

01,03

## Термоэлектрические свойства интеркалатных кристаллов $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ ( $x = 0.025, 0.58$ ) под давлением до 10 GPa

© А.Ю. Усик, Н.В. Морозова, И.В. Коробейников, А.Н. Титов

Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexandr-usik1990@rambler.ru

Поступила в Редакцию 13 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 23 сентября 2023 г.

С применением методики термоэлектрических измерений под давлением были проведены исследования двух интеркалатных соединений  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  ( $x = 0.025, 0.58$ ). Получены экспериментальные барические зависимости термоЭДС и электросопротивления в диапазоне давлений до 10 GPa. Установлено что кристаллы  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  обладают полупроводниковой проводимостью и сохраняют ее в диапазоне давлений до 1–3 GPa. Получены оценки ширины запрещенной зоны и барические зависимости относительного изменения фактора термоэлектрической мощности в области существования полупроводниковой фазы. Для кристаллов  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  с металлической проводимостью определен модуль объемного сжатия в фазе высокого давления. Исследовано влияние многократного циклического сжатия под давлением на электрофизические свойства кристаллов  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ .

**Ключевые слова** высокие давления, халькогениды переходных металлов, фазовые переходы, интеркалаты, термоЭДС.

DOI: 10.61011/FTT.2023.11.56539.202

### 1. Введение

В последние годы активно исследуются слоистые квазидвумерные (2D) дихалькогениды переходных металлов (ДПМ). Интерес к этим материалам обусловлен их разнообразными физическими свойствами и возможностью широкого применения в различных областях [1–3]. Данные материалы обладают слоистой структурой, а в пространстве между слоями действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Внедрение атомов переходных металлов в ван-дер-ваальсовую щель (интеркаляция) ДПМ приводит к модификации их электронной структуры и изменению транспортных свойств [4]. Ранее, на примере ДПМ  $\text{TiSe}_2$ , было показано, что интеркаляция атомов меди в малых концентрациях приводит к переходу полуметалл — полупроводник [5], причем полупроводниковые кристаллы  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  могут обладать рядом интересных свойств — электронных, термоэлектрических и др. Возможность перехода между различными электронными состояниями в ДПМ посредством интеркаляции открывает путь к возможности реализации устройств с различными функциональными элементами, построенными на основе единого материала.

При интеркаляции посторонними атомами одним из факторов модификации электронных свойств является расширение ван-дер-ваальсовой щели. Данный эффект отчасти можно скомпенсировать всесторонним сжатием кристаллов. Это позволяет получать и исследовать новые электронные состояния в условиях приложения внешнего давления, причем наличие структурных или электронных переходов под давлением существенно расширяет

картину потенциально достижимых электрофизических и оптических свойств в сжатых ДПМ.

В данной работе исследованы термоэлектрические свойства интеркалатов  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  при циклическом сжатии кристаллов под давлением до  $\sim 10$  GPa. Получены барические зависимости термоЭДС и электрического сопротивления. Для  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  в области существования полупроводниковой фазы получены оценки величины ширины запрещенной зоны и фактора термоэлектрической мощности. Определен модуль объемного сжатия  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  в области фазы высокого давления.

### 2. Эксперимент

Монокристаллы  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  были выращены методом прямой сублимации в вакуумированных кварцевых ампулах из поликристаллической фазы. Химический состав синтезированных образцов определялся методом электронно-флуоресцентного анализа на спектрометре JEOL-733, а после измерений при помощи рентгеновского микроанализа (EDAX спектрометра) на растровых электронных микроскопах QUANTA 200 Pegasus (FEI) и Tescan MIRA LMS (Tescan Brno s.r.o.) в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Химический анализ образцов  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  после измерений под давлением показал, что составы остались прежними в пределах погрешности установки. Кристаллическая структура образцов  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  была исследована на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima (источник

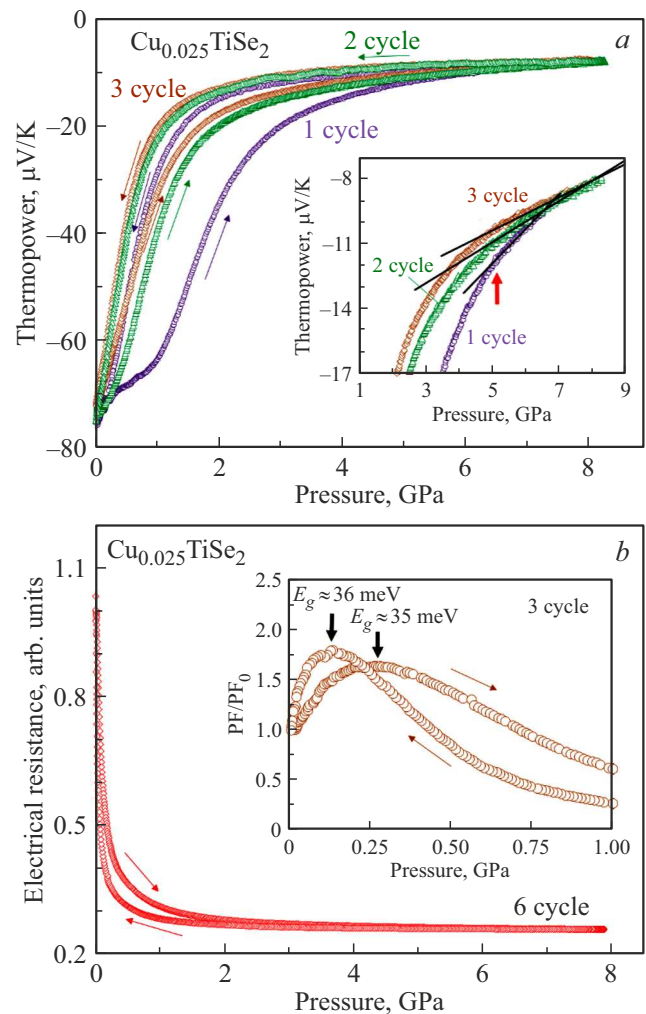
излучения:  $\text{Cu } K_{\alpha}$ , графитовый монохроматор) в институте Металлургии УрО РАН. Кристаллическая структура была определена как  $R\bar{3}m1$ . Более подробно данные методы описаны в работах [6,7].

Измерения термоЭДС под давлением проводились на оригинальной установке сверхвысокого давления с твердосплавными наковальнями [8]. Данная установка позволяет изучать термоэлектрические и электрические свойства материалов при всестороннем сжатии в условиях квазигидростатического давления. Накováльни в данной установке изготовлены из твердого сплава ВК6 и имеют полусферическую форму, усилия на наковальни передается механическим прессом. К наковальням подведены нагреватели для создания градиента температур. Постоянный градиент контролируется при помощи температурных датчиков, расположенных в верхней и нижней наковальнях. Величина ТермоЭДС измерялась при помощи двух электрических контактов [9]. Величина усилия, приложенная к наковальням, определялась при помощи специальных тензодатчиков и в соответствии со специальной градуировочной кривой, переводилась в величину давления. Диаметр рабочей поверхности наковален составлял около 1 мм. Образец помещался в контейнер тороидальной формы из известняка, который служил как диэлектрической прокладкой, так и средой, передающей давление. Типичные размеры образцов составляли  $\sim 150 \times 150 \times 50 \text{ мкм}^3$ . Измерения проводились при многократном циклическом увеличении и уменьшении давления.

### 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

При нормальном давлении, коэффициенты термоЭДС ( $S$ )  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  составляли около  $-72 \text{ мкВ/К}$  и  $-10.3 \text{ мкВ/К}$ , соответственно, что указывает на преобладание носителей  $n$ -типа.

Обнаружено резкое снижение абсолютного значения термоЭДС  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  при повышении давления до 1–3 ГПа (рис. 1, *a*) и электрического сопротивления ( $R$ ) при повышении давления до 1–2 ГПа (рис. 1, *b*), что наблюдалось для всех циклов воздействия давлением. Это свидетельствует о закрытии полупроводниковой щели и переходе в металлическое состояние образца  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$ . Ранее, о возможности образования полупроводниковой щели при незначительных степенях интеркаляции меди сообщалось в работе [5]. Выше 5 ГПа кривые барических зависимостей термоЭДС меняют наклон, но сохраняют линейную зависимость от давления (вставка рис. 1, *a*). Ранее, сообщалось об изменении наклона кривых термоЭДС  $\text{TiSe}_2$  вблизи структурного перехода  $\sim 4\text{--}5 \text{ ГПа}$  [5]. Данный переход был определен из данных рентгеновской дифракции [10]. Вероятно, изменение наклона барических зависимостей термоЭДС, а также, гистерезис барических зависимостей  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  выше 5 ГПа может быть связан с фазовым переходом.



**Рис. 1.** Барические зависимости термоЭДС (*a*) и относительного изменения электрического сопротивления (*b*) для разных циклов сжатия и декомпрессии для кристаллов  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$ . На вставке (*a*) показаны те же зависимости при сжатии в другом масштабе. На вставке (*b*) показана барическая зависимость относительного изменения фактора термоэлектрической мощности для третьего цикла сжатия и декомпрессии. Тонкие стрелки показывают направление изменения давления. Объемная красная стрелка на вставке (*a*) указывает перегиб, который может быть связан со структурным переходом.

Для невырожденных или частично вырожденных полупроводников, зависимость термоЭДС ( $S$ ) от величины запрещенной зоны  $E_g$  и соотношения дырочной и электронной проводимости определяется из следующего выражения [11]:

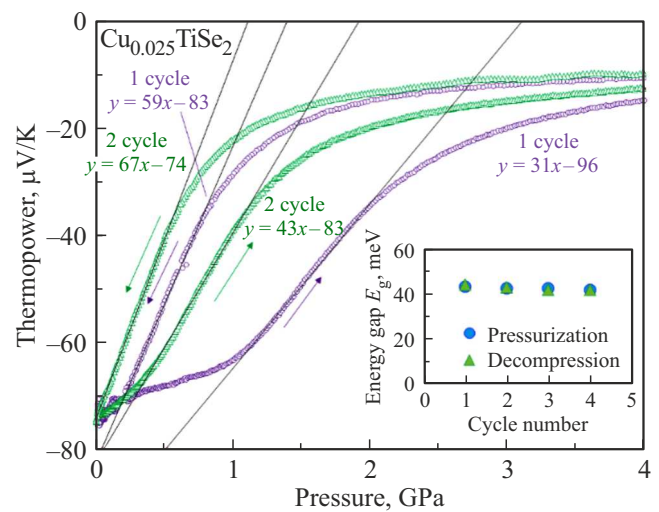
$$S = -\frac{k}{|e|} \left[ \frac{\sigma_n - \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \frac{E_g}{2kT} + \left( r_n + \frac{5}{2} \right) \frac{\sigma_n}{\sigma_n + \sigma_p} - \left( r_p + \frac{5}{2} \right) \frac{\sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \right], \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $e$  — заряд электрона,  $\sigma_n(\sigma_p)$  — элек-

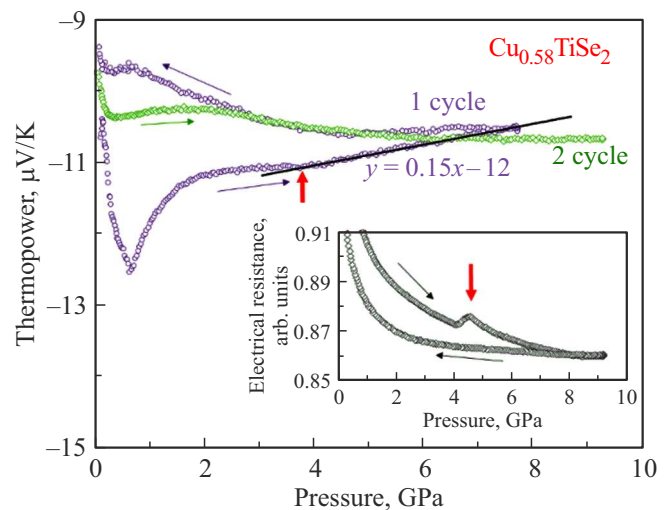
тронный (дырочный) вклад электропроводности,  $r_n(r_p)$  и  $m_n^*(m_p^*)$  — параметры рассеяния и эффективные массы плотности состояний электронов (дырок) соответственно. В приближении, что  $\sigma_n \gg \sigma_p$ , получив коэффициент  $dS/dP$  из графика (рис. 2) и учитывая что  $k/|e| \approx 86.4$  мкВ/К и  $2kT \approx 50$  мэВ при  $T = 300$  К, были проведены оценки барического коэффициента запрещенной зоны ( $dE_g/dP$ ) для каждого цикла сжатия и декомпрессии. Экстраполируя кривые термоЭДС к „нулю“, были приблизительно оценены величины давления „металлизации“ для каждого цикла увеличения давления. Учитывая диапазоны стабильности и рассчитанные коэффициенты  $dE_g/dP$ , были оценены значения  $E_g$  при нормальном давлении для каждого цикла сжатия и последующей декомпрессии. Значения  $E_g$  для  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$ , определенные для всех циклов, были практически одинаковыми и составляли  $\sim 42\text{--}43$  мэВ (вставка рис. 2).

Была проведена оценка зависимости относительно изменения фактора термоэлектрической мощности  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  ( $PF/PF_0$ , где  $PF = S^2/R$  и  $PF_0 = PF$  при 0 ГПа) от давления для 3-го цикла сжатия и декомпрессии и обнаружено, что он увеличивается в 1.5 раза при  $P = 0.15\text{--}0.3$  ГПа (вставка на рис. 1, b). Используя приведенные выше оценки значения ширины запрещенной зоны и ее барического коэффициента, было определено значение  $E_g \approx 35\text{--}36$  мэВ, которому соответствует максимальный термоэлектрический фактор мощности. Ранее, сообщалось, что в нормальных условиях наибольший термоэлектрический фактор мощности достигается в составах  $\text{Cu}_{0.02}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Cu}_{0.06}\text{TiSe}_2$  [12]. При этом, максимальное значение коэффициента термоэлектрической добротности  $ZT = 0.15$  ( $ZT = PF \cdot T/\lambda$ , где  $\lambda$  — теплопроводность) было получено для состава  $\text{Cu}_{0.11}\text{TiSe}_2$  при температуре 540 К [12]. Согласно работе [5] в составе  $\text{Cu}_{0.11}\text{TiSe}_2$  при комнатной температуре ширина запрещенной зоны должна составлять около 36 мэВ. По всей видимости, оптимальные термоэлектрические характеристики в интеркалатах  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  наблюдаются для составов, в которых ширина запрещенной зоны достигает значений около 35–36 мэВ. Однако, эти значения  $E_g$  заметно меньше, чем соответствующие значения  $E_g$  в типичных полупроводниковых термоэлектриках ( $E_g \sim 150\text{--}250$  мэВ, что соответствует диапазону энергии 6–10  $kT$  при 300 К) [13].

Для  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  обнаружено увеличение абсолютного значения термоЭДС при повышении давления до 0.3–0.7 ГПа (рис. 3). Выше этого давления абсолютное значение термоЭДС  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  постепенно уменьшается. Известно, что интеркаляция металлов в  $\text{TiSe}_2$  приводит к гибридизации валентных состояний интеркаланта и  $\text{Ti}3d_{z^2}$  — орбитали титана [14,15]. Энергия связи гибридных состояний зависит от потенциала ионизации интеркалированного металла  $I_i$  в наблюдаемом зарядовом состоянии. Если  $I_i$  мал, то гибридные состояния располагаются выше уровня Ферми и освобождаются с переносом заряда в зону проводимости  $\text{TiSe}_2$ . Если же  $I_i$  превышает некое пороговое значение,



**Рис. 2.** (а) Барическая зависимость термоЭДС для первого и второго циклов сжатия и декомпрессии кристаллов  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$ . В полупроводниковой фазе кривые термоЭДС могут быть описаны линейными функциями, из которых можно оценить барические коэффициенты термоЭДС ( $dS/dP$ ). На вставке показана зависимость оцененной энергии запрещенной зоны по формуле (1) при сжатии и декомпрессии от номера цикла.



**Рис. 3.** Барическая зависимость термоЭДС для первого и второго циклов сжатия и декомпрессии кристаллов  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$ . На вставке показана барическая зависимость электрического сопротивления. Тонкие стрелки показывают направление изменения давления. Объемная красная стрелка указывает перегиб, который может быть связан со структурным переходом.

то гибридные состояния располагаются ниже уровня Ферми  $\text{TiSe}_2$ . В этом случае формируется ковалентный комплекс, который работает как ловушка для свободных электронов и как центр деформации решетки типа сжатия вдоль нормали к базисной плоскости [16,17]. Выигрыш в энергии электронов при их локализации равен энергии деформации решетки [18]. Как показано

в [19], при содержании меди  $x = 0.58$  уровень Ферми уже находится в области локализованных состояний. Однако, для формирования полноценного комплекса ему не хватает деформации типа сжатия вдоль нормали к базисной плоскости. Анизотропия сжимаемости вдоль базисной плоскости и вдоль нормали к ней приводит к тому, что основная деформация связана со сближением слоев  $\text{TiSe}_2$ . Следовательно, при давлении ниже  $0.3\text{--}0.7$  GPa внешнее давление стабилизирует ковалентные комплексы. При большем же давлении происходит распад этих комплексов и высвобождение свободных электронов. Такой эффект наблюдался, например, в системе  $\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$  [20]. Необратимость, наблюдаемая на последующих циклах, может быть связана с тем, что распад комплексов является переходом I рода со свойственным ему гистерезисом. В  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  уровень Ферми расположен значительно ниже области гибридных состояний [19] поэтому у него такого эффекта не наблюдалось (рис. 1).

При 4 GPa на зависимости термоЭДС  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  виден четкий излом, а на зависимости электрического сопротивления наблюдается резкий скачок. Вероятно, этот излом также может быть, связан со структурным фазовым переходом [10].

В чистых металлах диффузионная термоЭДС ( $S_d$ ) определяется по формуле [21]:

$$S_d^i = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\mu} x_i, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $e$  — заряд электрона,  $\mu$  — химический потенциал (энергия Ферми),  $x_i = -(\partial \ln \rho / \partial \ln \epsilon)_\mu$ , где  $\rho$  — электрическое сопротивление чистого металла, а  $\epsilon$  — энергия электрона. Давление влияет на атомный объем ( $V$ ) и, следовательно, влияние объемного сжатия на термоЭДС можно оценить из следующего выражения:

$$d(\ln S_d)/d \ln V = -d \ln \mu / d \ln V + d \ln x_i / d \ln V,$$

второе слагаемое описывает изменения в электронной структуре и фоновом спектре [21]. Если допустить, что структура электронных зон остается неизменной  $d \ln x_i / d \ln V = 0$ , а в приближении свободных электронов  $-d \ln \mu / d \ln V = +2/3$ , следовательно, при сокращении объема (увеличении давления) абсолютная величина термоЭДС должна уменьшаться. В металлическом  $\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  выше  $0.3\text{--}0.7$  абсолютное значение термоЭДС уменьшается. Зная барический коэффициент термоЭДС, можно оценить модуль объемного сжатия ( $K$ ). Как видно из рис. 3,  $dS/dP = 0.15$  мкВ/(К · GPa) выше 4 GPa, получаем  $K \approx 49$  GPa. Как сообщалось в [10]  $K \approx 33$  GPa для бинарного  $\text{TiSe}_2$  в фазе высокого давления. То есть, согласно приведенным оценкам модуля объемного сжатия, внедрение атомов меди в структуру  $\text{TiSe}_2$  делает этот материал заметно жестче.

## 4. Заключение

Исследовано поведение электронных свойств (термоЭДС и электросопротивления) кристаллов диселенида титана ( $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ ) с различной степенью интеркаляции атомами меди ( $x = 0.025, 0.58$ ) в условиях всестороннего квазигидростатического сжатия при постепенном и циклическом увеличении (до 10 GPa) и уменьшении давления. Для соединения  $\text{Cu}_{0.025}\text{TiSe}_2$  определена область существования полупроводниковой фазы под давлением и получены оценки изменения ширины запрещенной зоны. Так, при нормальном давлении полупроводниковая щель по оценкам составляет порядка  $42\text{--}43$  meV и постепенно уменьшается с ростом давления, причем после многократного циклического приложенного высокого давления данная величина сохраняется. Установлено, что оптимальное значение термоэлектрического фактора мощности для данного соединения достигается при давлении  $P \sim 0.15\text{--}0.3$  GPa.

$\text{Cu}_{0.58}\text{TiSe}_2$  обладает металлической проводимостью во всем исследованном диапазоне давлений. В ходе исследований были обнаружены признаки необратимого фазового перехода первого рода, выше давления 0.7 GPa, связанного с появлением и последующим распадом ковалентных комплексов. Для данного кристалла при давлении выше  $4\text{--}5$  GPa был определен модуль объемного сжатия, величина которого оказалась в 1.5 раза выше в сравнении с неинтеркалированным диселенидом титана.

Полученные результаты расширяют имеющуюся картину многообразия электронных свойств интеркалированного  $\text{TiSe}_2$ , в том числе, в условиях воздействия высоких давлений.

## Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема „Электрон“ № 122021000039-4). А.Ю. Усик и Н.В. Морозова выражают благодарность Институту физики металлов им. М.Н. Михеева за поддержку работы по государственному заданию Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме „Электрон“, которая выполнялась в рамках молодежного проекта ИФМ УрО РАН № М 2-22. Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП ИФМ УрО РАН (тема „Электрон“ № 122021000039-4).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

## Список литературы

- [1] M. Samadi, N. Sarikhani, M. Zirak, H. Zhang, H.-L. Zhang, A.Z. Moshfegh. *Nanoscale Horizons* **3**, 90 (2018).
- [2] L.A. Chernozatonskii, A.A. Artyukh. *Usp. Fiz. Nauk* **188**, 3 (2018).

- [3] Z. Li, D. Li, H. Wang, P. Chen, L. Pi, X. Zhou, T. Zhai. *Small Methods* **5**, 2100567 (2021).
- [4] 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. *J. Phys. Chem. C* **124**, 16561 (2020).
- [5] N.V. Morozova, A.Y. Usik, I.V. Korobeinikov, A.N. Titov, S.V. Ovsyannikov. *J. Mater. Chem. C* **11**, 6071 (2023).
- [6] A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.I. Merentsov, A.N. Titov. *J. Struct. Chem.* **55**, 1039 (2024).
- [7] A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, N.A. Skorikov, A.A. Titov, A.N. Titov. *JETP* **114**, 324 (2012).
- [8] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Manakov. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1168 (2010).
- [9] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, A.Y. Derevskov, V.V. Shchennikov. *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2203 (2006).
- [10] H. Saqib, S. Rahman, Y. Zhao, C. Cazorla, D. Errandonea, R. Susilo, Y. Zhuang, Y. Huang, B. Chen, N. Dai. *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 9859 (2021).
- [11] K. Seeger. *Semiconductor Physics*. Springer, N.Y. (1973).
- [12] R. Bhatt, S. Bhattacharya, M. Patel, R. Basu, A. Singh, C. Sürger, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, D.K. Aswal, S.K. Gupta. *J. Appl. Phys.* **114**, 114509 (2013).
- [13] G.D. Mahan. *J. Appl. Phys.* **65**, 1578 (1989).
- [14] T. Matsushita, S. Suga, Y. Tanaka, H. Shigeoka, T. Nakatani, T. Okuda, T. Terauchi, T. Shishidou, A. Kimura, H. Daimon, S.-I. Oh, A. Kakizaki, T. Kinoshita, H. Negishi, M. Inoue. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **78**, 477 (1996).
- [15] A. Fujimori, S. Suga, H. Negishi, M. Inoue. *Phys. Rev. B* **38**, 3676 (1988).
- [16] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschov, Y. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. A* **311**, 161 (1998).
- [17] M. Inoue, H. Negishi. *J. Phys. Chem.* **90**, 235 (1986).
- [18] A.N. Titov, A.V. Dolgoshein, I.K. Bdikin, S.G. Titova. *Phys. Solid State* **42**, 1610 (2000).
- [19] A.A. Titov, A.I. Merentsov, A.E. Kar'kin, A.N. Titov, V.V. Fedorenko. *Phys. Solid State* **51**, 230 (2009).
- [20] А.Н. Титов, В.В. Щенников, Л.С. Красавин, С.Г. Титова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **66**, 6, 869 (2002).
- [21] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles, D. Greig. *Thermoelectric Power of Metal*. Plenum, N.Y. (1979).

Редактор К.В. Емцев