

Исследование зоны проводимости дихалькогенидов титана методом абсорбционной спектроскопии

© А.Н. Титов, Ю.М. Ярмошенко, А. Зимина*, М.В. Яблонских**, А.В. Постников***, S. Eisebitt*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* BESSY GmbH,

12489 Berlin, Germany

** Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan,
S7N 5E2 Saskatoon, Canada

*** Paul Verlaine University–Institut de Physique Electronique et Chimie,
Laboratoire de Physique des Milieux Denses,
F-57078 Metz, France

E-mail: yarmoshenko@ifmlrs.uran.ru

(Поступила в Редакцию 22 октября 2007 г.)

Исследованы $L_{2,3}$ -спектры поглощения титана в слоистом соединении TiSe_2 и интеркалированных соединениях $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$, $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$. Выполнены теоретические расчеты электронной структуры этих соединений. Согласно данным эксперимента и расчетов, интеркалирование атомами Cr и Fe матрицы TiSe_2 приводит к частичному заполнению $\text{Ti}3d$ -состояний и спиновой поляризации $\text{Cr}3d$ - и $\text{Fe}3d$ -состояний. Образование химической связи реализуется избирательной гибридизацией d -орбиталей интеркалированных атомов с $\text{Ti}3d$ – $\text{Se}4p$ -состояниями матрицы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-03-32900.

PACS: 73.20.At, 79.60.-i

1. Введение

Дихалькогениды титана широко используются в настоящее время в качестве электродных материалов электрохимических устройств. Наиболее широкое применение они получили в качестве катодов литиевых батарей. При работе батареи ЭДС возникает за счет разности уровней Ферми металлического лития и катодного материала, а ток обеспечивается переносом электронов от металла в зону проводимости дихалькогенида титана, образованную в основном $\text{Ti}3d$ -орбиталями. Положение и форма $\text{Ti}3d$ -зоны определяют величину ЭДС, емкость батареи и, следовательно, ее эффективность.

К настоящему времени установлено [1], что форма $\text{Ti}3d$ -зоны определяется ближайшим окружением атома титана атомами халькогена в виде искаженного октаэдра, вытянутого вдоль гексагональной оси c . Известно, что замена одного типа халькогена другим, так же как интеркаляция переходными и благородными металлами, приводит к изменению характера искажения халькогенного октаэдра [2]. Такое изменение должно приводить к заметному изменению формы и, возможно, энергетического положения $\text{Ti}3d$ -зоны.

С другой стороны, интеркаляция переходных металлов может привести к перераспределению электронной плотности, смешиванию $\text{Ti}3d$ -состояний с валентными состояниями интеркалированного металла и изменению заполнения $\text{Ti}3d$ -полосы. Этот эффект может сосуществовать с деформацией локального окружения из атомов халькогена. Возможно разделение этих двух эффектов путем сравнения материалов, в которых деформация

отчетливо выражена при пренебрежимо малом переносе заряда от интеркаланта к титану матрицы, с одной стороны, и материалов с очень малой деформацией наряду с ощутимым переносом заряда, с другой стороны.

Прямая экспериментальная проверка этого заключения может быть получена изучением рентгеновских спектров поглощения Ti. Однако до сих пор экспериментальные данные на этот счет крайне ограничены. Известна лишь одна экспериментальная работа, выполненная для системы Fe_xTiS_2 [3], посвященная исследованию спектров поглощения Ti в этом материале в зависимости от содержания железа. Следует отметить, что данная система наименее структурно чувствительна к изменению содержания интеркаланта [4], что не позволяет оценить степень влияния интеркаляции на положение и форму $\text{Ti}3d$ -зоны.

Зависимость величины деформации решетки от интеркаляции представлена в [4]. Согласно этим данным, внедрение Fe и Cr приводит к приблизительно одинаковой деформации. Однако если двухвалентное состояние внедренного железа надежно установлено, то стабильным состоянием хрома является Cr^{3+} . Для таких материалов можно ожидать различного переноса заряда от интеркалированного металла в матрицу при почти одинаковой величине деформации решетки, возникающей вследствие интеркаляции. Именно поэтому эти два материала представляют интерес для нашего исследования. Симметричная ситуация наблюдается для $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{0.25}\text{TiTe}_2$, где зарядовое состояние Fe одинаково, а деформация различна [5,6].

Проблема исследования этих материалов усложняется из-за чувствительности спектров поглощения в мягком рентгеновском диапазоне к состоянию поверхности. Качественные спектры можно получить только со свежей поверхности кристалла, сколотого в условиях высокого вакуума. Поэтому для изучения спектров необходимы монокристаллы интеркалатных соединений, которые удастся вырастить лишь для определенных концентраций интеркаланта. Это ограничивает возможность изучения влияния концентрации на структуру зоны проводимости дихалькогенидов титана и их интеркалатных соединений.

2. Эксперимент

Измерения рентгеновских спектров поглощения (x -ray absorption spectrums — XAS) $TiL_{2,3}$ выполнены методом полного выхода электронов (total electron yield-TEY) и выхода флуоресценции (fluorescent yield-FY) на синхротроне BESSY (Berlin, BESSY линия UE-56/1-SGM, энергетическое разрешение 0.1 и 0.6 eV для TEY и FY соответственно) для следующих материалов: $TiSe_2$, $Fe_{0,5}TiSe_2$, $Cr_{0,33}TiSe_2$ и $Fe_{0,25}TiTe_2$. Измерения выполнены на монокристаллах, свежая поверхность которых была получена скалыванием их непосредственно в камере спектрометра в условиях высокого вакуума.

При изучении влияния локальной координации титана на форму и энергетическое положение зоны проводимости кроме интеркаляции следует учитывать тип атомов халькогена, окружающего атомы титана. В идеальной структурной модели ширина межслоевой щели считается равной ширине самого слоя Se–Ti–Se. Тогда относительная координата Se $z_{c0} = 0.25$, окружение титана является идеальным октаэдрическим и отношение параметров решетки $c_0/a_0 = 1.633$ [2]. Однако, согласно известным структурным данным для дихалькогенидов титана и их интеркалатных соединений, координаты Se отличаются от величины 0.25 [2]. В этом случае ширина межслоевой щели более не равна ширине слоя и локальное окружение Ti характеризуется параметром $\gamma = 2zc_0/a_0$, определяющим ширину слоя Se–Ti–Se и координацию в нем титана. В идеальном октаэдре $\gamma = 0.8165$. Из описанных в настоящей работе материалов соответствующие структурные данные известны только для $TiSe_2$ и $Fe_{0,5}TiSe_2$ [7]. Последний материал

Структурные данные интеркалированных дихалькогенидов титана, полученные профильным анализом дифракции порошковых образцов при комнатной температуре

Соединение	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$2zc/a$
$TiSe_2$	3.540	3.540	6.008	0.8655
$TiTe_2$	3.766	3.540	6.008	0.9042
$Cr_{1/3}TiSe_2$	3.589	3.589	6.491	0.8651
$Fe_{1/2}TiSe_2$	6.2673	3.5915	11.9557	0.8552
$Fe_{1/4}TiTe_2$	3.8109	3.8109	6.3451	0.8842

обладает моноклинной структурой, которая приводит к неэквивалентности атомов селена с различными координатами z_{c0} . Мы предполагаем, что для оценки деформации следует использовать усредненную величину z_{c0} . Структурные исследования остальных материалов были выполнены методом полнопрофильного анализа (см. таблицу) при комнатной температуре (ДРОН-1-УМ, Ni-фильтр, CuK_{α} -излучение, программный пакет GSAS). Расчет электронной структуры выполнен в рамках теории функционала плотности с использованием полного потенциального метода присоединенных плоских волн, реализованного в компьютерной программе WIEN2k [8].

3. Результаты и обсуждение

Сначала мы проведем качественное сравнение спектров и расчетов исследованных соединений при помощи полученных в настоящей работе параметров, характеризующих структуру. Все эти соединения относятся к структурному типу CdI_2 (тригональная сингония, пространственная группа $P\bar{3}m1$).

В таблице приведены соответствующие параметры решетки. Там же даны величины искажений элементарной ячейки (состоящей из двух октаэдров TiX_6) $2c_0z/a_0$. На рис. 1 показаны TiL_3 -спектры $TiSe_2$, полученные со свежесколотой поверхности кристалла (отмечены как cleaned) и с as grown поверхности, полученной при выращивании (отмечены как not cleaned). Спектры со сколотой и as grown поверхностями различаются энергетическим положением и относительной спектральной интенсивностью полос. По своему энергетическому положению и форме спектр неочищенной поверхности практически идентичен спектру TiO_2 [9], что подтверждает необходимость использования свежей поверхности.

В TiL_3 -спектре соединения $TiSe_2$ наблюдаются две ярко выраженные полосы с энергиями 456.3 и 459.3 eV (рис. 1). Спектры, полученные методами TEY и FY, идентичны по информативности и различаются лишь инструментальным разрешением. Они представлены на рис. 1 вместе, чтобы обосновать применение нами метода TEY, требующего сравнительно небольшого времени для получения спектров хорошего качества.

Рассмотрим показанные на рис. 2 XAS TiL чистого и интеркалированного хромом диселенида титана. Две полосы, которые наблюдаются в TiL_3 - (а также и в TiL_2 -) спектре, связывают с e_g - и t_{2g} -орбиталями, на которые происходит расщепление d -волновых функций металлического атома в октаэдрическом окружении. Величина энергетического расщепления e_g - и t_{2g} -полос для двух рассматриваемых соединений отличается на 0.3 eV и составляет 1.9 eV в $TiSe_2$ и 1.6 eV в $Cr_{1/3}TiSe_2$ соответственно. Интенсивность t_{2g} -полосы меньше в интеркалированном соединении. С этими экспериментальными результатами качественно согласуются модельные расчеты [10], где показано, что при уменьшении искажения происходит вырождение e_g - и t_{2g} -орбиталей в одну.

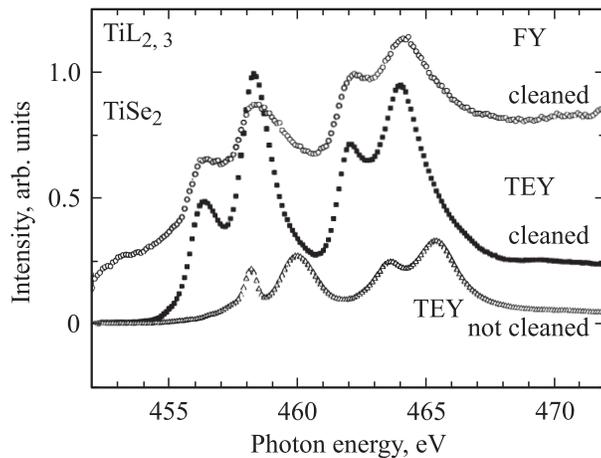


Рис. 1. TiL-спектры поглощения соединения TiSe_2 .

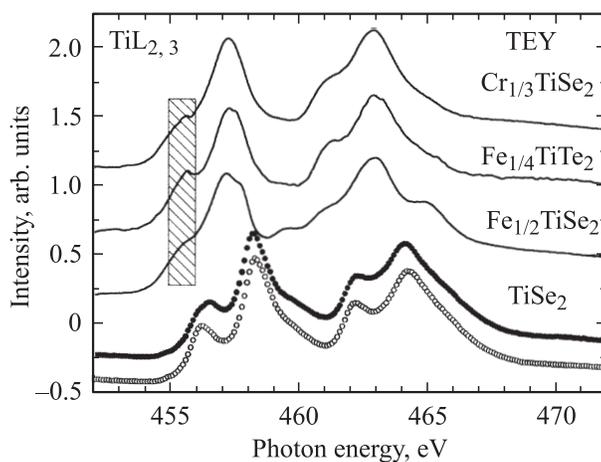


Рис. 2. TiL-спектры поглощения соединений TiSe_2 и TiTe_2 , интеркалированных Cr и Fe. Внизу показаны спектры чистого TiSe_2 , полученные в различной геометрии при перпендикулярном и скользящем падении рентгеновского пучка, отмеченные темными и светлыми кружками соответственно.

Хотя параметр γ $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ почти не отличается от такового в TiSe_2 (см. таблицу), наблюдается существенное изменение спектра как в относительной интенсивности полос, так и в их энергетическом положении. Отметим сравнительно большое увеличение параметра решетки c_0 в $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ по сравнению с TiSe_2 .

Мы можем сравнить влияние октаэдрического искажения на формирование электронной структуры трех интеркалированных соединений между собой в единой шкале рассматриваемого нами типа кристаллических фаз (рис. 2). Величина энергетического расщепления двух нижележащих полос в спектрах почти одинакова для рассматриваемых соединений. Их энергетическое положение составляет 555.6 и 557.2 eV. Из рис. 2 хорошо видно, что контрастность расщепленных полос в этой области энергии максимальна для спектра соединения $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$. Такое поведение согласуется с максимальным

октаэдрическим искажением в этом соединении по сравнению с другими (см. таблицу).

Однако искажение кристаллической структуры, о котором идет речь при сравнительном анализе спектров и в конечном итоге электронной структуры обоих соединений, не является определяющей причиной изменения спектра. В соединении $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ происходит дополнительное заселение валентной зоны Cr3d-электронами, что приводит к пространственной поляризации атомов Se при образовании Cr–Se–Ti-связей и, согласно нашим измерениям, к увеличению энергии связи внутреннего $\text{Ti}2p_{3/2}$ -уровня на 0.5 eV от значения 455.0 eV.

В соединении $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ хром проявляет состояние окисления +3, поэтому низшие пустые $\text{Ti}3d_{z^2}$ -подобные полосы заселены в интеркалированном соединении одним электроном на формульную единицу. В других соединениях ($\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ и $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$) эти полосы заселяются 0.5 и 1 электроном соответственно. Такое различие в заполнении отражается и в форме спектра титана в этих двух соединениях. Увеличение заселенности $\text{Ti}3d$ -полосы в $\text{Fe}_{1/2}\text{TiSe}_2$ по сравнению с $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ в спектре поглощения титана отображается уменьшением относительной интенсивности и сглаживанием спектральной подполосы в заштрихованной области энергии 455–456 eV (рис. 2).

На рис. 3 представлены рассчитанные плотности электронных состояний (density of states — DOS) для TiSe_2 , $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$. Сразу отметим, что металлические 3d-состояния любой орбитальной симметрии присутствуют на всем протяжении валентных полос в этих соединениях. Этот вывод подтверждается экспериментально. В нижней части рис. 2 представлены два совмещенных $\text{TiL}_{2,3}$ -спектра TiSe_2 , полученные при перпендикулярном и скользящем углах падения рентгеновского пучка на поверхность монокристалла TiSe_2 . По этим спектрам можно судить об энергетическом распределении $\text{Ti}3d$ -состояний различной пространственной симметрии. В геометрии с углом падения 90° в спектре полностью отсутствует вклад $\text{Ti}3d_{z^2}$ -орбитали в отличие от спектра поглощения при скользящем угле падения. Спектры, соответствующие обоим случаям ориентации монокристалла, почти не отличаются друг от друга. Это свидетельствует об энергетической делокализации орбиталей титана. Выделить вклады Cr3d и Fe3d по симметрии в энергетической шкале по данным расчетов возможно только в отдельных случаях, когда в некотором энергетическом интервале количество состояний определенной симметрии преобладает по сравнению с другими. Например, в незанятой части валентной полосы в энергетической области выше +2 eV преобладают $3d_{xz,yz}$ -состояния. Тем не менее общие картины энергетического распределения Cr3d- и Fe3d-состояний в диселениде и дителлуриде, соответственно, значительно различаются. Данные расчета ясно указывают на то, что для Cr3d-состояний характерна тенденция к энергетической локализации по сравнению с Fe3d-состояниями.

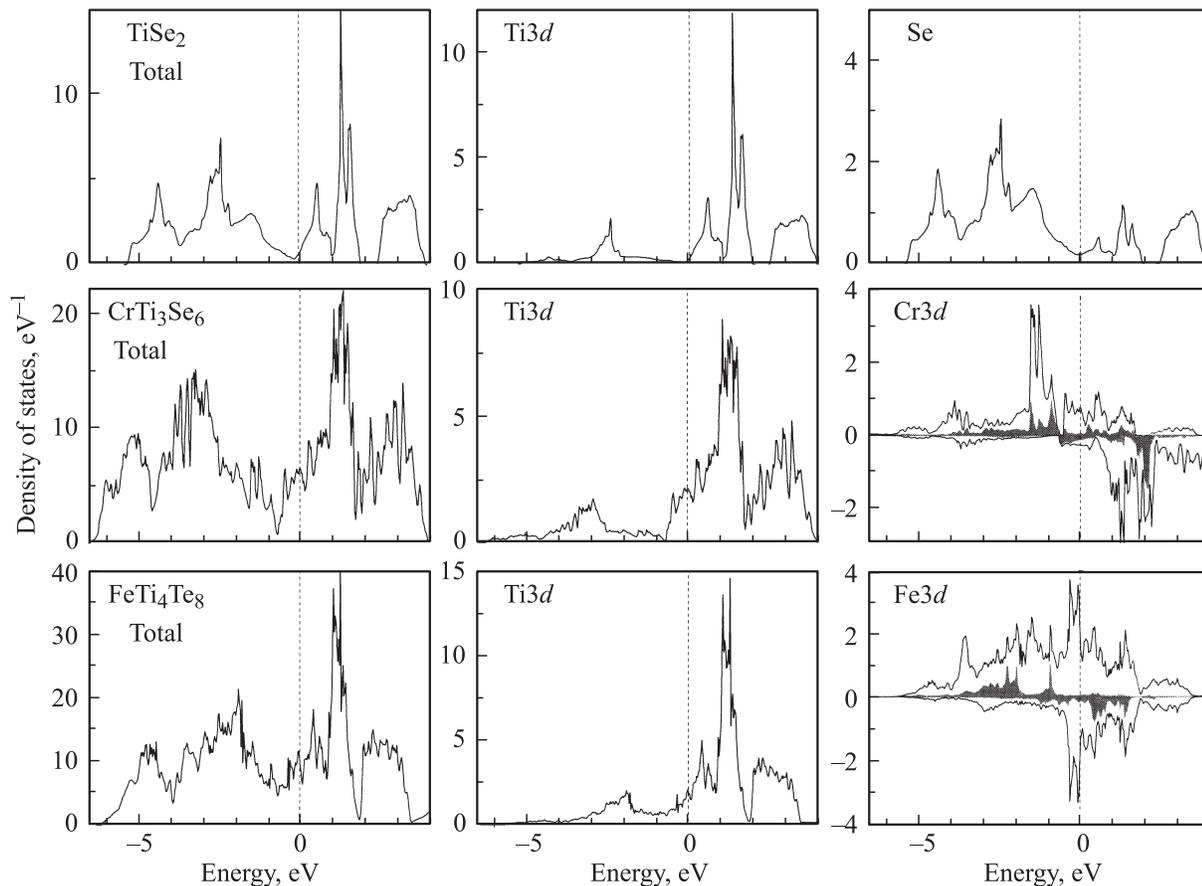


Рис. 3. Рассчитанная DOS для TiSe_2 , $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ и $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$. $\text{Cr}3d_{z^2}$ - и $\text{Fe}3d_{z^2}$ -состояния заштрихованы.

Центры тяжести $3d$ -состояний хрома с различной проекцией спина сравнительно далеко расположены по обе стороны от уровня Ферми, а вблизи энергии -0.7 eV для занятых состояний со спином „вверх“ наблюдается щель. Такая же щель $\Delta E = 0.5\text{ eV}$ в области незанятых состояний находится в окрестности энергии $+2\text{ eV}$. На рис. 3 специально выделена (затенена) область $\text{Cr}3d_{z^2}$ -состояний для определения вкладов в гибридизацию с селеном и титаном состояний с различной орбитальной симметрией. $\text{Cr}3d_{z^2}$ -состояния „размазаны“ в широком энергетическом интервале; в незанятой части валентной полосы их максимум распределения имеет энергию $+2\text{ eV}$. В окрестности этой энергии $\text{Ti}3d$ -состояния со спином „вверх“ имеют щель, а плотность состояний с противоположной проекцией спина мала. Расположенные ниже, незанятые $3d$ -состояния хрома с другой орбитальной симметрией занимают с $\text{Ti}3d$ -состояниями один энергетический интервал. Это приводит к их смешиванию благодаря атомам Se-окружения. Ситуация в занятой части валентной полосы аналогична. В области энергии от -1 до -2 eV , где плотность $\text{Cr}3d$ - (в том числе d_{z^2} -) состояний достигает максимальной величины, плотность $\text{Ti}3d$ -состояний минимальна. Из анализа распределения $\text{Se}4s4p$ -состояний в валентной полосе следует, что все $3d$ -состояния хрома,

кроме d_{z^2} , смешиваются с состояниями Se. Поэтому можно заключить, что введение хрома при заполнении валентной зоны приводит к гибридизации в основном незанятых $3d$ -состояний титана и хрома. Такая химическая связь формируется благодаря поляризации заряда на пограничных для обоих октаэдров (TiSe_6 и CrSe_6) слоях, состоящих из атомов селена. Поляризация возникает при смешивании $\text{Se}4sp$ - и $\text{Cr}3d$ -орбиталей. $\text{Cr}d_{z^2}$ -орбиталь в этом процессе практически не участвует. На сильную локализацию $\text{Cr}3d$ -состояний указывают результаты исследования рентгеновских фотоэлектронных спектров в [11], где обнаружено обменное магнитное расщепление спектра $\text{Cr}2p_{3/2}$ величиной 1 eV .

Как уже было отмечено, в отличие от $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ в $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ в его валентной полосе заселяется 0.5 электрона на формульную единицу. Это приводит к существенным различиям распределения плотности $\text{Fe}3d$ -состояний (рис. 3). В окрестности уровня Ферми наблюдается узкая $\text{Fe}3d$ -спин-поляризованная полоса большой интенсивности. Данная полоса слабо гибридизована с $\text{Ti}3d$ -состояниями в этой области энергий. При энергии около 1.7 eV выше уровня Ферми наблюдается $\text{Fe}d_{z^2}$ -полоса, которая смешивается с мощной $\text{Ti}3d$ -полосой. Как и в соединении $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$, взаимодействие $3d$ -состояний Fe и Ti происходит благодаря их ги-

бридизации с валентными состояниями пограничных атомов теллура. Отметим, что параметр решетки c_0 в соединении $\text{Fe}_{1/4}\text{TiTe}_2$ меньше по сравнению с таковым в $\text{Cr}_{1/3}\text{TiSe}_2$ (см. таблицу). Это способствует созданию условий для непосредственного взаимодействия d_{z^2} -орбиталей атомов железа и титана.

4. Заключение

Из рассмотрения экспериментальных спектров и анализа расчетов DOS следует, что на формирование электронной структуры изученных в настоящей работе ди-халькогенидов оказывают влияние два конкурирующих механизма. Один из них состоит в заполнении нижней пустой $\text{Ti}3d$ -подобной зоны и определяется валентностью и концентрацией интеркалированных атомов. Другой механизм заключается во влиянии октаэдрических искажений разной величины на гибридизацию $3d$ -состояний примеси и $\text{Ti}3d$ - и Xp -состояний; $X = \text{Se}, \text{Te}$.

Список литературы

- [1] R.H. Friend, A.D. Yoffe. *Adv. Phys.* **36**, 1 (1987).
- [2] T. Hibma. *Intercalation chemistry* / Eds M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen. Acad. Press, London (1982). P. 285.
- [3] A. Yamasaki, S. Imada, H. Itsunomiya, T. Muro, Y. Saitoh, H. Negishi, M. Sasaki, S. Suga. *Physica E* **10**, 387 (2001).
- [4] Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouanjiou, M. Danot, J. Rouxel. *J. Solid State Chem.* **17**, 9 (1976).
- [5] D.R. Huntley, M.I. Sienko, K.Hiebel. *J. Solid State Chem.* **52**, 233 (1974).
- [6] В.Г. Плещёв, А.Н. Титов, С.Г. Титова, А.В. Куранов. *Неорган. материалы* **33**, 1333 (1997).
- [7] G. Calvarin, J.R. Gavarrri, M.A. Buhannic, P. Colombet, M. Danot. *Rev. de Phys. Appl.* **22**, 1131 (1987).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties / Karlheinz Schwarz. Techn. Universität. Wien, Austria (2001).
- [9] F.M.F. de Groot. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **62**, 111 (1993).
- [10] R. Huisman, R. De Jonge, C. Haas, F. Jellinek. *J. Solid State Chem.* **3**, 56 (1977).
- [11] A.V. Postnikov, M. Neumann, St. Plogmann, Yu.M. Yarmoshenko, A.N. Titov, A.V. Kuranov. *Comp. Mater. Sci.* **17**, 450 (2000).