

ГЛАВА 2

Электронная структура TiX_2 и их интеркалатных соединений

2.1. Электронная структура дихалькогенидов титана

Дихалькогениды титана являются типичными представителями СДПМ и их электронная структура в первом приближении описывается в рамках модели Вилсона-Йоффе, см. Главу 1. Эта модель оказалась продуктивна при интерпретации общих закономерностей электрических и оптических свойств этой группы материалов. Тем не менее, в течение последних тридцати лет эти материалы (точнее TiS_2 и $TiSe_2$) являлись объектом интенсивного изучения. Интрига заключалась, главным образом, в объяснении природы высокой электронной проводимости обоих этих материалов. Предлагалось два различных способа объяснения: 1) перекрытие валентной зоны, образованной, по модели Вилсона-Йоффе, р-орбиталями халькогена и зоны проводимости, состоящей из d-орбиталей Ti; и 2) наличие неустраняемых дефектов в виде избыточного (сверхстехиометрического) титана, работающих как поставщики электронов проводимости. Проблема заключалась в том, что оба материала склонны к нестехиометрии и величина щели/перекрытия валентной зоны и зоны проводимости мала. Последнее обстоятельство делает эти соединения удачным «полигоном» для опробования методов расчёта электронной структуры с высокой точностью.

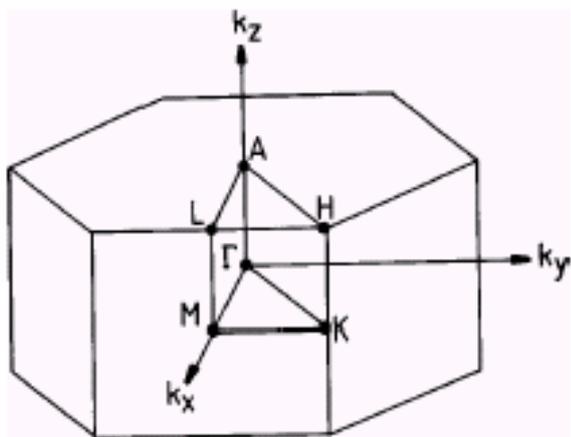


Рисунок 1.2.

Первая зона Бриллюэна и высокосимметричные точки для 1T- TiX_2

Кристаллическая структура этих материалов приведена на Рис. 1.1. Зона Бриллюэна, соответствующая этой элементарной ячейке, показана на Рис. 1.2. вместе с принятым обозначением высокосимметричных точек.

Расчёты, выполненные в течение последних примерно 30-ти лет разными авторами, с использованием различных вычислительных методов дают противоречивые результаты, суммированные в Таблице 1.2. Среди этих результатов можно найти как полуметалличность обоих

эксперименты показали, что оба материала являются полупроводниками с шириной щели 1-2 эВ [14.2]; металлические свойства были приписаны нестехиометрии. Затем, в ряде экспериментальных работ было выдвинуто предположение о полуметаллическом характере TiS_2 . Основой тому служили данные о сопротивлении, демонстрирующей температурную зависимость типа T^2 в диапазоне температур 10-400 К, правильном соотношении между величиной магнитной восприимчивости Паулиевского типа и величиной коэффициента Зеебека [15.2]; термоЭДС и параметрах решётки, как функции отклонения от стехиометрии [16.2], а также данные фотоэмиссии, показавшие наличие длинного хвоста плотности состояний над вершиной валентной зоны, что указывает на наличие p/d перекрытия или очень узкой щели (не более 0,1 эВ) [17.2, 18.2]. На это же указывали данные ИК-спектроскопии на отражение, давшие значение концентрации носителей заряда 10^{22} см^{-3} [19.2, 20.2]. Анализ частотной зависимости ИК-спектров отражения приводил к эффективным зарядам на ионах Ti, превышающим номинальный для Ti^{4+} . Это было интерпретировано как свидетельство металличности связи в обоих материалах.

Квадратичная температурная зависимость сопротивления трактовалась как результат доминирования электрон-электронного рассеяния. Это, в свою очередь, рассматривалось как доказательство наличия свободных электронов, невымораживающихся вплоть до очень низких температур. Источником таких электронов могло служить, как казалось, только перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. Следует заметить, однако, что при интерпретации экспериментальных данных была допущена существенная неточность. Авторы [15.2, 16.2] исходили из энергетической зависимости плотности состояний для параболической зоны, используя при этом выражение для трёхмерного случая, очевидно, не подходящего для такого анизотропного материала как слоистый TiS_2 . Как известно, двумерность приводит к независимости плотности состояний от энергии в приближении свободных электронов [21.2]. Учёт двумерности материала приводит к несколько другой форме температурной зависимости сопротивления ρ : $\rho \cong T^n$, где $n = 2,3 - 2,1$. Тщательное рассмотрение данных по электрическим свойствам нестехиометрического TiS_2 , выполненное Вилсоном [22.2] и последующие тщательные эксперименты Кюкконена с соавторами [23.2] показали, что причиной такой почти квадратичной температурной зависимости сопротивления является скорее рассеяние на поперечных оптических фононах, чем электрон-электронное рассеяние. Это было интерпретировано как аргумент в пользу нестехиометрического происхождения свободных электронов и, следовательно, полупроводниковой природы TiS_2 .

Таблица 1.2.

Результаты расчётов электронной структуры TiS_2 и $TiSe_2$ разными авторами. Ширина p/d щели определяется как энергетический зазор между точками Γ и L зоны Бриллюэна, см. Рис.1.2.

Авторы, год, ссылка	Использованный метод расчёта	p/d щель, эВ	
		для TiS_2	для $TiSe_2$
Р.Б.Мюррей и А.Д.Йоффе, 1972 [1.2]	Метод сильной связи	2	3,5
Д.В.Фишер, 1973 [2.2]	Метод линейной комбинации молекулярных орбиталей (МО)	< 0,1	
Х.В.Мирон, А.Дж.Фриман, 1974 [3.2]	Самосогласованный метод линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO)	1,4	0,5
А.Цунгер, А.Дж.Фриман, 1977 и 1978 [4.2,5.2]	LCAO	0,23	-0,18
К. Умригар и др., 1982 [6.2]	Самосогласованный метод присоединённых плоских волн (LAPW)	-0,5	
Г.А.Бенеш и др., 1985 [7.2]	Приближение локальной плотности в рамках LAPW	-0,24	-0,55
Ц.Й.Ву и др., 1996 [8.2]	Приближение сильной связи линейных маффин-тин орбиталей (TB-LMTO)	-0,4	
К.М.Фанг и др., 1997 [9.2]	Метод локализованных сферических волн (LSW)	0,97	-0,03
А.Левенти-Петц и др., 1995 [10.2]	Расширенный метод LAPW		Существенное перекрытие
Д.Р.Аллан и др., 1998 [11.2]	Метод псевдопотенциала	2	
С.Шарма и др., 1999, [12.2]	Полнопотенциальный метод линейных присоединённых плоских волн (FPLAPW)	Слабое перекрытие	
А.Х.Решак и др., 2003 [13.2]	FPLAPW с использованием пакета WIEN97 CODE	-0,35	-1

Таким образом, косвенные эксперименты с привлечением данных по кинетическим и оптическим свойствам давали результаты столь же противоречивые, как и теоретические расчёты и, соответственно, также не могли внести ясности в вопрос о наличии или отсутствии щели в TiS_2 и TiSe_2 . Единственным методом, дающим прямую и непротиворечивую информацию о плотности состояний вблизи уровня Ферми, оказался метод фотоэмиссионной спектроскопии. Обсудим его подробнее.

2.1.1. Фотоэмиссионная спектроскопия TiS_2 , и TiSe_2

Под фотоэмиссией понимают процесс, при котором фотон, падающий на поверхность образца, поглощается и обеспечивает испускание электрона. При этом процессе выполняются законы сохранения энергии и импульса. Поэтому кинетическая энергия испущенного электрона может быть легко определена:

$$E_{kin} = \hbar\nu - \Phi - E_b, \quad (1.2)$$

где $\hbar\nu$ - энергия поглощённого фотона; Φ - работа выхода, связанная с преодолением энергетического барьера при переходе электрона из твёрдого тела в вакуум; E_b - энергия связи электрона в атоме. Этот метод допускает несколько возможных вариантов применения. Во-первых, при возбуждении монохроматическим излучением можно регистрировать кинетическую энергию и интенсивность (количество) испущенных электронов и определять, таким образом, энергию их связи. Этот метод получил название метода кривых распределения по энергии (energy distribution curve - EDC) и может быть применён для каждой из имеющихся групп электронов. Во-вторых, можно регистрировать кинетическую энергию и интенсивность потока испущенных электронов в зависимости от энергии возбуждающего излучения. При этом E_b сохраняется постоянной и электроны оказываются возбуждёнными из одного и того же состояния. Этот метод называется методом постоянного исходного состояния. Аналогично, можно предложить и метод постоянного конечного состояния, фиксируя электроны только с одной постоянной кинетической энергией.

Необходимость в применении методов постоянного исходного и конечного состояний возникает из-за того обстоятельства, что электрон, будучи вырван из атома, перед тем как покинуть образец должен ещё пройти путь до поверхности. При этом он представляет собой обычный электрический ток и, следовательно, испытывает сопротивление из-за различных механизмов рассеяния. Очевидно, что рассеяние приводит к искажению спектрального распределения и энергии связи. Глубина проникновения возбуждающего излучения известным образом зависит от его энергии, определяя толщину слоя из которого испускаются электроны и, следовательно, длину их пути в образце. С другой стороны, эффективность рассеяния электронов

посредством различных механизмов зависит от их энергии. Таким образом, совместный анализ результатов, полученных всеми тремя способами, позволяет построить точную картину распределения электронов по энергии в твёрдом теле.

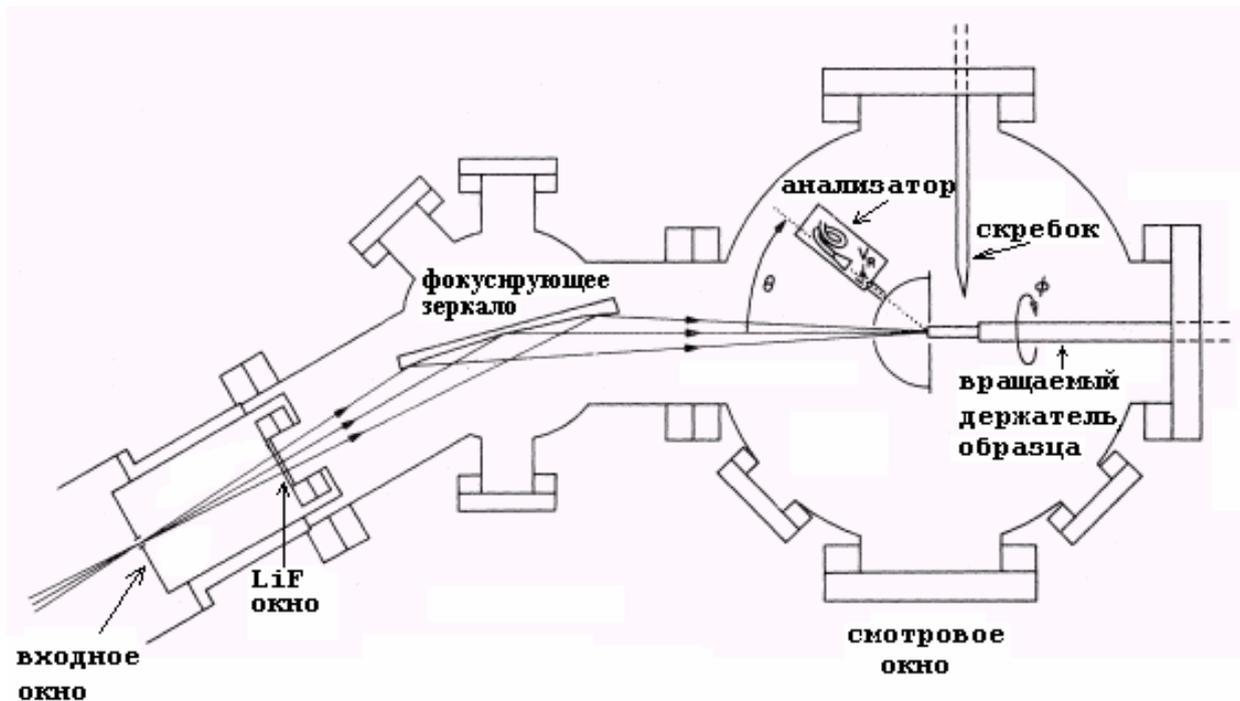


Рисунок 3.2.

Схема ARPES – эксперимента [24.2].

Развитием изложенного метода является метод фотоэмиссии с угловым разрешением – Angle Resolved Photoemission Spectroscopy – ARPES. Этот метод основан на выполнении закона сохранения импульса в процессе поглощения фотона. Тогда представление о распределении электронов по импульсам можно получить, измеряя кинетическую энергию электронов, испущенных под разными углами к поверхности образца. Общая схема эксперимента показана на Рис. 3.2.

Направив ось “z” по нормали к поверхности образца и обозначив полярный и азимутальный углы в соответствии с тем, как это показано на Рис. 3.2., получим:

$$\begin{aligned}
 k'_x &= (2mE_{kin} / \hbar^2)^{1/2} \sin \theta \cos \varphi \\
 k'_y &= (2mE_{kin} / \hbar^2)^{1/2} \sin \theta \sin \varphi \\
 k'_z &= (2mE_{kin} / \hbar^2)^{1/2} \cos \theta
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

где k'_x, k'_y, k'_z - компоненты волнового вектора электрона в вакууме за пределами образца, которые можно сопоставить с аналогичными компонентами волнового вектора электрона в

твёрдом теле k_x, k_y, k_z . Поскольку нет переноса тока в направлении перпендикулярном оси z, то компоненты k_x и k_y сохраняются. Для них, в приближении свободных электронов, справедливо соотношение:

$$k_{||} = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} \sin \theta \quad (3.2)$$

где $k_{||} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ - составляющая волнового вектора, параллельная поверхности образца; E_{kin} - измеренная кинетическая энергия испущенного электрона.

Для перпендикулярной же к поверхности составляющей k_z в приближении простой модели свободного электрона имеет место соотношение [24.2]:

$$\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_z'^2}{2m} + W, \quad (4.2)$$

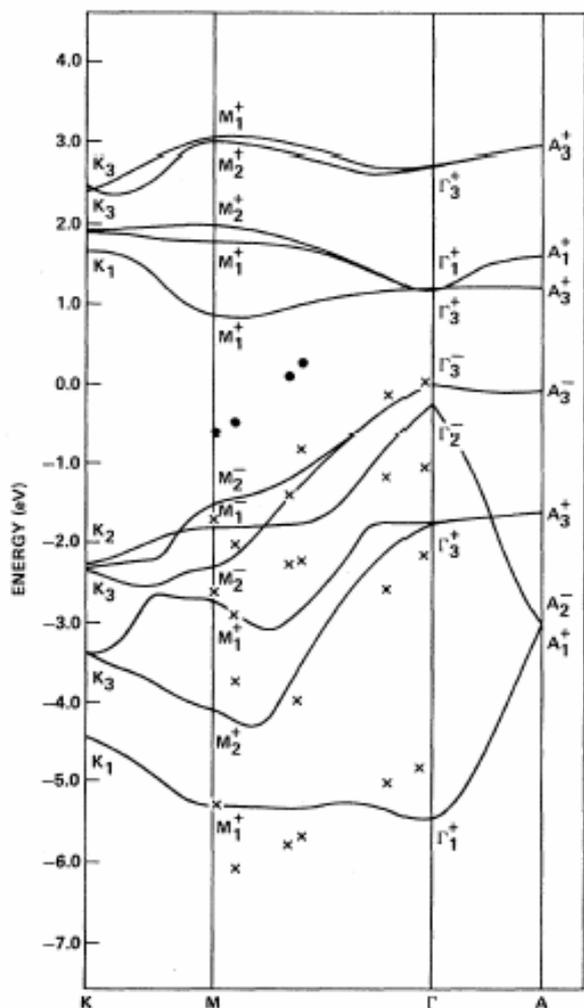
где W – так называемый внутренний потенциал. Проблема нахождения величины W является крайне сложной технически, поскольку, как уже упоминалось, эта величина зависит от кинетической энергии электрона. Действительно, эффективная масса электрона, входящая в выражение для проводимости, зависит от плотности состояний ρ . В случае трёхмерных материалов ρ является функцией энергии ε (в приближении свободных электронов $\rho \sim \varepsilon^{3/2}$) В двумерном же случае такая зависимость отсутствует, $\rho = \text{const}$ [21.2]. Поэтому, слоистые материалы, которые можно с известной точностью считать двумерными, представляются гораздо более подходящими для исследования методом ARPES, нежели трёхмерные. Слоистость материала обеспечивает слабость дисперсии зон в направлении нормали к плоскости слоёв и, следовательно, примерное постоянство поправки к величине k_z . Дополнительное преимущество слоистых материалов связано с тем обстоятельством, что глубина выхода испускаемых электронов ограничена с хорошей точностью одним слоем, а не является плавно зависящей от энергии возбуждения, как это имеет место в трёхмерных материалах. Последнее обстоятельство, впрочем, только отчасти облегчает жизнь, поскольку даже в пределах одного трансляционно идентичного слоя наблюдается зависимость интенсивности линий атомов, находящихся в точках зоны Бриллюэна, отвечающих внешней и внутренней поверхности слоя. Это приводит, в частности, к понижению симметрии фотоэмиссионной картины по сравнению с симметрией решётки. Так, в работе [24.2] обнаружено, что симметрия фотоэмиссионной картины, полученная для 2H – материалов, обладающих симметрией 6-го порядка в выбранном направлении, демонстрирует симметрию только третьего порядка.

Итак, рассмотрим результаты применения изложенного метода к решению задачи о природе высокой электронной проводимости дихалькогенидов титана.

2.1.2. ARPES-результаты исследования электронной структуры TiS_2 и $TiSe_2$

Первым был исследован $TiSe_2$, для которого была получена зависимость интенсивности и положения фотоэмиссионных линий в зависимости от азимутального угла ϕ [25.2]. Полярный угол поддерживался постоянным, так чтобы составляющая волнового вектора $k_{||} = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ изменялась между точками Γ и M зоны Бриллюэна. Полученные дисперсионные кривые, приведённые на Рис. 4.2, показывают сильное перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, достигающее почти 1 эВ.

Рисунок 4.2.



Дисперсионные зависимости из работы [25.2] для $TiSe_2$ вместе с результатами расчёта из работы [3.2]. Точки показывают положение фотоэмиссионных максимумов, а линии - результат расчёта. Хорошо видно, что дно зоны проводимости расположено почти на 1 эВ ниже уровня Ферми. Потолок же валентной зоны в точке Γ практически совпадает с уровнем Ферми. Таким образом, наблюдается большая концентрация электронов, но не наблюдается дырок. Материал должен быть существенно n-типа. Такой ситуации можно добиться легированием донорной примесью, например самоинтеркалированием. Вопрос об источнике большой концентрации носителей заряда остаётся открытым.

Полученный результат свидетельствует, казалось бы, в пользу полуметалличности $TiSe_2$. Однако, несимметричность положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны

относительно уровня Ферми не позволяют сделать однозначный вывод об источнике носителей заряда – им вполне может быть избыточный титан, поставляющий электроны в зону проводимости. Позднее аналогичные результаты были получены также и в работах [26.2] и [27.2], давших, правда, существенно меньшее перекрытие зон на уровне Ферми, однако, также не показавших наличия дырок в валентной зоне.

В последующей работе [28.2], посвящённой ARPES - исследованию TiSe_2 и TiS_2 , величина перекрытия зон оказалась существенно меньше – $0,2 \pm 0,1$ эВ в случае TiSe_2 , а для TiS_2 установлено наличие небольшой щели шириной $0,3 \pm 0,2$ эВ. Соответствующие дисперсионные кривые приведены на Рис. 5.2.

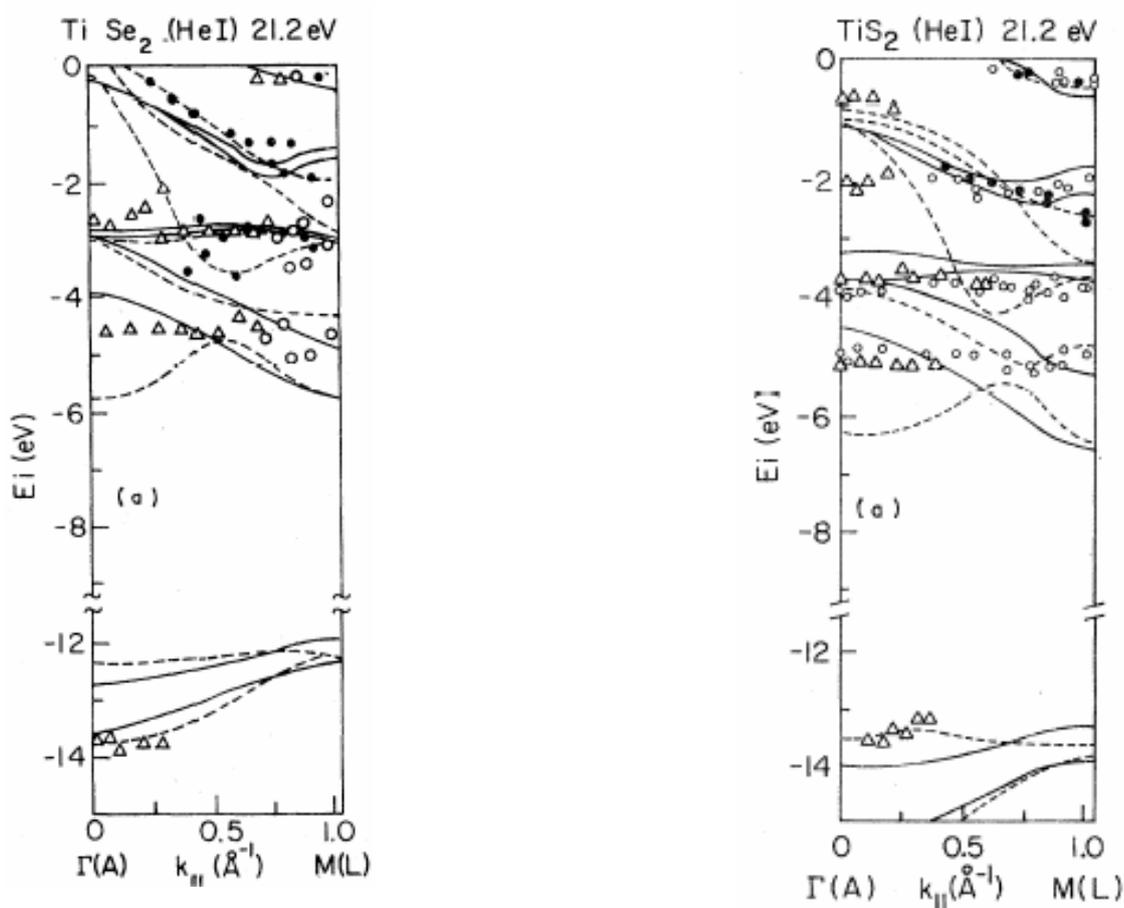


Рисунок 5.2.

Дисперсионные кривые для TiSe_2 (слева) и TiS_2 (справа) из работы [26.2] (точки) вместе с результатами зонных расчётов из работ [4.2] и [5.2] (сплошные и пунктирные линии).

Кроме того, в этой работе были получены и другие важные результаты. Было, в частности, исследовано влияние угла падения возбуждающего излучения на форму спектров. При этом оказалось, что, хотя интенсивность линий существенно зависит от этого угла, положение

максимумов не изменяется. Поскольку угол θ определяет длину пути электрона в твёрдом теле до выхода его в вакуум, то такой результат означает отсутствие влияния энергии электрона на вероятность его рассеяния. Такая ситуация может возникнуть в случае плоских зон, в которых плотность состояний не зависит от энергии и которые характерны для чисто двумерных материалов. В случае таких материалов вклад $k_{\perp} = k_z$ можно принять одинаковым для всех точек зоны Бриллюэна. Другими словами, сопротивление образца при прохождении через него тока возбуждённых электронов будет зависеть только от длины их пути, но не от энергии электронов. Тогда разница в интенсивности вблизи точек зоны Бриллюэна, связанных между собой соотношением инверсии (центрально симметричных), будет определяться только разницей в глубине выхода. Действительно, поворот на 60° с одновременной инверсией обеспечивает совпадение элементарной ячейки с исходной, см. Рис. 1.1. Однако, наблюдаемая симметрия d-зон титана оказывается существенно ниже. Она приведена на Рис. 6.2. Очевидно, что разница связана с разницей длины пути, который следует пройти электронам, возбуждённым из точек М и М', до выхода в вакуум.

Результаты, полученные для TiS_2 , также демонстрируют неэквивалентность точек М и М', см. ниже, работы [55.2,56.2].

Таким образом, было показано, что двумерные материалы действительно способны обеспечить двумерность плотности состояний и, следовательно, одинаковость поправки к k_{\perp} для всех зон. Проверка этого утверждения была выполнена в работах [29.2] и [30.2], посвящённых изучению дисперсии зон в направлении $\Gamma - A$, совпадающим с направлением нормали к базисной плоскости. Оказалось, что часть зон, а именно $\text{Ti}3d$ и $\text{Se}4p_{x,y}$ могут быть описаны в приближении чисто двумерных с внутренним потенциалом (см. формулу (4.2)) $W = 10$ эВ. В то же время, оказалось, что $\text{Se}4p_z$ зона имеет существенно трёхмерный характер, демонстрируя сильную дисперсию вдоль направления $\Gamma - A$ зоны Бриллюэна. Для неё предположение $k_{\perp} = \text{const}$, очевидно, не выполняется. В силу существенного смещения всех зон вблизи уровня Ферми, можно ожидать, что и для двумерных зон это предположение будет выполнено отнюдь не строго.

Что же касается наличия и величины перекрытия $\text{Ti}3d/\text{Se}4p$ зон, то в [29.2] было обнаружено перекрытие величиной 0,12 эВ, а в [30.2] не было обнаружено дырок в точке Γ зоны Бриллюэна, и, следовательно, оно перекрытия. В работе [31.2] также не было обнаружено перекрытия, а напротив, была обнаружена щель 0,06 эВ.

Относительно же перекрытия зон в TiS_2 точка в дискуссии была поставлена в работе [32.2], где были изучены ARPES – спектры образцов TiS_2 с различной степенью отклонения от стехиометрии. Оказалось, что изменение содержания титана не приводит к заметному смещению зон, а лишь увеличивает заполнение $\text{Ti}3d$ – зоны, наблюдающееся вокруг точки М зоны

Бриллюэна. Между $Ti3d$ и $S3p$ зонами наблюдается щель шириной в $0,3$ эВ. Следует отметить, что сильным аргументом в этом споре явилось то обстоятельство, что металлизированные носители заряда в TiS_2 не вымораживаются до самых низких исследованных температур, сохраняя свою концентрацию постоянной. В случае же их полуметаллического происхождения, связанного с активацией электронов из валентной зоны, следовало ожидать существенной температурной зависимости их концентрации. При этом, аналогичное рассмотрение для $TiSe_2$ оказывается невозможным в связи с тем, что охлаждение вызывает в этом материале формирование сверхструктуры, сопровождающееся аномалией электрических свойств. Природа этой аномалии также была предметом пристального изучения спектральными методами, в первую очередь, ARPES.

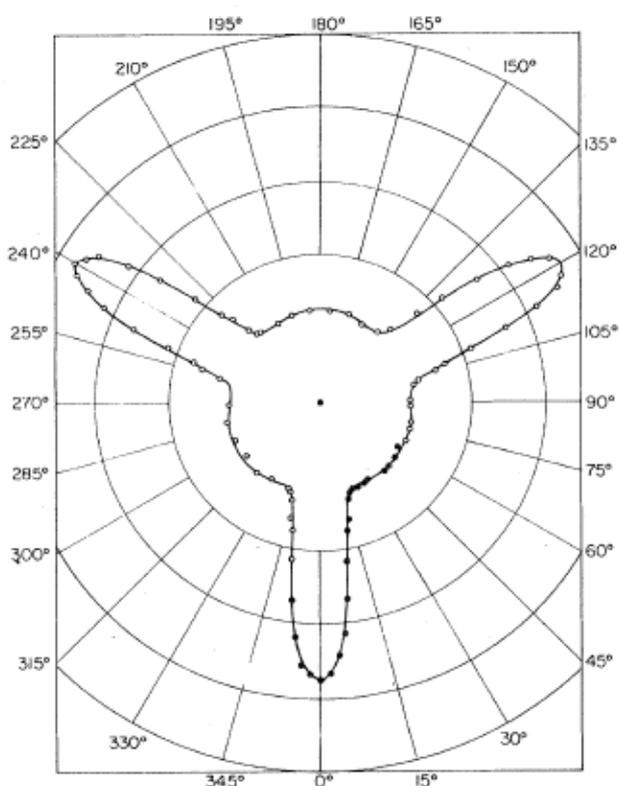


Рис. 6.2. Сечение поверхности Ферми $Ti3d$ -орбиталями из работы [28.2]. Ясно видно, что имеет место симметрия 3-го порядка, так что точки M (0^0 , 120^0 и 240^0) и M' (60^0 , 180^0 и 300^0) зоны Бриллюэна оказываются неэквивалентны. В то же время, физически они совершенно эквивалентны, см. Рис. 1.1. Противоречие объясняется разностью пути, который требуется пройти электронам, возбужденным из этих точек, до выхода из кристалла.

Таким образом, к середине 80-х годов прошлого века вопрос о природе TiS_2 оказался, в основном, решенным. Что же до $TiSe_2$, то величина эффекта, связанного с наличием щели или перекрытия, оказалась порядка точности измерений.

Новый виток интереса к этим материалам возник спустя 10 лет и был обусловлен достижением существенно более высокого энергетического разрешения $\sim 0,03 \div 0,01$ эВ вместо $0,3$ эВ как это было в большинстве уже рассмотренных работ.

Одной из таких работ явилась работа [33.2], в которой была снова исследована электронная структура $TiSe_2$, однако с гораздо большим разрешением, чем прежде. Было установлено, что заполнение $Ti3d$ – зоны связано не с перекрытием с $Se4p$, а с термической

активацией электронов. На уровне же Ферми была обнаружена очень узкая щель, уменьшающаяся, однако при охлаждении, см. Рис. 7.2.

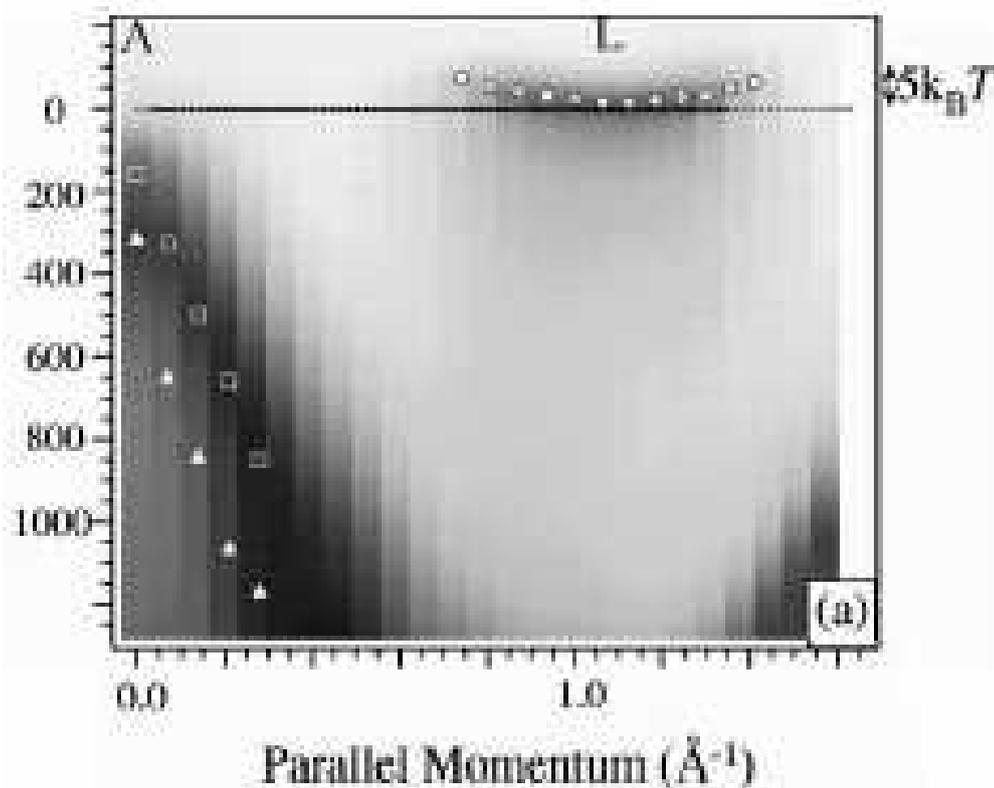


Рисунок 7.2.

ARPES – картина TiSe_2 в направлении Γ (A) – L (M) зоны Бриллюэна, из работы [33.2]. Энергия связи, отложенная по левой оси, измерена в миллиэлектронвольтах. Зазор между $\text{Ti}3d$ зоной и уровнем Ферми в точке L оценивается как 5 – 10 мэВ.

В то же время, другие данные этой работы противоречат выводу о полупроводниковой природе TiSe_2 . В сечениях поверхности Ферми, полученных при энергиях – 30 мэВ, 0 и 70 мэВ (отрицательные значения относятся к энергиям выше уровня Ферми), наблюдается изменение относительной интенсивности вблизи точек Γ и L. При энергии $E = -30$ мэВ наблюдаются только электронные карманы вблизи точек L; вокруг точки Γ занятых состояний не обнаружено. При $E = 0$ наблюдается заполнение как состояний вокруг Γ , так и вокруг L. При $E = 70$ мэВ картина остаётся, а принципе, такой же, с той лишь разницей, что интенсивность вблизи точек L заметно понижается. Однако, в случае полупроводниковой природы TiSe_2 интенсивность в точках L должна была бы исчезать уже при $E = 0$. Причина противоречия между этими результатами остаётся неясной.

Позднее, в работе [34.2] был подтверждён этот результат – наличие щели на уровне Ферми, ширина которой совпадает с величиной экспериментальной ошибки. Точно также на

сечениях поверхности Ферми наблюдалось противоречащее этому выводу сосуществование электронов вблизи точки М и дырок в Г.

Таким образом, после 30-ти лет упорного исследования электронной структуры TiS_2 и TiSe_2 был сделан общий вывод о том, что оба материала являются полупроводниками, однако второй имеет столь узкую щель, что термически возбуждённые электроны наблюдаются при всех экспериментально доступных температурах. Детальное изложение ситуации относительно зон, залегающих глубже под уровнем Ферми, можно найти в обзоре [35.2].

2.1.3. Электронная структура TiTe_2

В отличие от рассмотренных выше соединений, TiTe_2 не вызывал столь сильного интереса. Внимание к его электронной структуре было связано с возможностью использования для решения одной из важных задач спектроскопии – установлению правильной формы фотоэмиссионных линий для состояний, близких к уровню Ферми. Проблема состоит в том, что из-за Ферми-Дираковского распределения время жизни возбуждённого электрона и, следовательно, образованной при его возбуждении дырки, зависит от энергии электрона. Чем ближе к уровню Ферми – тем больше это время жизни. Это обстоятельство приводит к существенному искажению формы линий для состояний вблизи уровня Ферми. А они-то как раз и представляют наибольший интерес, определяя кинетические свойства материалов.

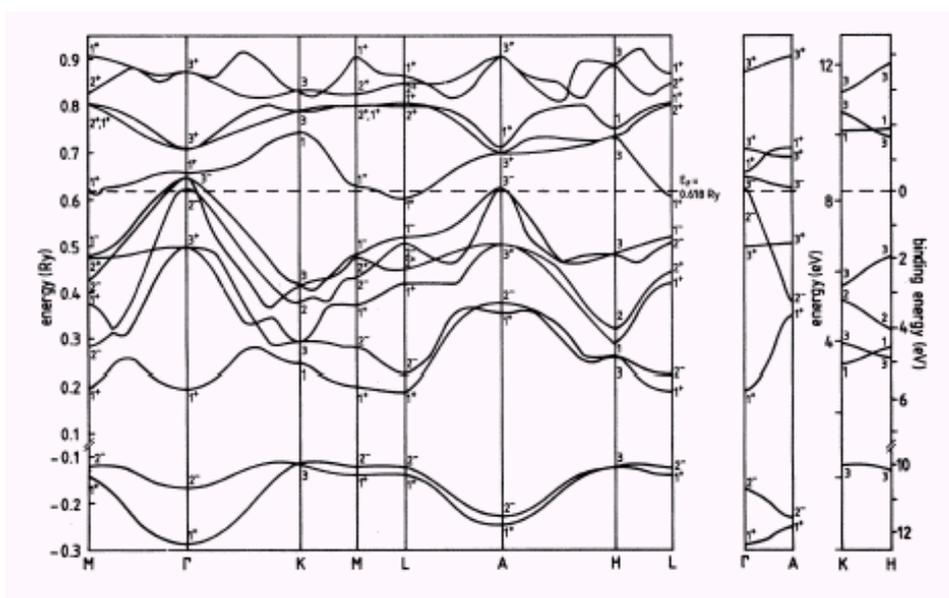


Рисунок 8.2.

Расчёт зонной структуры TiTe_2 из работы [36.2].

Первое и весьма основательное исследование электронной структуры TiTe_2 было выполнено де Буром с коллегами [36.2]. Результаты расчёта электронной структуры методом LAPW приведены на Рис. 8.2.

Хорошо видно, что наблюдается значительное перекрытие валентной зоны с максимумами в точках Γ и A и зоны проводимости с минимумом в точке L . Результаты расчётов были подтверждены ARPES-измерениями, см. Рис. 9.2. Видно, что на уровне Ферми одновременно наблюдается присутствие электронов в зоне проводимости вокруг точки M и дырок в валентной зоне вокруг точки Γ . Величина перекрытия составила несколько десятых электронвольта. Заполнение зоны проводимости оценено в 0,2 эВ, а незаполненная часть валентной зоны была оценена с меньшей точностью.

Схожие результаты были получены позднее в работе [37.2], где перекрытие также было получено как в расчётах, так и экспериментально.

2.1.4. Общие закономерности электронной структуры дихалькогенидов титана.

Замена халькогена в ряду $S\text{-Se-Te}$ приводит к нескольким различным следствиям. Во-первых, со структурной точки зрения утяжеление халькогена приводит к увеличению отношения c/a_0 , см. Таблицу 1.1, что свидетельствует об увеличении тригонально-призматического искажения халькогенидного октаэдра вокруг атома титана. Согласно схеме Вилсона-Йоффе, это должно приводить к усилению отщепления d_{z^2} - подзоны от остальных $\text{Ti}3d$ -орбиталей. Поскольку другие, ближайшие по энергетическому положению орбитали имеют симметрию $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} , то есть лежат в базисной плоскости решётки TiX_2 , то можно ожидать существенной дисперсии этих орбиталей. Отщепление же d_{z^2} должно приводить к ослаблению дисперсии этих состояний. Действительно, если для TiS_2 дисперсия d_{z^2} в пределах базисной плоскости составляет около 1,5 эВ [4.2, 32.2] при ширине вДВ-щели 2,846 Å, то для TiSe_2 эти величины уже составляют около 1 эВ и 3,004 Å [5.2, 33.2] и примерно 0,7 эВ и 3,246 Å для TiTe_2 [36.2, 37.2]. Ещё более сильный эффект наблюдается в направлении оси c . Если для TiS_2 дисперсия в направлении $L - M$ точек составляет около 1 эВ [4.2, 32.2], то для TiSe_2 она уже находится на пределе точности определения [9.2, 33.2]. Для TiTe_2 дисперсия d_{z^2} в направлении оси c практически отсутствует. Особенно хорошо это видно из Рис. 10.2.

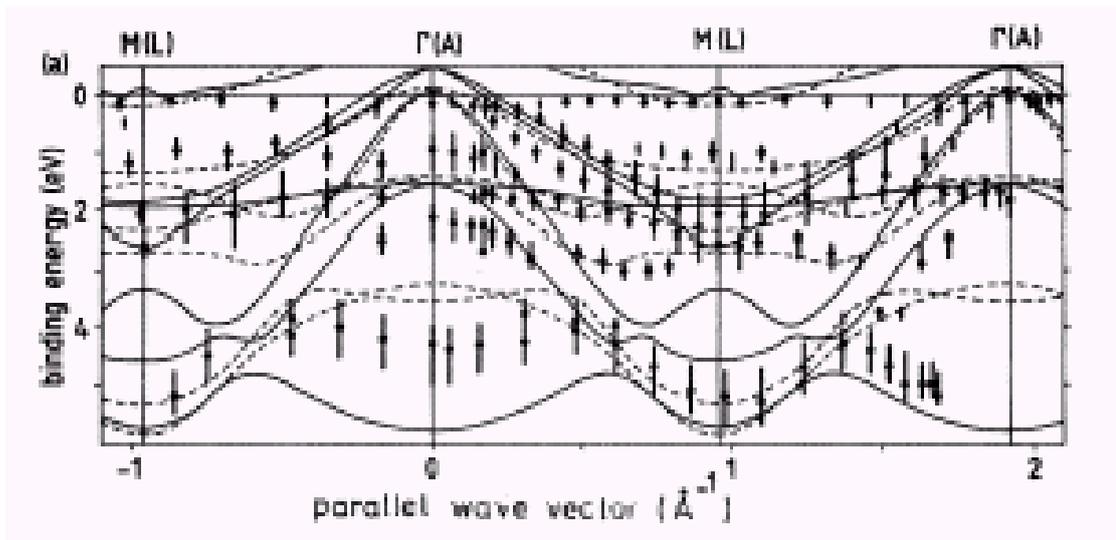


Рисунок 9.2.

Результаты ARPES-измерений (точки) в направлении $\Gamma(A) - M(L)$ зоны Бриллюэна $TiTe_2$ из работы [36.2] вместе с результатами зонных расчётов (линии). Штрихи вокруг точек показывают ширину линии. Сплошные линии показывают дисперсию только - $k_{||}$, штриховые – общую дисперсию волнового вектора электронов с учётом k_{\perp} .

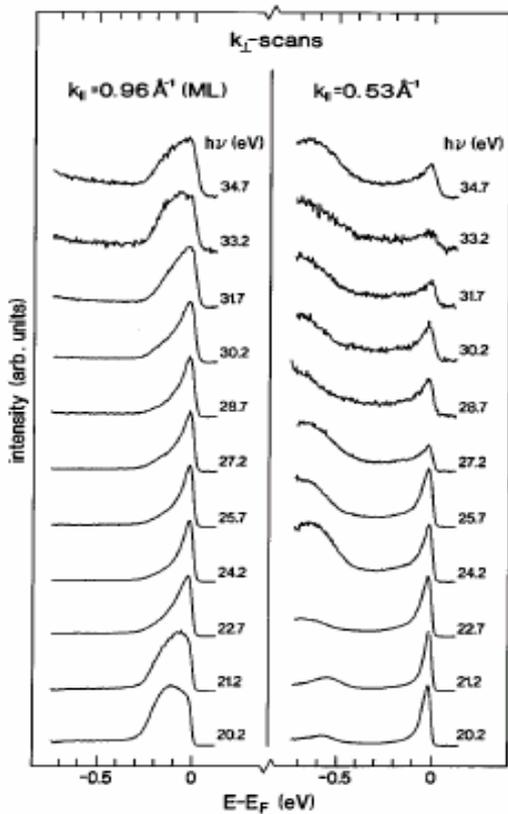


Рисунок 10.2.

Дисперсия $Ti3 d_{z^2}$ - зоны в направлении нормали к базисной плоскости $TiTe_2$ при фиксированном значении $k_{||} = 0,96 \text{ \AA}^{-1}$ слева и $0,53 \text{ \AA}^{-1}$ справа из работы [37.2]. Левая картина соответствует направлению $M - L$ зоны Бриллюэна. Хорошо видно, что положение пика на вблизи уровня Ферми сохраняется практически неизменным.

Очевидно, что это является следствием увеличения межслоевого расстояния в ряду $TiS_2 - TiSe_2 - TiTe_2$ и, следовательно, ослабления перекрытия d_{z^2} - орбиталей.

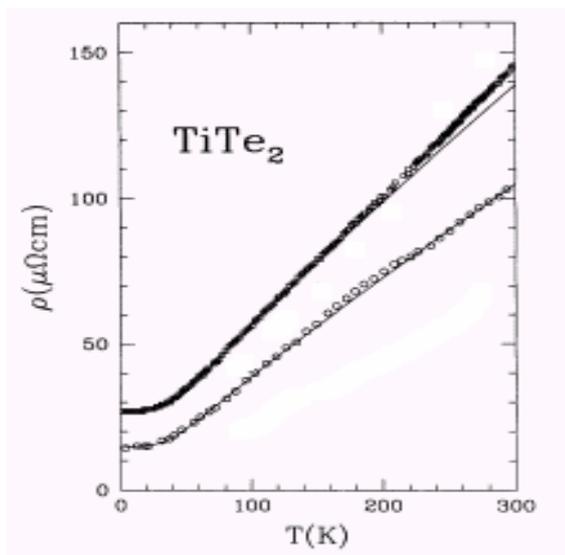


Рисунок 11.2.

Температурные зависимости сопротивления базисной плоскости монокристаллов TiTe_2 с разной стехиометрией [42.2]. Больше сопротивление соответствует большей дефектности. Точки – эксперимент, линии – подгонка уравнением Блоха-Грюнайзена.

Существенно иная картина наблюдается для дисперсии p -орбиталей халькогена. Эти орбитали разбиваются на две группы – лежащие в базисной плоскости p_x и p_y – орбитали и направленная по нормали к ней p_z . Первые демонстрируют заметно более сильное перекрытие в направлении базисной плоскости, однако практически полное отсутствие перекрытия в направлении оси c . Орбиталь же p_z показывает несколько более слабую дисперсию в базисной плоскости, но весьма существенную в направлении нормали к ней. При этом, в отличие от $\text{Ti}3d_{z^2}$, p_z – орбиталь халькогена не обнаруживает уменьшения дисперсии в направлении оси c при увеличении межслоевого расстояния, связанного с утяжелением халькогена. Это обстоятельство указывает на то, что межслоевая связь обусловлена не ван-дер-Ваальсовым взаимодействием между «сэндвичами», как это можно подумать из-за названия щели между ними, а ковалентным взаимодействием в подрешётке халькогена.

Таким образом, электронная структура вблизи уровня Ферми соединений TiX_2 , ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$); состоит из квазидвумерных состояний электронов в зоне проводимости и существенно трёхмерных состояний в валентной зоне. Оценки показывают, что ширину пиков ARPES – спектров для $\text{Ti}3d_{z^2}$ - зоны можно описать в модели Ферми-жидкости со слегка уменьшенной шириной вследствие электронных корреляций [37.2-41.2]. Последнее не удивительно, учитывая слабую дисперсию этих состояний и, следовательно, значительную степень локализации электронов, их заполняющих. С этим выводом хорошо согласуются данные по температурной зависимости сопротивления [41.2, 42.2]. Они показывают типично металлическую зависимость с доминирующим типом рассеяния на акустических фоновых, см. Рис. 11.2.

TiTe_2 является показательным материалом, поскольку в случае TiSe_2 и, тем более TiS_2 , наблюдается щель на уровне Ферми и изменение температуры приводит к изменению не только подвижности носителей заряда, но и их концентрации.

2.2. Электронная структура интеркалатных соединений дихалькогенидов титана

2.2.1 *Электронная структура интеркалатных соединений щелочных металлов*

Согласно модели Вилсона-Йоффе, наиболее просто должны быть устроены интеркалатные соединения с щелочными металлами. Их внедрение должно приводить к двум основным изменениям: во-первых, возрастанию заполнения зоны проводимости соединения-матрицы вследствие переноса заряда от внедряемого атома на решётку-матрицу; во-вторых, к структурному искажению решётки, вызывающему изменение зонной структуры материала. Первый эффект вытекает из большой разности энергий Ферми в объёмных щелочных металлах и интеркалируемых соединениях, достигающем 3 – 3,5 эВ. При этом, в щелочных металлах валентными состояниями оказываются s-состояния (σ -связь), которые имеют большой радиус и, следовательно, обеспечивают малость эффективной массы электронов. Перенос же электронов происходит в Ti3d-состояния, имеющие значительно более слабое перекрытие вследствие π -образного характера перекрытия нижней $Ti3d_{z^2}$ -орбитали. Это позволяет ожидать, что даже при равновесии с внедряемым металлом не будет достигнуто полное заполнение зоны проводимости.

Влияние интеркаляции щелочными металлами на структуру решётки-матрицы обсуждалось в Главе 1, где было показано, что рост концентрации интеркаланта всегда приводит к увеличению параметров решётки, а, стало быть, и межатомного расстояния решётки-матрицы. Это позволяет ожидать уменьшения дисперсии всех орбиталей по всем направлениям, особенно в направлении нормали к плоскости слоёв, где она и так была невысокой. Как следует из Рис. 16.1. и 17.1, этот эффект должен зависеть от ионного радиуса интеркалируемого металла и параметров решётки-матрицы, достигая максимума при внедрении наиболее тяжёлого (и крупного) из щелочных металлов – Cs в решётку с минимальными параметрами – TiS_2 и минимума при внедрении Li практически в любую из решёток-матриц (см. Рис. 17.1.).

Наиболее прямыми методами изучения электронной структуры и влияния на неё интеркаляции щелочными металлами дихалькогенидов титана являются спектральные методы, в частности, метод фотоэмиссии. Он позволяет с высокой точностью определить энергии связи электронов с атомами и проследить за изменением состояния атомов при интеркаляции. Однако, высокая активность щелочных металлов создаёт серьёзную техническую проблему. Действительно, внедрение щелочных металлов можно выполнить либо термически, либо через газотранспортные реакции, либо химически в растворе, либо электрохимически. Все эти процессы можно провести в инертной атмосфере, однако, по окончании процесса внедрения образец следует переместить в спектрометр. При этом неизбежно его извлечение и контакт с воздухом,

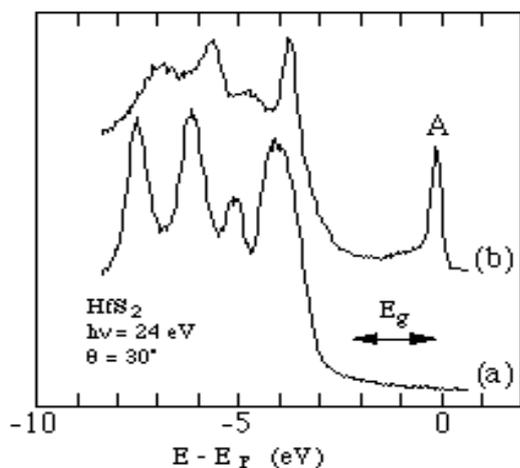
приводящий к необратимой порче поверхности образца. Этому способствует высокая диффузионная подвижность щелочных металлов. Спектральные же методы исключительно чувствительны к качеству поверхности. Причём, в отличие от интеркалатных соединений с переходными металлами, поверхность которых также весьма чувствительна к атмосфере, попытка использовать свежесколотую поверхность монокристаллов, насыщенных щелочными металлами, например, электрохимически, также оказалась безрезультатной. Оказалось, что при насыщении кристаллы растрескиваются, образуя развитую поверхность, которую невозможно очистить. Вероятно, в случае поликристаллических образцов тот же самый эффект не позволял получить чистой поверхности простым удалением внешней части образца. Поэтому данные об электронной структуре этих материалов довольно долго оставались недоступными. Было известно лишь, что интеркаляция приводит к переносу заряда от внедряемого металла на решётку-матрицу, в соответствии с моделью Вилсона-Иоффе. Такой перенос наиболее ярко проявляется в случае наличия широкой щели на уровне Ферми в исходном соединении-матрице. Действительно, тогда электроны попадают в зону проводимости, отделённую от валентной зоны широкой щелью, что позволяет наблюдать возникновение новых полос в области малых энергий связи. Для системы Na-HfS₂ [43.2] этот эффект показан на Рис. 12.2. Видно, что наблюдается сильный сдвиг уровня Ферми, так что если измерять энергии связи внутренних уровней относительно него, то будет наблюдаться возрастание энергий связи [44.2].

Конкурирующим эффектом будет понижение эффективного заряда атомов, принимающих электроны. Поскольку энергия связи электрона с атомом есть энергия его отрыва, то понижение степени окисления и, следовательно, эффективного электрического заряда обеспечивает уменьшение этой энергии (т.н. химический сдвиг [45.2]). Очевидно, что главенство одного из этих эффектов будет определяться степенью локализации электронов, внесённых с интеркалантом: в случае их локализации доминировать должен эффект снижения эффективного заряда, а в случае металлизированного их состояния – эффект изменения положения уровня Ферми. При промежуточной степени локализации эти эффекты могут компенсировать друг друга.

Остроумное решение проблемы получения свежей поверхности было предложено Х.Старнбергом с коллегами. Они использовали напыление щелочных металлов на свежесколотую базисную поверхность монокристаллов непосредственно в камере спектрометра, в условиях высокого вакуума. Происходило диффузионное растворение щелочного металла, обеспечивающее синтез интеркалатного соединения *in situ*. Серьёзным недостатком предложенного подхода явилась невозможность точного определения состава полученного материала. Во-первых, по причине кинетических затруднений диффузии при малых концентрациях интеркаланта, а во-вторых, из-за невозможности точного определения количества напылённого металла. Тем не

менее, такая техника позволила изучить влияние интеркаляции на электронную структуру дихалькогенидов переходных металлов, по крайней мере, на качественном уровне.

Рисунок 12.2.



Фотоэмиссионные спектры валентной зоны исходного (a) и интеркалированного натрием (b) HfS_2 [43.2]. Пик «А» связан с заполнением зоны проводимости электронами, перенесёнными с Na. Исходный HfS_2 является диэлектриком со щелью около 3 эВ.

Как и ожидалось, интеркаляция щелочных металлов приводит к возрастанию заполнения зоны проводимости, образованной, в основном, $\text{Ti}3d$ – состояниями. Это хорошо видно на левой части Рис. 13.2 как повышение уровня Ферми и сдвиг основных спектральных особенностей валентных состояний в область высоких энергий связи. При этом дисперсия состояний зоны проводимости вдоль линии $\Gamma - M$ зоны Бриллюэна хорошо описывается параболической зависимостью, что недвусмысленно указывает на металлизированную природу этих электронов, см. правую часть Рис. 13.2. Видно, что интеркаляция приводит к сильному возрастанию дисперсии и, следовательно, интеркалирование делает металлом исходно полупроводниковый TiS_2 .

При внедрении напылённого щелочного металла наблюдалось сильное искажение структуры, вызывающее образование дефектов упаковки и приводящее, в частности, к смене политипа с 1T на 3R [47.2]. Поскольку процесс растворения проводили при комнатной температуре, то трудно ожидать полного прихода в равновесие образца в течение разумных времён выдержки. Видимо, именно с этим обстоятельством и следует связывать наблюдавшееся уширение остовных линий и наличие бездисперсионной зоны чуть ниже уровня Ферми [48.2]. Последняя была практически изотропна в базисной плоскости, что не позволяет связать её с каким-либо сортом орбиталей.

Интеркаляция слабо влияет на положение остовных линий Ti и S. Сразу после напыления отмечается сдвиг $S2p$ – состояний в сторону понижения энергии связи примерно на 0,2 эВ, а также образование заметного «плеча» со стороны низкой энергии связи. После выдержки образца до достижения растворения напылённого металла позиция пика восстанавливается, хотя «плечо» продолжает оставаться заметным. Такое поведение положения пика связывается с уменьшением концентрации электронов в приповерхностном слое образца из-за диффузии металла вглубь.

Плечо же, по видимому, связано с захватом атомов интеркаланта структурными дефектами, возникающими при интеркаляции. Приблизительно также ведут себя Ti2p-состояния. Близость положения этих линий до и после интеркаляции и диффузионного отжига указывает, вероятно, на малость концентрации интеркаланта относительно объёма всего кристалла TiS₂. Хотя авторы [46.2] и оценивают увеличение заполнения зоны проводимости как 0,7 эВ, а содержание интеркаланта как $x = 0,4 - 0,5$, однако, это относится скорее только к приповерхностному слою, нежели ко всему объёму.

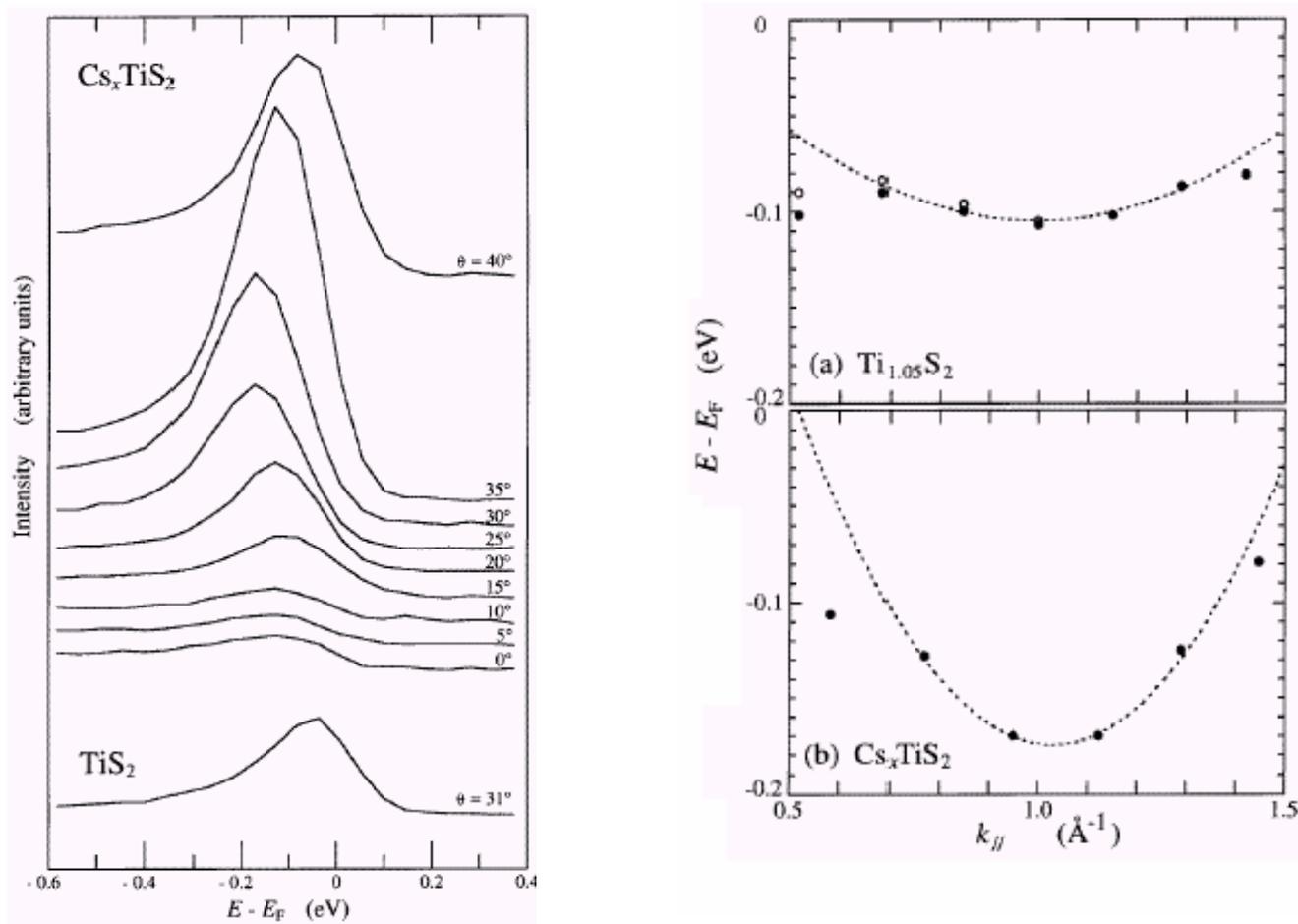


Рисунок 13.2.

Влияние интеркаляции TiS₂ цезием на его электронную структуру из работы [46.2]. Слева Ti3d – состояния Cs_xTiS_2 , измеренные для разных углов эмиссии в направлении ГМ – зоны Бриллюэна. Нижняя кривая – то же самое для исходного TiS₂. Справа – дисперсия Ti3d – состояний в направлении ГМ. Пунктиром показана зависимость, полученная оптимизацией в предположении свободных электронов.

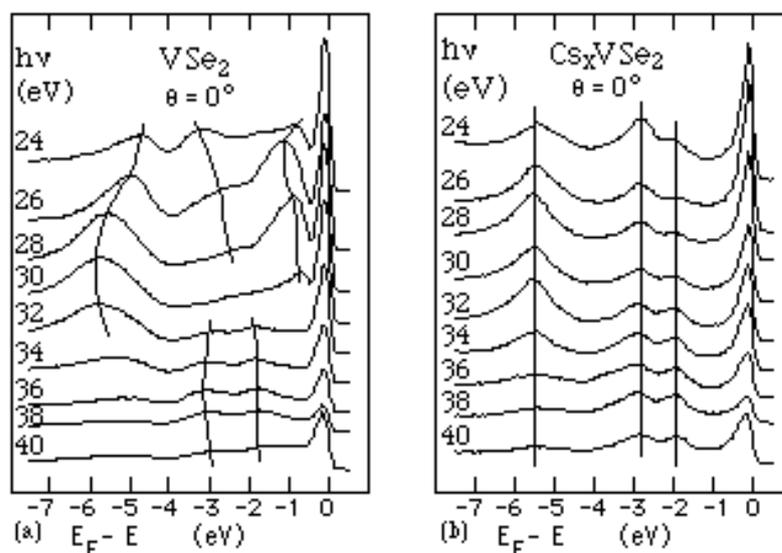


Рисунок 14.2.

Спектры фотоэмиссии полученные при нормальном падении возбуждающего излучения, имеющего разную энергию [49.2]. Увеличение энергии излучения обеспечивает возбуждение электронов со всё более глубоко лежащих под уровнем Ферми состояний. Видно, что если в случае VSe_2 эти состояния имеют небольшую дисперсию в направлении оси c (далёкую, впрочем, от квадратичной), то интеркаляция цезием обеспечивает её полное отсутствие.

В то же время, энергия связи внутренних d -состояний щелочных металлов при интеркаляции увеличивается примерно на 1 эВ, свидетельствуя об их ионизации при внедрении. Таким образом, анализ спектров валентных состояний и внутренних уровней TiS_2 , интеркалированного щелочными металлами, недвусмысленно указывает как на наличие переноса заряда от интеркаланта на решётку-матрицу, так и на металлизированное состояние этих электронов в зоне проводимости.

Важным следствием интеркаляции щелочных металлов является увеличение ширины Ван-дер-Ваальсовой щели, обеспечивающее усиление двумерности материала за счёт уменьшения перекрытия орбиталей атомов в направлении нормали к базисной плоскости. В случае дихалькогенидов титана этот эффект слегка маскируется увеличением заполнения зон решётки-матрицы. Наиболее ярко его можно наблюдать при интеркаляции соединений металлов группы ванадия. У этих соединений зона проводимости уже заполнена наполовину, так что интеркаляция щелочных металлов незначительно изменяет их степень заполнения. Этот эффект хорошо виден на Рис. 14.2. для системы $Cs-VSe_2$. Однако, и в случае дихалькогенидов титана он вполне ощутим. Как видно из Рис. 15.2., внедрение цезия и натрия в TiS_2 приводит к подавлению дисперсии зон в направлении оси c .

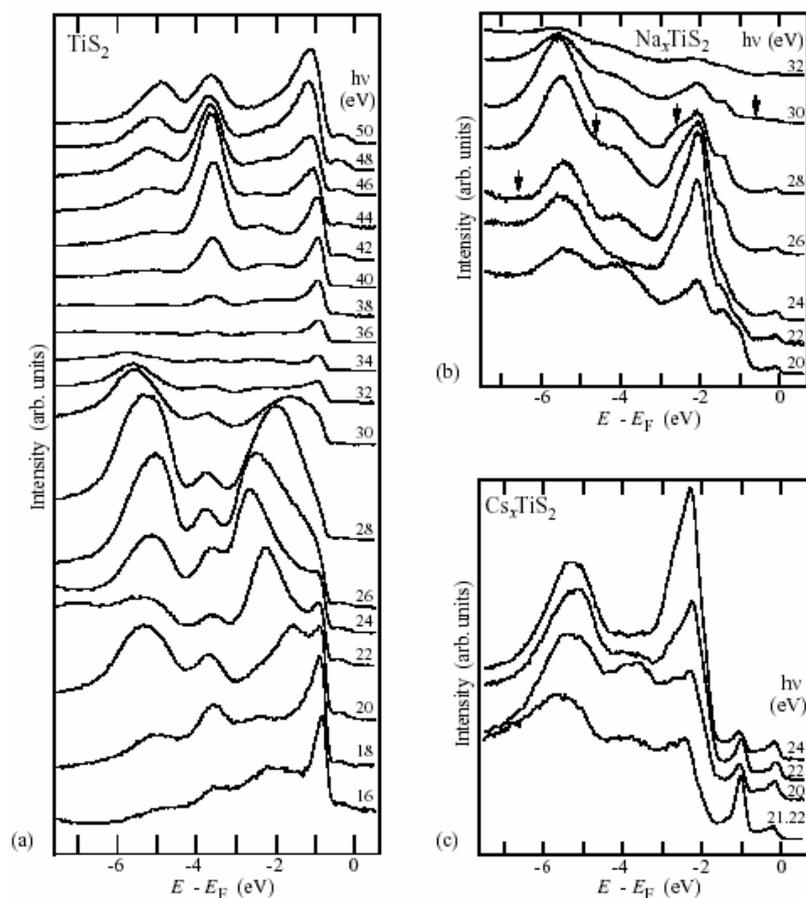


Рисунок 15.2.

Спектры фотоэмиссии TiS_2 , интеркалированного натрием и цезием полученные при нормальном падении возбуждающего излучения, имеющего разную энергию [48.2]. Видно, что интеркаляция приводит к уменьшению дисперсии, причём в случае цезия эффект сильнее. Очевидно, это связано с большим ионным радиусом последнего.

Следует отметить, что TiS_2 обладает наибольшей энергетической щелью из дихалькогенидов титана, так что эффект изменения заполнения орбиталей для него наиболее существенен. Тем не менее, снижение дисперсии вследствие увеличения ширины Ван-дер-Ваальсовой щели вполне очевидно. Особенно следует подчеркнуть, что это наблюдается на фоне роста дисперсии зон в базисной плоскости. Таким образом, материал при интеркаляции увеличивает свою степень двумерности.

2.2.2. Электронная структура интеркалатных соединений дихалькогенидов титана с серебром и переходными металлами

Интеркалатные соединения с серебром были изучены Старнбергом на примере системы Ag_xTiS_2 [50.2]. При этом использовалась описанная выше техника напыления серебра на базисную поверхность монокристалла с последующим его растворением. Недостатком такой техники является невозможность определения количества металла напылённого на кристалл и, следовательно, неопределённость содержания интеркаланта в исследуемом объёме. Как было обнаружено, содержание серебра в приповерхностном слое кристалла сильно зависит от его диффузионной подвижности, которая, в свою очередь, сильно зависит от содержания серебра. Этот результат [50.2] вполне согласуется с данными о диффузионной подвижности серебра в Ag_xTiS_2 [21.4], согласно которым величина коэффициента диффузии как минимум на 2 порядка меньше в области с малой концентрацией серебра ($x \leq 0,5$) по сравнению с составами с большим его содержанием. Однако, в одном из случаев состав поверхности всё же может быть определён – это случай равновесия с серебром при комнатной температуре. Известно, что этот состав отвечает $x = 0,42$ [23.1] или, как уточнено в [41.1], $x = 0,418$. Для этого состава в [50.2] наблюдалось понижение энергии S 3p пика валентной зоны примерно на 0,4 эВ с последующей его релаксацией на прежнее место по мере растворения серебра. Наблюдалось возрастание интенсивности фотоэмиссии из Ti 3d – карманов, связанное, по всей видимости, с переносом заряда от Ag в зону проводимости TiS_2 . Сдвиги внутренних уровней незначительны. Наряду с явным возрастанием заполнения зоны проводимости и, следовательно, возрастанием энергии Ферми, это обстоятельство указывает на одновременное понижение эффективного заряда атомов, так что оба эффекта компенсируют друг друга.

Единственным существенным изменением электронной структуры оказалось возникновение новой спектральной особенности, наблюдаемой при нормальной эмиссии при энергии 1,4 эВ. Эта особенность объяснена как результат структурных искажений, вносимых в решётку серебром: внедрение серебра приводит к росту межслоевых расстояний и, следовательно, понижению дисперсии S 3p – орбиталей. В исходном TiS_2 эти орбитали давали крайне широкий и размазанный по энергии сигнал, который резко увеличивает свою контрастность при уменьшении дисперсии.

Аналогичные результаты были получены в работе [51.2] методом фотоэмиссии без углового разрешения. В этой работе был исследован образец определённого состава – $\text{Ag}_{1/3}\text{TiS}_2$. При этом сдвиги внутренних уровней также оказались незначительны, однако значительным было их уширение, указывающее на возможную неоднородность в подрешётке Ti и S, вызванное координацией их серебром. Вероятно, это является признаком слабой локализации электронов,

перенесённых в зону проводимости. Следует отметить, что зонные расчёты, выполненные в работах [50.2, 51.2], также как и в работах по изучению электронной структуры интеркалатов со щелочными металлами, не вызывают доверия, поскольку в качестве структурной модели использовались параметры, взятые для других систем, а значение z-координаты халькогена принималось равным 0,25. Таким образом, хорошее согласие эксперимента с такого рода расчётами не кажется информативным.

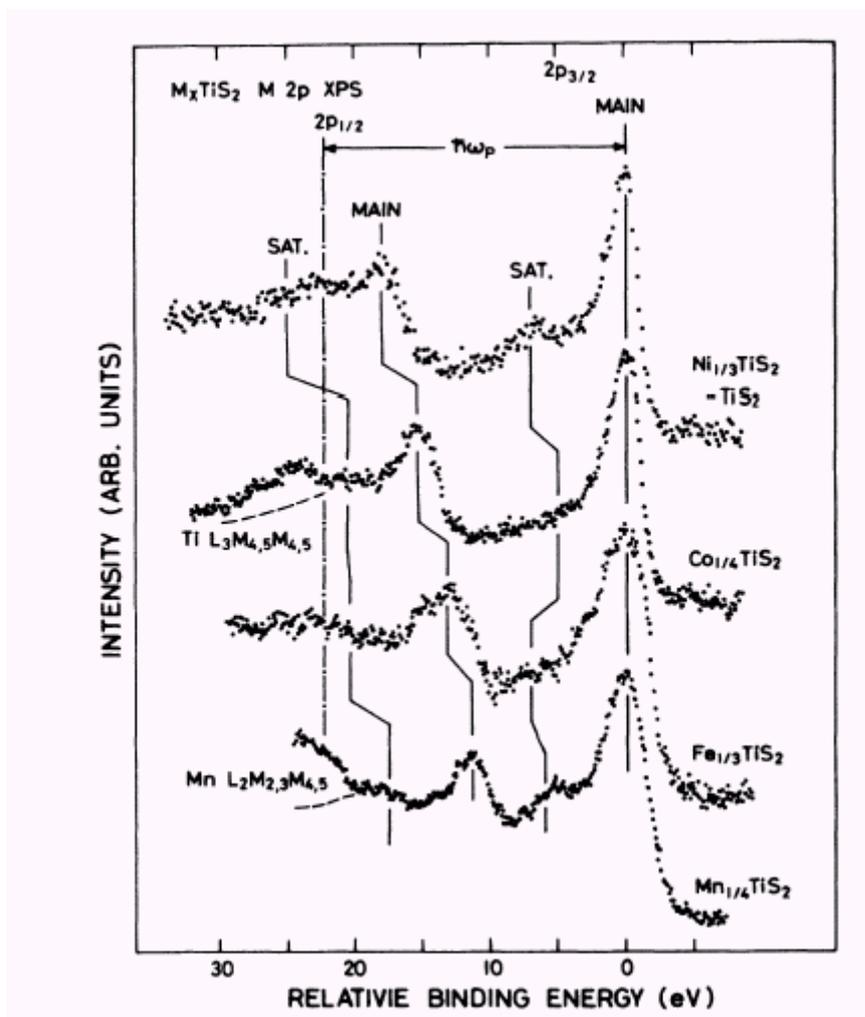


Рисунок 16.2.

Фотоэмиссионные спектры 2p-внутренних уровней внедрённых металлов в M_xTiS_2 [52.2]. Наряду с основными пиками наблюдаются спутники со стороны большей энергии связи.

Наиболее подробно интеркалатные соединения M_xTiS_2 (M – переходный металл, Mn, Fe, Co, Ni); были изучены в работе [52.2]. Сравнение энергии внутренних уровней интеркалированных переходных металлов с энергиями их же, но в бинарных сульфидах, позволило установить наиболее вероятное валентное состояние: все металлы, за исключением Co оказались двухвалентны. Последний же, видимо, представляет смесь 2-х и 3-х валентных атомов. На спектрах внутренних уровней интеркалированных металлов наблюдалась ярко выраженная спутниковая структура. Известно, что такая структура появляется вследствие экранировки

лигандами возбуждённого состояния атома с дыркой на внутреннем уровне. Тогда состояние атома можно представить в виде суперпозиции состояний с экранированной и неэкранированной дырками на внутреннем уровне. Основной пик соответствует экранированному состоянию, а сателлит – неэкранированному. Ясно, однако, что такой механизм возможен только в случае ковалентной связи атома с ближайшим окружением. В этом случае подвижность электронов невелика и возможно наблюдение как экранированного, так и неэкранированного состояний. Если же состояния на уровне Ферми металлизированы, то время жизни неэкранированного состояния становится столь мало, что наблюдать его уже невозможно. Кроме того, резко падает эффективность экранировки. Следовательно, такая сателлитная структура не согласуется с моделью жёсткой зоны, хорошо подходящей для описания процессов интеркалирования щелочных металлов – перенос заряда в зону проводимости решётки-матрицы без искажения (или с минимальными искажениями) последней. Действительно такая сателлитная структура, не наблюдалась в случае интеркалирования щелочных металлов и серебра в TiS_2 . Что касается внутренних 2р состояний серы, то интеркаляция приводит к возрастанию энергии связи, что хорошо согласуется с увеличением энергии Ферми в интеркалатных материалах. Сателлиты при этом отсутствуют. Совершенно иная картина наблюдается в Ti2р спектрах. Энергия связи этих состояний уменьшается при интеркалировании, сателлиты хорошо выражены, хотя и слабее, чем в 2р – спектрах интеркалированных переходных металлов. Поскольку интеркаляция приводит к возрастанию энергии Ферми, то уменьшение энергии связи можно объяснить только снижением эффективного заряда атома титана. Вероятно, это может быть результатом тех же процессов, что приводят к формированию сателлитов – экранировке атомного остова титана электронами, внесёнными при интеркалировании.

Таблица 2.2.

Энергии связи внутренних линий TiS_2 , интеркалированного переходными металлами [52.2]

Состав	Энергия связи $E_B \text{ S}2p_{3/2}$, эВ	Энергия связи $E_B \text{ Ti}2p_{3/2}$, эВ
TiS_2	160,9	456,4
$\text{Mn}_{1/4}\text{TiS}_2$	161,1	456,2
$\text{Fe}_{1/3}\text{TiS}_2$	161,2	455,7
$\text{Co}_{1/4}\text{TiS}_2$	161,0	455,6
$\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$	161,1	455,6

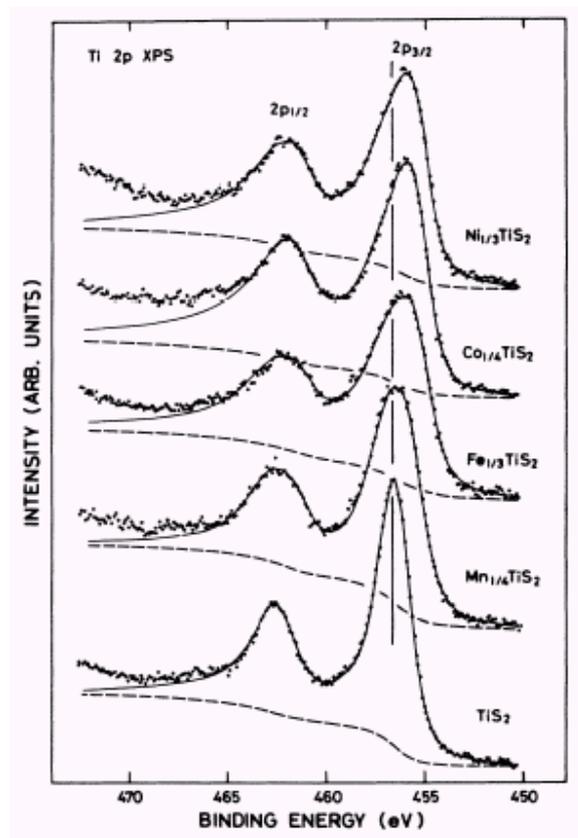
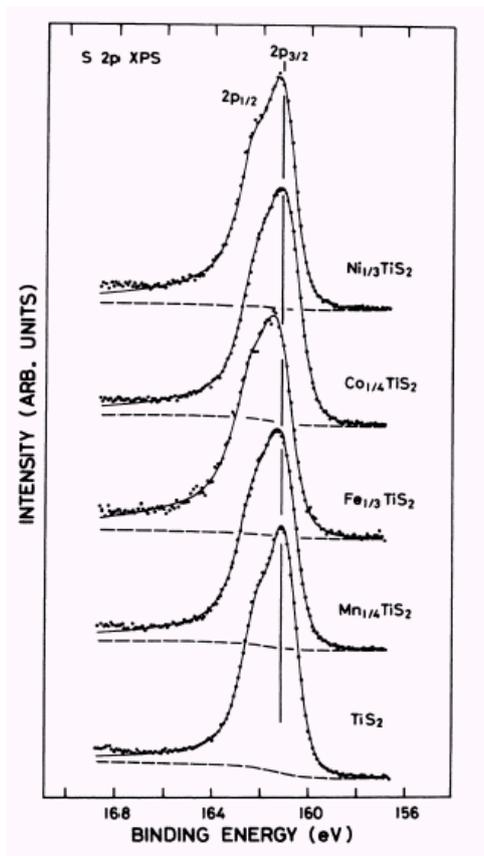


Рисунок 17.2.

Фотоэмиссионные 2p – спектры внутренних уровней серы (слева) и титана (справа) M_xTiS_2 [52.2]. Тогда как спектры для серы хорошо описываются одной кривой, соответствующей одному типу состояний, описание спектров титана требуют, по мнению авторов, привлечения двух кривых, каждая из которых описывает спиновый дублет $Ti2p_{3/2} - Ti2p_{1/2}$. Предполагается, что одна из составляющих дублета связана с экранировкой лигандами дырки в возбуждённом атоме.

Авторы [52.2] предположили, что такое экранирование можно описать как результат изменения энергии дна зоны проводимости и, следовательно, энергии электронов проводимости вблизи ионизированного атома титана. Фактически, это эквивалентно предположению о формировании виртуальных связанных состояний. Подробно эта концепция будет рассмотрена в Главе 3, однако, ясно, что такие электроны нельзя более рассматривать как металлизированные. Аналогичные сателлиты наблюдаются в бинарных халькогенидах соответствующих 3d-металлов и являются проявлением ковалентности связи М-Х. Следует заметить, что сателлиты наблюдаются только в спектрах титана и интеркалированных металлов, но отсутствуют в спектрах серы. Это наводит на мысль о том, что локализация электронов связана с $Ti 3d$ – состояниями и

интеркалированных металлов, но отсутствует в зонах, образованных, в основном, орбиталями серы. Таким образом, перенос электронов при интеркаливании переходных металлов происходит не в зону проводимости исходного соединения, а в эффективную квази-молекулярную зону виртуально связанных состояний, вклад в которую дают 3d-состояния интеркаланта и Ti решётки-матрицы. Возможно, именно это обстоятельство сказывается на различном структурном поведении интеркалатных соединений TiS_2 с щелочными металлами и серебром, с одной стороны, для которых рост содержания примеси приводит к увеличению межслоевого расстояния, и соединений с переходными металлами, где внедрение или практически не изменяет межслоевого расстояния, или даже приводит к его уменьшению. Причиной формирования такой квази-молекулярной зоны в случае внедрения переходных металлов может быть различие в заряде ионов этих металлов – для серебра и щелочных металлов заряд – e, а для переходных металлов, демонстрирующих валентность 2 и выше – не менее 2e.

Ещё один аргумент в пользу формирования квази-молекулярной зоны можно получить из спектров валентной зоны M_xTiS_2 , где разностные спектры ясно показывают наличие относительно узкой дополнительной зоны, близкой к уровню Ферми и появляющейся при интеркаливании. Следует отметить, что её интенсивность коррелирует, по крайней мере качественно, с характером деформации решётки при интеркаляции. Так, интеркаляция Mn приводит к увеличению параметра c_0 , и в $Mn_{1/4}TiS_2$ дополнительная плотность состояний на уровне Ферми практически отсутствует; интеркаляция Fe практически не изменяет c_0 , и дополнительные состояния на уровне Ферми заметны, хотя и невелики, Co и Ni вызывают сильное уменьшение c_0 , и для соединений с этими металлами дополнительная плотность состояний на уровне Ферми велика. Схожие данные относительно влияния интеркаляции TiS_2 переходными металлами получены и в работе [53.2]. Там также наблюдалось возникновение новой зоны чуть ниже уровня Ферми в случае интеркаляции Fe, Co и Ni. Дополнительный пик, возникающий в случае интеркалирования Mn, имеет заметно меньшую энергию связи и может быть объяснён заполнением зоны проводимости TiS_2 . Для материалов, интеркалированных кобальтом, получена концентрационная зависимость интенсивности линии, соответствующей состояниям вблизи уровня Ферми и возникающей при интеркаляции. Показано, что интенсивность этой линии растёт с ростом содержания кобальта. Для состава $Co_{1/3}TiS_2$ изучено влияние энергии возбуждения на интенсивность спектров при нормальном падении излучения. Показано, что дополнительные состояния практически не зависят от энергии возбуждения, что указывает на отсутствие дисперсии этих состояний. Таким образом, наблюдаемый комплекс свойств хорошо согласуется с предположением о формировании квази-молекулярной зоны гибридных состояний $Ti3d/M3d$ при интеркаляции переходных металлов.

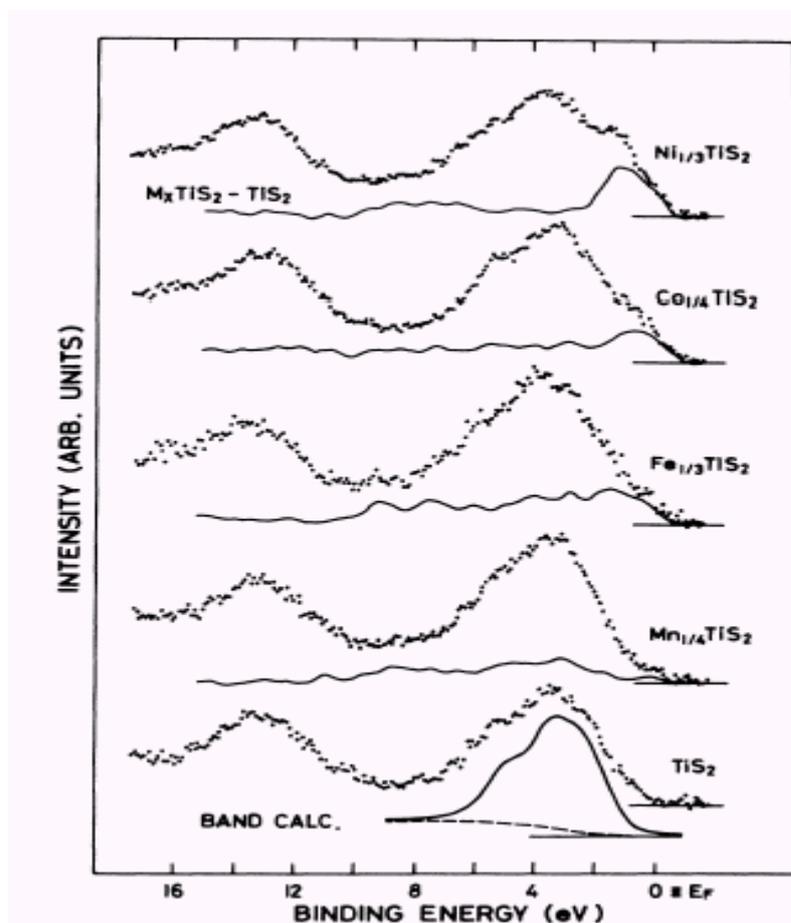


Рисунок 18.2.

Фотоэмиссионные спектры валентных состояний $M_x\text{TiS}_2$ [52.2]. Обращает на себя внимание возрастание интенсивности на уровне Ферми при интеркаляции железа, кобальта и никеля. Интеркаляция марганца практически не влияет на эту величину.

Ещё более прямую проверку вывод о неоднородном распределении электронов, внесённых при интеркалировании, получил в работах группы Мартинеса, основные результаты которых суммированы в работе [54.2]. Тщательный анализ формы линии S 2p - состояний показал, что интеркаляция приводит к их расщеплению на состояния с большей и меньшей энергией связи. Величина расщепления составила 1 эВ для $\text{Fe}_{1/4}\text{TiS}_2$, 1,2 эВ для $\text{Co}_{1/4}\text{TiS}_2$ и 1,4 эВ для $\text{Ni}_{1/4}\text{TiS}_2$. Аналогичное уширение этих линий наблюдалось и ранее, в работах [52.2, 53.2], однако, такого анализа там сделано не было. Отношение интенсивности линии с большей энергией связи к интенсивности линии с меньшей энергией связи оказалось практически совпадающим с концентрацией интеркаланта. Естественный вывод заключается в том, что интеркаляция приводит к увеличению энергии связи внутренних уровней серы, координированной интеркалантом. Однако, это означает, что эффект увеличения энергии связи обусловлен отнюдь не увеличением энергии Ферми при интеркаляции, как это считалось ранее [52.2]. В этом случае энергии связи выросли бы

одинаково у всех атомов серы. Таким образом, появление при интеркаляции атомов серы в разной степени окисления ясно подтверждает неметаллический характер электронов, вносимых при интеркалировании.

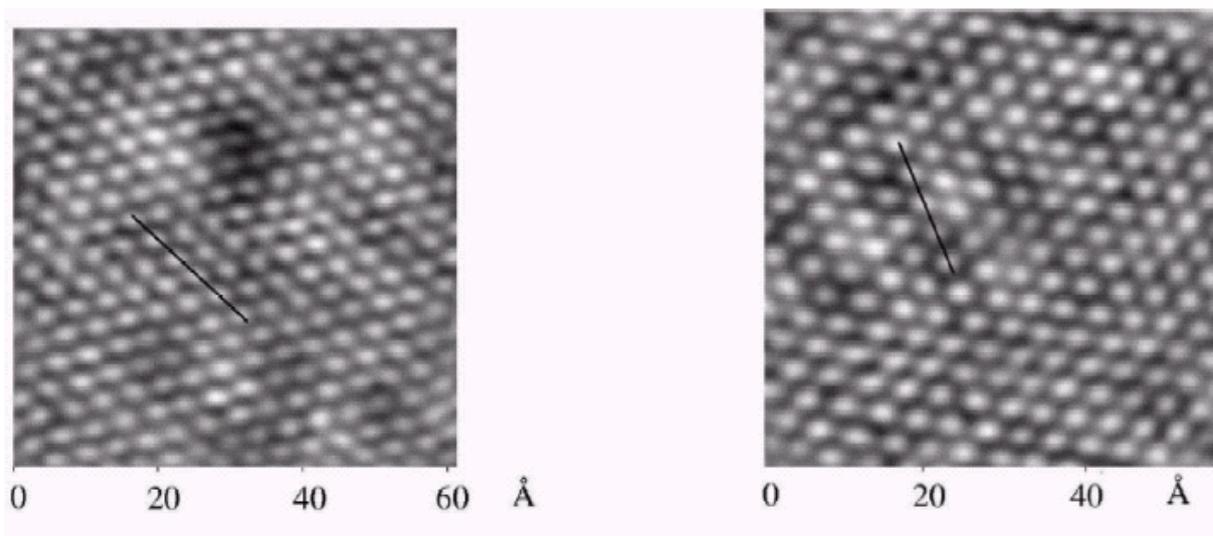


Рисунок 19.2.

STM – изображение плоскости атомов серы в TiS_2 (слева) и $\text{Fe}_{1/4}\text{TiS}_2$ (справа) [54.2]. Тёмные пятна в случае TiS_2 есть результат дефектов кристаллической структуры. Тёмные пятна в случае $\text{Fe}_{1/4}\text{TiS}_2$ упорядочены в соответствии со структурными данными об упорядочении железа и их концентрация также соответствует концентрации атомов железа.

Это неоднородное распределение авторы [54.2] наблюдали и на изображении туннельного микроскопа (STM). Элементный анализ показал, что при наблюдении в STM картина создаётся только плоскостью атомов серы. На этой картине наблюдаются неоднородности в подрешётке серы, имеющие вид относительно тёмных и светлых упорядоченных пятен. Подсчёт концентрации тёмных пятен показывает, что они могут быть связаны только с серой, координированной интеркалантом (авторы почему-то сделали прямо противоположный вывод). Тёмные пятна соответствуют более сильной степени окисления. Стало быть, интеркаляция приводит не к восстановлению серы, как это должно было бы быть в соответствии с моделью жёсткой зоны, а напротив – к её окислению. С другой стороны, увеличение энергии внутренних уровней интеркалированных металлов, совпадающее с тем, что наблюдалось в [54.2], ясно показывает, что интеркалант ионизируется, отдавая электроны. Однако из описанных спектральных данных следует, что эти электроны не принимаются ни одной из подрешёток.



Рисунок 20.2.

Схема обмена электронами между примесным квазимолекулярным уровнем и зонами исходного соединения. E_F^0 и E_F^1 - положение уровня Ферми до и после интеркалирования. Интеркаляция приводит к формированию примесных состояний ниже уровня Ферми. Эти состояния захватывают электроны из зоны проводимости и валентной зоны, приводя к понижению уровня Ферми.

Представляется, что единственным способом преодолеть это противоречие может служить предположение о возникновении при интеркаляции квази-молекулярного уровня (или зоны), не центрированного ни на одном из атомов материала. В эти состояния и происходит перенос электронов интеркаланта. Ясно, однако, что такие состояния должны иметь энергию связи больше, чем валентные состояния атомов решётки. Следовательно, они должны располагаться под уровнем Ферми. Действительно, Рис. 18.2. совершенно ясно показывает, что интеркаляция приводит к появлению дополнительных состояний чуть ниже уровня Ферми. Попытки связать эти состояния с вкладом атомных состояний интеркалированных атомов представляются необоснованными. Во-первых, потому что при расчётах электронной структуры, являющихся основанием для такой интерпретации, использована структурная модель, не совпадающая ни с имеющимися структурными данными [52.1], ни с непосредственно наблюдаемым в STM упорядочением интеркаланта. Во-вторых, легко видеть, что при одинаковой концентрации Mn и Co интенсивности этих линий отличаются примерно на порядок. То же самое можно сказать и в случае Fe и Ni. Вероятно, различие в интенсивности этих линий можно связать с различием в степени заполнения квази-молекулярного уровня. Действительно, видно, что максимум линии в случае интеркаляции Ni соответствует наибольшей энергии связи среди всех рассмотренных соединений. То обстоятельство, что и интенсивность этой линии также максимальна, свидетельствует в пользу предложенной модели.

Как отмечалось выше, имеет место корреляция между интенсивностью линии под уровнем Ферми и характером деформации решётки при интеркалировании: чем интенсивнее линия, тем сильнее сжимается решётка. Представляется, что это можно рассматривать как результат формирования квазимолекулы, отвечающей за квази-молекулярные состояния. Поскольку появление уровня сопровождается деформацией решётки и амплитуды этих эффектов связаны, то такое образование можно трактовать как примесный полярон. Степень заполнения определяется глубиной залегания зоны поляронных состояний относительно уровня Ферми исходного материала. Глубина же залегания, в свою очередь, растёт с ростом заряда иона интеркаланта (потенциала его ионизации), который увеличивается с ростом атомного номера переходного металла.

Вышесказанное можно проиллюстрировать схемой, приведённой на рис. 20.2. Если интеркаляция приводит к формированию квазимолекулярного уровня под уровнем Ферми, то он будет действовать как акцептор, захватывая электроны из валентной зоны и зоны проводимости исходного материала. Глубина залегания такого уровня может определяться зарядом иона интеркалированного металла. Ясно, что чем глубже под уровнем Ферми залегает такой уровень, тем больше будет его степень заполнения и, следовательно, интенсивность соответствующей линии в спектре валентных состояний. В случае если примесный уровень будет иметь энергию больше, чем энергия Ферми, очевидно, он будет опустошен и электроны внедрённого металла будут заполнять зону проводимости TiS_2 . Вероятно, именно так обстоит дело в случае внедрения одновалентных металлов – серебра и щелочных металлов. В этом случае не наблюдается сжатия решётки, а напротив – интеркаляция приводит к росту ширины межслоевых промежутков.

Информация о характере этих примесных состояний может быть получена с помощью ARPES, результаты которого для M_xTiS_2 , $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$, из работы [55.2] приведены на Рис. 21.2. Видно, что интеркаляция приводит к возникновению вблизи уровня Ферми двух новых особенностей: одной непосредственно на уровне Ферми и совершенно бездисперсионной зоны расположенной, в случае интеркаляции Co и Ni ниже уровня Ферми на 0,5 и 1 эВ, соответственно. Особенность расположенная непосредственно на уровне Ферми может быть идентифицирована как результат заполнения зоны проводимости. Точно такая же особенность возникает в случае интеркаляции щелочных металлов, см., например, Рис. 22.2. Видно, что экспериментальная особенность на уровне Ферми оказывается практически бездисперсионной, в отличие от теоретических расчётов. Вероятно, это результат крайне упрощённой структурной модели, использованной при генерации теоретических дисперсионных кривых. В частности, модель не учитывает локального изменения координации атома титана халькогеном. Видимо изменение структуры приводит к выравниванию энергий минимумов зоны проводимости в разных точках зоны Бриллюэна.

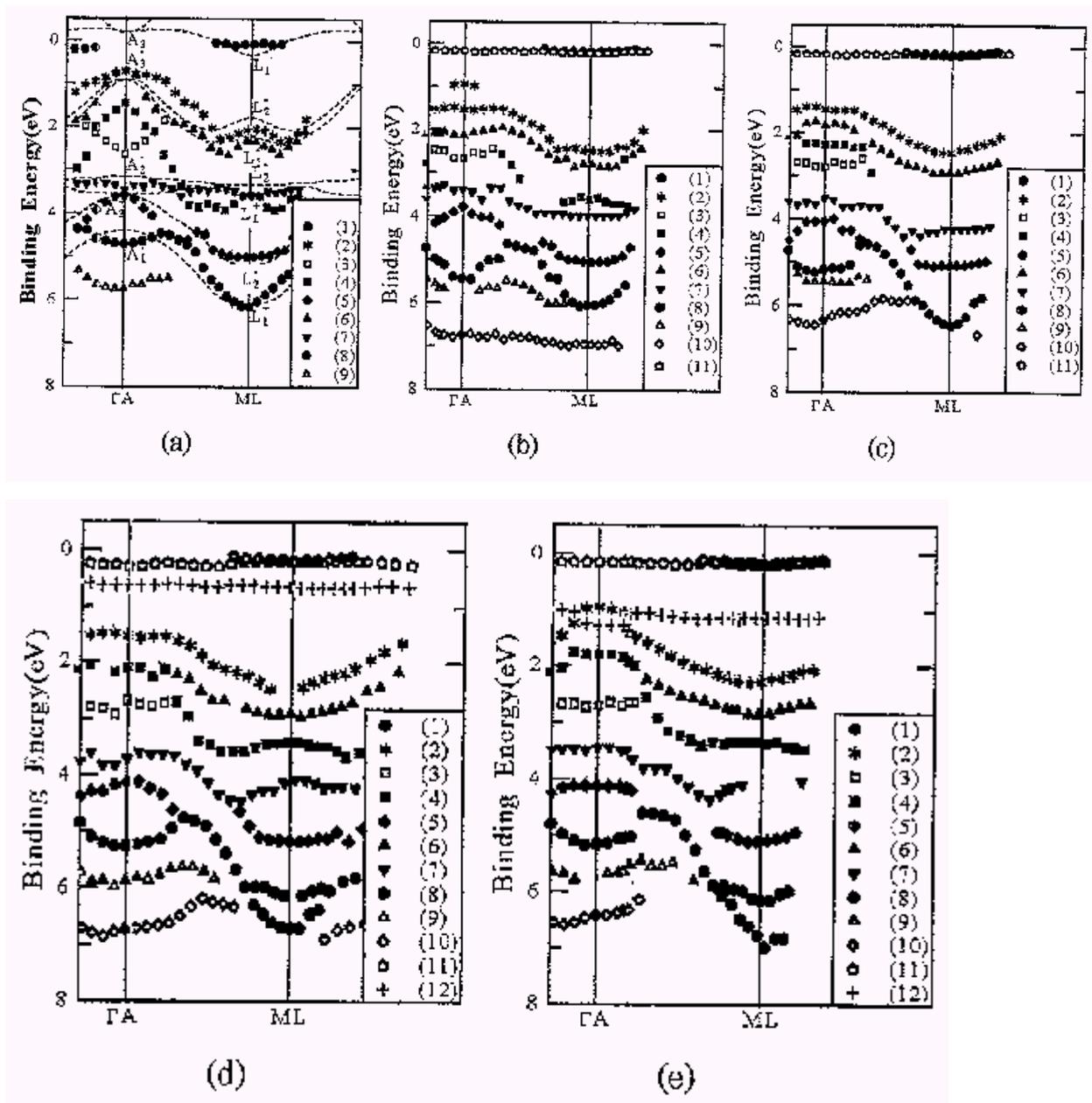


Рисунок 21.2.

Экспериментальные энерго-дисперсионные кривые для направления Γ -M зоны Бриллюэна M_xTiS_2 [56.2] а) TiS_2 , $M =$ б) Mn, в) Fe, г) Co, д) Ni. Пунктирная линия на панели (а) – теоретические расчёты из работы [4.2].

Альтернативное объяснение состоит в возможной генерации точечных дефектов из-за неравномерности распределения щелочного металла в образцах после напыления.

Если дополнительная интенсивность на уровне Ферми наблюдается для всех интеркалатных материалов, то бездисперсионные состояния под уровнем Ферми наблюдаются только для соединений с Co и Ni. Именно для этих металлов интеркаляция приводит к

несомненному сжатию решётки в направлении оси c . Такое поведение может быть объяснено возникновением ковалентной связи внедрённого металла с решёткой-матрицей. Тогда становится ясно, что состояние атомов, входящих в ближайшее окружение интеркаланта, будет существенно иным, нежели у атомов, интеркалантом не координированных. Поскольку обсуждаемая зона залегает ниже уровня Ферми, то она может быть охарактеризована как эффективный акцептор электронов зоны проводимости. Следовательно, у атомов, окружающих интеркалированный металл, должна быть повышенная степень окисления по сравнению с остальными. Этот вывод хорошо согласуется с результатами [54.2], где показано, что внедрение переходных металлов приводит к отщеплению от основного спинового дублета S $2p_{3/2-1/2}$ такого же, но соответствующего более высокой энергии связи. Очевидно, что это свидетельствует о более высокой степени окисления. Величина, на которую увеличивается энергия связи S $2p_{3/2-1/2}$ – состояний близка к глубине залегания обсуждаемых состояний под уровнем Ферми. Это позволяет идентифицировать эту зону как искомый квазимолекулярный уровень, работающий как ловушка для электронов, внесённых при интеркалировании. Обращает на себя внимание полное отсутствие дисперсии этой примесной зоны, указывающее на локализованный характер этих состояний.

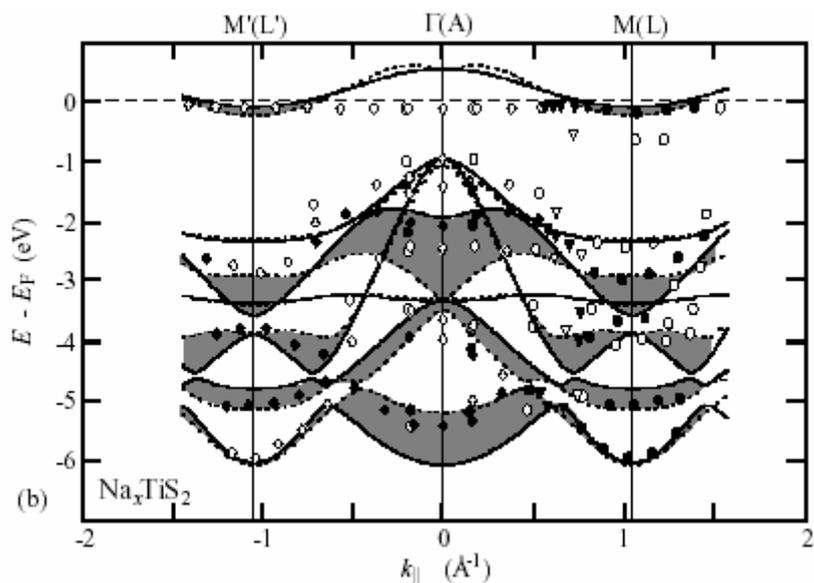


Рисунок 22.2.

Экспериментальные энерго-дисперсионные кривые для направления Γ - M зоны Бриллюэна Na_xTiS_2 [48.2] (точки). Хорошо видно появление бездисперсионной особенности непосредственно на уровне Ферми.

Наиболее тщательно исследованы ARPES для системы Ni_xTiS_2 [56.2]. В этой работе проанализирован и учтён вклад от k_{\perp} . Дисперсия зон в направлении нормали к базисной плоскости существенно увеличивается при интеркалировании, см. Рис.23.2, что не удивительно

ввиду сближения слоёв TiS_2 при внедрении никеля. ARPES – результаты показывают, что новая бездисперсионная зона, залегающая на 1 эВ ниже уровня Ферми, появляется в направлениях Γ -М и Γ -К. Следует отметить, что возникновение аналогичных зон наблюдалось и при загрязнении TiS_2 избытком титана [32.2], также вызывающем сжатие решётки в направлении оси c .

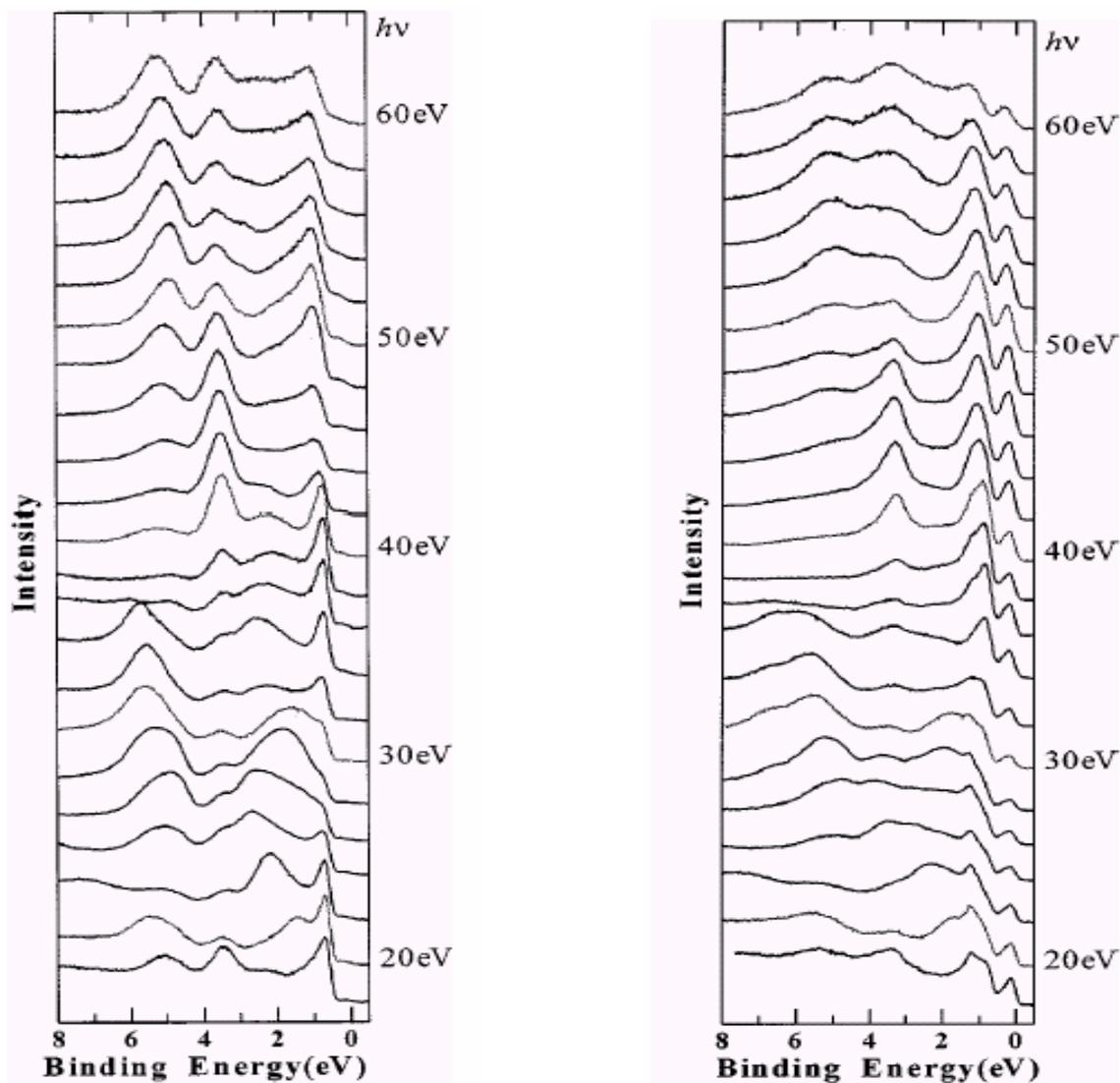


Рисунок 23.2.

Спектры нормальной эмиссии TiS_2 (справа) и $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$ (слева) [56.2]. Видно, что для зон, близких к уровню Ферми, интеркалирование приводит к небольшому увеличению дисперсии.

Что касается интеркалатных соединений других дихалькогенидов титана – TiSe_2 и TiTe_2 , то данные об их электронной структуре крайне немногочисленны. Пожалуй, наиболее информативной является работа автора [57.2], посвящённая фотоэмиссионным и эмиссионным исследованиям TiSe_2 , интеркалированного кобальтом и хромом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследования электронной структуры интеркалатных соединений TiSe_2 и TiTe_2 впервые выполнены автором настоящей работы. Экспериментально электронная структура интеркалатных материалов исследовалась методами фотоэмиссионной, рентгеноэмиссионной, абсорбционной спектроскопии и методом ARPES. Теоретические основы этих методов изложены в литературном обзоре настоящей главы. Фотоэмиссионные спектры были получены на спектрометре Perkin-Elmer университета Оснабрюкка (Германия) с энергетическим разрешением 0,3 эВ. Рентгеноэмиссионные спектры получены на спектрометре PCM-500 с электронным возбуждением и энергетическим разрешением 0,7 эВ. ARPES выполнен с использованием спектрометра SCIENTA SES 200 и с помощью возбуждающего излучением He I (21,23 эВ) для $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ (университет Саарбрюкена, Германия) и синхротронного излучения с энергией 56 эВ для $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ (синхротрон HiSOR, Хиросимский университет, Япония). Энергетическое разрешение ARPES составило ~ 5 мэВ, угловое – менее 1° . Абсорбционные и резонансные эмиссионные спектры были получены на синхротроне MAX-II (MAX-lab, Уппсала, Швеция) с разрешением 0,1 и 0,25 эВ, соответственно. Абсорбционные спектры были измерены методом полного выхода по току (TEY). Все эксперименты выполнены на свежей поверхности монокристаллов, полученной сколом в условиях высокого вакуума непосредственно в рабочей камере спектрометра.

Фотоэмиссионные $\text{Ti}2p$ спектры Cr_xTiSe_2 и Co_xTiSe_2 , см. Рис. 24.2, показывают значительное увеличение энергии связи этих состояний по сравнению с TiSe_2 . Это может быть либо следствием увеличения энергии Ферми и заполнения зоны проводимости, либо увеличения степени ионизации атома Ti и роста его эффективного заряда. Существенное уменьшение проводимости при интеркаляции, см. Главу 3, заставляет отвергнуть первый вариант объяснения и остановиться на втором. Это обстоятельство совершенно определённо указывает на формирование квазимолекулярного уровня, поскольку иначе невозможно объяснить увеличение степени ионизации Ti вследствие внедрения другого металла.

Следует отметить, что в случае интеркаляции TiS_2 наблюдается противоположный эффект – уменьшение энергии связи $\text{Ti}2p$ -состояний. Это может указывать на небольшое уменьшение степени ионизации и эффективного заряда атома Ti в этом случае. Такое различие можно связать с увеличением поляризуемости решётки при утяжелении халькогена, облегчающее её деформирование при образовании поляронов.

Действительно, усиление эффекта окисления Ti при внедрении металлов в TiSe_2 , по сравнению с тем, что наблюдается для TiS_2 , коррелирует с большей величиной деформации сжатия, наблюдающейся в случае TiSe_2 и может быть связано с облегчением деформируемости из-за возрастания поляризуемости решётки при замене S на более тяжёлый Se. Очевидно, большая

жёсткость (меньшая поляризуемость) решётки TiS_2 затрудняет деформацию сжатия и препятствует образованию квазимолекулярного уровня.

Как уже отмечалось, в случае интеркалатных соединений TiS_2 примесная зона на ARPES-спектрах залегает тем ниже под уровнем Ферми, чем выше заряд, а, значит и потенциал ионизации иона внедрённого металла. Так, для Co^{2+} потенциал ионизации составляет 17,084 эВ, а для Ni^{2+} - 18,169 эВ [58.2], а примесный уровень наблюдается на глубине 0,5 эВ для $\text{Co}_{1/3}\text{TiS}_2$ и 1 эВ для $\text{Ni}_{1/3}\text{TiS}_2$. О глубине залегания такого уровня в интеркалатных соединениях на основе TiSe_2 можно судить по степени опустошения зоны проводимости, которое, очевидно, тем больше, чем глубже под уровнем Ферми залегает примесный уровень. Действительно энергия связи $\text{Ti}2p_{3/2}$ – линии составляет 455,0 эВ в случае TiSe_2 и 455,5 и 455,8 эВ в случае $\text{Co}_{0,23}\text{TiSe}_2$ и $\text{Cr}_{0,1}\text{TiSe}_2$, соответственно. Потенциал же ионизации Cr^{3+} составляет 31 эВ [58.2], то есть, существенно выше, чем для Co^{2+} .

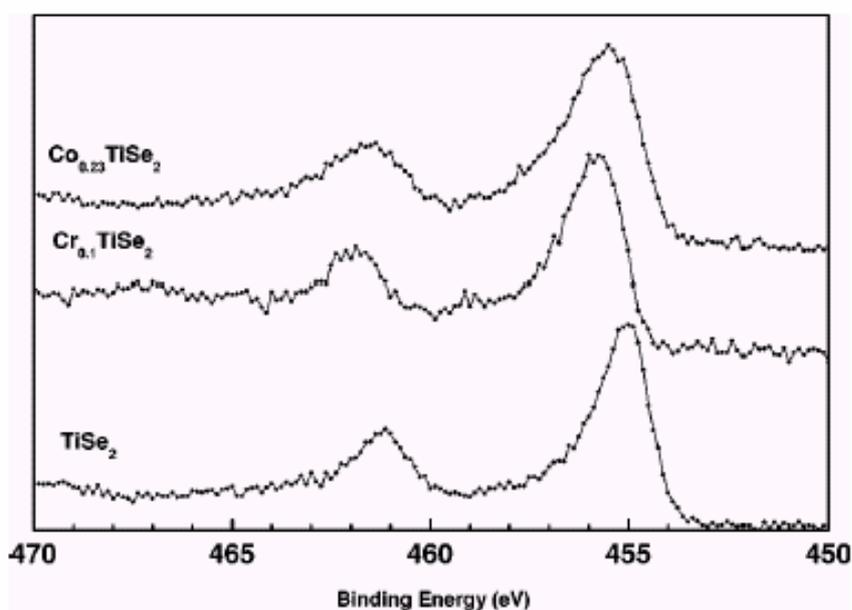


Рисунок 24.2.

Фотоэмиссионные спектры $\text{Ti}2p$ -состояний в исходном TiSe_2 (нижний спектр) и в интеркалированных материалах на его основе – $\text{Co}_{0,23}\text{TiSe}_2$ и $\text{Cr}_{0,1}\text{TiSe}_2$ [57.2]. Линии с большей и меньшей энергией связи соответствуют $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ – ветвям спинового дублета, соответственно.

В работах [57.2, 59.2] минимизированием полной энергии системы выполнен расчёт локальных искажений структуры вблизи атома интеркаланта. Расчёты выполнены А.Н.Постниковым по просьбе автора методом полного потенциала линейризованных присоединённых плоских волн, программный пакет WIEN97.

Для выполнения таких расчётов необходимо выбрать элементарную ячейку, обладающую трансляционной идентичностью. Ясно, что в случае разупорядочения в подрешётке интеркаланта такая трансляционная идентичность недостижима в принципе. Поэтому расчёты были сделаны для гипотетической сверхструктуры $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3} \times 3c_0$, отвечающей составу $x = 1/3$. Помещая атом интеркаланта в позицию (000), получаем 2 типа атомов титана: в позиции с координатами $(00\frac{1}{2})$ и $\pm(00\frac{1}{2} \pm \Delta)$; первый из них не имеет в своём окружении атомов интеркаланта, а второй координирован им. Соответственно, получаем 6 типов атомов Se:

$$\begin{aligned} & \pm(1 - \Delta_1 - \Delta_2, \frac{1}{3} - \Delta_3, 2z + \Delta_4); \\ & \pm(\frac{2}{3} + \Delta_3, \frac{2}{3} - \Delta_2, 2z + \Delta_4) \\ & \pm(\frac{1}{3} + \Delta_2, \Delta_2 + \Delta_3, 2z + \Delta_4). \end{aligned}$$

Величины смещений атомов решётки TiSe_2 , вызванные их взаимодействием с интеркалированным Co и Cr, соответствующие минимуму полной энергии системы, приведены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Смещения атомов решётки TiSe_2 при интеркалировании Co и Cr, вызванные локальным искажением решётки вблизи атома интеркаланта. Координатный смысл смещений приведён в тексте.

M	$\Delta_1 \times 10^3$	$\Delta_2 \times 10^3$	$\Delta_3 \times 10^3$	$\Delta_4 \times 10^3$
Cr	0,26	1,89	0,47	-1,13
Co	-0,02	1,53	0,50	-1,40

Хорошо видно, что величины смещений на три порядка величины меньше величины параметров решётки. Это означает, что деформация является локальной и затухает в пределах элементарной ячейки. Следовательно, интеркалирование можно рассматривать как аналог замещения центров с символическим обозначением Ti-V-Ti (V - вакансия), соответствующих элементарной ячейке, изображённой на Рис. 1.1., центрами Ti-M-Ti (M – интеркалированный металл), соответствующими центральной части сверхструктурной ячейки, изображённой на Рис. 25.2., обладающими различными характерными размерами. Именно с центрами Ti-M-Ti и можно связать

обсуждавшийся выше квазимолекулярный уровень. Отрицательные значения Δ_1 для Co_xTiSe_2 и Δ_4 для обоих соединений означают сжатие вдоль оси c . Получается, что слои селена при интеркаливании сдвигаются ближе к слоям титана, приводя к уменьшению толщины сэндвича и увеличению ширины вdB-щели. Следует отметить, что тщательные структурные исследования (см., например [60.2]) не подтверждают эту зависимость: внедрение переходных металлов приводит к сжатию именно вdB-щели и сохранению толщины сэндвича Se-Ti-Se. Причина такого противоречия с теоретическим расчётом не вполне понятна, хотя можно предположить, что это есть результат принятия z координаты Se в исходном TiSe_2 равной 0,25, тогда как точное значение z , получаемое из дифракционных экспериментов составляет от 0,258 до 0,262. То, что причина указанного расхождения заключается именно в этом, подтверждается и значениями Δ_1 для Co_xTiSe_2 и Cr_xTiSe_2 . Действительно, то, что $\Delta_1 > 0$ для Cr_xTiSe_2 указывает на увеличение расстояния между окта-позицией вdB-щели, занимаемой Cr и слоем Ti при интеркаливании. Стало быть, деформация решётки вдоль оси c связывается в этом случае только со сжатием сэндвича Se-Ti-Se при одновременном увеличении относительной ширины вdB-щели. Однако, деформация сжатия в случае Cr_xTiSe_2 существенно меньше той, что наблюдается для Co_xTiSe_2 , см. Главу 4. При более значительной деформации Δ_1 становится положительной, указывая на сжатие щели. Т.о. видно, что количественное изменение величины деформации приводит к изменению соотношения между деформацией структурных фрагментов – сэндвича Se-Ti-Se и щели между ними. Очевидно, что задание более реалистичных начальных относительных размеров этих фрагментов позволило бы получить более правильную их эволюцию при интеркаливании.

Расчитанное распределение электронной плотности в сечении вдоль оси c приведено на Рис. 26.2. Хорошо видно, что в отсутствие внедрённого атома плотность электронов в ван-дер-Ваальсовой щели крайне мала и составляет около 0,05 электрона на Å^3 . Это свидетельство слабости межслоевой связи, обеспечивающей почти двумерный характер TiSe_2 . Интеркаляция же обеспечивает возрастание электронной плотности между внедрённым атомом и атомами селена. Этот эффект наблюдается для обоих металлов и указывает на то обстоятельство, что взаимодействие с халькогеном является важнейшей частью химической связи внедрённых атомов с решёткой-матрицей. Различие же между Co и Cr состоит в том, что внедрение Cr практически не влияет на плотность электронов вдоль линии Cr-Ti, тогда как внедрение Co существенно его увеличивает. Очевидно, это указывает на важность прямого перекрытия орбиталей интеркаланта и титана решётки-матрицы. То обстоятельство, что величина сжатия решётки в случае внедрения Co намного больше, чем в случае Cr, позволяет заключить, что именно химическая связь интеркаланта с титаном решётки ответственна за деформацию сжатия.

Рисунок 25.2.

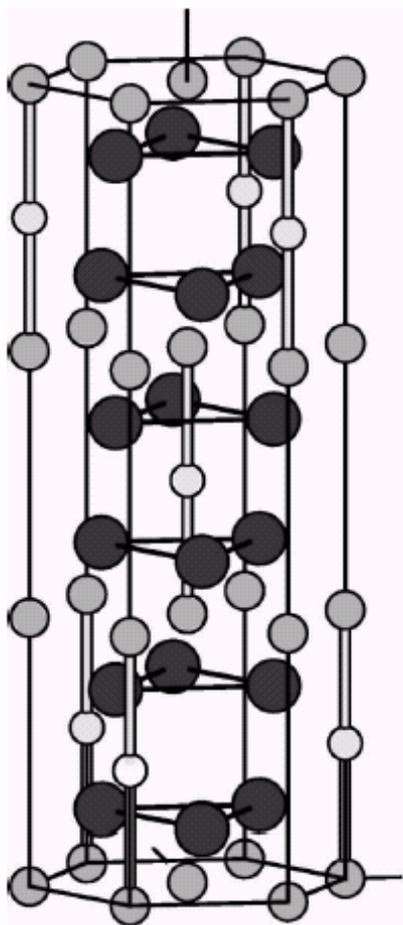


Схема гипотетического упорядочения интеркаланта в $M_{1/3}TiSe_2$, $M = Cr, Mn, Fe, Co$ использованная для расчёта электронной структуры и локальной деформации решётки вблизи атома интеркаланта [57.2, 59.2]. Структура элементарной ячейки решётки-матрицы идентична приведённой на Рис.1.1. Отличие состоит в том, что атом интеркаланта занимает окта-позицию в центре утроенной вдоль оси c исходной элементарной ячейки. Следует отметить, что экспериментально такое упорядочение в этих материалах не наблюдается. Оно выбрано из соображений удобства расчёта электронной структуры.

Расчёт ясно показывает большую степень локализации электронной плотности на атоме Cr по сравнению с Co. Это видно по большему размеру контура атома Co на Рис 26.2. и согласуется с тем, что в случае Co имеет место гибридизация его валентных состояний как с селеном, так и с титаном, а в случае Cr только с селеном. Ясно, что в последнем случае степень локализации электронов на узле, занимаемом интеркалантом должна быть больше.

Пространственное распределение электронной плотности вдоль линии $M - Ti$ показано на Рис. 27.2. Плотность электронов на атоме Co существенно выше, чем на Cr, что согласуется с конфигурациями ионов этих металлов: $Co^{2+} (3d^7)$ и $Cr^{3+} (3d^3)$. Также видно, что размер иона Co несколько больше, чем иона Cr. При этом величина сжатия, напротив, в случае Co_xTiSe_2 больше, чем в случае Cr_xTiSe_2 . Плотность электронов на Ti заметно больше в случае Co_xTiSe_2 . Вероятно, это связано с большим опустошением зоны проводимости $TiSe_2$ в случае внедрения Cr, что и обеспечивает большее возрастание энергии связи $Ti2p$ состояний.

Фотоэмиссионные $2p$ спектры Cr и Co приведены на Рис. 28.2. Спектр Cr демонстрирует расщепление более интенсивной линии дублета $Cr2p_{3/2}$. Менее интенсивная линия $Cr2p_{1/2}$ также обнаруживает расщепление, хотя из-за более низкой интенсивности оно плохо разрешается. Такое расщепление может быть результатом наличия нескольких кристаллографически неэквивалентных позиций, занимаемых атомами хрома в решётке Cr_xTiSe_2 . В принципе, такими позициями могут быть, в дополнение к основной окта-позиции, ещё и тетра-позиции (см. Рис. 1.1.) и возможность

замещения титана решётки-матрицы хромом. Однако, тщательный структурный анализ показывает, что суммарная концентрация атомов хрома, занимающих неосновные позиции, не превосходит 5 – 7 % при самых неблагоприятных режимах термообработки. Соотношение же интенсивностей компонентов расщеплённой линии $\text{Cr}2p_{3/2}$ близко к единице. К тому же, вероятность заполнения неосновных позиций примерно одинаковы для Co и Cr, тогда как для случая Co никаких признаков аналогичного расщепления не наблюдается. Эти факты заставляют отвергнуть кристаллографическую неэквивалентность позиций хрома как причину наблюдаемого расщепления $\text{Cr}2p_{3/2}$ линии.

Альтернативным объяснением природы расщепления $\text{Cr}2p_{3/2}$ может служить сильное обменное внутриатомное взаимодействие $2p$ - $3d$ состояний Cr, вызывающее спиновую поляризацию обеих оболочек. Такое расщепление было предсказано расчётами электронной структуры, учитывающей наличие магнитного момента на интеркалированном атоме и его окружении [59.2].

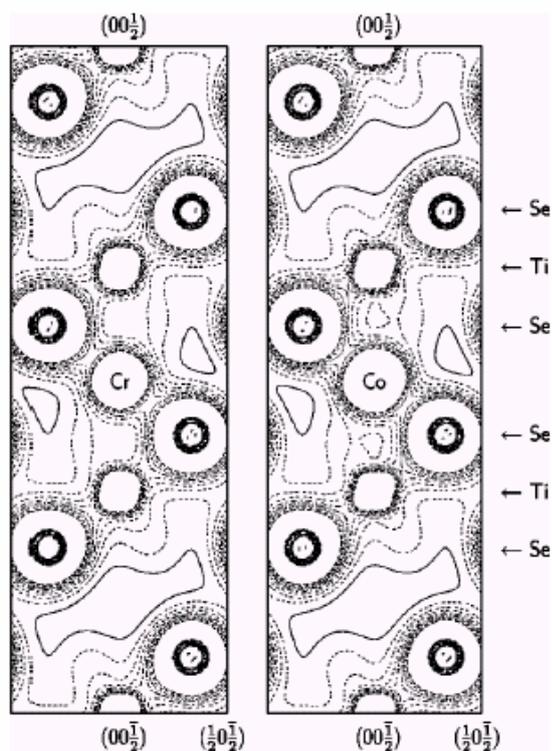


Рисунок 26.2.

Контурсы электронной плотности для $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ и $\text{Co}_{1/3}\text{TiSe}_2$ вдоль оси c [57.2]. Шаг 0,05 электрона на Å^3 .

Величины рассчитанного магнитного момента (их можно сравнить с экспериментальными результатами Главы 3) и величины спинового расщепления состояний атомов интеркалатных соединений приведены в Таблице 4.2. Из неё видно, что увеличение заполнения $3d$ -оболочки интеркалированного металла в ряду Cr ($3d^3$) – Mn ($3d^5$) – Fe($3d^6$) – Co ($3d^7$) приводит к противоположному знаку магнитного момента на атомах титана и внедрённого металла. Расчёт локальной плотности состояний (Рис. 29.2) показывает, что валентная зона TiSe_2 и TiTe_2 (не показано, но аналогично с TiSe_2) образованы, в основном, связующим Ti – X вкладом в области энергий 5 эВ ниже уровня Ферми. В зоне проводимости хорошо просматриваются два

разрыхляющих пика, связанных с Ti - Ti и Ti - X взаимодействием и расположенных на ≈ 1 и ≈ 4 эВ выше уровня Ферми. Внедрённый металл можно рассматривать как магнитную примесь со спиново расщеплёнными уровнями, которая из-за гибридизации с окружением поляризует зону проводимости (примесная модель Андерсона, подробнее см. Главу 3).

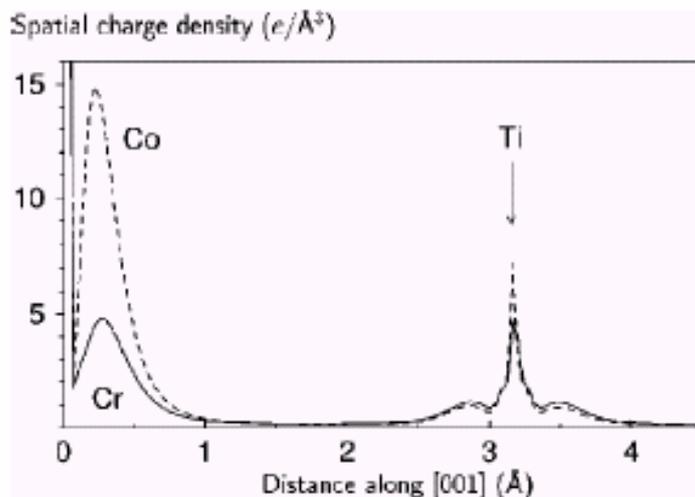


Рисунок 27.2.

Распределение электронной плотности вдоль линии интеркалант-титан для случаев внедрения Co и Cr в TiSe_2 [57.2].

Таблица 4.2.

Величины магнитных моментов атомов $M_{1/3}\text{TiX}_2$ (muffin-tin приближение) и спинового обменного расщепления их внутренних уровней ΔE_{core} [59.2]. M – интеркалированный металл, Ti 1 и 2 – атомы титана координированный и не координированный интеркалантом

Состав	Магнитный момент (μ_B)				ΔE_{core} , эВ	
	M	Ti 1	Ti 2	X	2s	2p
$\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$	2,794	0,009	0,180	-0,023	1,122	0,842
$\text{Mn}_{1/3}\text{TiSe}_2$	3,350	-0,155	-0,080	0,019	1,510	1,127
$\text{Co}_{1/3}\text{TiSe}_2$	1,376	-0,069	-0,039	0,020	0,757	0,559
$\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$	2,720	0,006	0,159	-0,016	1,134	0,868
$\text{Fe}_{1/3}\text{TiSe}_2$	2,068	-0,089	-0,065	0,003	1,085	0,825

В ряду 3d металлов наблюдается понижение энергии центра тяжести примесной зоны по мере утяжеления атомов интеркаланта, тогда как обменное расщепление максимально в середине 3d-ряда. Нижняя спиновая подзона почти заполнена для случая Cr, а начиная с Mn начинается заполнение верхней спиновой подзоны. Верхняя разрыхляющая подзона зоны проводимости (при

≈ 4 эВ) образована, в основном, d_{xz} , d_{yz} – орбиталями, а нижняя (при ≈ 1 эВ) – d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} – орбиталями. Гибридизация d_{z^2} - орбитали переходного металла и титана решётки-матрицы играет ключевую роль в магнитной поляризации окружения. Этот механизм работает для всех атомов интеркаланта с частично заполненной верхней спиновой подзоной, которая перекрывается с $Ti d_{z^2}$ - орбиталью. Для металлов, легче Mn (например, Cr), этот эффект отсутствует, состояния окружения гибридизуются с орбиталями иной ориентации и магнитный момент окружения интеркаланта оказывается того же знака, что и момент примеси. Таким образом, выбор интеркаланта с различным заполнением 3d-оболочки определяет пространственное распределение плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и может оказывать влияние на структуру материала. Внутриатомное обменное взаимодействие приводит к значительному спиновому расщеплению 3d состояний интеркаланта и может повлиять на выбор орбиталей атомов решётки-матрицы с которыми будут гибридизоваться орбитали интеркаланта. Поскольку орбитали с различной энергией имеют различную пространственную ориентацию, то выбор орбиталей может вызывать и структурные изменения, по крайней мере, в локальном окружении интеркаланта. Фотоэлектронные спектры валентной полосы $Co_{0,23}TiSe_2$ и $Cr_{0,1}TiSe_2$ демонстрируют относительно простую структуру, см. Рис. 29.2, где Se 4s состояния в диапазоне энергии связи 12-16 эВ хорошо отделены от Se 4p – Ti 3d – M 3d гибридной зоны, занимающей область энергий связи 0 – 6 эВ. Основной вклад в эту зону гибридных состояний дают состояния Ti и M, поскольку сечение ионизации Se 4p – состояний намного меньше.

Эмиссионные спектры L_α интеркалированных металлов приведены на Рис 30.2. вместе с фотоэмиссионными спектрами валентной полосы. Для получения эмиссионных спектров электрон внутренней оболочки возбуждается в состояние с энергией выше уровня Ферми. Затем происходит релаксация с испусканием поглощённой энергии в виде фотона. В данном случае возбуждается 2p – оболочка интеркалированных металлов.

Как хорошо видно из Рис. 30.2, в случае $Cr_{0,1}TiSe_2$ в процессах эмиссии участвуют состояния с энергией выше уровня Ферми. Аналогичный эффект наблюдался ранее для магнитных сплавов с сильной локализацией 3d-электронов, обеспечивающей большой локальный магнитный момент [61.3].

Принципиальная схема возникновения ре-эмиссии в случае спиновой поляризации состояний на уровне Ферми предложенная в работе [61.2], показана на Рис. 31.2.

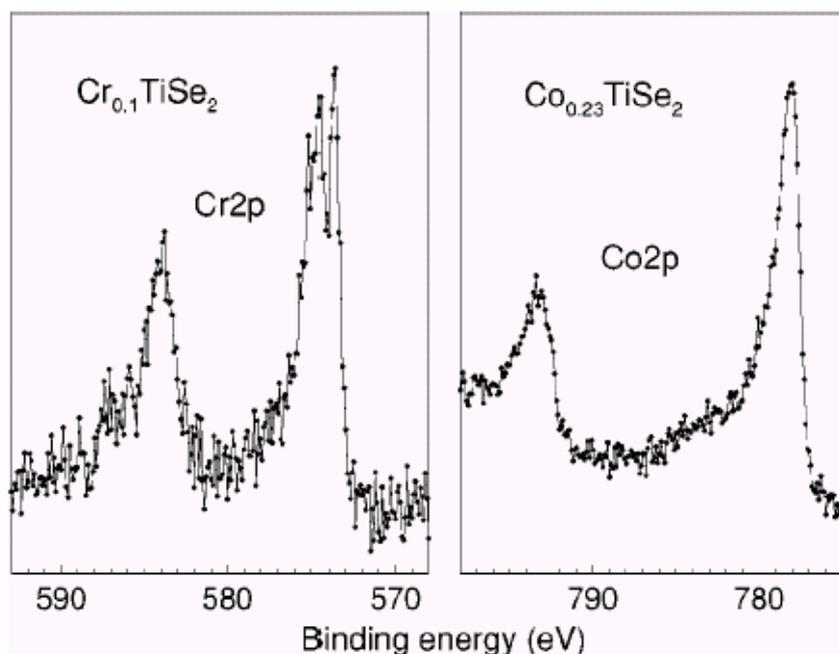


Рисунок 28.2.

2p спектры Cr и Co в $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$ и $\text{Co}_{0.23}\text{TiSe}_2$, соответственно [57.2]. Линия $\text{Cr}2p_{3/2}$ расщеплена, тогда как аналогичная линия Co – нет. Расщепление линии $\text{Cr}2p_{1/2}$ плохо видно из-за меньшей интенсивности этой линии.

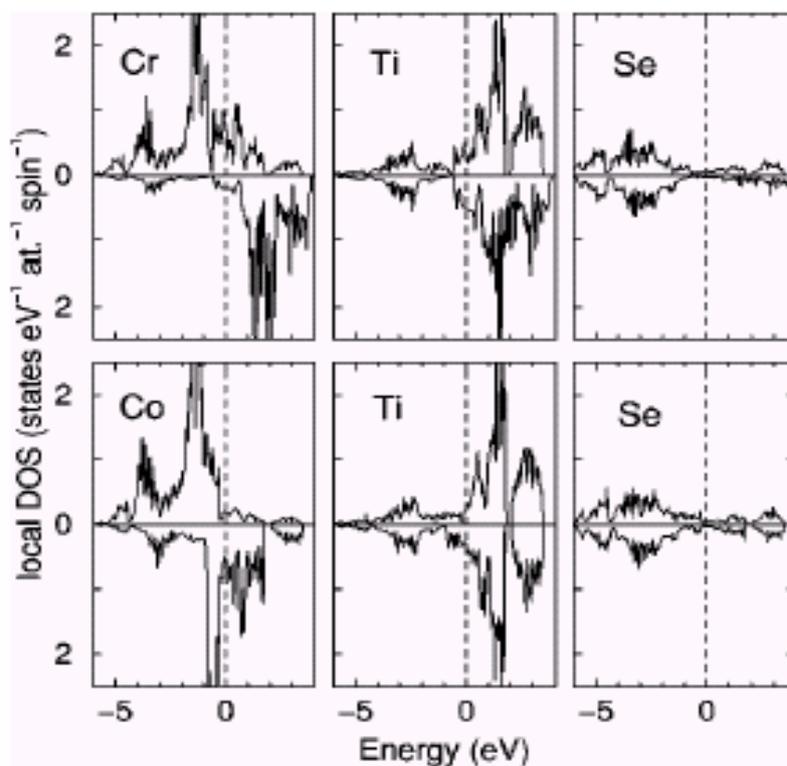


Рисунок 29.2.

Локальная плотность состояний на атомах интеркаланта, титана и селена, ближайших к нему, рассчитанная с учётом спиновой поляризации [57.2].

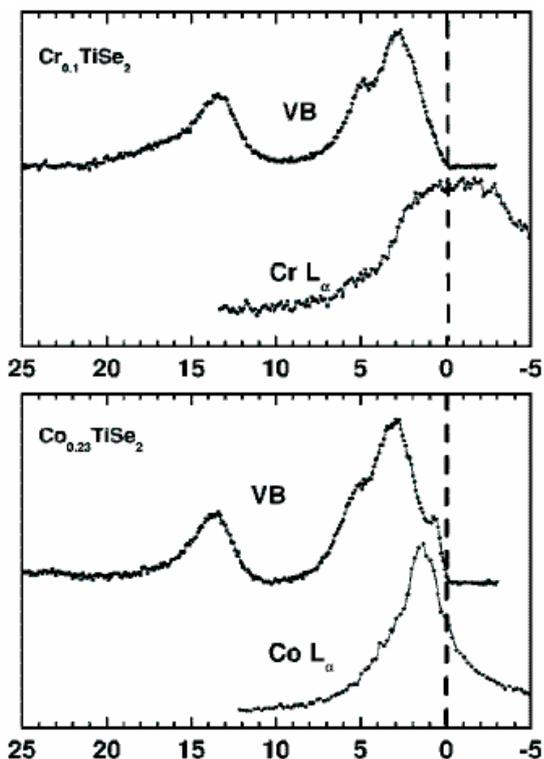


Рисунок 30.2.

Фотоэлектронные спектры валентной полосы $\text{Cr}_{0,1}\text{TiSe}_2$ и $\text{Co}_{0,23}\text{TiSe}_2$ и L_α - эмиссионные спектры интеркалированных металлов, приведённые в одинаковой шкале энергии связи [57.2]. Хорошо заметен вклад в эмиссионную линию состояний с энергией, превышающей энергию Ферми.

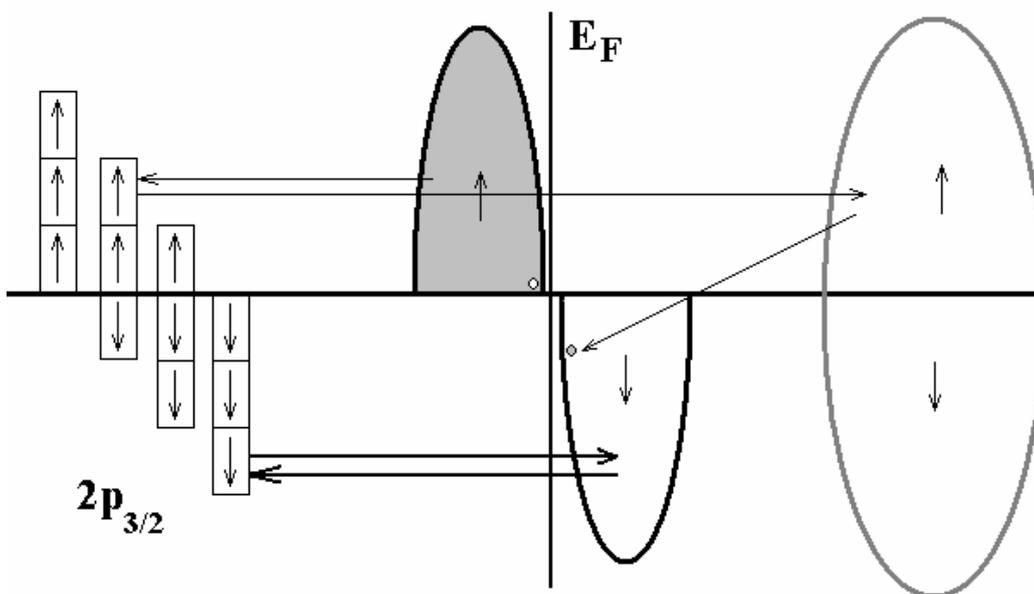


Рисунок 31.2.

Схема возникновения ре-эмиссии в материалах со спиново-поляризованными состояниями на уровне Ферми [61.2]. В качестве примера взято возбуждение электронов внутренней линии $2p_{3/2}$. E_F – уровень Ферми. Состояния на уровне Ферми предполагаются полностью спиново-поляризованными. Занятые состояния покрашены в серый цвет. Стрелками показана ориентация спина электрона.

Возбуждение электронов возможно только в состоянии выше уровня Ферми, а они обладают вполне определённым спином. Поэтому, возможны переходы электронов $2p_{3/2}$ – оболочки на уровень Ферми только в том случае, если они обладают спином вниз. Эти переходы показаны в нижней части рисунка и полностью эквивалентны обычным эмиссионным переходам. Для электронов со спином вверх возбуждение на уровень Ферми невозможно, поскольку там все состояния с таким спином заполнены. Такие электроны могут быть возбуждены в более высокоэнергетичные состояния, где отсутствует спиновая поляризация или есть свободные состояния с данной ориентацией спина. Будучи возбуждёнными, такие электроны начинают приходить в равновесие с решёткой, через рассеяние на фононах. Известно, что при таких процессах спин не сохраняется, поэтому к моменту снижения энергии электрона до энергии Ферми, спин его будет ориентирован случайным образом. Тем временем, электрон с уровня Ферми, спин которого совпадает со спином дырки, может захлопнуть её. Таким образом, возникнет ситуация, когда дырка окажется не на внутреннем уровне, но в нижней спиновой подзоне. В случае удачной ориентации спина релаксирующего электрона, она может быть им и захлопнута. Тогда процесс также будет неотличим от нормального процесса эмиссии. Однако, возможен вариант, когда электрон снизит свою энергию до уровня Ферми при ориентации спина вниз. Тогда процесс захлопывания дырки в нижней спиновой подзоне окажется невозможен, если преодоление щели между подзонами может быть осуществлено только оптическим дипольным переходом. В этом случае должно наблюдаться накапливание электронов в верхней спиновой подзоне. Таким образом, происходит заполнение верхней спиновой подзоны, наблюдаемое в виде заметной интенсивности эмиссионных спектров в области состояний выше уровня Ферми.

Очевидно, что для реализации описанного механизма требуется выполнение ряда условий. Во-первых, между спиновыми подзонами на уровне Ферми должна быть настоящая щель, не допускающая перехода между подзонами в результате взаимодействия электронов с фононами. В последнем случае возникает канал релаксации, предотвращающий накапливание электронов в состояниях выше уровня Ферми. Во-вторых, состояния верхней спиновой подзоны должны быть локализованы. В противном случае будет наблюдаться рассеяние на фононах с уже описанными последствиями.

Можно, однако, предположить, что если электрон, возбуждённый в верхнюю спиновую подзону будет локализован и, следовательно, будет проводить много времени на одном узле решётки, то это может вызвать релаксацию последней в виде структурной деформации. Тогда этот объект – электрон в верхней спиновой подзоне и вызванное им искажение решётки – вполне можно трактовать как полярон. С другой стороны, нижняя спиновая подзона аналогична верхней и может отличаться только за счёт гибридизации с окружением. Стало быть, электроны в нижней спиновой подзоне также можно рассматривать как поляроны. Мало того, возможная гибридизация

примесной зоны (как верхней, так и нижней её спиновых подзон) может даже усиливать поляронный эффект. Действительно, заполнение таких гибридизованных состояний эквивалентно образованию дополнительных химических связей и должно усиливать деформацию решётки. С другой стороны, трудно себе представить другой механизм локализации электронов, возбуждаемых в состояния выше уровня Ферми, нежели поляронный. Следовательно, наличие ре-эмиссии может служить серьёзным аргументом в пользу поляронной природы состояний примесной зоны.

Таким образом, многие косвенные данные указывают на формирование при интеркаляции диселенида титана переходными металлами локализованных состояний вблизи уровня Ферми. Вероятно, эти состояния можно связать с образованием ковалентных центров Ti-M-Ti, имеющих поляронную природу. Наиболее прямым доказательством этого является влияние на возможность их формирования поляризуемости решётки. Очевидно, что рост поляризуемости должен приводить к облегчению её деформации при формировании центра. Стало быть, утяжеление атома халькогена, как раз и приводящее к росту поляризуемости, должно вызывать усиление тенденции к формированию локализованных состояний при интеркаляции. Прямые данные на этот счёт могли бы быть получены методом ARPES. Однако, для интеркалатных соединений TiSe_2 такие данные до сих пор отсутствуют. С другой стороны, известны две работы, посвящённые ARPES исследованию интеркалатных соединений на основе TiTe_2 , обладающего ещё большей поляризуемостью и, следовательно, позволяющие проверить предполагаемую закономерность. Эти работы выполнены для $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ [62.2] и $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ [63.2]. В обоих случаях интеркаляция приводит к формированию узкой бездисперсионной зоны под уровнем Ферми. Качественно этот результат вполне аналогичен данным, полученным для тех материалов на основе TiS_2 , для которых интеркаляция приводит к сближению слоёв решётки-матрицы. Это хорошо согласуется с вышеприведёнными рассуждениями о природе обсуждаемых состояний. Особенно следует отметить то обстоятельство, что внедрение железа в TiS_2 не приводит ни к сжатию решётки, ни к образованию локализованных состояний. В случае же $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ такой эффект достаточно ярок. Вероятно, это следует связать с повышением поляризуемости решётки при замене S на Te, что также полностью согласуется с поляронной природой этих состояний. Экспериментальные ARPES – картины приведены на Рис. 32.2. и 38.2.

2.3.1. ARPES – результаты для $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$

Для $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ появление бездисперсионной зоны при энергии связи ~ 1 эВ, особенно хорошо заметное в случае представления результатов в виде дисперсионных кривых, см. Рис. 33.2., наблюдается только в направлении M-Г-M' зоны Бриллюэна, тогда как в направлении Г-К такой

эффект отсутствует. Поскольку атом интеркаланта находится в центральной окта-позиции, соответствующей точке Г, а точка М соответствует проекции позиции атома титана, то получается, что обсуждаемая зона строго ориентирована вдоль направления между этими атомами. Это позволяет определить природу химического взаимодействия, вызывающего формирование такой зоны – гибридизация $3d_{z^2}$ - орбиталей титана и интеркаланта, ориентированных как раз вдоль этого направления. В остальном же электронная структура при интеркаляции изменяется не столь уж сильно. Единственное, что привлекает внимание, это резкое уменьшение интенсивности в точке М для $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ по сравнению с тем, что наблюдается для TiTe_2 . Этот факт хорошо согласуется с предположением о природе дополнительной зоны, поскольку образование центров Ti-Cr-Ti происходит за счёт атомов титана решётки-матрицы, дающих

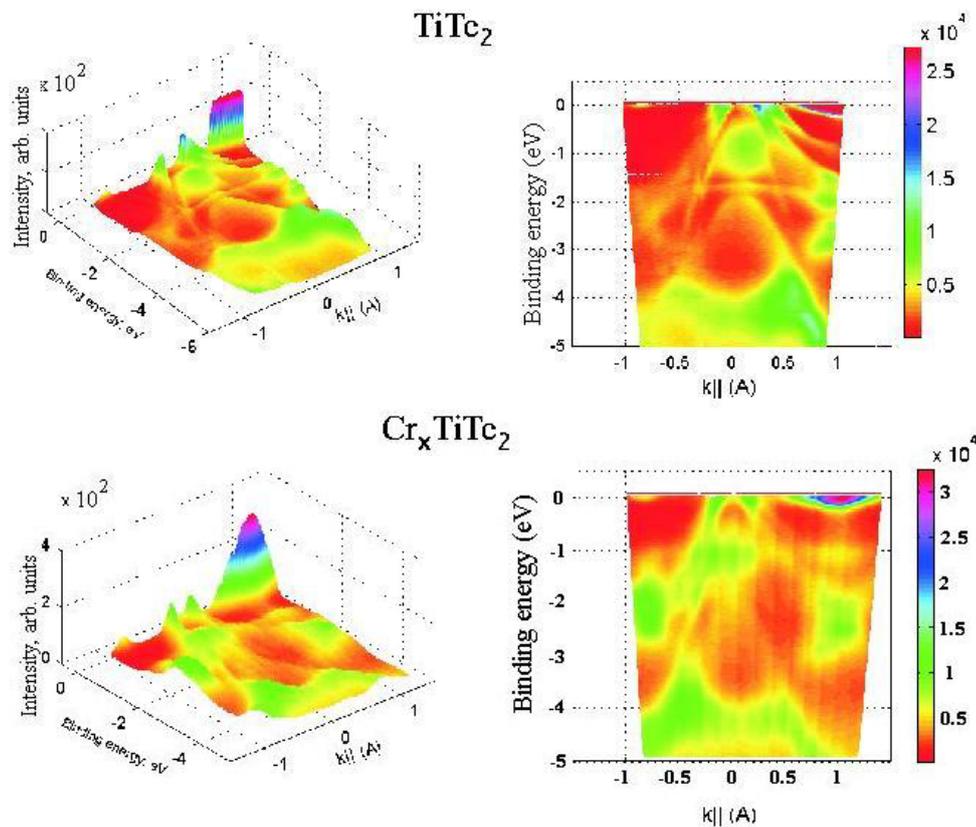


Рисунок 32.2.

ARPES – проекции зависимостей $E(k)$ для направления М-Г-М' [62.2]. Картины трёхмерны, поскольку приходится отображать длину волнового вектора электрона k , энергию связи и интенсивность. Слева приведены трёхмерные представления, справа псевдо-двумерные, в которых интенсивность показана цветом (цветная шкала приведена справа от самих ARPES-картин).

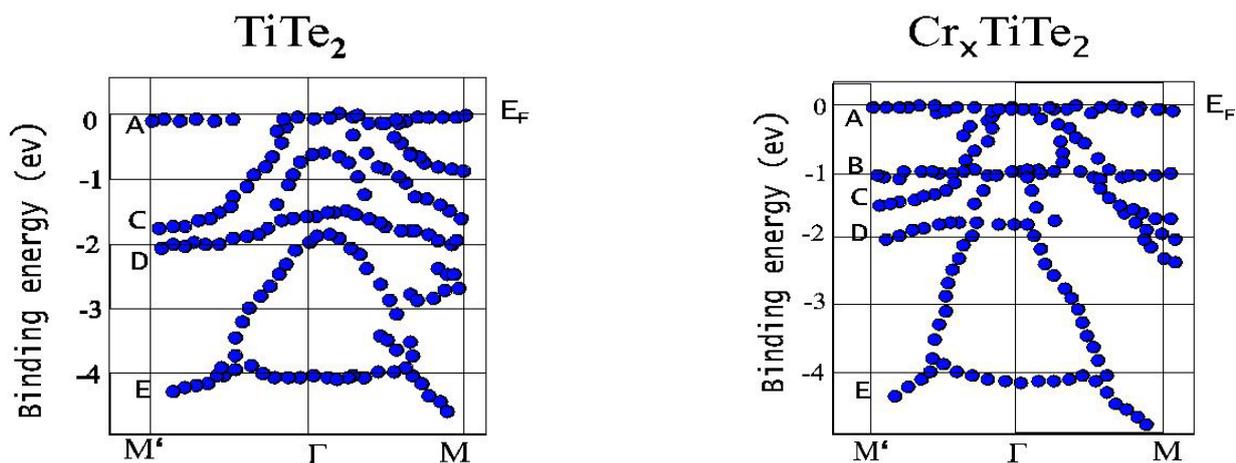


Рисунок 33.2.

Положение вершин пиков экспериментальных спектров в зависимости от направления и энергии связи для TiTe_2 и $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ [62.2]. Точки описывают энерго-дисперсионные зависимости для зон.

вклад в основные зоны. Стало быть, появление дополнительной интенсивности в новой зоне должно сопровождаться уменьшением интенсивности в зонах, образованных невозмущёнными атомами решётки-матрицы. Таковыми являются, видимо, атомы титана, не координированные хромом. То, что такой эффект наблюдается главным образом в точке М, позволяет утверждать, что именно атомы титана вносят основной вклад в формирование новой зоны. То, что формирование этих состояний всегда сопровождается деформацией решётки типа сближения слоёв TiX_2 , позволяет определить их как поляронные – наличие электрона на узле приводит к деформации решётки, подробнее см. Главу 3 и 4.

Возникает естественный вопрос о возможности определения энергии активации проводимости полярона с помощью ARPES-результатов. Совпадения энергии связи электронов в поляронной зоне и энергии активации проводимости можно ожидать в том случае, если для совершения прыжка электрон должен возбудиться на уровень Ферми. Ясно, однако, что в этом случае всё будет определяться временем жизни дырки в поляронной зоне. Если оно мало, то произойдёт её захлapyвание электронами с уровня Ферми и никакого переноса заряда за счёт движения полярона не будет наблюдаться. Этот случай соответствует большой концентрации свободных носителей заряда, что характерно для Cr_xTiTe_2 , где на уровне Ферми, см. Рис 32.2 и 33.2, наблюдается большая плотность электронов. В теоретических работах, (см., например, [21.2] или [1.4]) посвящённых анализу механизма переноса заряда поляронами, показано, что наиболее вероятным механизмом является тунелирование между узлами соответствующей подрешётки. Тогда энергия активации включает в себя энергию искажения решётки для понижения потенциального барьера. Ясно, что такая энергия активации всегда будет существенно меньше энергии связи поляронной зоны. Действительно, измеренная энергия активации проводимости, см.

Главу 3, составляет $\sim 0,1$ эВ, что существенно меньше характерных энергий связи поляронных зон $\sim 0,5-1$ эВ.

Наряду с поляронной зоной интеркалирование TiTe_2 хромом приводит к формированию столь же бездисперсионной зоны непосредственно на уровне Ферми. В принципе, такая особенность может возникнуть по многим причинам. Во-первых, как результат расщепления поляронной подзоны вследствие, например, спиновой поляризации $\text{Ti}3d_{z^2} / \text{Cr}3d_{z^2}$ - состояний. Во-вторых, в результате Андерсоновской локализации носителей заряда из-за их рассеяния на хаотически распределённой примеси. В-третьих, бездисперсионность может оказаться кажущейся – наложение нескольких зон из-за растущего заполнения зоны проводимости и валентной зоны основного соединения с ненулевой дисперсией вполне может привести к такому же эффекту.

В пользу спинового расщепления говорит совпадение наблюдаемой его величины с результатом, получающемся в спин-поляризованном расчёте для изоструктурного соединения $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$, показанном на Рис. 29.2.

В пользу Андерсоновского механизма потери дисперсии говорит наличие минимума на концентрационной зависимости проводимости при $x = 0,25$, соответствующем порогу протекания в подрешётке центров Ti-Cr-Ti (см. Главы 3 и 4). Такое поведение проводимости говорит о наличии эффективного рассеяния носителей заряда на примеси.

Таким образом, однозначно определить природу состояний на уровне Ферми $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ на основании данных ARPES оказывается невозможно даже с привлечением дополнительной информации. Эта задача могла бы быть решена с привлечением спиново-разрешающего ARPES, использующего круго-поляризованное возбуждающее излучение. Вероятность поглощения кванта такого излучения зависит от взаимной ориентации вектора поляризации и спина электрона. В случае ферромагнитного состояния образца на ARPES – картинах, полученных в лево- и право – поляризованном излучении должно наблюдаться усиление интенсивности состояний с благоприятной ориентацией спина и ослабление интенсивности в противном случае. Стало быть, мерой спиновой поляризации может служить разность интенсивности заданной линии при съёмке её в излучении с разной поляризацией.

В принципе, о спиновой поляризации состояний на уровне Ферми можно судить по наличию в эмиссионных спектрах пика ре-эмиссии. Эти эксперименты выполнены в работе [62.2] с использованием резонансного возбуждения Cr2p-состояний. На первой стадии эксперимента уточнялась энергия связи Cr2p-состояний по спектрам поглощения, см. Рис. 34.2. Поскольку возбуждение электрона внутреннего уровня возможно только в случае, когда энергия возбуждающего излучения превосходит энергию его связи, то энергия линий на спектрах поглощения определяет точное значение положения внутреннего уровня относительно уровня Ферми.

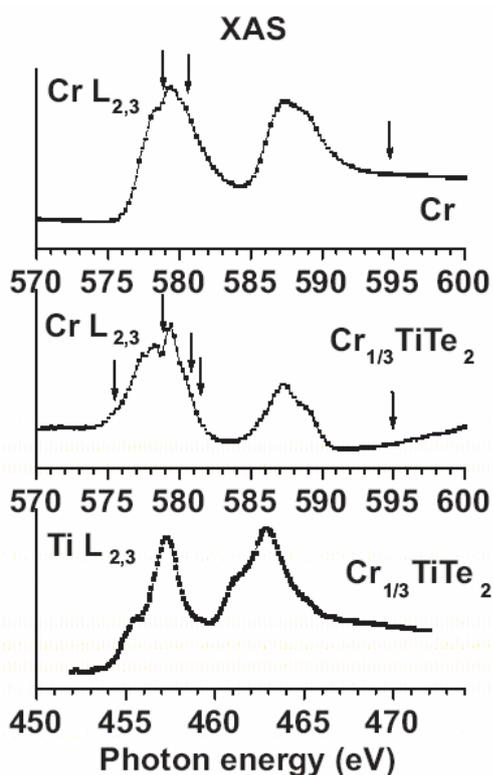


Рисунок 34.2.

Абсорбционные спектры Cr и Ti в $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ [62.2]. Две хорошо разрешающиеся линии соответствуют дублету $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$. Тонкая структура обеих линий связана с влиянием кристаллического поля и расщеплением в нём 3d орбиталей Cr и Ti. Сверху для сравнения приведён спектр поглощения металлического хрома.

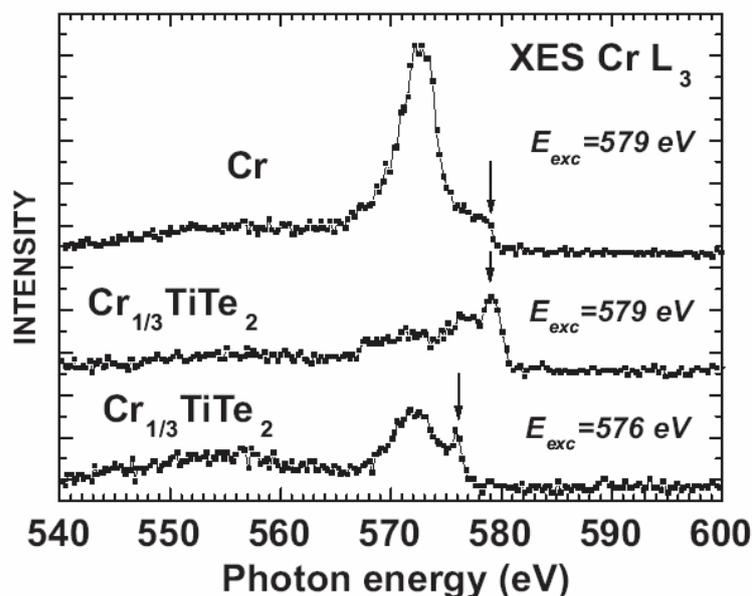


Рисунок 35.2.

Эмиссионный спектр $\text{Cr}2p_{3/2}$ – уровня [62.2] ($\text{Cr} L_3$ –эмиссионной линии) в металлическом хrome (верхняя кривая) и в $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$, при энергии возбуждения ниже края поглощения $\text{Cr}2p_{3/2}$. Значения энергии возбуждения указаны рядом с каждым спектром и отмечены стрелочками.

Для линии, получаемой при возбуждении $\text{Cr}2p_{3/2}$ – уровня (эмиссионная линия L_3), см. Рис. 35.2., наблюдаются два максимума при энергии фотонов 578,1 эВ и 579,3 эВ. Наличие двух

особенностей – результат расщепления Cr3d – орбиталей в кристаллическом поле. Аналогичному расщеплению подвергаются и Ti3d – состояния. Таким образом, край поглощения для Cr2p_{3/2} – уровня составляет 579,3 эВ.

Эмиссионные спектры получены при энергиях возбуждения ниже края поглощения Cr2p_{3/2}, при энергии близкой к нему и при энергии, существенно превосходящей 579,3 эВ. В спектрах, полученных при энергии возбуждения ниже L₃ края (576 эВ), представленных на Рис.35.2, на месте линии L₃ наблюдается две линии. Первая соответствует энергии основной эмиссионной линии L₃, т.е. 573 эВ и образована эмиссионным переходом 2p_{3/2} – 3d_{3/2, 5/2}. Происхождение линии меньшей интенсивности при энергии 576 эВ может быть связано с ре-эмиссией, поскольку её верхний край заметно превышает энергию возбуждающего излучения. При энергии возбуждения 579 эВ (Рис. 35.2.) форма спектра Cr в Cr_{1/3}TiTe₂ радикально отличается от спектра чистого металла. Спектр состоит из трех полос, при энергии 572.5 эВ, 577 эВ и 579 эВ.

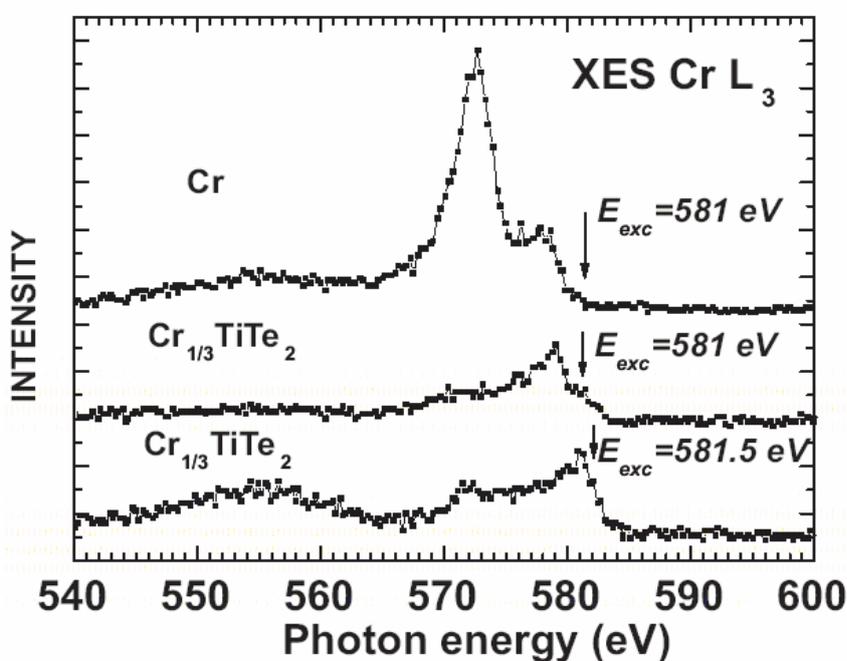


Рисунок 36.2.

Эмиссионный спектр Cr2p_{3/2} – уровня (Cr L₃ –эмиссионной линии) в металлическом хrome (верхняя кривая) и в Cr_{1/3}TiTe₂, при энергии возбуждения совпадающей с краем поглощения Cr2p_{3/2} [62.2]. Значения энергии возбуждения указаны рядом с каждым спектром и отмечены стрелочками.

При энергии возбуждения 581 эВ (Рис.36.2.) в спектре соединения появляется высокоэнергетическая линия, которая соответствует ре-эмиссии. Максимум спектральной интенсивности линии соответствует энергии 579 эВ, а энергия ре-эмиссионного пика составляет 581 эВ. Поскольку спектральная интенсивность линии с энергией 577 эВ понижена, то при

энергии ~ 579 эВ наблюдается широкая полоса неразрешающихся линий. При повышении энергии возбуждения на 0.5 эВ появляется L_{II} составляющая спектра указывающая на возбуждение $Cr2p_{1/2}$ – состояний.

На Рис. 37.2. показан спектр, полученный при энергии возбуждения существенно превышающей L_2 порог поглощения. Следует отметить, что в отличие от спектра металлического хрома, между линиями L_2 и L_3 , соответствующими возбуждению $Cr2p_{3/2}$ и $Cr2p_{1/2}$ состояний, соответственно, наблюдается значительная интенсивность. Это может быть результатом уширения $Cr3d$ – состояний, участвующих в эмиссионном переходе, связанным с гибридизацией $Cr3d/Ti3d$ – состояний. С другой стороны, такое наблюдаемое уширение может быть результатом спинового расщепления $Cr2p$ состояний, аналогично наблюдавшемуся для изоструктурного Cr_xTiSe_2 . В пользу последнего говорит также существенное отличие соотношения интенсивностей L_2 и L_3 линий в металлическом хrome и $Cr_{1/3}TiTe_2$. Теоретическое соотношение между ними должно совпадать с их статистическим весом и равняться 3 к 2. Однако, на практике это соотношение существенно меньше из-за безрадиационных переходов между $Cr2p_{3/2}$ и $Cr2p_{1/2}$. Эмпирически установлено [57.2], что в случае спиновой поляризации этих состояний такие переходы подавляются и соотношение становится ближе к теоретическому. Именно это и наблюдается в спектре, представленном на Рис. 37.2.

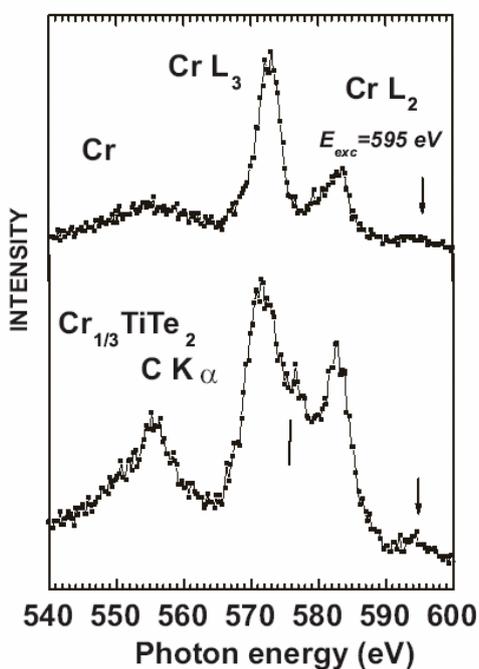


Рисунок 37.2.

Эмиссионный спектр $Cr2p_{3/2}$ – уровня [62.2] ($Cr L_3$ – эмиссионной линии) в металлическом хrome (верхняя кривая) и в $Cr_{1/3}TiTe_2$, при энергии возбуждения 595 эВ, существенно превышающей энергию края поглощения $Cr2p_{3/2}$. Значения энергии возбуждения отмечены стрелочками.

Таким образом, наличие ре-эмиссионных пиков и отклонение соотношения интенсивностей L_2 и L_3 линий указывают на наличие спиновой поляризации состояний на уровне Ферми. С этим выводом хорошо согласуется и аномальное уширение L_2 и L_3 линий, наблюдаемое при использовании нерезонансного возбуждающего излучения. Стало быть, наблюдаемая

непосредственно на уровне Ферми бездисперсионная зона может быть результатом спинового расщепления поляронной зоны гибридных Cr3d/Ti3d – состояний.

2.3.2. ARPES – результаты для $Fe_{1/4}TiTe_2$

На экспериментальной ARPES - картине направления Г-М для $Fe_{1/4}TiTe_2$ ясно видно формирование серии бездисперсионных полос при энергиях связи 5,5; 2,3; 0,3 эВ и лежащей непосредственно на уровне Ферми.

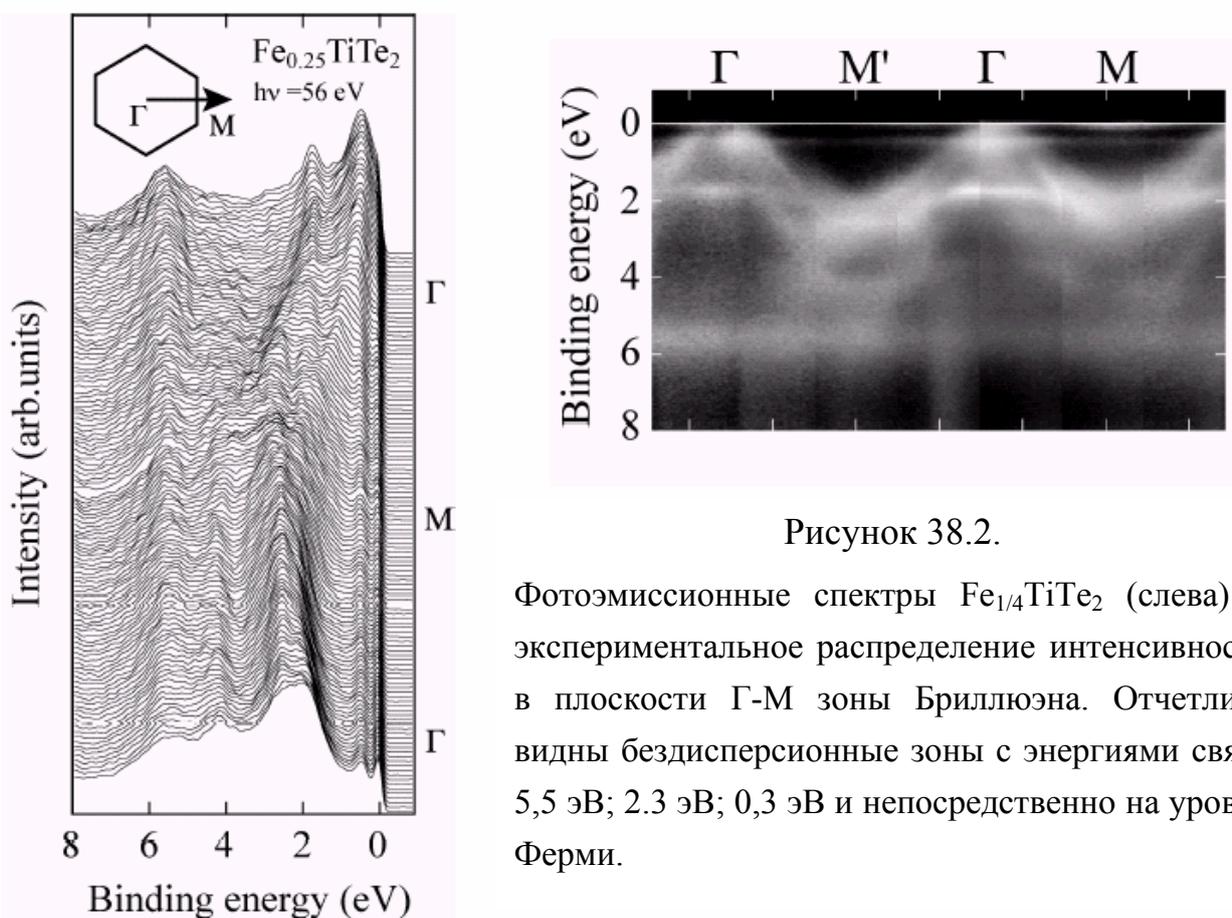


Рисунок 38.2.

Фотоэмиссионные спектры $Fe_{1/4}TiTe_2$ (слева) и экспериментальное распределение интенсивности в плоскости Г-М зоны Бриллюэна. Отчетливо видны бездисперсионные зоны с энергиями связи 5,5 эВ; 2.3 эВ; 0,3 эВ и непосредственно на уровне Ферми.

Также как и в случае $Cr_{1/3}TiTe_2$ эти зоны появляются только при интеркаляции. Вероятно, их природу также можно связать со спиново расщеплённой поляронной зоной гибридных Fe3d/Ti3d состояний. Однако, данные, позволившие более или менее обоснованно сделать такой вывод для $Cr_{1/3}TiTe_2$, к сожалению, в случае $Fe_{1/4}TiTe_2$ до сих пор не получены. Очевидно, что в случае простого спинового расщепления одной зоны должно было бы наблюдаться 2 её ветви. Как видно из Рис. 38.2., экспериментально наблюдается 4 таких зоны. Поскольку, по предположению, эти зоны есть результат ковалентной связи между Fe и Ti, то такая зона должна иметь связующую и разрыхляющую ветви. В случае их спинового расщепления как раз и будет наблюдаться 4 бездисперсионных зоны.

Наличие ре-эмиссионных пиков в случае $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ ясно показывает, что такие же бездисперсионные зоны спиново поляризованных состояний находятся в этом материале выше уровня Ферми. Очевидно, что в случае $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ все эти зоны заполнены, что и позволяет их наблюдать на ARPES – картине. Остаётся неясным природа такого различия в глубине залегания поляронных зон для этих двух систем. Однако, аномально низкая растворимость железа в TiTe_2 , составляющая 25 %мол. против как минимум 65 %мол. для остальных переходных металлов, см. Главу 4, хорошо согласуется с предложенным объяснением.

Проверка предложенной модели может быть выполнена с помощью эмиссионной спектроскопии. Можно ожидать отсутствия ре-эмиссии в случае $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ и сохранения соотношения интенсивностей эмиссионных L_2 и L_3 линий Fe в соединении и в металлическом железе. Однако, до сих пор такие данные отсутствуют.

Заключение

Итак, к настоящему времени накоплен значительный объём экспериментальных данных и результатов теоретического моделирования электронной структуры дихалькогенидов титана и их интеркалатных соединений. Несмотря на отсутствие в этом вопросе полной ясности, имеющийся уровень понимания позволяет сделать некоторые выводы.

Во-первых, надёжно установлено, что все TiX_2 – материалы имеют близкую электронную структуру, описываемую, в общих чертах, моделью Вилсона-Йоффе. Для них характерно наличие не прямой щели между вершиной валентной зоны в точке Γ зоны Бриллюэна и дном зоны проводимости в точке M . Для TiS_2 эта щель может быть оценена как 0,3 эВ; для $TiSe_2$ при комнатной температуре она составляет $\sim 0,03$ эВ и уменьшается с охлаждением; для $TiTc_2$ наблюдается перекрытие валентной зоны и зоны проводимости на величину $\sim 0,5 - 0,65$ эВ.

Во-вторых, установлено, что слоистость этих материалов связана со слабым перекрытием p_z – орбиталей халькогена, ответственных за химическую связь между структурными фрагментами – слоями TiX_2 .

В-третьих, установлено, что внедрение щелочных металлов приводит к заполнению зоны проводимости исходного материала, оставляя внесённые электроны практически полностью свободными. Все эффекты локализации, наблюдаемые экспериментально, можно объяснить возникновением при интеркаляции структурных дефектов. Единственным исключением является уменьшение перекрытия орбиталей соседних слоёв TiX_2 , вызванное, очевидно, увеличением межслоевого расстояния при интеркаляции.

В четвёртых, установлено что внедрение переходных металлов приводит к возникновению локализованных состояний, с энергией связи зависящей от заряда интеркалированного иона (его потенциала ионизации). В случае, если величина потенциала ионизации интеркаланта превышает некую критическую величину, то наблюдается возникновение под уровнем Ферми бездисперсионной зоны, строго ориентированной в направлении точек $\Gamma - M$ зоны Бриллюэна. Появление такой зоны всегда сопровождается деформацией решётки типа сближения слоёв TiX_2 , причём величина деформации возрастает с увеличением глубины залегания указанной зоны под уровнем Ферми. Анализ ориентации примесной зоны и спутанной структуры фотоэмиссионных линий позволяет отождествить её с зоной гибридных состояний $Ti3d_{z^2} / M3d_{z^2}$, M – интеркалированный металл. Это позволяет объяснить наблюдаемую эволюцию электронной структуры TiX_2 – материалов при интеркаливании как результат формирования ковалентных центров $Ti-M-Ti$. Связь величины деформации решётки, сопровождающей образование таких центров и энергии связи зоны, им соответствующей, позволяет рассматривать их как поляроны – центры, работающие, с одной стороны, как ловушки для свободных электронов, а, с другой стороны, как центры деформации решётки. Поляроном является электрон, захваченный

деформацией решётки, возникающей из-за ковалентной связи между атомами титана и интеркаланта. Установлено, что увеличение поляризуемости решётки за счёт утяжеления халькогена приводит к усилению эффектов локализации, что хорошо согласуется с представлениями о поляронном её характере. Внедрение же серебра, чей потенциал ионизации промежуточен между величинами, характерным для щелочных и переходных металлов, приводит к слабой локализации, такой, что примесная зона попадает практически непосредственно на уровень Ферми.

В-пятых, установлено, что состояния поляронной зоны в ряде случаев (Cr_xTiSe_2 , Fe_xTiTe_2) оказываются спиново поляризованными. Это приводит к расщеплению внутренних уровней из-за внутриатомного обменного взаимодействия и возникновению эффектов долгоживущих возбуждённых состояний электронов выше уровня Ферми. Последнее возможно только в случае, если возбуждённые электроны оказываются локализованы на конкретном узле. Это хорошо согласуется с представлениями о поляронном характере состояний примесной зоны.

Итак, интеркалатные соединения дихалькогенидов титана демонстрируют поляронную форму локализации носителей заряда. То обстоятельство, что концентрация поляронов и их энергия связи, определяемая потенциалом ионизации интеркаланта, могут изменяться в широких пределах, делает данную группу материалов исключительно удобной моделью для исследования физических свойств и термодинамики систем с поляронным типом локализации носителей заряда.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Влияние интеркаляции на электронную структуру дихалькогенидов титана определяется потенциалом ионизации иона интеркаланта в наблюдаемом зарядовом состоянии. В случае, если величина потенциала ионизации ниже критической, как, например, для щелочных металлов, то интеркаляция приводит к переносу электронов от интеркаланта в зону проводимости исходного соединения. В случае, если потенциал ионизации превышает критическую величину, как, например, в случае переходных металлов, то наблюдается формирование под уровнем Ферми примесной зоны, в которую и происходит перенос заряда при интеркалировании. В случае, если потенциал ионизации близок к критической величине, как, например, в случае серебра, то примесная зона попадает непосредственно на уровень Ферми.

2. Анализ ориентации примесной зоны и сателлитной структуры фотоэмиссионных линий позволяет отождествить её с зоной гибридных состояний $Ti3d_{z^2} / M3d_{z^2}$, М – интеркалированный металл. Строго бездисперсионный и анизотропный характер примесной зоны указывает на локализованную природу состояний в ней. Установлено, что её появление всегда сопровождается характерной деформацией решётки типа сжатия в направлении нормали к базисной плоскости. Величина деформации коррелирует с энергией связи примесных состояний. Всё это позволяет связать примесную зону с образованием ковалентных центров Ti-M-Ti, работающих, с одной стороны как ловушки для свободных носителей заряда, а, с другой стороны, как центры деформации решётки. Это, в свою очередь, позволяет определить такие центры как примесные поляроны, а зону их состояний как поляронную.

3. В ряде случаев состояния примесной зоны спиново поляризованы. Это также оказывает влияние на её положение относительно уровня Ферми.