

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА TiX_2 (X = S, Se, Te)

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

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

^b Sincrotrone Trieste SCpA, Basovizza I-34012, Italy

^c Уральский федеральный университет
620089, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 25 марта 2011 г.
после переработки 9 июня 2011 г.

Проведено систематическое экспериментальное и теоретическое исследование электронной структуры и химической связи в дихалькогенидах титана TiX_2 (X = S, Se, Te), перспективных электродных материалах литиевых батарей. Установлено, что рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос и внутренних уровней, а также рентгеновские $L_{2,3}$ -спектры поглощения титана наглядно демонстрируют изменение ионной и ковалентной составляющих химической связи в этих соединениях. Выполнены теоретические расчеты плотности электронных состояний полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн и атомные мультиплетные расчеты рентгеновских $L_{2,3}$ -спектров поглощения титана. Показано, что в ряду $\text{TiS}_2\text{--TiSe}_2\text{--TiTe}_2$ происходят увеличение ковалентности, понижение ионности химической связи и ослабление влияния кристаллического поля лиганда.

1. ВВЕДЕНИЕ

Дихалькогениды переходных металлов (TMDC) и соответствующие интеркалаты более тридцати лет привлекают внимание своими уникальными свойствами [1–3]. Однако электронные характеристики TMDC изучены до сих пор далеко не полно, а результаты проведенных исследований в итоге часто дают противоречивую картину. Например, TiTe_2 обнаруживает полуметаллические свойства [4], а $1T\text{-TiSe}_2$ по экспериментальным и теоретическим данным проявляет как полуметаллические [5, 6], так и полупроводниковые свойства [7]. TMDC подобно графиту состоят из композитных слоев X–Ti–X, так называемых сэндвичей (рис. 1, вверху), связанных слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием по кристаллографическим плоскостям (0001). Такие слоистые структуры проявляют квазидвумерное поведение, поэтому подобные соединения можно рассматривать в качестве модели при переходе

от трехмерных к двумерным материалам. TMDC очень хорошо поддаются внедрению других атомов, причем физические свойства интеркалированных соединений радикально отличаются от свойств матричного соединения. В электрохимических батареях применяется обратимая интеркаляция с использованием окислительно-восстановительной реакции с переносом заряда от интеркалата в слой матрицы. Такая батарея с TiS_2 -катодом и Li-анодом была впервые запатентована еще в 1973 г. [8]. В качестве возможных приложений рассматриваются проводники с сильной анизотропией и упорядоченные магнитные системы. В рассматриваемых соединениях атомы титана и халькогена проявляют формальную валентность соответственно 4+ и 2-. Несмотря на это, соединения, полученные с помощью интеркаляции и замещения атомов титана атомами переходных металлов, проявляют различные физические свойства, напрямую зависящие от исходной матрицы TiX_2 [3, 8]. Хотя исследования дихалькогенидов титана имеют многолетнюю историю, класси-

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

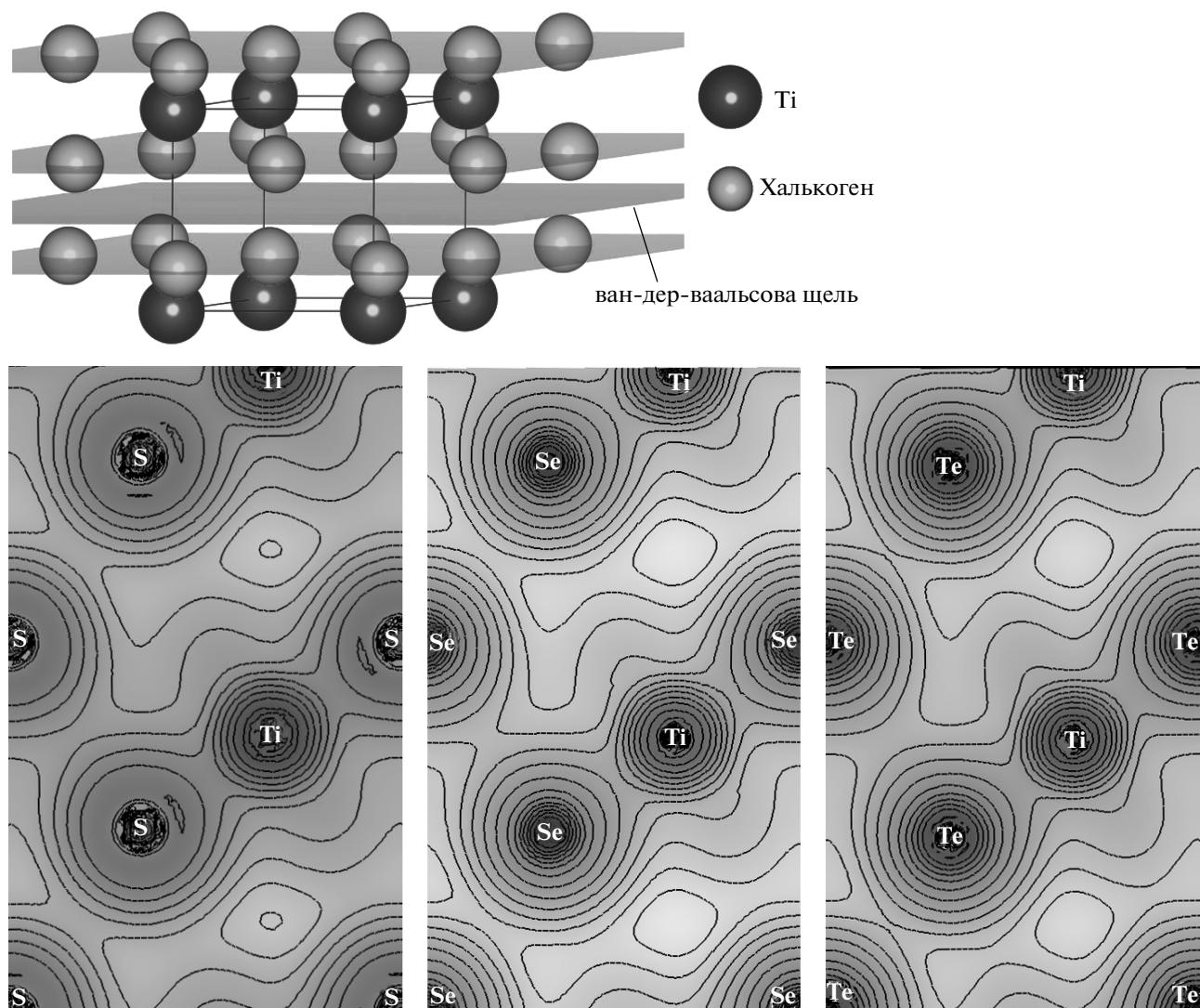


Рис. 1. Вверху приведен фрагмент кристаллической структуры дихалькогенида титана. Показан один «сэндвич», ван-дер-ваальсова щель и часть следующего «сэндвича». Внизу приведены проекции электронной плотности на плоскость, содержащую ось кристалла c . Проекции даны в одинаковом масштабе, однако реально расстояние между атомом титана и халькогена увеличивается из-за роста параметров ячейки (табл. 1)

ческие спектральные методы (рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия — XPS, рентгеновская абсорбционная спектроскопия — XAS) применялись эпизодически в совершенно разных условиях синтеза и спектрального эксперимента. Вызванные этим неполнота и большой разброс экспериментальных данных не позволяют подходить к анализу формирования электронной структуры и физических свойств в конкретных соединениях с общих позиций.

В этой работе изучены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос и внутренних уровней, а также рентгеновские $L_{2,3}$ -спектры поглощения титана в трех дихалькогенидах титана —

TiS_2 , TiSe_2 и TiTe_2 — в одинаковых экспериментальных условиях. Выполнены теоретические расчеты плотности электронных состояний (DOS) полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн и атомные мультиплетные расчеты рентгеновских L -спектров поглощения титана.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

Поликристаллические образцы TiS_2 , TiSe_2 и TiTe_2 были синтезированы ампульным методом. Порошковая дифрактометрия показала хорошее качество образцов. Монокристаллы выращены методом газотранспортных реакций с использованием I_2

Таблица 1. Структурные параметры для системы TiX_2 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$z, \text{\AA}$	$4zc/a$
TiS_2	3.408	5.699	0.25	1.726
TiSe_2	3.540	6.008	0.255	1.732
TiTe_2	3.777	6.498	0.2628	1.808

Примечание. z — координата селена по оси c , $4zc/a$ — параметр, характеризующий отклонение халькогенного октаэдра от идеального, для которого $4zc/a = 1.633$.

в качестве носителя из поликристаллической фазы. Монокристаллы имеют форму тонких пластинок размерами около $2 \times 2 \times 0.05$ см³. Химический состав был определен на спектрометре JEOL-733 и показал неизменность состава монокристалла в процессе роста.

Все измерения проведены на линии ВАСН синхротрона ЭЛЕНТРРА [9]. Фотоэлектронные спектры получены с помощью фотоэлектронного анализатора VSW150 с углом анализируемого излучения 8°. Спектры поглощения получены в режиме полного тока (TEY). Образцы были сколоты в вакуумной камере при давлении меньше чем $1 \cdot 10^{-9}$ Торр ($3\text{--}5 \cdot 10^{-10}$). Для контроля за чистотой поверхности время от времени снимались фотоэлектронные спектры оставных 1s-уровней углерода, 1s-уровней кислорода и 2p-уровней титана. Чистота поверхности подтверждается отсутствием пиков кислорода и углерода. Неизменность формы 2p-пика титана в течение времени проведения эксперимента, а также отсутствие оксидного пика также подтверждают чистоту поверхности.

Угол между падающим излучением и нормалью к базисной плоскости составлял 60°. Направление оси анализатора совпадало с направлением оси c образца. Плоскость оси c [001] образца и плоскость поляризации исходящего излучения были горизонтальными.

Разрешение монохроматора (т. е. разрешение спектров поглощения) на 2p-крае титана составляло $E_{mono} = 0.12$ эВ. Разрешение фотоэлектронного анализатора было $E_{pa} = 0.147$ эВ, что дает общее разрешение $E_{tot} = 0.19$ эВ. Калибровка энергии связи выполнена по спектрам 4f_{7/2}-линии Au и измерению спектра золота в окрестности энергии Ферми. Спектры поглощения титана в матрицах калибровались по спектру поглощения чистого титана.

Расчеты зонной структуры были выполнены в рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW), реализованного в программном пакете Wien2k [10]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по сетке $14 \times 14 \times 7$ специальных \mathbf{k} точек. В расчетах использовались экспериментально определенные параметры кристаллической структуры, приведенные в табл. 1 [11], пространственная группа для всех дихалькогенидов взята $P-3m1$ (164). Для расчета были выбраны радиусы атомных сфер $R_{\text{Ti}} = 2.5$ ат. ед., $R_{\text{S}} = 2.17$ ат. ед., $R_{\text{Te}} = 2.26$ ат. ед. и $R_{\text{Se}} = 2.44$ ат. ед.

3. СПЕКТРЫ ВАЛЕНТНЫХ ПОЛОС

Спектры валентных полос рассматриваемых соединений очень похожи по своей форме (рис. 2). Основной спектр в энергетическом диапазоне 0–6 эВ состоит из трех подполос. Их положение в шкале энергии связи дано в табл. 2.

В этом энергетическом диапазоне расположены *pr*-состояния халькогена, 3d- и 4s-состояния валент-

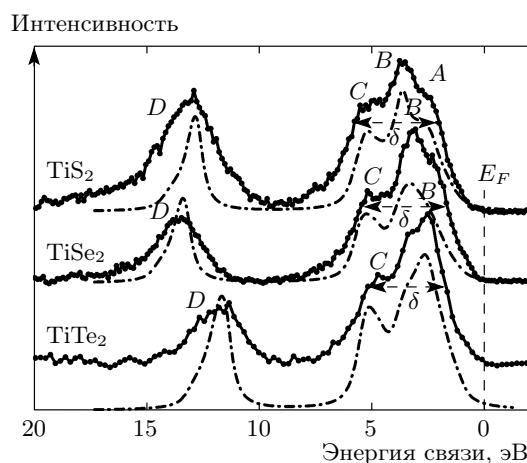


Рис. 2. Спектры валентной полосы для TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 . Буквами A , B , C и D обозначены основные полосы спектра. Полоса D содержит только s -состояния халькогена; δ — ширина спектра на его полувысоте. Штрихпунктирными линиями показаны рассчитанные спектры валентных полос. Эти спектры являются результатом суммирования плотности состояний электронов различной орбитальной симметрии с учетом их сечения фотоионизации, взятых из работы [12], и концентрации атомов. Спектры размыты на функцию аппаратурного уширения величиной $\Delta E = 0.4$ эВ

Таблица 2. Положения максимумов, соответствующих рис. 2; δ — ширина на полуысоте для соответствующих спектров

	A , эВ	B , эВ	C , эВ	D , эВ	δ , эВ
TiS ₂	2.425	3.647	5.12	12.99	4.23
TiSe ₂	2.207	3.144	4.87	13.6	3.83
TiTe ₂	—	2.604	4.72	11.8	3.77

ных электронов титана. В диапазоне 10–15 эВ расположены ns -состояния халькогена. Форма спектра всей валентной полосы зависит от величины вкладов электронных состояний различной орбитальной симметрии и их сечения фотоионизации (при данной энергии возбуждения) для атомов химических элементов, входящих в состав соединения. Сечение фотоионизации pr -электронов халькогена превышает сечение фотоионизации $3d$ -электронов Ti на порядок величины [12]. Поэтому основную часть спектра (0–5 эВ) формируют pr -состояния халькогена. Для атомов серы, кроме того, характерно аномально большое сечение фотоионизации $3s$ -электронов по сравнению с $3p$ -электронами, в отличие от сечений ns и pr ($n = 4, 5$) других, рассматриваемых здесь соединений халькогена. Этим объясняется увеличение спектральной интенсивности $3s$ -полосы S в спектре TiS₂ по сравнению с другими соединениями.

Приведенная на рис. 3 (внизу) рассчитанная полная плотность состояний хорошо описывает основные полосы в экспериментальных спектрах валентных полос трех соединений (штрихпунктирные линии на рис. 2). В диапазоне энергии связи 0–5 эВ условно можно выделить три полосы, имеющие p -орбитальную симметрию халькогена A , B и C (рис. 2, табл. 2). С увеличением атомного номера наблюдается сдвиг полос B и C в направлении энергии Ферми, положение полосы A остается неизменным, как и ширины валентных полос. Согласно теоретическим расчетам pr -состояния халькогена (средняя часть рис. 3) занимают энергетический интервал шириной 5 эВ ниже энергии Ферми во всех трех соединениях. Однако в экспериментальных спектрах ширина основной полосы при переходе от TiS₂ к TiSe₂ и TiTe₂ уменьшается на 0.5 эВ. Происхождение этого хорошо известного спектрального эффекта объясняется действием аппаратурного уширения, поскольку происходит сдвиг подполос B и C в направлении энергии Ферми, соответствующий сдвиг испытывают и инструментальные «хвосты» от указанных по-

лос. Энергетическое распределение $p_{x,y,z}$ -состояний халькогена в занятой части валентной полосы (средняя часть рис. 3) почти одинаково, несмотря на квазидвумерность кристаллической структуры, в отличие от $3d$ -состояний Ti (верхняя часть рис. 3), для которых характерна энергетическая локализация. Плотность состояний $3d_{xy}$ и $3d_{x^2-y^2}$ титана значительно превышает плотность состояний $3d_{z^2}$ титана для всех рассматриваемых здесь соединений. Двумерность кристаллической структуры отчетливо наблюдается в проекции электронной плотности на плоскость, содержащую ось кристалла c (нижняя часть рис. 1). Более темные области рисунка соответствуют большим значениям электронной плотности, линии описывают поверхности с постоянной электронной плотностью, плотность линий на рисунке характеризует градиент электронной плотности. Электронная плотность внутри сэндвича TiX₆, отражающая химическую связь атомов титана с ближайшими соседями, значительно выше, чем на его границе. Такая пространственная анизотропия электронной плотности и энергетического распределения электронных $3d$ -состояний титана является причиной двумерности дихалькогенидов титана. Эти соображения были предсказаны еще в модели электронной структуры дихалькогенидов переходных металлов Вильсона и Иоффе [1]. Отметим здесь, что экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных полос дихалькогенидов дают очень ограниченную информацию о формировании их электронной структуры. Причина этого заключается, в основном, в численном преобладании вклада pr -состояний валентных электронов атомов халькогена в спектре над всеми остальными.

4. ВНУТРЕННИЕ УРОВНИ И $L_{2,3}$ XAS ТИТАНА

В отличие от рентгеновских фотоэлектронных спектров валентных полос TiX₂, спектры поглоще-

Таблица 3. Энергетические характеристики спектров XAS и XPS

	Полоса a , эВ	ΔE_{ab} , эВ	ΔE_b , эВ	$E_{bind}^{Ti\ 2p_{3/2}}$, эВ
TiS ₂	455.9	2.1	0.85	456.4
TiSe ₂	455.7	1.8	1.0	455.5
TiTe ₂	455.2	1.5	1.35	455

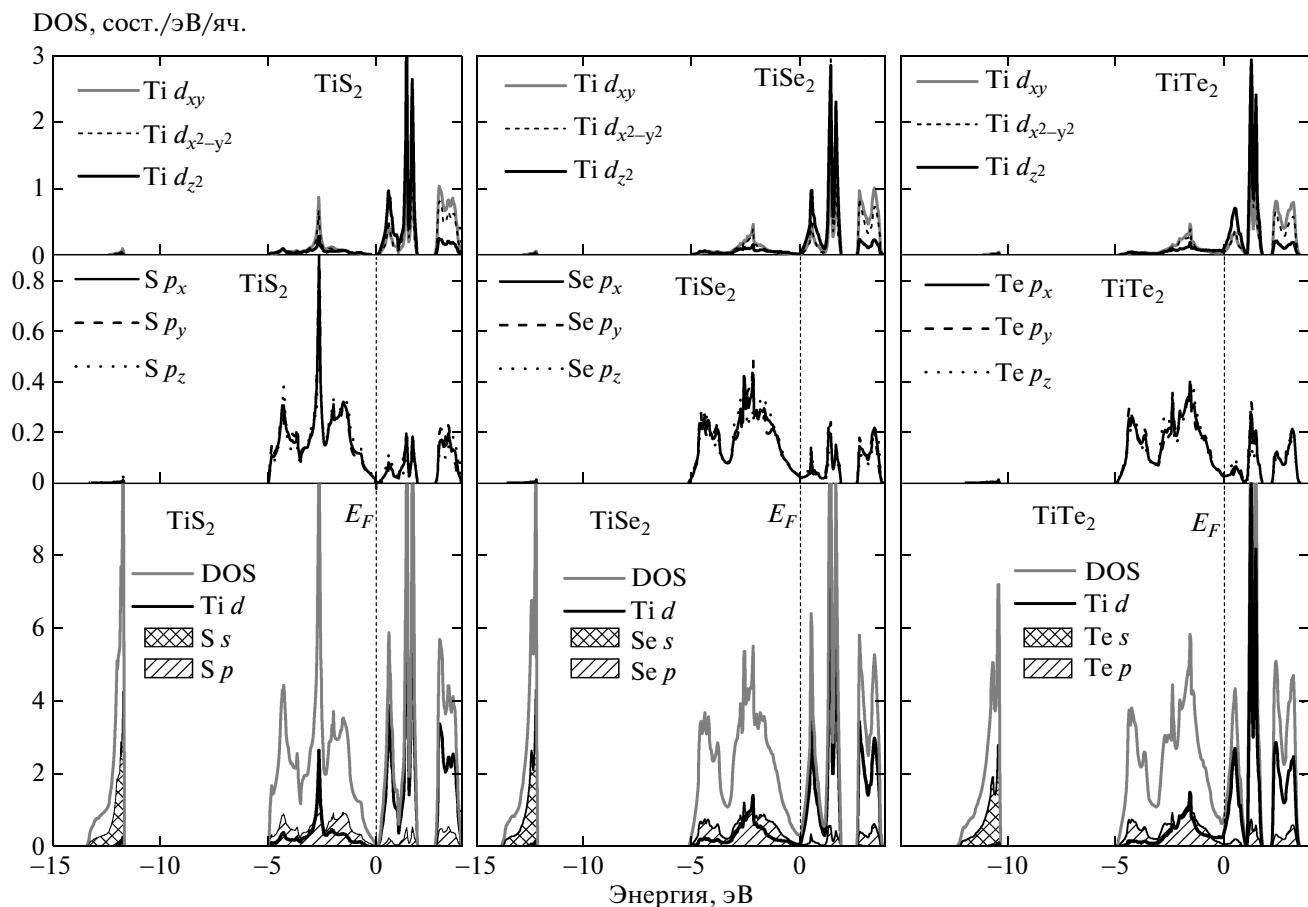


Рис. 3. Рассчитанные полные плотности состояний для TiX_2 и парциальные плотности для $3d$ -состояния Ti и s - и p -состояний халькогена (внизу). Парциальные плотности состояний для $p_{x,y,z}$ -состояний халькогена (средняя часть).
Парциальные плотности d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} -состояний титана (вверху)

ния (правая часть рис. 4) и внутренних уровней (левая часть рис. 4) представляют значительный интерес для анализа формирования химической связи в этих соединениях. Из табл. 3 и рис. 4 следует, что происходит уменьшение энергии связи внутренней $2p$ -линии титана при переходе от $\text{X}=\text{S}$ к $\text{X}=\text{Te}$. Наблюдаемый сдвиг свидетельствует, отчасти, в пользу уменьшения ионного вклада в химическую связь титана с его окружением. Это замечание важно, поскольку сами по себе энергетические сдвиги имеют сложную природу, и именно по этой причине мы рассматриваем цельную картину поведения внутренних уровней и спектров поглощения. Как оказалось, обе серии экспериментальных результатов дают согласованную картину. Спектры поглощения $L_{2,3}$ исследованных образцов имеют довольно простую форму. Каждая мультиплетная компонента L_2 и L_3 расщеплена на две подполосы соответственно a , b и c , d

(рис. 4). В табл. 3 приведены энергия фотонов для пика a , энергетическое расщепление подполос ΔE_{ab} и полуширота пика b . Как следует из табл. 3 и рис. 4, в ряду $\text{TiS}_2\text{--TiSe}_2\text{--TiTe}_2$ наблюдаются уменьшение энергетического расщепления с одновременным увеличением ширины пика b , а также энергетический сдвиг спектров в абсолютной шкале энергии фотонов.

Обнаруженное экспериментально изменение энергетических характеристик спектров поглощения и остовых уровней свидетельствует об увеличении ковалентного вклада в химическую связь с увеличением атомного номера халькогена. Какие физические причины лежат в основе такого поведения спектров и, в конечном итоге, формирования электронной структуры, позволяют понять результаты расчета атомной мультиплетной структуры. Такая методика расчета, позволяющая

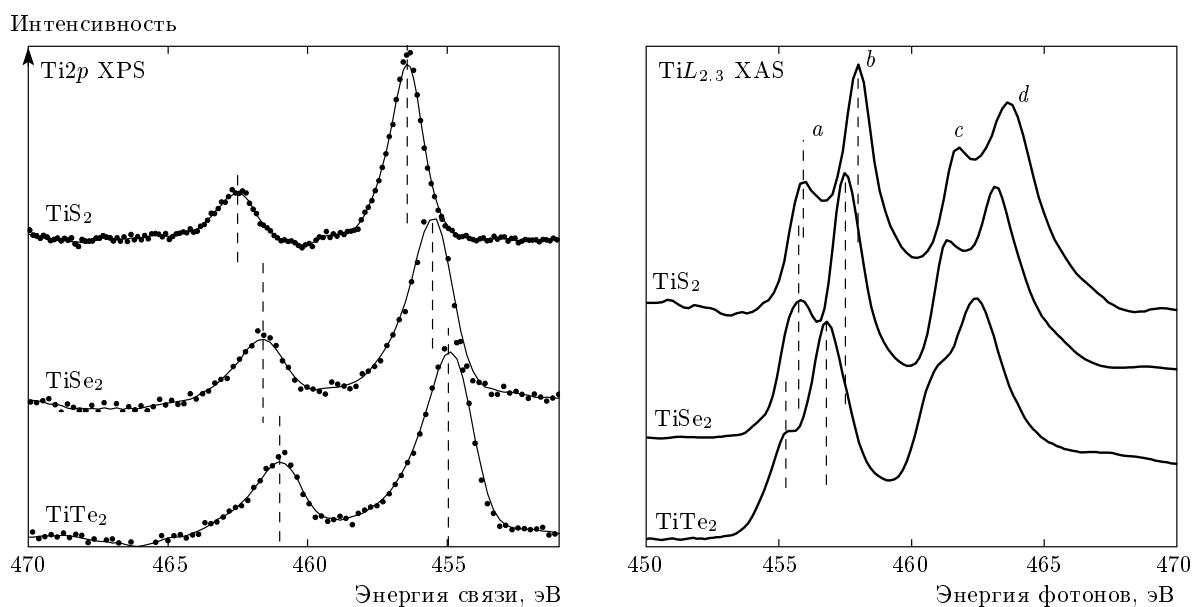


Рис. 4. Слева приведены фотоэлектронные спектры 2p-уровня титана для TiX₂ (X = S, Se, Te). Справа приведены L_{2,3}-спектры поглощения титана для TiX₂ (X = S, Se, Te)

Таблица 4. Параметры мультиплетного расчета для системы TiX₂ (X = S, Se, Te)

	F_2, G_1, G_3	10Dq	Δ	U_{pd}	E_g	T_{2g}
TiS ₂	0.6	1.9	3	2.1	1.8	1.3
TiSe ₂	0.7	1.3	3	3.5	2	0.2
TiTe ₂	0.9	0.8	3	4.5	2	0

описать взаимодействие 3d-электронов с вакансиями на 2p-уровне, достаточно полно передает влияние симметрии ближайшего окружения и перенос заряда от 3d-металла к лиганду на форму спектра.

Атомные мультиплетные расчеты $L_{2,3}$ -спектров поглощения Ti⁴⁺ в октаэдрическом окружении (точечная группа O_h) выполнены с использованием программы [13]. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при выборе параметров расчета L -спектра поглощения титана, приведенных в табл. 4.

Рассчитанные L_3 - и L_2 -компоненты мультиплета расщепляются в кристаллическом поле на (антисвязующие) орбитали $e_g(a, c)$ и $t_{2g}(b, d)$ (табл. 3, рис. 5). Из расчета следует, что основное влияние на расщепление спектра ΔE_{ab} оказывает кристаллическое поле, величина которого определяется параметром 10Dq. Полученное в расчете расщепле-

ние 10Dq меньше обнаруженного экспериментально ΔE_{ab} . Это различие объясняется не только размытием экспериментальных спектров на ширину внутреннего 2p-уровня титана и аппаратурнымискажением. В простой картине для переходных металлов в октаэдрическом окружении два пика в L_3 - и L_2 -спектрах (соответственно по два в каждом) относятся к орбиталям с симметрией t_{2g} и e_g [14]. Ранее в работе [15] подробно изучено формирование XAS Ti⁴⁺ в октаэдрическом окружении для некоторых соединений. Поскольку в октаэдрическом окружении e_g -орбитали, направленные на лиганцы, сильно связаны с ними, эти (антисвязующие) состояния имеют более высокую энергию по сравнению с t_{2g} -состояниями. Второй пик всегда имеет отношение к состояниям, сильно гибридизованным с лигандами. Вследствие принципа Френка–Кондо [16] в конечном состоянии имеет место уширение, вызванное колебаниями решетки. В случае слабой гибридизации (t_{2g}) это уширение мало. Поэтому гибридизация сильно увеличивает ширину b - и d -пиков. Важной причиной уширения пиков на L_2 -крае поглощения является сокращение времени жизни $2p_{1/2}$ -состояний, вследствие оже-распада Костера–Кронига [17, 18]. Кроме того, на ширину оказывает влияние энергетическая дисперсия полос. Суммарное действие этих эффектов называют уширением в твердом теле [15]. По этим причинам для оптимального описания расчетов мы использовали

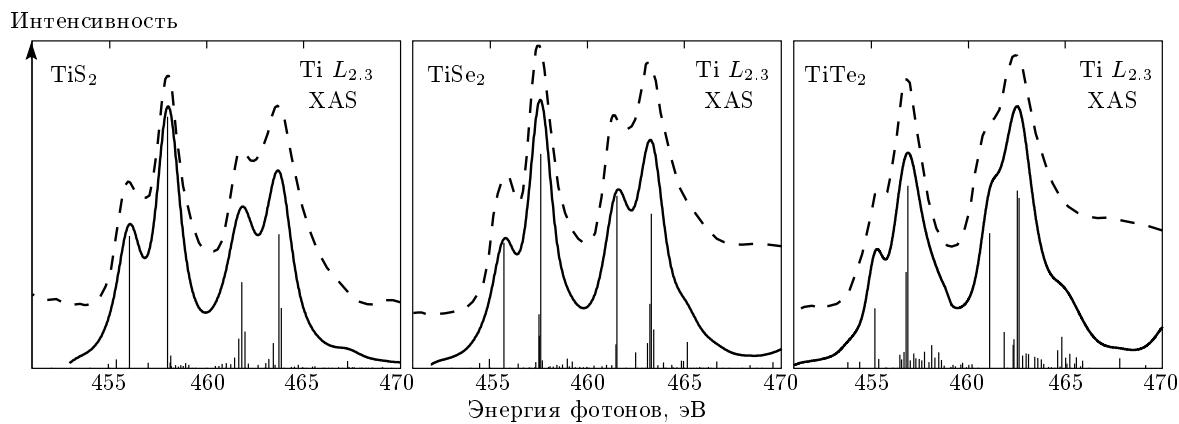


Рис. 5. Мультиплетный расчет для TiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Штриховой линией приведен экспериментальный спектр

лоренцианы разной ширины для участков расчетного спектра, в которых преобладают орбитали соответственно типа t_{2g} и e_g . Результаты расчета с учетом различной ширины размытия для различных участков спектра хорошо согласуются с экспериментальными спектрами поглощения (рис. 5).

Изменение вклада слайтеровских интегралов (F_2 , G_1 и G_3) свидетельствует о повышении ковалентности связи между титаном и халькогеном. На это также указывает понижение степени ионности химической связи $\text{Ti}-\text{X}$ при переходе от серы к теллуру (для TiS_2 она равна 0.22, для TiSe_2 — 0.18, для TiTe_2 — 0.09), которая была рассчитана в работе [11]. Уменьшение параметра расщепления в кристаллическом поле $10Dq$ при переходе от серы к теллуру говорит об ослаблении взаимодействия титана с атомом лиганда, формирующим кристаллическое поле, т. е. с халькогеном. Такое поведение можно связать с увеличением параметра, характеризующего отклонение халькогенного октаэдра от идеального (табл. 1). Уменьшение гибридизации t_{2g} -орбиталей понижает соответствующий параметр T_{2g} в расчетах. Это вызвано увеличением отклонения халькогенного октаэдра от идеального при переходе $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$. Увеличение параметра решетки c не приводит к изменению гибридизации e_g -орбиталей.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основную информацию о формировании химической связи в дихалькогенидах титана предоставляют рентгеновские спектры поглощения $L_{2,3}$ титана и рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних уровней. Экспериментально по рентгеновским

фотоэлектронным спектрам установлено, что в ряду TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 ионность химической связи уменьшается, а анализ спектров поглощения показывает, что вклад ковалентной связи увеличивается.

Согласно расчетам плотности состояний вклад $3d_{xy, x^2-y^2}$ -состояний титана в занятой части валентной полосы преобладает по сравнению с $3d$ -электронами титана другой орбитальной симметрии, p -состояния халькогена имеют почти одинаковое энергетическое распределение в направлениях x, y, z кристалла. Анализ экспериментальных спектров поглощения титана и результаты мультиплетных расчетов показывают, что в этих спектрах незаполненные t_{2g} - и e_g -орбитали титана хорошо разрешены по энергии. Величина их энергетического расщепления зависит от соотношения ионной и ковалентной составляющих в химической связи. Поэтому рентгеновские $L_{2,3}$ -спектры поглощения титана в соединениях TiX_2 можно использовать в качестве надежного детектора для измерений ионного и ковалентного вкладов в химическую связь.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 09-08-00073-а, 10-03-96047-р_урал_а) и Уральского отделения РАН (грант № 09-м-23-2003). Работа на синхротроне ELETTRA финансировалась международным центром теоретической физики (ICTP) (проект № 20100397).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Wilson and A. Yoffe, Adv. Phys. **18**, 193 (1969).

2. *Intercalation in Layered Materials*, Vol. 148 of NATO ASI Series, Series B: Physics, ed. by M. S. Dresselhaus, Plenum Press, NY and London (1986).
3. R. H. Friend and A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **36**, 1 (1987).
4. R. Claessen et al., *Phys. Rev. B* **54**, 2453 (1996).
5. O. Anderson, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2188 (1985).
6. A. Zunger and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **17**, 1839 (1978).
7. N. G. Storel, S. D. Kevan, and N. V. Smith, *Phys. Rev. B* **31**, 8049 (1985).
8. M. S. Whittingham, Belgian Patent No. 819, 672 (1973); M. S. Whittingham, US Patent No. 4009052 (1976).
9. M. Zangrando, M. Finazzi, G. Paolucci et al., *Rev. Sci. Instr.* **72**(2), 1313 (2001).
10. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* — Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001).
11. T. Hibma, in: *Intercalation Chemistry*, ed. by M. S. Whittingham and A. J. Jacobsen, Acad. Press, London (1982), p. 285.
12. J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32** (1985), p. 1.
13. E. Stavitski and F. D. Groot, *Micron* **41**, 687 (2010).
14. C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962).
15. F. M. F. De Groot, J. C. Fuggle, B. T. Tole, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **41**, 12582 (1990).
16. C.-O. Almbladh and L. Hedin, *Handbook on Synchrotron Radiation*, ed. by E. E. Koch, North-Holland, Amsterdam (1983).
17. B. T. Thole, G. Van der Laan, J. C. Fuggle et al., *Phys. Rev. B* **32**, 5107 (1985).
18. J. Zaanen and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **33**, 8074 (1986).