрации $-zE$ должен увеличиваться. Область уменьшения $-zE$ с ростом концентрации в интервале $x > 0.3$ может быть объяснена как следствие топологического перехода меди в тетрапозиции и образования слоя, схожего с $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, где δ – дефицит по меди в бинарном халькогениде.

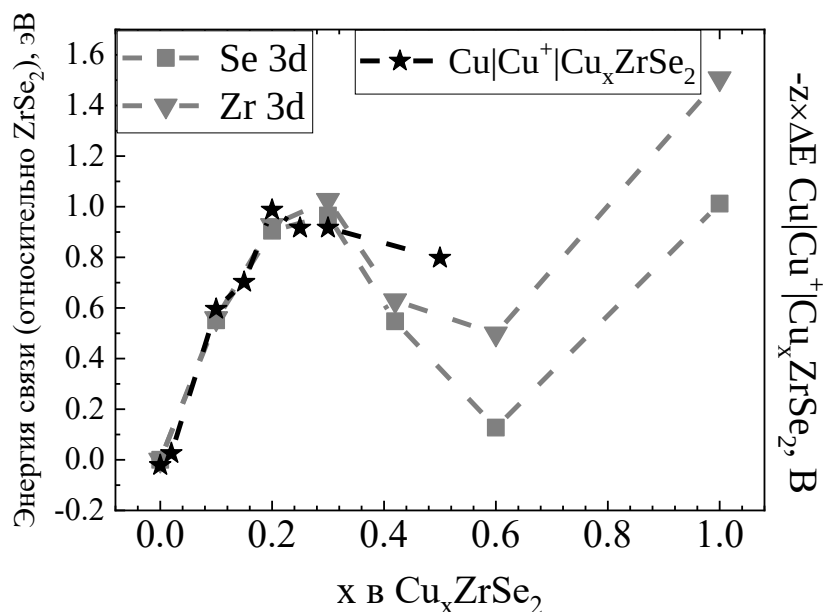


Рисунок 7 – Сравнение концентрационных зависимостей ЭДС ячейки с уровнем Ферми

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

В пятой главе подробно исследованы такие физические свойства, как температурная зависимость магнитной восприимчивости и сопротивления, коэффициенты поглощения и отражения в ближнем ИК диапазоне.

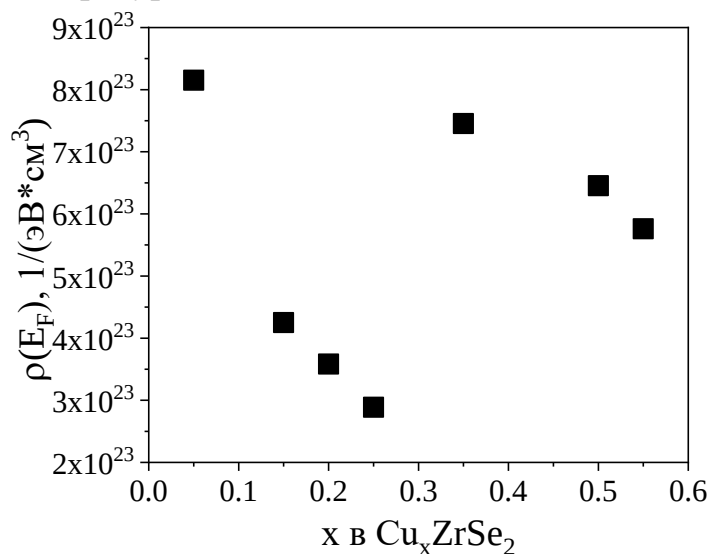


Рисунок 9 – Зависимость рассчитанной плотности состояний от концентрации меди на уровне Ферми

Температурно-независимая магнитная восприимчивость позволяет считать её паулиевской и вычислить плотность состояний на уровне Ферми как функцию содержания меди (см. Рисунок 9). Рассчитанная таким образом плотность состояний на уровне Ферми показывает минимум при концентрации меди 0.25, что совпадает с минимумом на заполнении тетраэдрически

координированных позиций и экстремумом на сдвигах внутренних уровней. Это является предельной концентрацией, до которой поведение концентрационной зависимости $-zE$ совпадает со сдвигом уровня Ферми.

Температурная зависимость удельного сопротивления, нормированного на сопротивление при $T = 300$ К, для Cu_xZrSe_2 (см. Рисунок 10, а) постепенно изменяется 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.

Температурные зависимости удельного сопротивления в области полупроводникового характера проводимости можно описать с помощью двух энергий активации (см. Рисунок 10, б).

Энергия активации E_{a1} не зависит от x , а значит она относится к собственным дефектам матрицы ZrSe_2 . E_{a2} уменьшается при увеличении концентрации меди, что говорит о появлении донорных уровней в щели между валентной зоной и зоной проводимости.

Уменьшение времени релаксации, выявленное при анализе спектров отражения в зависимости от концентрации меди, свидетельствует о том, что электроны локализуются при увеличении концентрации меди (см. Рисунок 11, а).

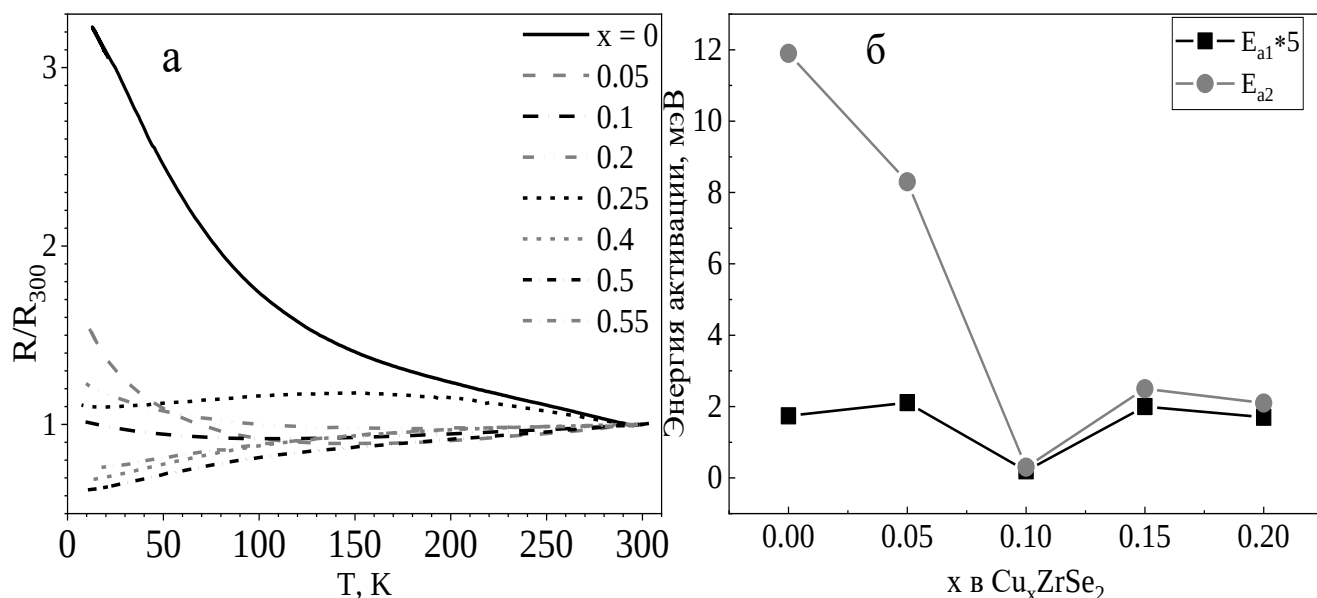


Рисунок 11 – (а) – температурная зависимость удельного сопротивления Cu_xZrSe_2 , (б) – зависимости энергий активации E_{a1} и E_{a2} от содержания меди

Увеличение концентрации меди должно приводить к увеличению концентрации электронов. Поскольку плазменная частота прямо пропорциональна концентрации носителей и обратно пропорциональна их эффективной массе: $\omega_p \sim n/m^*$, то уменьшение плазменной частоты при $x = 0.5$ (см. Рисунок 11, б) говорит об увеличении эффективной массы носителя заряда и, следовательно, увеличении плотности состояний на уровне Ферми, что хорошо согласуется с поведением диэлектрической проницаемости (см. Рисунок 11, в) и магнитной восприимчивости (см. Рисунок 9).

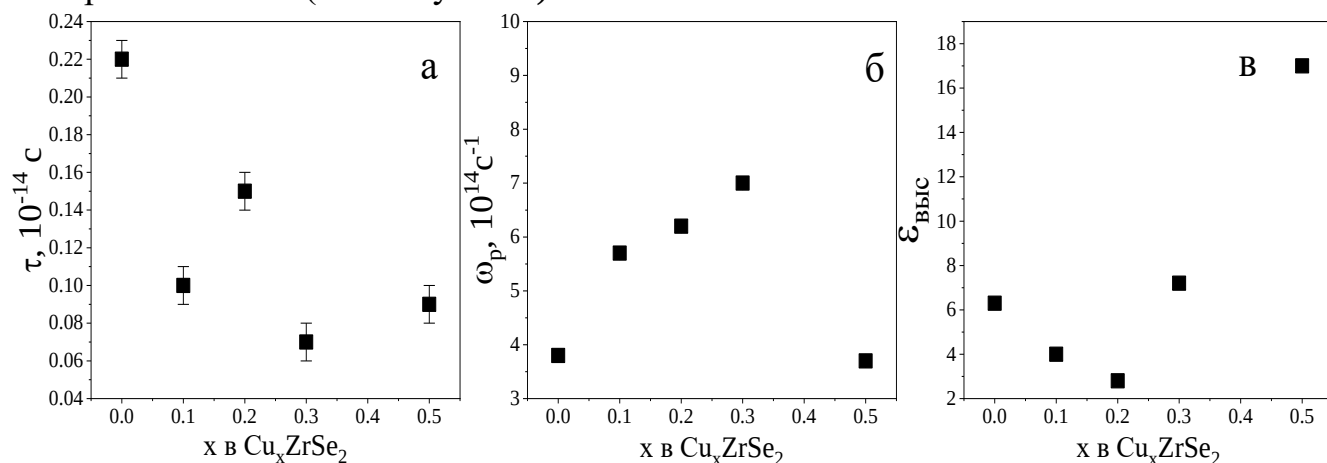


Рисунок 10 – Концентрационные зависимости времени релаксации τ , плазменной частоты ω_p и высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} , определенные путем аппроксимации спектров отражения формулами Друде

Оптические спектры поглощения демонстрируют фундаментальное поглощение, которое содержит информацию о ширине собственной запрещенной зоны ZrSe_2 . Вопрос о том, является ли оптическая щель в ZrSe_2 и Cu_xZrSe_2 прямой или не прямой, является дискуссионным. Данный вопрос был решен путем оптимизации

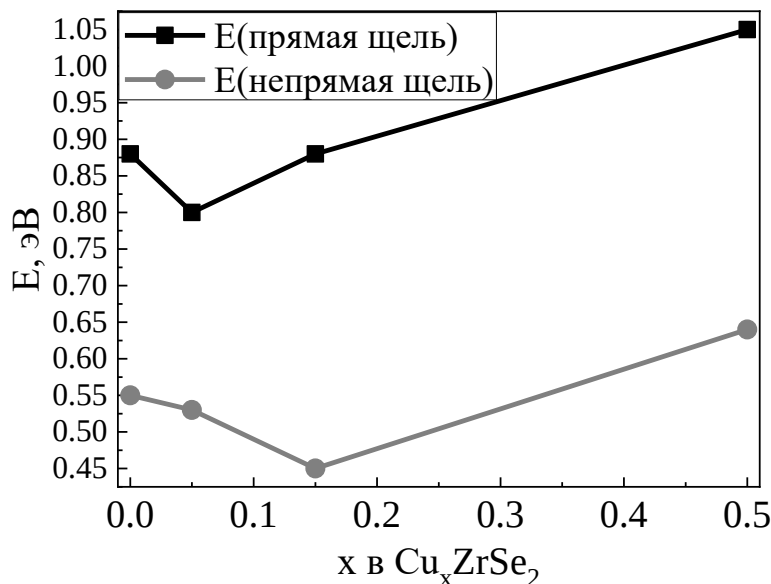


Рисунок 12 – Зависимость ширины щели (прямая – черные квадраты, непрямая – серые кружки) от концентрации меди

коэффициента поглощения α в координатах $(\alpha\hbar\omega)^2$ в зависимости от $\hbar\omega$ для прямых переходов и $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ в зависимости от $\hbar\omega$ для непрямых переходов. В случае прямых оптических переходов энергетическая щель в ZrSe₂ оценивается в $E_g^d = 0.87$ эВ, а для непрямых $E_g^i = 0.55$ эВ (см. Рисунок 12).

Возможно, наблюдается два перехода: один – через фундаментальную щель Se4p–Zr4d, и второй – между примесными состояниями

Cu3d,4s/Se4p и Zr4d зоной проводимости. Первый переход описывается прямой щелью, близкой по величине к таковой в ZrSe₂, а второй является непрямым. Поэтому при прямом переходе щель растёт по мере общего заполнения тетра-позиций из-за переключения Se4p-состояний в гибридную зону Cu3d,4s/Se4p и снижения дисперсии валентной зоны. Ширина щели при непрямом переходе повторяет ход относительного заполнения тетра-позиций и соответствует общему количеству состояний в гибридной Cu3d,4s/Se4p – зоне. Это указывает на то, что энергия связи состояний Cu3d,4s/Se4p, формирующихся при заполнении тетра-позиций, выше, чем энергия связи Cu3d,4s/Zr4d, формирующихся при заполнении медью окта-позиций (см. Рисунок 13).

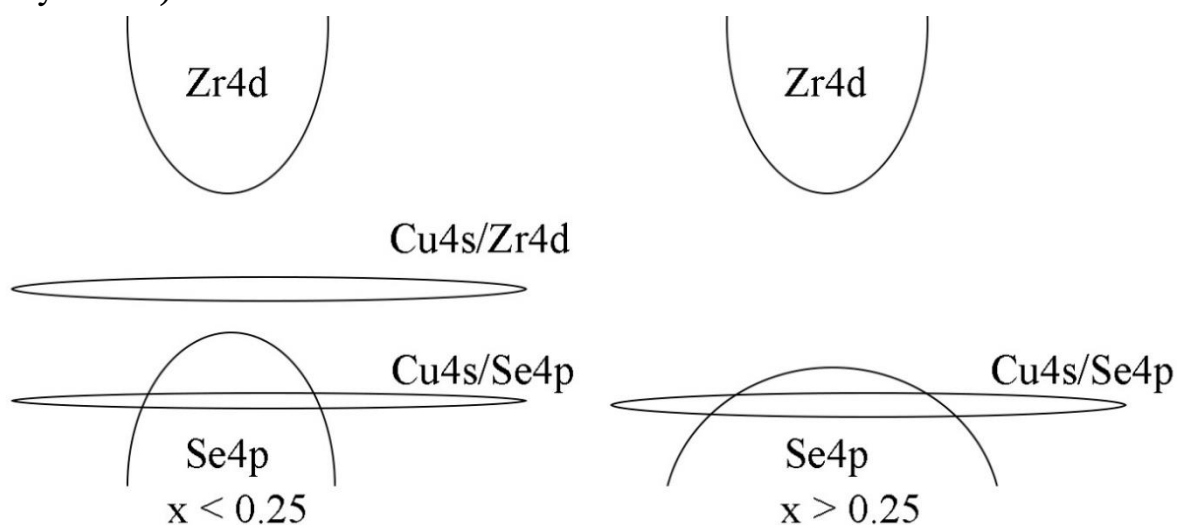


Рисунок 13 – Схематическая иллюстрация электронной структуры Cu_xZrSe₂. Слева – материал со смесью окта- и тетракоординированной меди; справа – с тетракоординированной медью

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

В **заключении** представлены основные результаты и выводы, полученные в работе.

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 интеркалационной фазы быстро снижается, и при нагреве выше 100 °С 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 $Se4p$ из валентной зоны в гибридную $Cu4s/Se4p$.

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.

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 LDTM 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: Cu-TiS_2 , Cu-ZrSe_2 and Cu-ZrTe_2 / E.G.Shkvarina, A.A.Titov, A.S.Shkvarin, **M.S.Postnikov**, J.R.Plaisier, L.Gigli, Titov A.N. // 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.Суслов, **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.Суслов, 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.

A21. 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.

A22. 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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, 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, 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. Wagner, C. Thermodynamics of alloys / C. Wagner. – Cambridge: Addison-Wesley Press, 1952. – 161 p.
14. The electronic structure formation of Cu_xTiSe₂ in a wide range (0.04 < x < 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.
15. 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.