

Начальные стадии интеркаляции монокристаллов $1T\text{-TiS}_2(0001)$ калием

© И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.А. Валдайцев, Н.С. Фараджев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194024 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Igor.Pronin@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2001 г.)

Исследован процесс спонтанной интеркаляции $1T\text{-TiS}_2(0001)$ калием, протекающий при напылении щелочного металла на поверхность этого слоистого материала. Эксперименты проведены в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре в диапазоне доз адсорбата 0–10 монослоев. Анализ картин дифракционного рассеяния электронов, визуализирующих кристаллическое строение нанометрового приповерхностного слоя исследуемых образцов, показал, что проникновение атомов интеркалянта в TiS_2 стимулирует структурный фазовый переход $1T \rightarrow 3R(1)$ и приводит к значительному (на 2.2 \AA) увеличению межслоевых зазоров соединения. Обнаружено, что процесс проходит через стадии постепенного заполнения этих зазоров и сопровождается латеральным сдвигом триад слоев титана и серы исходного кристалла.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-18267).

Интерес к явлению интеркаляции, заключающемуся в проникновении чужеродных атомов и молекул в межслоевые зазоры слоистых кристаллов, обусловлен возможностью целенаправленного изменения электрических, механических, адсорбционно-каталитических и других свойств этих материалов [1–3]. Понимание сути происходящих изменений требует детального изучения закономерностей трансформации кристаллической структуры интеркалированных соединений. До недавнего времени такую информацию получали лишь для объема кристаллов. При этом преимущественно изучались порошковые материалы,готавливаемые методом погружения в растворы, содержащие ионы интеркалянта, а также электролизом или отжигом в парах интеркалянта. В последнее десятилетие была обнаружена возможность спонтанной интеркаляции приповерхностного слоя монокристаллов дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ), протекающей при нанесении на них атомов щелочных металлов в условиях сверхвысокого вакуума [4–10]. Основное внимание в этих работах уделялось изучению интеркаляционно-стимулированной трансформации электронной структуры поверхности кристаллов. О модификации же атомного строения поверхности судили лишь по косвенным признакам, и непосредственных структурных данных, полученных *in situ*, в литературе крайне мало. В работе [11], в которой использовался метод сканирующей туннельной микроскопии, приводятся результаты, наглядно показывающие изменение морфологии верхнего слоя атомов монокристалла VSe_2 в процессе его интеркаляции натрием. В то же время в [11] не содержится сведений о перестройке кристаллической структуры приповерхностной области образца, вызванной проникновением в него атомов интеркалянта. Впервые такие изменения были обнаружены в работах [12,13], в которых процесс *in situ* интеркаляции $\text{VSe}_2(0001)$ калием был визуализирован посредством наблюдения

картин дифракционного рассеяния электронов средней энергии. При этом было показано, что внедрение атомов щелочного металла в кристалл приводит не только к значительному увеличению межслоевых зазоров исходного материала, но и к структурному фазовому переходу от политипа $1T\text{-VSe}_2$ к политипу $3R(1)\text{-K}_x\text{VSe}_2$. Однако в [12,13] не были достаточно подробно исследованы начальные стадии процесса, и, в частности, не была выявлена его динамика.

В настоящей работе изучен другой типичный представитель семейства ДПМ — дисульфид титана. Целью исследования было, во-первых, установить, насколько общими являются закономерности, установленные нами ранее для системы K/VSe_2 , а во-вторых, изучить механизм спонтанной интеркаляции TiS_2 калием на самых ранних стадиях процесса.

1. Техника эксперимента

Экспериментальная установка, на которой проводились измерения, описана в работе [14]. Ее основным узлом является оригинальный электронограф, позволяющий визуализировать кристаллическое строение нанометровой приповерхностной области исследуемых образцов в режиме реального времени. Метод основан на анализе пространственных распределений неупругорассеянных электронов, в которых отчетливо проявляются максимумы, вызванные фокусировкой вылетающих из кристалла электронов вдоль плотноупакованных рядов атомов [15,16]. В ходе измерений исследуемые образцы облучались пучком электронов с энергией 2 keV , который падал на них под скользящим углом ($\sim 80^\circ$). Ток пучка составлял примерно 10^{-7} A , а его поперечный размер не превышал 0.1 mm . Картины рассеяния электронов наблюдались в конусе, ось которого была пер-

пендикулярна поверхности образца, а угол при вершине составлял 114° . Они измерялись с помощью упомянутого электронографа, ядром которого являлся двухсекционный полусферический энергоанализатор тормозящего поля с микроканальным усилителем яркости изображения. Анализатор пропускал отраженные электроны, испытывавшие при отражении энергетические потери $\Delta E < 200$ eV. Дифракционные картины, создаваемые этими электронами, высвечивались на люминесцентном экране и регистрировались цифровой видеокамерой, совмещенной с компьютером.

Исследуемые образцы $\text{TiS}_2(0001)$ синтезировались методом газотранспортной реакции и были идентичны использованному в работе [8]. Их размер составлял примерно $2 \times 2 \times 0.1$ mm. Чистота поверхности монокристаллов обеспечивалась сколом их в вакууме непосредственно перед измерениями. Напыление калия проводилось при комнатной температуре подложки из обезгаженного геттерного источника ИКО 30-40-15. Поток атомов адсорбата составлял $\sim 5 \cdot 10^{15}$ at./($\text{cm}^2 \cdot \text{min}$). Эксперименты проводились в диапазоне доз нанесенного металла до десяти монослоев (одному монослою соответствует концентрация атомов калия, равная 10^{15} at./ cm^2). Элементный состав поверхности анализируемых образцов контролировался методом электронной Оже-спектроскопии. Измерения проводились в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Torr.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Атомное строение приповерхностной области монокристалла $\text{TiS}_2(0001)$. Поскольку в литературе фактически отсутствуют данные об атомной структуре поверхностных слоев $\text{TiS}_2(0001)$, цель первого этапа настоящей работы состояла в получении таких сведений. Типичная дифракционная картина от монокристалла $\text{TiS}_2(0001)$ с чистой поверхностью приведена на рис. 1, *a*. Она показана в стереографической проекции в виде двумерного распределения интенсивности отражения электронов по полярному и азимутальному углам вылета. При этом использована линейная шкала серых оттенков, в которой белым цветом обозначены наиболее интенсивные максимумы отражения электронов, а черным, наоборот, — минимумы. На представленной картине четко видна дифракционная структура, свидетельствующая об упорядоченности строения зондируемой приповерхностной области. Картина обладает осью вращения третьего порядка, характерной для исследуемой грани $\text{TiS}_2(0001)$, и сходна с наблюдавшейся ранее для $\text{VSe}_2(0001)$ [12,17], что объясняется общностью кристаллической структуры этих веществ. Напомним, что оба они кристаллизуются в структуре $1T\text{-CdI}_2$, в которой атомы сгруппированы в триады плоскостей. В случае TiS_2 это триады S–Ti–S, в которых слой атомов титана заключен между двумя слоями атомов серы [1]. В пределах триад между атомами действуют сильные ионно-ковалентные связи, в то время как

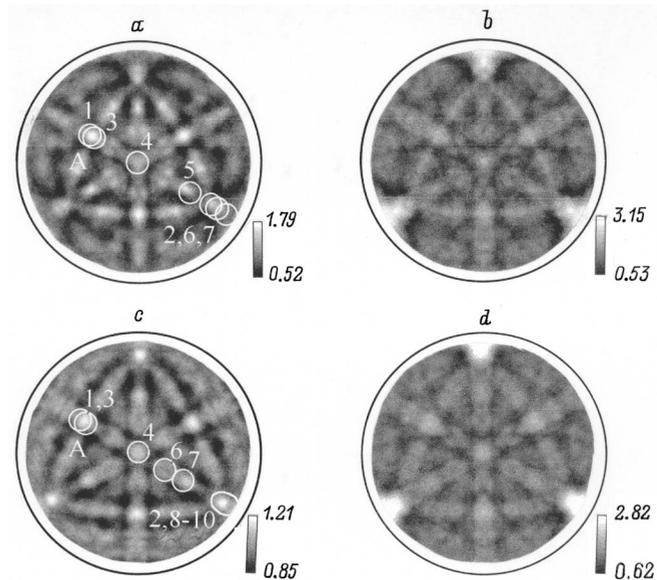


Рис. 1. Картины дифракционного рассеяния электронов, измеренные для чистого (*a*) и насыщенного калием (*c*) кристалла $\text{TiS}_2(0001)$ при энергии 2 keV. *b, d* — результаты компьютерного моделирования картин *a* и *c* соответственно.

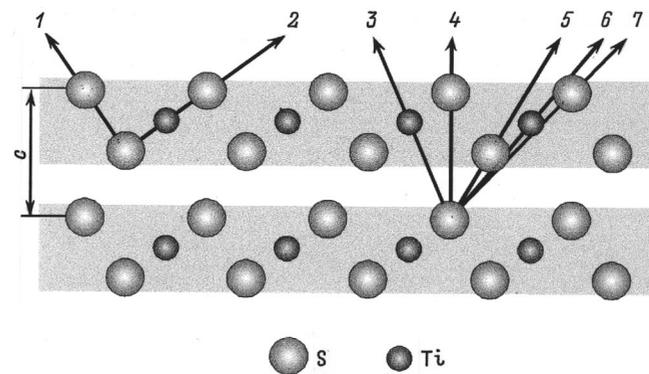


Рис. 2. Схематическое изображение плоскости $(\bar{2}110)$, перпендикулярной поверхности монокристалла $\text{TiS}_2(0001)$. Стрелками 1–7 обозначены различные межатомные направления.

между ними — существенно более слабые силы Ван-дер-Ваальса, которые и определяют слоистый характер данных соединений. На рис. 2 схематически изображено строение наиболее плотноупакованной плоскости $(\bar{2}110)$ кристалла TiS_2 , перпендикулярной поверхности образца. Из рис. 1, *a* видно, что большинство наиболее сильных максимумов отражения электронов наблюдается именно вдоль данной плоскости или физически эквивалентных ей плоскостей. Эти максимумы возникают при вылете электронов вдоль атомных цепочек кристалла, обозначенных на рис. 2 стрелками 1–7. Пространственная ориентация отмеченных межатомных направлений показана на рис. 1, *a* кружками. Совпадение ориентаций главных максимумов картины с данными направлениями является наглядным свидетельством того, что рассматриваемая

картина визуализирует кристаллическое строение анализируемого приповерхностного слоя в реальном пространстве.

При определении пространственной ориентации рассмотренных выше атомных цепочек использовались значения постоянных решетки, соответствующие объему кристалла TiS_2 ($a = 3.41 \text{ \AA}$, $c = 5.70 \text{ \AA}$). Поэтому указанное совпадение угловых положений максимумов картины и межатомных направлений показывает, что атомное строение приповерхностного слоя $TiS_2(0001)$ такое же, как в объеме кристалла. Более строгим доказательством этого вывода являются результаты компьютерного моделирования наблюдаемой дифракционной картины, проводившегося в рамках кластерной модели однократного рассеяния при варьировании структурных параметров зондируемого слоя. При этом искомыми величинами являлись значения постоянных решетки кристалла (a и c) в этом слое, который аппроксимировался кластером, состоящим примерно из 5000 атомов, образующих четыре триады плоскостей. Методика проведения расчетов описана в [15,16]. Варьируемые параметры менялись независимо в диапазонах $a = 3.0\text{--}3.8 \text{ \AA}$ и $c = 7.5\text{--}7.8 \text{ \AA}$ с шагом 0.05 и 0.01 \AA . Сравнение данных расчета и эксперимента проводилось стандартным способом с помощью факторов надежности [13,18].

Результаты численного моделирования также показали, что наилучшее согласие теории и эксперимента наблюдается в том случае, когда структурные параметры приповерхностного слоя совпадают с их значениями в объеме кристалла. Соответствующая им расчетная дифракционная картина представлена на рис. 1, *b*. Как видно, она достаточно хорошо воспроизводит все основные максимумы экспериментальной картины, а также многие особенности ее тонкой структуры, что подтверждает правильность сделанного выше вывода. Следует подчеркнуть, что он хорошо согласуется и с результатами исследования атомной структуры приповерхностной области $VSe_2(0001)$ [17]. Обобщая данные, полученные для этих двух типичных представителей ДПМ, можно утверждать, что обрыв трансляционной симметрии на границе кристалла с вакуумом не приводит к сколько-нибудь заметной релаксации приповерхностного слоя, атомное строение которого остается таким же, как в объеме.

2.2. Интеркаляционно-стимулированная структурная перестройка приповерхностного слоя $TiS_2(0001)$. Нанесение калия на поверхность кристалла приводит к заметному изменению картины рассеяния электронов. Изменения обнаруживаются уже после напыления первого монослоя калия и становятся еще более сильными при дальнейшем возрастании количества щелочного металла. Формирование новой картины, показанной на рис. 1, *c*, завершается при нанесении примерно пяти монослоев калия. В то же время интенсивность Оже-линии $K LMM$ для этого состояния образца соответствует покрытию, меньшему одного монослоя. Отсюда следует, что наносимые атомы

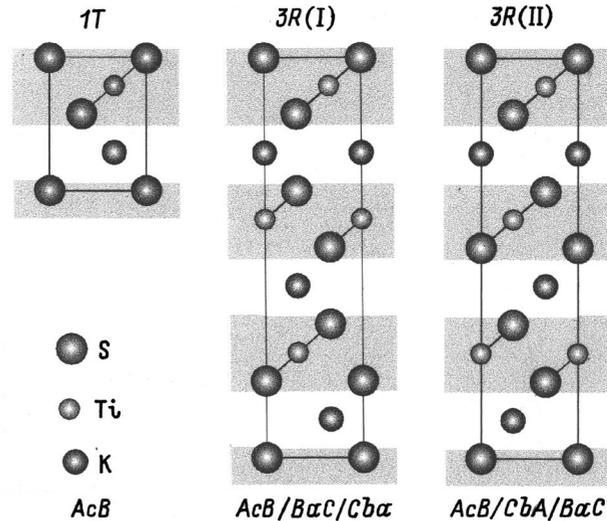


Рис. 3. Схематическое изображение сечений элементарных ячеек трех основных полиморфных типов интеркалированного кристалла TiS_2 плоскостью $(\bar{2}110)$.

калия проникают под поверхность кристалла и вызывают структурную перестройку зондируемого слоя.

Рассмотрим теперь результаты численного моделирования наблюдаемой дифракционной картины. Так же как и для чистого кристалла, оно проводилось в кластерном приближении однократного рассеяния. При выборе кластеров, аппроксимирующих интеркалированный приповерхностный слой кристалла, рассматривалась возможность существования структурных фазовых переходов, обнаруженных как в исследованиях порошковых материалов [1–3], так и в недавних экспериментах, проведенных на монокристаллах *in situ* [12,13]. Поэтому наряду со случаем сохранения в процессе интеркаляции TiS_2 его исходной $1T$ -структуры были также проанализированы и два других основных полиморфных соединения: $3R(I)$ и $3R(II)$. От исходного кристалла они отличаются последовательностью упаковки триад S–Ti–S. Если структура $1T$ характеризуется последовательностью слоев $AcB/AcB\dots$, где заглавными буквами обозначены слои серы, а строчными — титана, то полиморфному соединению $3R(I)$ соответствует последовательность $AcB/BaC/CbA/AcB\dots$, а полиморфному соединению $3R(II)$ — $AcB/CbA/BaC/AcB\dots$. Схемы, иллюстрирующие строение элементарных ячеек рассмотренных полиморфных типов с внедренными в них атомами калия, представлены на рис. 3. Важно подчеркнуть, что, как видно из этого рисунка, для разных полиморфных типов атомы интеркалянта имеют разную координацию в межслоевых зазорах: в $1T$ - и $3R(II)$ -структурах она является октаэдрической, а в структуре $3R(I)$ — тригонально-призматической.

Кластеры, соответствующие указанным полиморфным типам, состояли из ~ 5000 атомов серы, титана и калия, из которых были построены четыре триады плоскостей с внедренными между ними атомами интеркалянта. Посто-

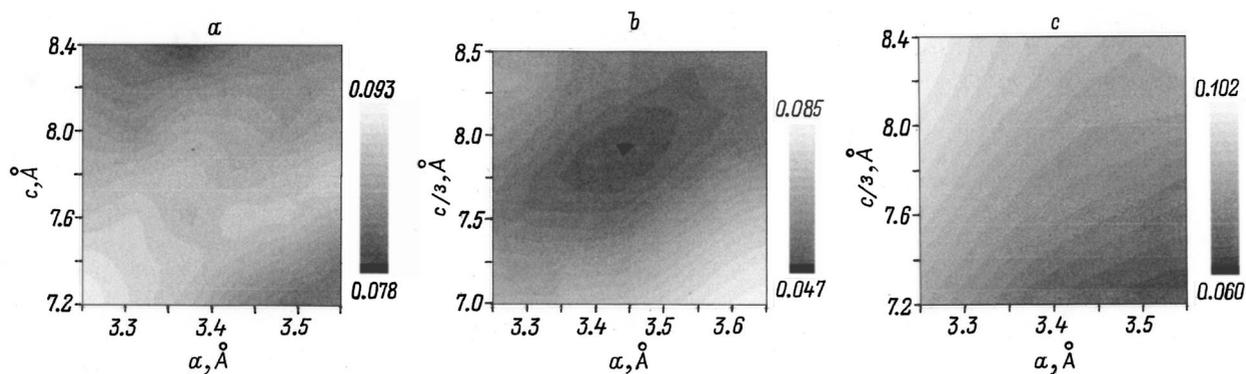


Рис. 4. Двумерные контурные карты R_1 -фактора, показывающие его зависимость от величины варьируемых параметров решетки a и c для трех основных политипов интеркалированного кристалла. a — $1T$, b — $3R(I)$, c — $3R(II)$.

янные решетки a и c ($c/3$ для политипов $3R(I)$ и $3R(II)$) варьировались независимо в диапазонах 3.25 – 3.7 Å и 5.7 – 8.5 Å соответственно с шагом 0.05 и 0.1 Å. При этом длина связи Ti–S в триадах в согласии с [19] полагалась такой же, как и в исходном соединении. Дифракционные картины, рассчитанные для каждой пары искомых структурных параметров различных политипов, количественно сопоставлялись с экспериментом посредством R -факторов.

Результаты этой серии расчетов иллюстрируются рис. 4, на котором показаны зависимости R_1 -фактора от величины варьируемых параметров. Они представлены в виде двумерных карт, построенных в шкале серых оттенков. Область минимальных значений величины R_1 , соответствующая наилучшему согласию теории с экспериментом, обозначена на них черным цветом. Как видно из рисунка, лишь $3R(I)$ -модель способна описать наблюдаемую дифракционную картину. Действительно, именно для нее (рис. 4, b) обнаруживается наиболее глубокий минимум, локализованный в пределах исследованной области варьируемых параметров. Для политипов $1T$ и $3R(II)$ в приведенных зависимостях нет стабильных минимумов, а наиболее темные области этих карт (рис. 4, a, c) находятся в их противоположных углах и характеризуются большими значениями R -фактора. Таким образом, из этих данных следует, что интеркаляция приповерхностного слоя кристалла $TiS_2(0001)$ атомами калия приводит к структурному фазовому переходу $1T \rightarrow 3R(I)$. Он происходит за счет скольжения триад слоев S–Ti–S друг относительно друга и обусловлен тем, что тригонально-призматическая координация атомов калия в $3R(I)$ -политипе данного соединения, по-видимому, энергетически более выгодна, чем октаэдрическая, свойственная исходному $1T$ -политипу.

Обнаруженный минимум на рис. 4, b наблюдается при значениях $a = 3.45$ Å и $c/3 = 7.9$ Å. Эти величины и являются искомыми постоянными решетки интеркалированного слоя TiS_2 . Соответствующая им расчетная дифракционная картина показана на рис. 1, d : видно, что она хорошо согласуется с результатами измерений

(рис. 1, c). Сопоставление найденных значений a и $c/3$ с аналогичными величинами для исходного кристалла показывает, что в процессе интеркаляции расстояние между атомами в пределах плоскостей, параллельных поверхности, меняется незначительно. В то же время постоянная решетки в направлении, перпендикулярном поверхности, резко возрастает. При этом основное ее изменение связано со значительным увеличением (на 2.2 Å) межслоевых зазоров за счет проникновения в них атомов калия. Заметим, что это значение хорошо согласуется с оценкой, сделанной на основе ионных радиусов калия и серы. Оно также совпадает с аналогичной величиной, найденной нами для системы $K/VSe_2(0001)$ [13], в которой тоже был обнаружен интеркаляционно-стимулированный структурный фазовый переход $1T \rightarrow 3R(I)$. Таким образом, данная закономерность является общей для этих двух типичных представителей семейства ДПМ.

2.3. Механизм атомной перестройки приповерхностной области $TiS_2(0001)$. Целью данного этапа работы было проследить шаг за шагом процесс формирования новой структуры $3R(I)$ на самых ранних стадиях *in situ* интеркаляции. Для этого была детально проанализирована динамика изменения дифракционных картин при напылении на поверхность

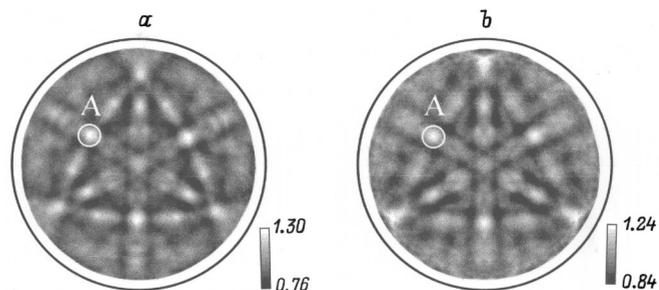


Рис. 5. Картины дифракционного рассеяния электронов, измеренные после нанесения на поверхность TiS_2 одного (a) и трех (b) монослоев калия.

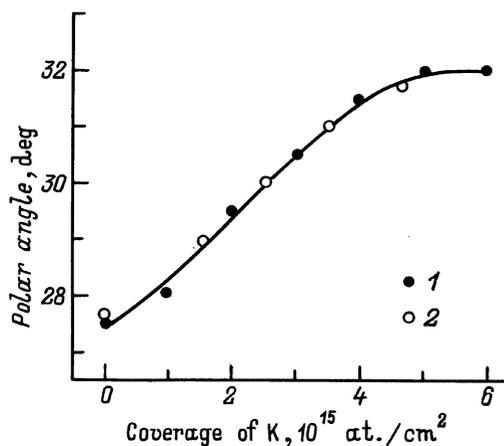


Рис. 6. Зависимость углового положения пика А картины рассеяния электронов (см. рис. 5) от дозы калия, нанесенного на поверхность кристалла. 1 — экспериментальные точки, 2 — результаты расчета.

кристалла первых монослоев калия. Две из таких картин представлены на рис. 5.

Одним из наиболее ярких проявлений структурной перестройки приповерхностного слоя, усиливающейся с увеличением дозы калия, является постепенный сдвиг основных максимумов картин в сторону больших значений полярного угла вылета электронов. Особенно четко это видно при рассмотрении особенностей картин, формирующих их основной мотив в виде четко выраженного треугольника. В частности, максимум А, обозначенный кружком рис. 5 и находящийся на середине стороны этого треугольника, сдвигается почти на 4° в исследованном диапазоне покрытий (рис. 6). Кроме того, с ростом дозы К меняются относительные интенсивности разных пятен картин и возникают новые их особенности. Все эти изменения и приводят к появлению рассмотренной выше картины, соответствующей политу типу $3R(1)$.

Для выявления механизма описанных изменений было проведено компьютерное моделирование всего семейства измеренных дифракционных картин, выполненное в предположении неполной интеркаляции зондируемого слоя. При этом анализировались различные варианты строения приповерхностной области, соответствующие разным комбинациям заполнения межслоевых зазоров атомами калия. В частности, были рассмотрены случаи, когда калий последовательно внедряется лишь в один, два, три либо четыре ближайших к поверхности зазора Ван-дер-Ваальса или же, наоборот, равномерно распределяется по всему приповерхностному слою. При этом учитывалось вероятное расширение межслоевых зазоров под действием атомов интеркалянта. Рассматривались также случаи наличия и отсутствия сдвига соседних триад плоскостей друг относительно друга, соответствующие тригонально-призматической и октаэдрической координациям атомов калия в межслоевых зазорах. Это было сделано потому, что, хотя первая из

указанных координаций, как следует из приведенных выше результатов для насыщенного интеркалянта приповерхностного слоя, и является энергетически более выгодной, не исключено, что структурный фазовый переход $1T \rightarrow 3R(1)$ носит пороговый характер и протекает лишь после некоторого критического заполнения кристалла калием. Как и ранее, результаты моделирования количественно сопоставлялись с экспериментом, и выбор оптимальных структурных моделей для разных стадий процесса проводился путем минимизации R -факторов.

Проведенные расчеты убедительно показали, что наблюдаемая трансформация дифракционных картин правильно воспроизводится лишь сценарием, при котором происходят последовательное заполнение и расширение межслоевых зазоров, начиная с ближайшего к поверхности (рис. 7). Этот процесс, постепенно распространяющийся в глубь кристалла, сопровождается латеральным сдвигом соседних слоев, в результате чего

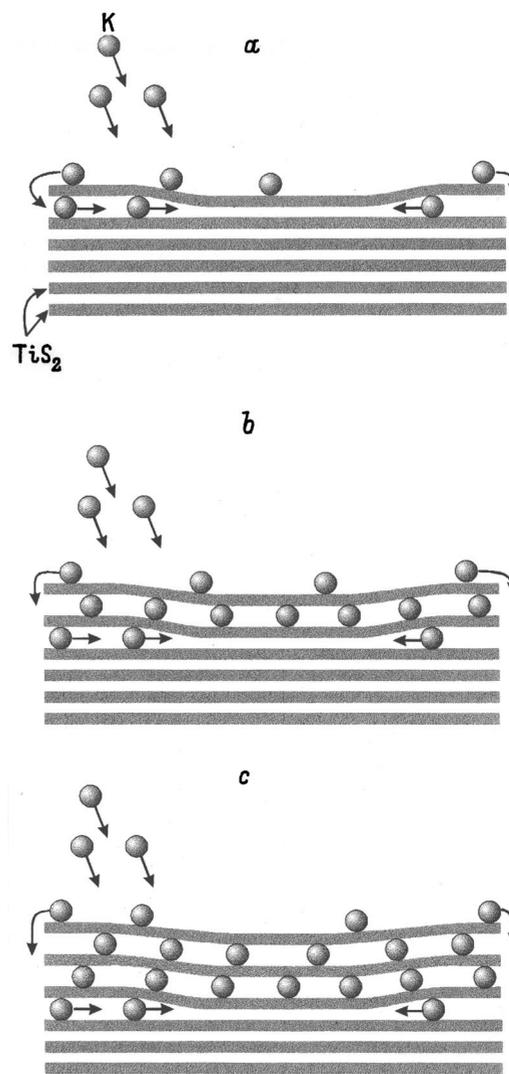


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая начальные стадии *in situ* интеркаляции TiS_2 калием. Последовательность рисунков (a–c) соответствует увеличению дозы адсорбата.

геометрия полостей в межслоевых зазорах меняется с октаэдрической на тригонально-призматическую. Результаты расчетов, проведенных для такого сценария спонтанной интеркаляции, иллюстрируются несколькими точками рис. 6, которые показывают, как смещается угловое положение пика A смоделированных дифракционных картин при последовательном заполнении одного, двух, и т.д. межслоевых зазоров, происходящем по мере увеличения дозы напыления. Для других моделей интеркационно-стимулированной перестройки $TiS_2(0001)$ расчетные точки не укладываются на экспериментальную кривую рис. 6.

Таким образом, в настоящей работе показана общность основных закономерностей интеркационно-стимулированной структурной перестройки приповерхностной области монокристаллов $TiS_2(0001)$ и $VSe_2(0001)$. Обнаружено также, что на самых ранних стадиях проникновения атомов калия в TiS_2 они постепенно заполняют ван-дер-ваальсовские зазоры соединения, приводя к переходу от структуры типа $1T$ к структуре $3R(1)$.

Авторы благодарят Х.И. Старнберга за полезное сотрудничество.

Список литературы

- [1] W.Y. Liang. In: Intercalation in Layered Materials / Ed. M.S. Dresselhaus. Plenum. N.Y. (1986). P. 31.
- [2] R. Brec, J. Rouxel. Ibid. P. 93.
- [3] R.H. Friend, A.D. Yoffe. Adv. Phys. **36**, 1 (1987).
- [4] F.S. Ohuchi, W. Jaegermann, C. Pettenkofer, B.A. Parkinson. Langmuir **5**, 439 (1989).
- [5] A. Schellenberger, W. Jaegermann, C. Pettenkofer, C.A. Papageorgopoulos, M. Karamatos, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 1755 (1992).
- [6] H.I. Starnberg, H.E. Brauer, L.J. Holleboom, H.P. Hughes. Phys. Rev. Lett. **70**, 3111 (1993).
- [7] W. Jaegermann, C. Pettenkofer, A. Schellenberger, C.A. Papageorgopoulos, M. Karamatos, D. Vlachos, Y. Tamm. Chem. Phys. Lett. **221**, 441 (1994).
- [8] H.I. Starnberg, H.E. Brauer, H.P. Hughes. J. Phys.: Cond. Matter **8**, 1229 (1996).
- [9] H.E. Brauer, H.I. Starnberg, L.J. Holleboom, V.N. Strocov, H.P. Hughes. Phys. Rev. **B58**, 10 031 (1998).
- [10] H.E. Brauer, H.I. Starnberg, L.J. Holleboom, H.P. Hughes, V.N. Strocov. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 8957 (1999).
- [11] H.E. Brauer, I. Ekvall, H. Olin, H.I. Starnberg, E. Wahlstrom, H.P. Hughes, V.N. Strocov. Phys. Rev. **B55**, 10 022 (1997).
- [12] Д.А. Валдайцев, М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев. Поверхность **5**, 44 (2000).
- [13] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Н.С. Фараджев, Д.А. Валдайцев, H.I. Starnberg. Surf. Sci. **461**, 137 (2000).
- [14] И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, М.В. Гомоюнова, Н.С. Фараджев, А.Г. Банщиков. ЖТФ **68**, 12, 80 (1998).
- [15] N.S. Faradzhev, M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin. Phys. Low-Dim. Struct. **3/4**, 93 (1997).
- [16] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova. Progr. Surf. Sci. **59**, 1–4, 53 (1998).

- [17] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, Н.С. Фараджев. ФТТ **42**, 3, 542 (2000).
- [18] R.S. Saiki, A.P. Kaduwela, M. Sagurton, J. Osterwalder, D.J. Friedman, C.S. Fadley, C.R. Brundle. Surf. Sci. **282**, 33 (1993).
- [19] G.A. Weigers. Physica **B+C99**, 151 (1980).