

12,13

К вопросу о природе состояния с волной зарядовой плотности в TiSe_2 по данным сканирующей туннельной микроскопии

© А.Н. Титов^{1,2}, М.В. Кузнецов³, А.С. Разинкин³¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия² Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Екатеринбург, Россия³ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: alexander.titov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 12 октября 2010 г.)

Методом сканирующей туннельной микроскопии с атомным разрешением выполнено исследование поверхности свежего скола кристаллов TiS_2 , TiSe_2 и TiTe_2 . Во всех материалах обнаружены характерные треугольные дефекты, совпадающие по форме с теми, что должны возникать в результате вызванного эффектом Яна–Теллера локального изменения координации атома титана халькогеном с октаэдрического на тригонально-призматическое. Сделан вывод о том, что эффект Яна–Теллера присутствует в этих материалах, но ответственен за формирование наномасштабных дефектов, а не за переход в состояние с волной зарядовой плотности. Показано, что такая трактовка дефектов позволяет понять эволюцию границы устойчивости волны зарядовой плотности при донорном и акцепторном легировании.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 10-03-96047-р_урал_a и 09-03-00053-а.

1. Введение

Явление перехода в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП) в TiSe_2 привлекает внимание исследователей уже в течение почти 40 лет. Дело в том, что известные механизмы образования ВЗП требуют наличия значительной концентрации свободных электронов [1]. Относительно же TiSe_2 на протяжении нескольких десятилетий идет дискуссия: является ли этот материал бесщелевым полупроводником или же это полуметалл с пренебрежимо малым перекрытием валентной $\text{Se}4p$ -подобной зоны с $\text{Ti}3d$ -образной зоной проводимости (см. работу [2] и ссылки в ней). В любом случае концентрация носителей заряда в этом материале мала. Тем не менее при охлаждении ниже 200 К TiSe_2 демонстрирует переход второго рода с формированием соразмерной сверхструктуры $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ и появлением щели на уровне Ферми [3].

Для объяснения этого перехода выдвинуто несколько теоретических моделей. Исторически первым является объяснение перехода как пайрлсовской неустойчивости. Согласно этой модели, нестинг наблюдается между электронами вблизи точек Γ и L зоны Бриллюэна. Однако малость концентрации электронов является сильным аргументом против такого объяснения [4]. С другой стороны, попытка объяснить переход как следствие сегнетоэлектрических неустойчивостей [5] также выглядит неудачно из-за достаточно высокой проводимости материала ($\sim 1000 \text{ S/cm}$).

Наиболее реалистичными оказались два сценария. Прежде всего это модель экситонного изолятора (ЭИ), объясняющая появление щели на уровне Ферми как следствие кулоновского притяжения электронов вблизи

дна зоны проводимости в точке L зоны Бриллюэна и дырок вблизи вершины валентной зоны в точке Γ [6]. Действительно, малость концентрации носителей заряда и вызванная этим слабость взаимного экранирования делают возможным образование экситонов и их последующее упорядочение с формированием сверхструктуры [7]. Другим объяснением стала модель, связывающая природу перехода с зонным эффектом Яна–Теллера [8] (ЭЯТ). Согласно расчетам электронной структуры, дно зоны проводимости имеет более низкую энергию в случае тригонально-призматической координации титана халькогеном, нежели в случае экспериментально наблюдаемой октаэдрической координации. На этом основании был сделан вывод о том, что переход при 200 К связан с изменением координации. Хотя экспериментально при температурах как выше, так и ниже температуры перехода координация титана селеном остается октаэдрической, сдвиги атомов селена при формировании сверхструктуры совпадают по направлению с теми, что должны иметь место при смене координации. Эта модель получила сильное теоретическое развитие. Было показано, что такого рода перестройка может обеспечить формирование как собственно сверхструктуры, так и наблюдаемой щели на уровне Ферми [9].

Сильным аргументом в пользу модели ЭИ стали эксперименты по фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES), показавшие перестройку спектра электронов вблизи уровня Ферми, схожую с той, что должна наблюдаться при образовании экситонов [10]. С другой стороны, наблюдалось смягчение фононов, ответственных за сдвиги атомов, соответствующие ян-теллеровским искажениям [11]. Все это стимулировало попытки объяснения перехода как

результата совместного действия механизмов ЭИ и ЭЯТ [12]. Согласно этим представлениям, основную роль при формировании ВЗП играет переход в состояние ЭИ, а ЭЯТ увеличивает концентрацию экситонов за счет переноса электронов из валентной зоны в зону проводимости при понижении дна последней.

Однако на текущий момент ни одна из теорий не может считаться доказанной, поскольку известны факты, укладывающиеся в одну и не укладывающиеся в другую модель. Так, неясно, почему ЭЯТ проявляется в TiSe_2 и не наблюдается в других изоструктурных материалах [13]. Ведь выигрыш в энергии электронной подсистемы должен возрастать при заполнении зоны проводимости, а она намного сильнее заполнена в TiTe_2 вследствие несомненно полуметаллического характера этого материала, связанного с перекрытием зоны проводимости и валентной зоны на величину не менее 0.5 eV (см. [2] и ссылки в ней). Мало того, неясно, почему донорное легирование любой природы (как неизоэлектронное замещение, так и интеркаляция щелочными металлами) не усиливает этот эффект, а, напротив, подавляет [14]. Почему сохранение состояния с ВЗП оказывается возможно только при интеркалировании металлами, обеспечивающими локализованный характер внесенных электронов [15,16]? Последний факт хорошо объясняется в рамках модели ЭИ. Однако и в этой модели имеются трудности. Так, оказалось, что в точке компенсации при точном равенстве концентраций электронов и дырок, где экситоны должны быть наиболее устойчивы, эффект ВЗП пропадает [17].

Как представляется, наши результаты наблюдений монокристаллов TiS_2 , TiSe_2 и TiTe_2 с использованием сканирующего туннельного микроскопа с атомным разрешением (СТМ) позволяют если не примирить эти модели, то по крайней мере пролить свет на природу обсуждаемого перехода. Изложению этих данных и посвящена настоящая работа.

2. Эксперимент

Монокристаллы TiS_2 , TiSe_2 и TiTe_2 выращены методом газотранспортных реакций прямой сублимацией без использования дополнительных газов-носителей. Кристаллы имели форму пластин размером $2\text{--}3 \text{ mm}$ с толщиной до $0.05\text{--}0.2 \text{ mm}$. Аттестация качества кристаллов производилась методом просвечивающей электронной микроскопии. Результаты, которые в силу своей обширности опубликованы отдельно [24], показали, что наиболее совершенными являются кристаллы, содержащие минимальное количество ступеней роста. Именно такие кристаллы использовались для наших исследований. Перед СТМ-экспериментом кристалл скальвали вдоль базисной плоскости в вакуумной камере микроскопа (вакуум на уровне 10^{-8} Pa) для получения свежей поверхности. СТМ-измерения выполнены на сканирующем туннельном микроскопе VT-STM Omicron с использованием вольфрамовой иглы. Игла очищалась от естественного оксидного слоя отжигом в вакуумной камере

прибора электронным пучком. При записи изображений поверхности с атомарным разрешением потенциал на игле составлял $U = 0.1 \text{ V}$, туннельный ток $I = 1 \text{ nA}$.

3. Результаты и их обсуждение

Типичные СТМ-изображения, полученные с поверхностей кристаллов TiS_2 , TiSe_2 и TiTe_2 , приведены на рис. 1–3 соответственно. Обращает на себя внимание присутствие характерных треугольных дефектов, наблю-

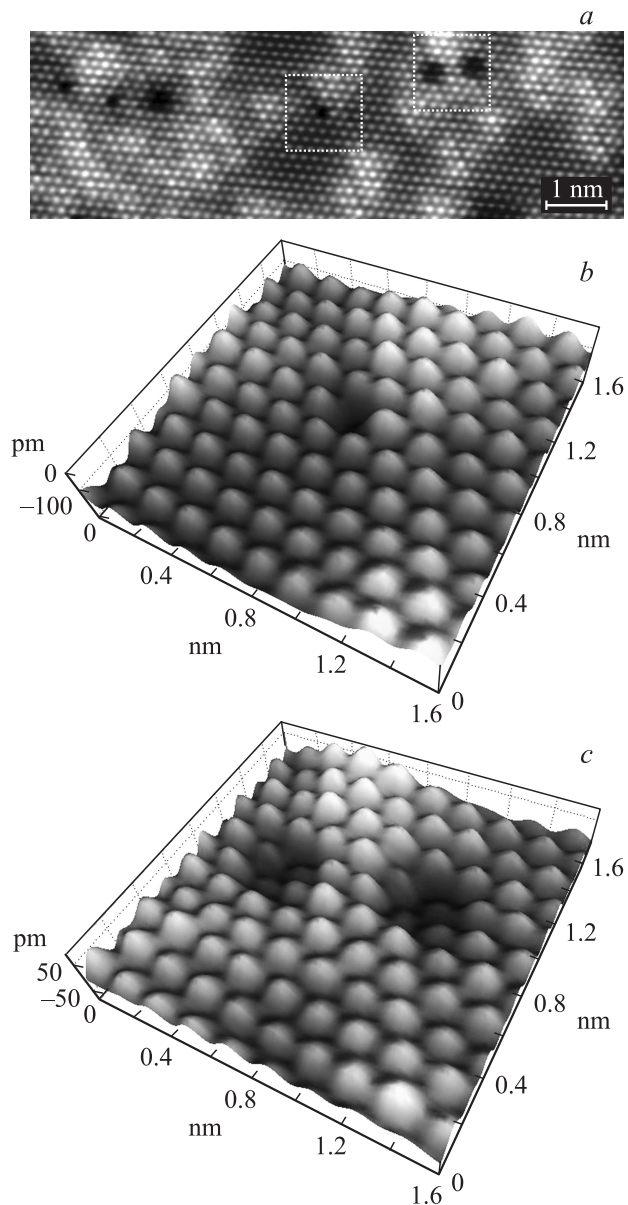


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности скола монокристалла TiS_2 . *a* — обзорный участок поверхности 100×32 , *b* — точечный дефект типа Шоттки (отсутствие атома серы в решетке $S-(1 \times 1)$ поверхностного слоя), *c* — точечный дефект (предположительно отсутствие атома титана под первым поверхностным слоем кристалла, составленным из атомов серы). Три атома серы в области дефекта опущены на 0.5 \AA относительно соседних S -атомов поверхностного слоя.

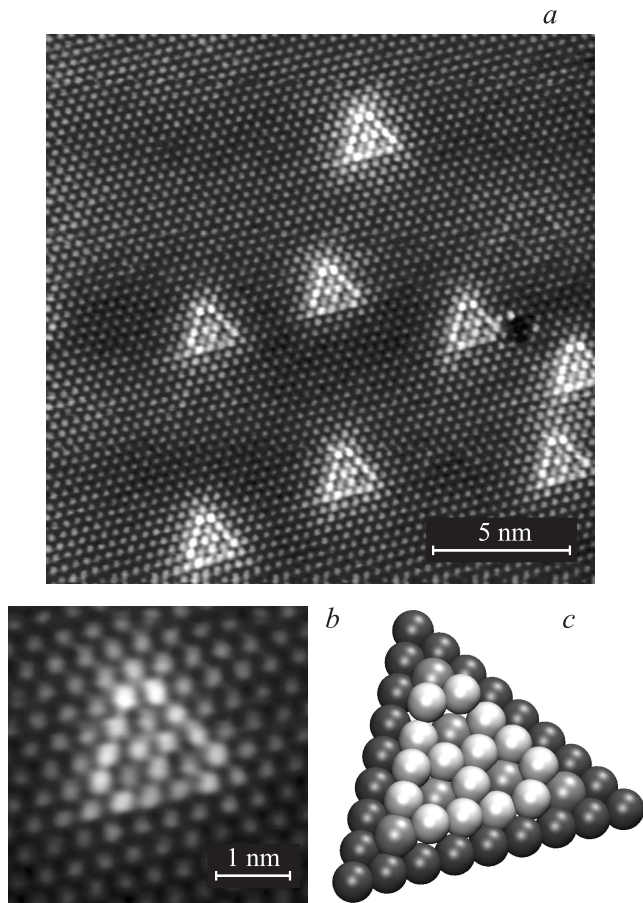


Рис. 2. СТМ-изображение поверхности скола монокристалла TiSe_2 . *a* — обзорный участок поверхности 200×200 , *b* — „треугольная“ сверхструктура из атомов селена на поверхности скола TiSe_2 , *c* — математически усредненное по восьми соседним „треугольникам“ изображение сверхструктуры из Se-атомов.

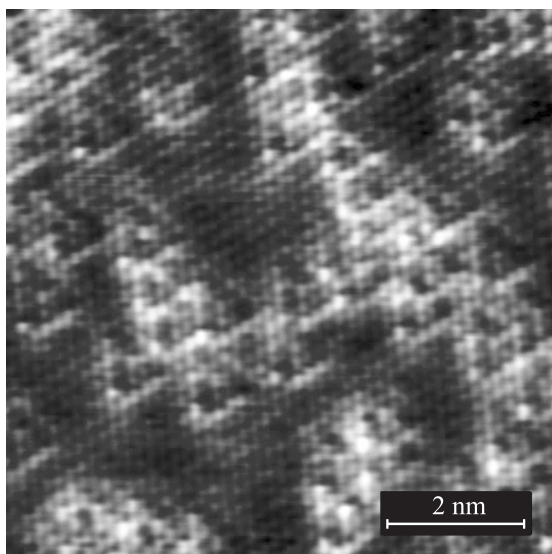


Рис. 3. СТМ-изображение поверхности скола монокристалла TiTe_2 участок (80×80).

дающихся для всех кристаллов. Такого рода дефекты наблюдались ранее на поверхности кристаллов TiS_2 [18,19]. Согласно расчетам [20], выполненным для TiS_2 , природа такого дефекта может быть связана с локальным изменением координации атома Ti халькогеном со стандартной октаэдрической на тригонально-призматическую и последующей релаксацией прилегающей области решетки. Поскольку именно такого структурного искажения требует ЭЯТ, кажется логичным связать присутствие этих дефектов именно с ним. Тогда следует ожидать, что увеличение концентрации электронов в зоне проводимости должно приводить к увеличению энергетической выгоды такого перехода и, следовательно, к увеличению концентрации дефектов. Хотя даже приблизительный подсчет концентрации дефектов выполнить практически невозможно как в силу ограниченности полей наблюдения, так и из-за неясности того, насколько поверхность скола может представлять ситуацию в объеме кристалла, некоторые выводы все же можно сделать. Например, сразу видно, что в случае TiTe_2 концентрация обсуждаемых дефектов намного больше, чем в случае TiS_2 и TiSe_2 . С точки зрения связи этих дефектов с ЭЯТ это не выглядит удивительным, поскольку в TiTe_2 наблюдается сильное перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, приводящее к большой концентрации носителей заряда в зоне проводимости. Согласно оценкам [2], концентрация электронов в TiTe_2 на два порядка величины превосходит концентрацию в TiS_2 и TiSe_2 . Грубая оценка показывает, что в таком же соотношении находятся и концентрации дефектов.

Таким образом, наблюдаемые треугольные дефекты можно связать с локальным изменением халькогенного окружения титана вследствие ЭЯТ. С другой стороны, совершенно очевидно, что эти дефекты не показывают никакой тенденции к упорядочению. Мало того, они наблюдаются при температурах намного выше температуры возникновения состояния с ВЗП. Следовательно, наблюдаемую при переходе в состояние с ВЗП в TiSe_2 сверхструктуру следует связывать не с ЭЯТ, но, по-видимому, с формированием состояния экситонного изолятора. С другой стороны, наблюдаемые изменения фоннных мод, согласующиеся с изменением координации [11], могут быть связаны как раз с формированием или температурной эволюцией наблюдаемых дефектов. Наконец, последним аргументом является то обстоятельство, что дефекты наблюдаются как в TiSe_2 , демонстрирующем переход в состояние с ВЗП, так и в TiS_2 и TiTe_2 такого перехода не показывающих. Проблема однако, заключается в том, что для этих последних материалов отсутствуют данные по изменениям фоннного спектра. Это не позволяет однозначно связать изменения в фоннном спектре с ЭЯТ, приводящим к образованию локальных дефектов. Видимо, это дело будущих исследований.

Если справедливо предложенное объяснение природы треугольных дефектов и увеличение заполнения зоны проводимости должно приводить к росту их концентрации, то следует ожидать более быстрого роста концентрации носителей заряда при легировании донорной

примесью, нежели способен обеспечить обычный перенос электронов примеси в зону проводимости основного материала. Этот эффект впервые обнаружил Уилсон при анализе влияния концентрации сверхстехиометрического титана на электрические свойства и структуру TiS_2 и TiSe_2 [21]. Он показал, что добавление одного атома сверхстехиометрического титана приводит к появлению не четырех, как должно было бы быть согласно зарядовому состоянию избыточного титана, а восьми дополнительных электронов. Это обстоятельство он связал с присутствием так называемых „дефектов смещения“, связанных с тем, что каждый внедренный атом титана „сталкивает“ из регулярной решетки в межслоевое пространство еще один атом. Следует отметить, что такие дефекты должны были бы проявляться в виде наличия вакансий в подрешетке титана и избыточного атома титана в межслоевом пространстве. При этом подрешетка халькогена должна была бы быть полностью укомплектованной. Для TiS_2 действительно удалось наблюдать точечные дефекты, которые можно интерпретировать как вакансии в подрешетке титана (рис. 1, с). Однако, наряду с этим дефектом наблюдаются и вакансии в подрешетке серы, чего в модели „дефектов смещения“ быть не должно. Наличие вакансий в обеих подрешетках выглядит, скорее, как обычных точечный дефект типа Шоттки. При этом в TiSe_2 и TiTe_2 таких дефектов и вовсе обнаружить не удалось. Это может быть связано с большей летучестью серы, облегчающей образование такого рода дефектов.

Таким образом, наблюдающиеся картины атомной структуры базисных плоскостей TiS_2 и TiSe_2 не дают оснований сделать вывод о присутствии „дефектов смещения“.

В то же время объяснить эффект, обнаруженный Уилсоном, легко с позиций ян-теллеровской природы треугольных дефектов. Действительно, рост заполнения зоны проводимости приводит к увеличению энергетической выгоды понижения ее дна и, следовательно, к увеличению концентрации электронов из-за роста концентрации треугольных дефектов. В рамках модели Уилсона можно сказать, что появление в зоне проводимости одного электрона приводит к формированию ян-теллеровских дефектов, обеспечивающих появление в зоне проводимости еще одного электрона. Ясно, что этот дополнительный электрон появляется за счет переноса его из валентной зоны. Следовательно, генерация дефектов приводит к генерации дополнительных дырок. Это может обеспечивать асимметричную чувствительность состояния с ВЗП к донорному и акцепторному легированию, поскольку, согласно модели ЭИ, устойчивость состояния с ВЗП определяется равенством (или близостью) концентраций электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. С учетом роли треугольных дефектов при акцепторном легировании концентрация электронов в зоне проводимости будет убывать быстрее, чем это требует условие электронной нейтральности. Эксперимент показывает, что в случае

неизовалентного замещения по подрешетке титана критический уровень легирования, соответствующий подавлению перехода при замещении Ti^{4+} решетки-матрицы ионом Cr^{3+} , составляет $x_c = 0.003$ [17] против $x_c = 0.1$, полученного при замещении V^{5+} [22], и $x_c = 0.07$ для замещения ионом Ta^{5+} [23]. Вероятно, свой вклад тут вносит различие в содержании сверхстехиометрического титана, не контролировавшегося в работах [22] и [23]. Тем не менее разница очень велика и составляет более порядка величины. Это означает, что при акцепторном легировании, близком к точке компенсации (достигающейся при $x = 0.004$), носители просто исчезают и образование экситонов становится невозможным.

4. Заключение

Сканирующая туннельная микроскопия с атомным разрешением показывает наличие сходных дефектов треугольной формы с размерами 5×5 (TiS_2) или 6×6 (TiSe_2 и TiTe_2) атомов халькогена во всех дихалькогенидах титана. Форма и размер дефектов совпадают с теми, которые должны возникать при локальной смене координации титана халькогеном с $1T$ (октаэдрическая) на $2H$ (тригонально-призматическая). Поскольку именно такая смена координации должна происходить вследствие предсказывавшегося в такого рода материалах зонного эффекта Яна-Теллера, мы полагаем, что именно этот эффект и является ответственным за наблюдаемые дефекты. Существование этих дефектов при температурах намного выше точки перехода в состояние с волной зарядовой плотности наряду с их присутствием в материалах, такого перехода не демонстрирующих, означает, что эффект Яна-Теллера не является ответственным за переход в состояние с волной зарядовой плотностью, наблюдающийся в TiSe_2 . Следовательно, более вероятным механизмом такого перехода является формирование состояния экситонного изолятора. Приведенная трактовка позволяет качественно объяснить зависимость устойчивости состояния с ВЗП от характера легирования и концентрации легирующего компонента.

Список литературы

- [1] R.E. Peierls. Quantum theory of solids. Oxford University Press (1955).
- [2] A.H. Reshak, S. Auluck. Phys. Rev. B **68**, 245 113 (2003).
- [3] F.J. DiSalvo, D.E. Moncton, J.V. Waszczak. Phys. Rev. B **14**, 4321 (1976).
- [4] K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski. Phys. Rev. B **65**, 235 101 (2002).
- [5] A. Bussmann-Holder, H. Buttner. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 7973 (2002).
- [6] J.A. Wilson. Solid State Commun **22**, 551 (1977).
- [7] N.F. Mott. Metal-Insulator Transitions. Taylor and Francis, London (1974).
- [8] H.P. Hughes. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, L 319 (1977).
- [9] K. Motizuki, N. Suzuki, Y. Yoshida, Y. Takaoka. Solid State Commun **40**, 995 (1981).

- [10] C. Monney, H. Cercellier, F. Clerc, C. Battaglia, E.F. Schwier, C. Dodirot, M.G. Garnier, H. Beck, P. Aebi, H. Berger, L. Forró, L. Patthey. *Phys. Rev. B* **79**, 045 116 (2009).
- [11] M. Holt, P. Zschack, H. Hong, M.Y. Chou, T.-C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3799 (2001).
- [12] J.van Wezel, P. Nahai-Williamson, S.S. Saxena. *Phys. Rev. B* **81**, 165 109 (2010).
- [13] J.A. Wilson, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [14] R.H. Friend, A. D. Yoffe. *Adv. Phys.* **36**, 1 (1987).
- [15] N.V. Baranov, V.I. Maksimov, J. Mesot, V.G. Pleschov, A. Podlesnyak, V. Pomjakushin, N.V. Selezneva. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 016 005 (2007).
- [16] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.М. Антропов. *ФТТ* **40**, 2165 (1998).
- [17] А.Н. Титов, А.И. Меренцов, В.Н. Неверов. *ФТТ* **48**, 1390 (2006).
- [18] G.Van Bakel, J.De Hosson, T. Hibma. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2403 (1990).
- [19] G.Van Bakel, J.De Hosson. *Phys. Rev. B* **47**, 2001 (1992).
- [20] А.С. Разинкин, А.Н. Еняшин, Т.В. Кузнецова, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов, А.Л. Ивановский. *ЖСХ* **51**, 765 (2010).
- [21] J.A. Wilson. *Phys. Status Solidi B* **86**, 11 (1978).
- [22] H.-P. Vaterlaus. *Helvetica Phys. Acta* **57**, 336 (1984).
- [23] F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak. *Phys. Rev. B* **17**, 3801 (1978).
- [24] Е.Г. Галиева, О.В. Антонова, П.Е. Панфилов, А.Н. Титов. *ФТТ* **53**, 5, 984 (2011).