

РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА TiX_2 ($X = S, Se, Te$)

А. С. Шкварин^{a,*}, Ю. М. Ярмошенко^a, Н. А. Скориков^a, М. В. Яблонских^b,
А. И. Меренцов^a, Е. Г. Шкварина^a, А. Н. Титов^a

^aИнститут физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^bSincrotrone Trieste S.C.p.A., Basovizza I-34012, Italy

Поступила в редакцию 29 марта 2012 г.

Изучены фотоэлектронные спектры валентных полос дихалькогенидов TiS_2 , $TiSe_2$ и $TiTe_2$ в режиме $2p$ – $3d$ -резонанса Ti . Обнаружены резонансные полосы в окрестности энергии Ферми для TiS_2 и $TiTe_2$. С целью анализа происхождения этих полос выполнены модельные расчеты плотности электронных состояний в этих соединениях (TiS_2 , $TiSe_2$ и $TiTe_2$), интеркалированных атомами титана. Анализ экспериментальных данных и сравнение их с результатами расчетов показали различное происхождение этих полос. Установлено, что причиной обнаруженного резонансного усиления дополнительной полосы в TiS_2 является самоинтеркаляция титаном при синтезе этого соединения. В $TiTe_2$ резонансное усиление обусловлено заполнением $3d$ -полосы Ti .

1. ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды титана TiX_2 ($X = S, Se, Te$) состоят из слоев X – Ti – X , или «сэндвичей», связанных слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием по кристаллографическим плоскостям (001). Установлено, что $TiTe_2$ проявляет полуметаллические свойства [1], $TiSe_2$ демонстрирует как полуметаллические, так и полупроводниковые свойства [2, 3], а TiS_2 является полупроводником [4]. Эти материалы хорошо поддаются внедрению других атомов в пространство между «сэндвичами» — интеркаляции, причем физические свойства интеркалированных соединений радикально отличаются от свойств материнского соединения. В качестве перспективных практических приложений рассматриваются проводники с сильной анизотропией, упорядоченные магнитные системы, электродные материалы литиевых аккумуляторов. Одной из специфических особенностей дихалькогенидов титана является самоинтеркаляция атомами титана, которая может происходить в процессе синтеза материала вследствие большей летучести халькогена. В частности, для $TiSe_2$ установлено, что в температурном интер-

вале синтеза (600–900 °C) давление насыщенного пара селена составляет 100–150 Торр [5]. Для TiS_2 эта величина примерно на два порядка выше [6]. Хотя экспериментально наблюдались и другие типы дефектности — например, вакансии в подрешетке халькогена [4], — анализ концентрационной зависимости параметров решетки и концентрации носителей заряда указывает на то, что доминирующим типом дефектов являются сверхстехиометрические атомы титана, расположенные в межслоевом пространстве решетки TiX_2 [7]. Традиционно самоинтеркаляция считается нежелательным явлением, искажающим свойства стехиометрических соединений. Так, самоинтеркаляция $TiSe_2$, вызванная неудачно выбранным режимом синтеза, приводит к полному подавлению состояния с волной зарядовой плотности [8]. Поэтому изучение физических свойств дихалькогенидов переходных металлов и дихалькогенидов титана в частности требует внимательного анализа степени нестехиометричности материала. В области концентраций, далеких от стехиометрии, хорошо развиты методы анализа, основанные на линейной зависимости параметров решетки от степени нестехиометричности, концентрации электронов проводимости и пр. Однако вблизи стехиометрии концентрацион-

*E-mail: shkvarin@ifmlrs.uran.ru

ная зависимость этих величин существенно нелинейна. Причина такого поведения точно не установлена, однако, может быть связана с генерацией дополнительных дефектов [9]. Отсутствие метода надежного контроля концентрации сверхстехиометрического титана в области, близкой к точке стехиометрии, является серьезной проблемой, затрудняющей понимание природы необычных свойств этих материалов.

С другой стороны, присутствие сверхстехиометрического титана означает наличие неэквивалентных атомов титана, занимающих две кристаллографически-неэквивалентные позиции: в регулярной решетке TiX_2 и в межслоевом пространстве. Очевидно, что параметры их химической связи должны различаться.

Для изучения влияния самоинтеркалированного титана на электронную структуру дихалькогенидов титана нами изучены резонансные рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос в дихалькогенидах титана TiS_2 , $TiSe_2$ и $TiTe_2$ и выполнены расчеты плотности электронных состояний полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн в соединениях TiS_2 , $TiSe_2$ и $TiTe_2$, интеркалированных атомами титана.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

Поликристаллические образцы TiS_2 , $TiSe_2$ и $TiTe_2$ синтезированы ампульным методом, описанным в работе [5]. Порошковая дифрактометрия показала хорошее качество образцов. Монокристаллы выращены методом газотранспортных реакций с использованием I_2 в качестве носителя из поликристаллической фазы. Монокристаллы имеют форму тонких пластинок с размерами около 2×2 мм². Химический состав, определенный на спектрометре JEOL-733, показал неизменность состава монокристалла в процессе роста.

Спектральные измерения проведены на линии ВАСН синхротрона Элеттра [10]. Образцы были сколоты в вакуумной камере при давлении меньше чем $1 \cdot 10^{-9}$ Торр ($(3-5) \cdot 10^{-10}$). Чистота поверхности подтверждается отсутствием пиков кислорода и углерода. Угол между падающим излучением и нормалью к базисной плоскости составлял 60° . Направление оси анализатора совпадало с направлением оси c образца. Плоскость оси c [001] образца и плоскость поляризации исходящего излучения были горизонтальными.

Разрешение монохроматора (т. е. разрешение спектров поглощения) на $2p$ -крае Ti было

$E_{mono} = 0.12$ эВ, разрешение фотоэлектронного анализатора было установлено $E_{pa} = 0.147$ эВ, что дает общее разрешение $E_{tot} = 0.19$ эВ. Калибровка энергии связи выполнена по измерению спектра золота в окрестности энергии Ферми.

Расчеты зонной структуры были выполнены в рамках полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW), реализованного в программном пакете Wien2k [11]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по сетке $4 \times 4 \times 4$ специальных k точек. В расчетах использовались экспериментально определенные параметры кристаллической структуры [12], пространственная группа для всех дихалькогенидов взята $P-3m1$ (164). Для моделирования самоинтеркаляции ячейка была увеличена в 3 раза в направлениях a и b . В межслоевое пространство в одну октаэдрическую позицию помещен дополнительный атом титана. Полученная сверхячейка содержит 10 атомов титана и 18 атомов халькогена — $TiTi_9X_{18}$ (в дальнейшем для простоты используется запись $Ti_{1/9}TiX_2$). Радиусы атомных сфер для расчета были выбраны $R_{Ti} = 2.5$ ат. ед., $R_S = 2.17$ ат. ед., $R_{Se} = 2.26$ ат. ед. и $R_{Te} = 2.44$ ат. ед..

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [13] было показано, что основной вклад в спектр валентной полосы вносят состояния халькогена. Для получения дополнительной информации об электронных состояниях титана можно использовать резонансную фотоэлектронную спектроскопию. Резонансная фотоэлектронная спектроскопия позволяет получить селективную по элементу информацию об энергетической локализации электронных состояний. Экспериментальное исследование такого рода предоставляет дополнительную информацию о модификации электронных состояний атомов титана при изменении типа халькогена в ряду TiS_2 , $TiSe_2$, $TiTe_2$.

На рис. 1 приведены спектры валентных полос дисульфида титана при $2p-3d$ -резонансном возбуждении Ti . Спектры валентной полосы, полученные при резонансном $2p-3d$ -возбуждении Ti , отличаются от спектра валентной полосы, полученного при энергии возбуждения далекой от резонанса [13]. Во-первых, наблюдается переход «псевдорамановского» пика в нормальную оже-линию (RRAS — resonant Raman Auger spectra). Резонансное возбуждение — многоэлектронный процесс, условно его можно рассматривать как два [14–16]: первое — воз-

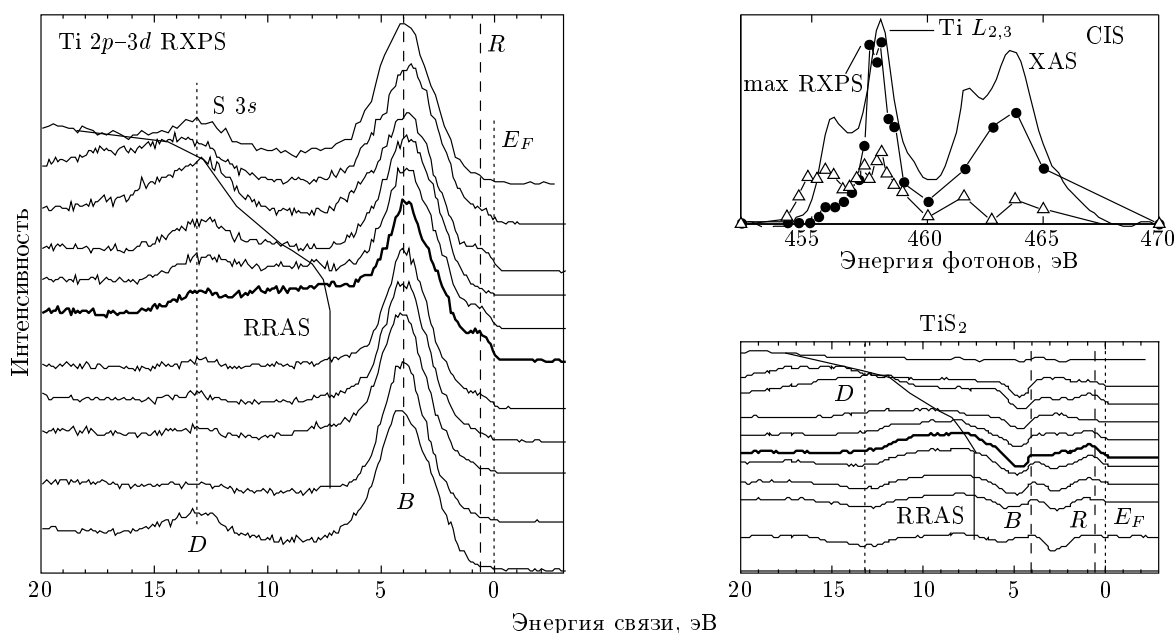


Рис. 1. Спектры валентных полос TiS_2 при $2p$ - $3d$ -резонансном возбуждении Ti. На правом верхнем графике приведены спектры поглощения титана в TiS_2 и спектры CIS для энергий связи 0.6 эВ (●) и 4 эВ (▲). На правом нижнем графике приведены разностные спектры валентных полос

буждение валентного электрона из d -полосы титана, второе — возбуждение $2p_{3/2}$ -электрона с основного уровня титана. Когда энергия возбуждения достигает величины, равной разности энергии связи $2p_{3/2}$ -электрона и дна зоны $3d$ -электронов титана, начинается возбуждение в эту полосу. Такой процесс можно рассматривать как рамановское рассеяние («псевдорамановский» пик). Во-вторых, обнаружен пик вблизи уровня Ферми, интенсивность которого зависит от энергии возбуждения. В-третьих, обращает на себя внимание изменение формы спектра, более размытого по сравнению с полученной нами ранее в работе [13]. На рис. 1 (нижний график в правой части рисунка) приведены разностные спектры валентных полос, которые являются результатом вычитания спектра, полученного при минимальной энергии возбуждения в 450 эВ, из спектров, полученных с большей энергией возбуждения. На разностных спектрах наглядно отображается эволюция оже-пика: первоначально с ростом энергии возбуждения происходит рост интенсивности полосы RRAS, при дальнейшем росте энергии возбуждения происходят увеличение энергии связи и падение интенсивности полосы RRAS. Наблюдается изменение интенсивности резонансного пика R — при повышении энергии возбуждения до энергии максимума резонансного возбуждения интенсивность пика возрастает,

при дальнейшем росте энергии возбуждения его интенсивность уменьшается.

Полоса D (рис. 1) относится только к $3s$ -состояниям S и ее энергетическое положение не зависит от энергии возбуждения. Область энергий перехода от «псевдорамановского» пика в нормальную оже-линию соответствует, согласно ряду работ [14–16], достижению энергии возбуждения, при которой наблюдается максимум резонансного усиления полос. Для TiS_2 в этой области энергий наблюдаются максимум L_3 -поглощения Ti и максимум интенсивности пика R в валентной полосе (рис. 1). Наличие пика R свидетельствует о локализации электронов непосредственно под уровнем Ферми на атомах титана, что противоречит теоретическим и экспериментальным данным [4, 13], согласно которым дисульфид является полупроводником и обладает щелью на уровне Ферми. Спектры CIS (constant initial state — постоянное начальное состояние), полученные из резонансных спектров валентных полос и являющиеся аналогом спектра поглощения для атома титана (правый верхний график рис. 1), демонстрируют различное изменение величины интенсивности в зависимости от энергии связи. Для пика R , с энергией связи 0.6 эВ, интенсивность возрастает на 400 импульсов, тогда как для пика B , с энергией связи 4 эВ, интенсивность возрастает на 1300 импульсов.

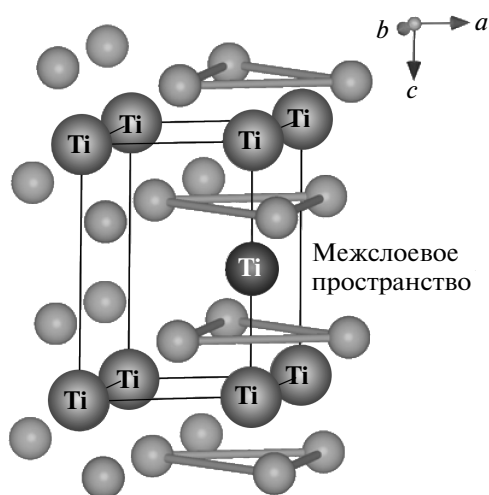


Рис. 2. Фрагмент структуры дихалькогенида титана с самоинтеркаляцией атома титана в межслоевое пространство

Таковую разницу можно объяснить наличием двух типов титана, из которых только один дает вклад в состояния под уровнем Ферми. Поскольку стехиометрический TiS_2 — полупроводник, в исследованном образце электронные состояния под уровнем Ферми могут быть обусловлены вкладом $3d$ -состояний самоинтеркалированного титана.

Для проверки предположения о влиянии $3d$ -состояний самоинтеркалированного титана на формирование спектра валентной полосы был выполнен расчет парциальных плотностей состояний для системы $\text{Ti}_{1/9}\text{TiS}_2$, где интеркалированный титан расположен в межслоевом пространстве. В кристаллической структуре $\text{Ti}_{1/9}\text{TiS}_2$ (рис. 2) атомы титана в «сэндвиче» и атомы титана в межслоевом пространстве находятся в октаэдрическом окружении (табл. 1). В выбранной для расчета сверхструктурной элементарной ячейке имеется четыре кристаллографически неэквивалентных позиции атомов титана (три позиции в «сэндвиче» и одна в межслоевом пространстве) и три для атомов халькогена.

Полные плотности состояний для TiS_2 и $\text{Ti}_{1/9}\text{TiS}_2$ отличаются друг от друга (рис. 3). Плотность состояний $\text{Ti}_{1/9}\text{TiS}_2$ занимает больший энергетический диапазон, более неоднородна и непосредственно ниже энергии Ферми наблюдается ее рост. Изменение структуры спектра валентной полосы и увеличение энергетического диапазона обусловлены, в основном, электронными состояниями атомов серы (рис. 4). Это происходит за счет атомов типа S_2 .

Для парциальных плотностей состояний титана

в межслоевом пространстве и для ближайшего к нему титана (рис. 4) в диапазоне от 0 до 1 эВ наблюдаются дополнительные полосы. Это свидетельствует о перекрытии e_g -орбиталей интеркалированного атома титана и ближайшего к нему атома титана из «сэндвича». Локальная плотность состояний титана в других кристаллографических позициях, удаленных от интеркалированного атома титана, не отличается от плотности состояния титана в стехиометрическом TiS_2 . Это можно объяснить увеличением расстояния от интеркалированного атома до атомов в «сэндвиче», по сравнению с ближайшим атомом титана (2.8 Å для ближайшего атома и более 4.4 Å для других атомов). Для атомов серы (рис. 4) в диапазоне от 0 до 1 эВ наблюдаются небольшие по сравнению с основным максимумом пики, что свидетельствует об участии атомов серы в образовании гибридных орбиталей между атомом титана в межслоевом пространстве и ближайшим к нему атомом титана в «сэндвиче».

Анализ парциальных плотностей состояний TiS_2 и $\text{Ti}_{1/9}\text{TiS}_2$ показывает, что интеркаляция титаном увеличивает энергетическую ширину основного максимума, приводит к размытию формы спектра и демонстрирует резонансное поведение ниже энергии Ферми. Все эти особенности наблюдаются в спектрах валентной полосы (рис. 1) при резонансном $2p$ – $3d$ -возбуждении Ti. Можно с уверенностью утверждать, что данный образец TiS_2 содержит сверхстехиометрический титан в межслоевом пространстве.

Приведенные на рис. 5 спектры валентных полос диселенида титана при резонансном $2p$ – $3d$ -возбуждении Ti практически идентичны спектру валентной полосы, полученной при энергиях возбуждения вдали от резонанса [13].

Спектры валентных полос содержат основную полосу B и полосу D , обусловленную $4s$ -состояниями селена. На разностных спектрах, полученных так же, как и для дисульфида, хорошо видно эволюцию «псевдорамановского» пика в оже-линию, наблюдается резонансная полоса R , имеющая энергию связи 0.8 эВ. В спектрах валентной полосы эту полосу не видно из-за ее очень малой интенсивности. Согласно спектрам CIS, интенсивности пика R и пика B растут практически одинаково (пик R примерно на 400 импульсов, пик B примерно на 500 импульсов с увеличением энергии возбуждения). Это свидетельствует о том, что эти состояния относятся к одному структурному типу атома титана.

На средних графиках рис. 4 приведены парциальные плотности состояний для $\text{Ti}_{1/9}\text{TiSe}_2$ и

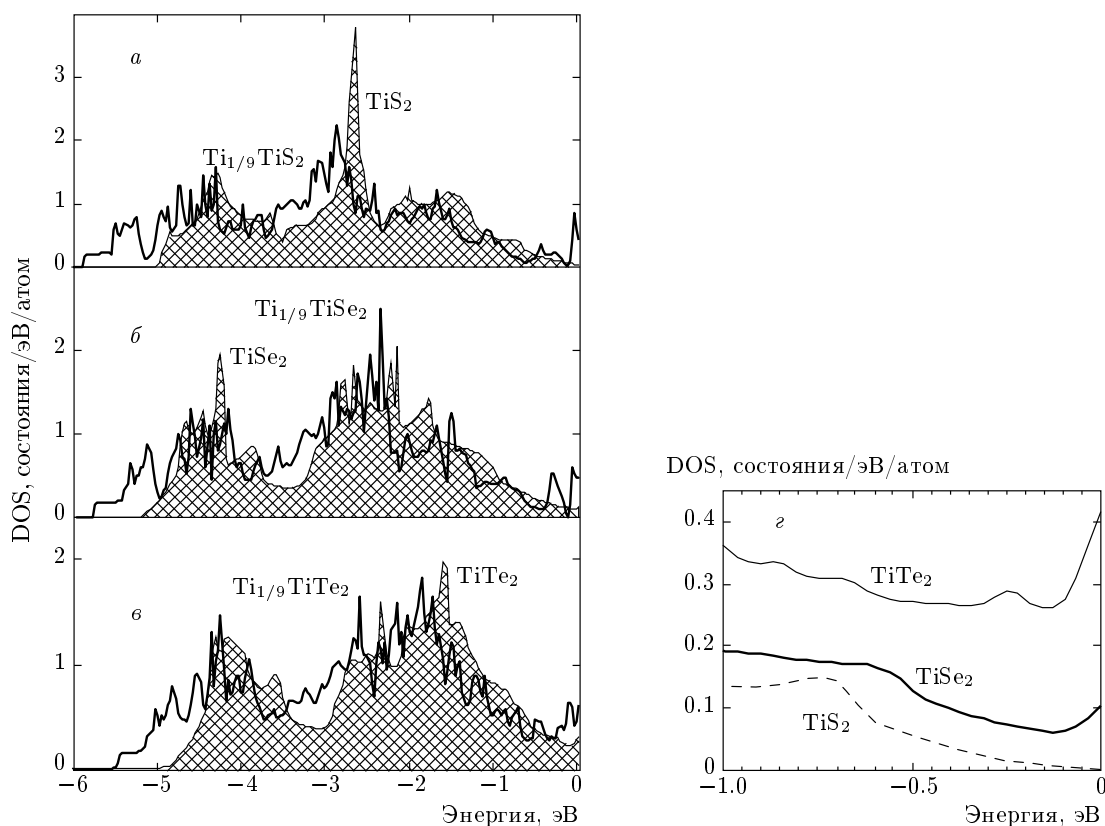


Рис. 3. Рассчитанные полные плотности состояний для *a*) TiS_2 (заштрихованная область), $\text{Ti}_{1/9}\text{TiS}_2$ (сплошная линия), *б*) TiSe_2 (заштрихованная область), $\text{Ti}_{1/9}\text{TiSe}_2$ (сплошная линия), *в*) TiTe_2 (заштрихованная область), $\text{Ti}_{1/9}\text{TiTe}_2$ (сплошная линия), *г*) рассчитанные парциальные плотности $3d$ -состояний Ti для TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2

TiSe_2 . Анализ полной и парциальных плотностей состояний $\text{Ti}_{1/9}\text{TiSe}_2$ и TiSe_2 , рассчитанных в той же модели кристаллической структуры, что и TiS_2 , позволит сделать выводы, аналогичные случаю TiS_2 . Самоинтеркалирование титаном должно приводить к размытию формы основного максимума, увеличению его энергетической ширины, а также к появлению резонансного пика под уровнем Ферми. Поскольку в экспериментальных спектрах этого не обнаружено, можно сделать вывод о том, что для исследованного диселенида самоинтеркаляция титаном минимальна.

Спектры валентных полос дителлурида титана (рис. 6) также демонстрируют довольно сильную зависимость от энергии возбуждения. Как и в спектре валентной полосы, полученном при энергии возбуждения вдали от резонанса [13], наблюдается полоса *D*, обусловленная $5p$ -состояниями Te, и основной максимум *B*. На разностных спектрах, полученных, как и для случаев TiS_2 и TiSe_2 , хорошо видно эволю-

цию «псевдорамановского» пика в оже-линию. Обнаружена дополнительная полоса *R* непосредственно под уровнем Ферми, проявляющая резонансное поведение. Согласно спектрам CIS, интенсивности пиков *R* и *B* растут на одинаковую величину (оба пика примерно на 900 импульсов). Это отличает TiTe_2 от TiS_2 и свидетельствует о том, что эти состояния относятся к одному типу атома титана.

Анализ полной и парциальных плотностей состояний для $\text{Ti}_{1/9}\text{TiTe}_2$ и TiTe_2 (рис. 4) так же, как и для двух рассмотренных выше дихалькогенидов, показывает, что самоинтеркалирование титаном должно приводить к размытию формы основного максимума, увеличению его энергетической ширины, а также к появлению резонансного максимума под уровнем Ферми. Поскольку в экспериментальных спектрах не наблюдается размытия и уширения основного максимума, а также интенсивность спектров CIS для пика *R* и пика *B* возрастает на одинаковую величину, можно сделать предположение,

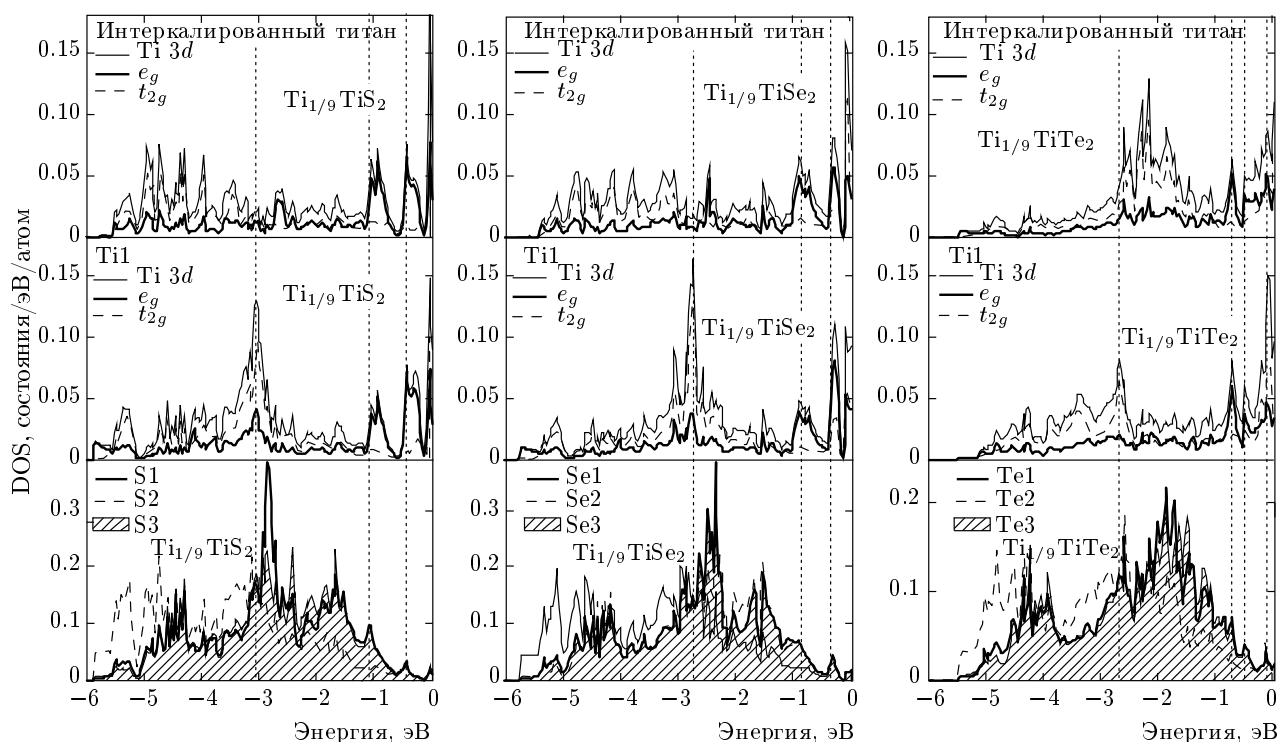


Рис. 4. Рассчитанные парциальные плотности состояний титана в межслоевом пространстве (верхние графики), титана в регулярной решетке (средние графики) и халькогена (нижние графики) для $\text{Ti}_{1/9}\text{TiS}_2$ (левые графики), $\text{Ti}_{1/9}\text{TiSe}_2$ (средние графики) и $\text{Ti}_{1/9}\text{TiTe}_2$ (правые графики)

что для исследованного дителлурида самоинтеркаляция титаном минимальна.

Появление резонансной полосы в дителлуриде объяснимо при детальном анализе плотности $3d$ -состояний Ti для TiX_2 (правая панель рис. 3). Видно, что для дителлурида плотность состояний в окрестности Ферми значительно больше, чем для случаев TiS_2 и TiSe_2 . Непосредственно на уровне Ферми плотность $3d$ -состояний Ti для TiTe_2 превышает плотность состояний TiSe_2 почти в 5 раз, при этом плотность состояний для TiS_2 практически равна нулю (10^{-5} состояний/эВ/атом).

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что резонансная полоса непосредственно ниже энергии Ферми для дисульфида обусловлена сверхстехиометрическим титаном, находящимся в межслоевом пространстве, а для дителлурида титана обусловлена заполнением $3d$ -полосы Ti .

При внедрении титана в межслоевое пространство происходит перекрытие e_g -орбиталей атома интеркалированного титана и ближайшего к нему атома титана в «сэндвиче», с участием np -орбиталей атомов халькогена в ближайшей координационной сфере.

Резонансные спектры чистых матриц могут быть использованы как экспериментальный метод определения наличия самоинтеркалированного титана. Присутствие дополнительных полос в резонансном спектре, существенное размытие спектра валентной полосы и различие в спектрах CIS являются надежным критерием присутствия самоинтеркалированного титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН в рамках Программы фундаментальных исследований (проекты №№ 12-П-2-1018, 2-П-2-1051) и в рамках проекта № 20105305 синхротрона ЭЛЕТТРА «Resonant Photoelectron Spectroscopy of Transition Metal Dichalcogenides».

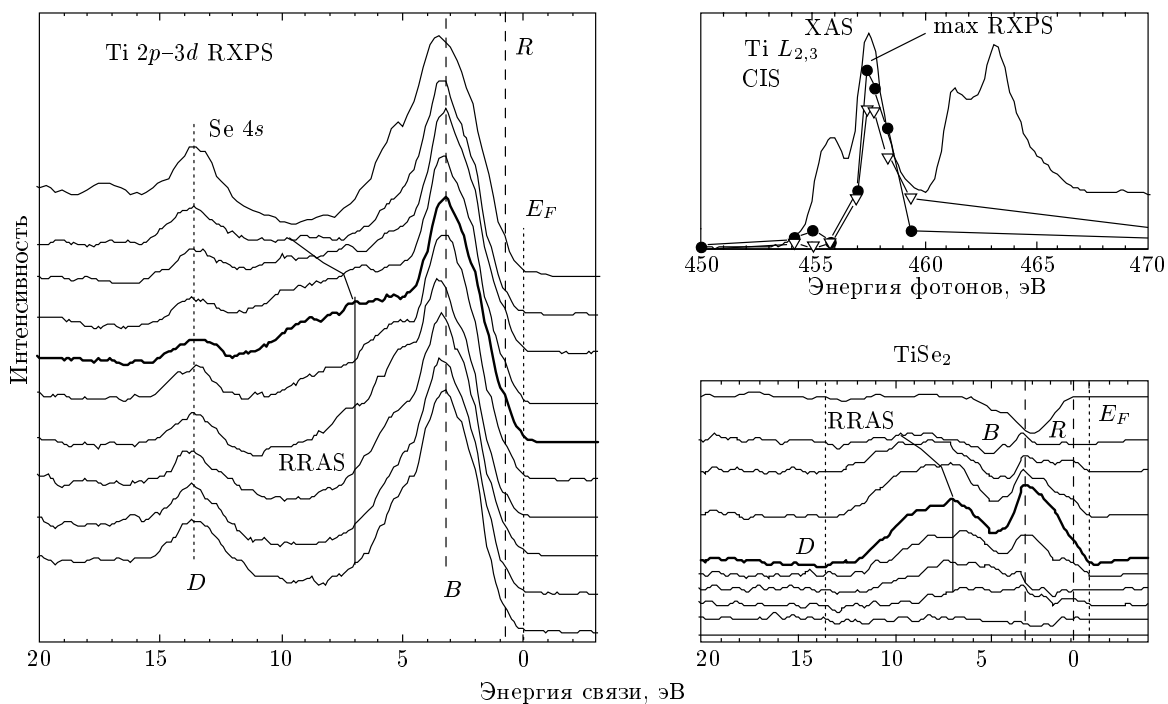


Рис. 5. Спектры валентных полос TiSe_2 при $2p-3d$ -резонансном возбуждении Ti. На правом верхнем графике приведены спектры поглощения титана в TiSe_2 и спектры CIS для энергий связи 0.8 эВ (●) и 3.2 эВ (▽). На правом нижнем графике приведены разностные спектры валентных полос

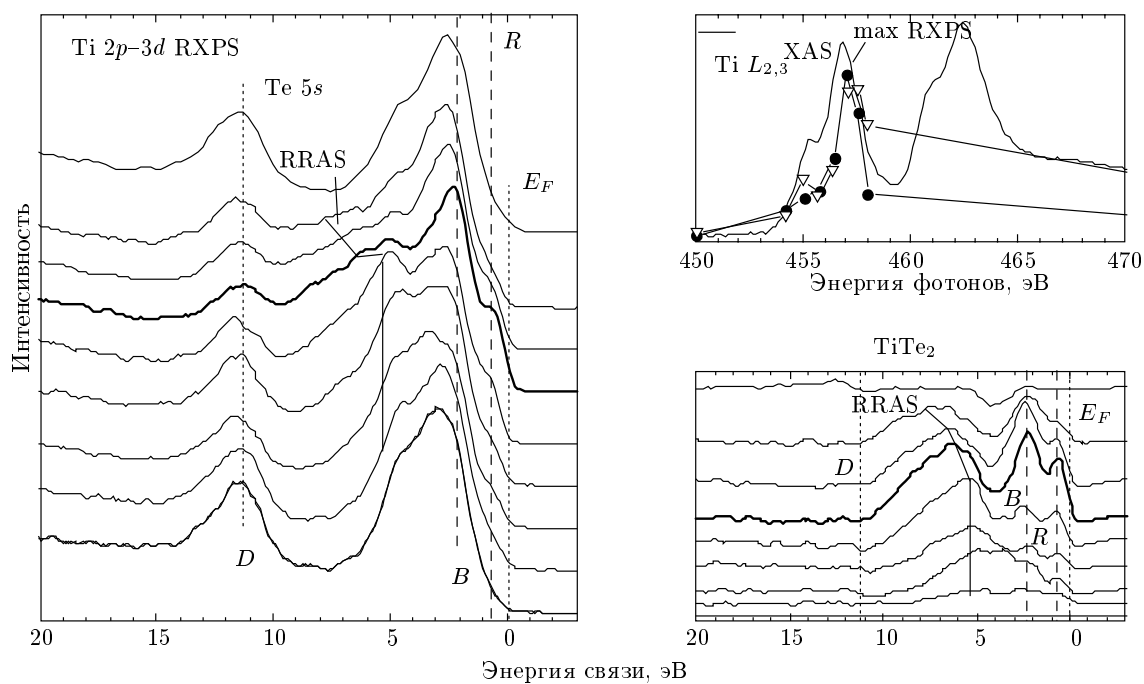


Рис. 6. Спектры валентных полос TiTe_2 при $2p-3d$ -резонансном возбуждении Ti. На правом верхнем графике приведены спектры поглощения титана в TiTe_2 и спектры CIS для энергий связи 0.6 эВ (●) и 4 эВ (▽). На правом нижнем графике приведены разностные спектры валентных полос

ЛИТЕРАТУРА

1. D. K. G. de Boer, C. F. van Bruggen, G. W. Bus et al., *Phys. Rev. B* **29**, 6797 (1984).
2. Th. Pillo, J. Hayoz, H. Berger et al., *Phys. Rev. B* **61**, 16213 (2000).
3. G. Li, W. Z. Hu, D. Qian et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 027404 (2007).
4. J. A. Wilson, *Phys. Stat. Sol. (b)* **86**, 11 (1978).
5. Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, А. Н. Титов, *Изв. АН, Сер. хим.*, Вып. 3, 568 (2011).
6. K. Oshima, M. Yokoyama, H. Hinode, M. Wakihara, and M. Taniguchi, *J. Sol. St. Chem.* **65**, 392 (1986).
7. В. Л. Калихман, Я. С. Уманский, *УФН* **108**, 503 (1972).
8. F. J. Di Salvo, D. E. Moncton, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **14**, 4321 (1976).
9. А. Н. Титов, М. В. Кузнецов, А. С. Разинкин, *ФТТ* **53**, 1009 (2011).
10. M. Zangrando, M. Finazzi, G. Paolucci et al., *Rev. Sci. Instr.* **72**, 1313 (2001).
11. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz: Techn. Universitat, Wien (2001).
12. T. Hibma, *Intercalation Chemistry*, ed. by M. S. Whittingham, A. J. Jacobsen, Acad. Press, London (1982).
13. А. С. Шкварин, Ю. М. Ярмошенко, Н. А. Скориков и др., *ЖЭТФ* **141**, 169 (2012).
14. M. Weinelt, A. Nilsson, M. Magnuson et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 967 (1997).
15. N. Mårtensson, M. Weinelt, O. Karis et al., *Appl. Phys. A* **65**, 159 (1997).
16. S. Hüfner, S.-H. Yang, B. S. Mun et al., *Phys. Rev. B* **61**, 12582 (2000).