

Электронная структура янусовских слоев на основе $Ti_{1-y}Cr_y(Se_{1-x}S_x)_2$

© Д.В. Беляев¹, Ю.Е. Коваленко¹, А.А. Титов¹, В.А. Голяшов^{2,3}, О.Е. Терещенко^{2,3},
Р.Г. Чумаков⁴, А.Н. Титов¹, Т.В. Кузнецова^{1,5}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
620137 Екатеринбург, Россия

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

³ Центр коллективного пользования „Сибирский кольцевой источник фотонов“ Федерального государственного бюджетного учреждения науки „Федеральный исследовательский центр „Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук“,
630559 р. п. Кольцово, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

⁵ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

E-mail: danil.belyaev08@gmail.com

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 16 октября 2024 г.

Принята к публикации 16 апреля 2024 г.

Впервые синтезированы монокристаллы $Ti_{0.9}Cr_{0.1}(Se_{0.8}S_{0.2})_2$ и $Ti_{0.85}Cr_{0.15}(Se_{0.8}S_{0.2})_2$ методом газотранспортных реакций. Структурная и фазовая чистота полученных монокристаллов исследована методом порошковой рентгеновской дифракции. Химический состав синтезированных образцов, определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе. Исследование электронной структуры выполнено методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. При увеличении концентрации Cr наблюдается уменьшение заполнения зоны проводимости и уменьшение массы дырок. Также наблюдается отсутствие бездисперсионной полосы, что свидетельствует об отсутствии интеркаляции металла в межслоевое пространство.

Ключевые слова: янусовские структуры, фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, дихалькогениды переходных металлов.

DOI: 10.61011/FTP.2024.07.59179.6333N

1. Введение

Дихалькогениды переходных металлов представляют собой слоистые материалы с обобщенной формулой MX_2 ($M = Ti, Zr, Mo, Hf; X = S, Se, Te$). Внутри слоя атомы связаны между собой ионно-ковалентной связью, а между слоями формируется ван-дер-ваальсова связь, что позволяет рассматривать такие слои, как квази-2D структуры, и исследовать различные эффекты, связанные с размерностью образцов. Дихалькогениды переходных металлов проявляют уникальные свойства, такие как сверхпроводимость [1,2], волны зарядовой плотности [1,3], топологические свойства [1,4], что обеспечивает им широкую область практического применения, в частности в электронике [5], литиевых батареях [6] и фотодетекторах [7]. Одним из способов модификации свойств данных соединений является интеркаляция атомов или молекул в межслоевое пространство [8]. Другим путем изменения свойств дихалькогенидов является замещение по подрешетке металла [9]. В работе [10] показано, что в соединениях $Ti_{1-x}Cr_xSe_2$ происходит появление сверхстехиометричного металла, преимущественно Ti, в межслоевом пространстве при замещении

четырёхвалентного титана (Ti^{4+}) трехвалентным хромом (Cr^{3+}), что приводит к нарушению квази-2D структуры. Следовательно, для предотвращения самоинтеркаляции и сохранения квази-2D структуры необходимо внесение дополнительных электронов в систему. Это позволит осуществить полное замещение титана хромом [11] без формирования избыточного переходного металла между слоями.

Янусовские структуры привлекли огромный научный интерес в последнее время, что связано с появлением новых уникальных свойств, которые возникают из-за нарушения зеркальной симметрии за счет различных атомов на каждой стороне их элементарной ячейки, в таких материалах [12–14]. Данные соединения могут быть синтезированы на основе дихалькогенидов переходных металлов при замещении Se на S или наоборот, где структура $S-M-Se$ представляет собой янусовский слой. В работе [15] для системы $TiSe_2-TiS_2$ была показана практически неограниченная растворимость компонентов. Это связано со схожестью их электронной и кристаллической структур. Оба соединения имеют тригональную кристаллическую решетку с пространственной группой $P-3m1$ (№ 164), однако их параметры отличаются

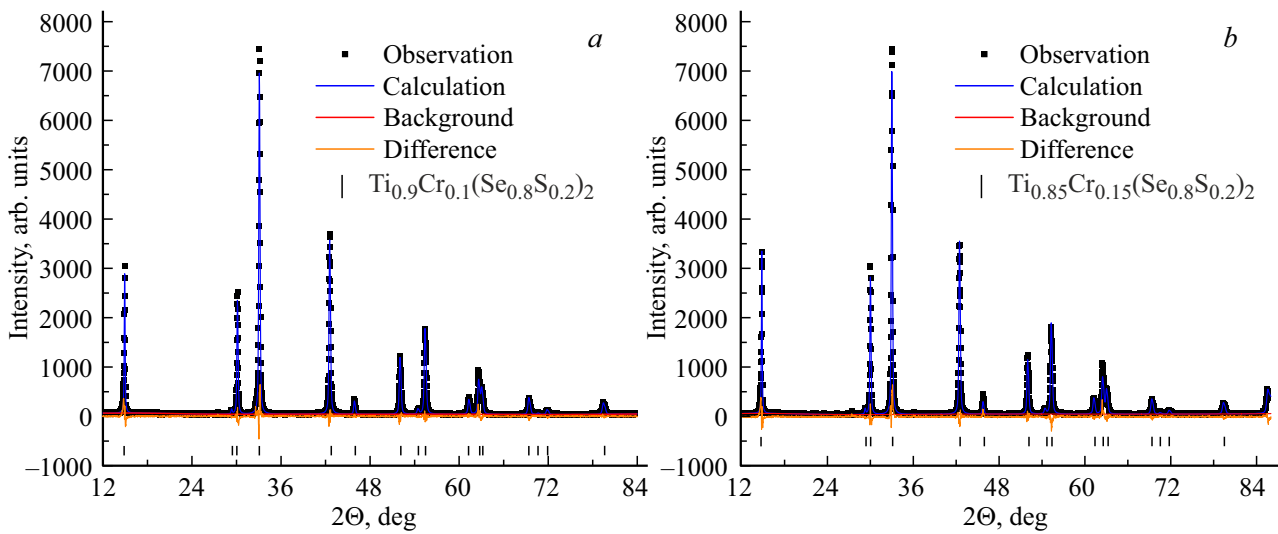


Рис. 1. Полнопрофильный анализ порошковой рентгеновской дифракции для образцов $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ (a) и $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ (b).

ся: $a_0 = 3.407 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.680 \text{ \AA}$ для TiS_2 ; $a_0 = 3.528 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5.981 \text{ \AA}$ для TiSe_2 . Также данные материалы близки и по своей электронной структуре: TiS_2 является узкозонным полупроводником с непрямой запрещенной зоной ($\sim 0.5 \text{ эВ}$), в котором вершина валентной зоны формируется p -орбиталью атомов халькогена в Γ -точке зоны Бриллюэна (ЗБ), а дно зоны проводимости сформировано $3d$ состояниями титана в M -точке ЗБ; для TiSe_2 вершина валентной зоны и дно зоны проводимости формируются аналогичным образом, что и для TiS_2 , при этом величина щели не превышает 0.05 эВ . В работе [16] было показано отсутствие каких-либо особенностей на спектрах фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФСУР, ARPES) в соединениях $\text{TiSe}_{2-x}\text{S}_x$ при замещении вплоть до $x = 0.34$, за исключением плавного изменения ширины запрещенной зоны между направлением Γ – M ЗБ. Позже в работе [17] при анализе зависимости ЭДС электрохимической ячейки $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2/\text{Pt}$ было обнаружено снижение ЭДС электрохимической ячейки на величину до 0.5 эВ , как при замещении S на Se, так и при замещении Se на S при уровне замещения $x = 0.2$. Так как в исследуемом соединении отсутствуют атомы Li, то изменение ЭДС связано с ростом энергии Ферми в $\text{Ti}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$. Наблюдаемый рост энергии Ферми может проявляться в связи с донорной природой янусовских структур за счет возникновения лапласовского давления, потому что замещение Se на S является изовалентным, но из-за разных ионных радиусов может происходить искривление решетки. Следовательно, можно ожидать, что янусовские структуры в соединениях $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ позволят осуществить замещение Ti на Cr без дополнительной интеркаляции металла в межслоевое пространство. Однако остается неясным, какое количество донорных электронов генерируется за счет формирования янусовских слоев.

В работе впервые синтезированы монокристаллы $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ методом газотранспортных реакций из предварительно подготовленной поликристаллической шихты. Структурная и фазовая чистота поликристаллов исследована методом порошковой рентгеновской дифракции (XPD). Химический состав монокристаллов изучен с помощью энергодисперсионного рентгеновского (EDX) анализа. Исследование электронной структуры монокристаллов выполнено методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES).

2. Материалы и методы исследования

Поликристаллические образцы $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ и $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ были синтезированы из высокочистых элементов (3N), навешанных в стехиометрическом соотношении. Синтез поликристаллической шихты осуществлялся в кварцевых вакуумированных ампулах (10^{-5} Torr) при 900°C в течение 5 сут. Затем полученные соединения были механически измельчены в ступке и спрессованы для улучшения контакта. Полученные прессовки были отожжены в вакуумированных ампулах в течение 5 дней при температуре 750°C . Монокристаллические образцы были выращены из поликристаллической шихты методом газотранспортных реакций с Se в качестве носителя. Химический состав монокристаллов был определен с помощью EDX анализа на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Структура и фазовая чистота синтезированных поликристаллов исследованы методом XPD с помощью дифрактометра XRD 7000 Maxima, $\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ($\Delta x < 5\%$). ARPES-измерения проводились вдоль направления Γ – M зоны Бриллюэна при температуре 80 K и давлении ниже

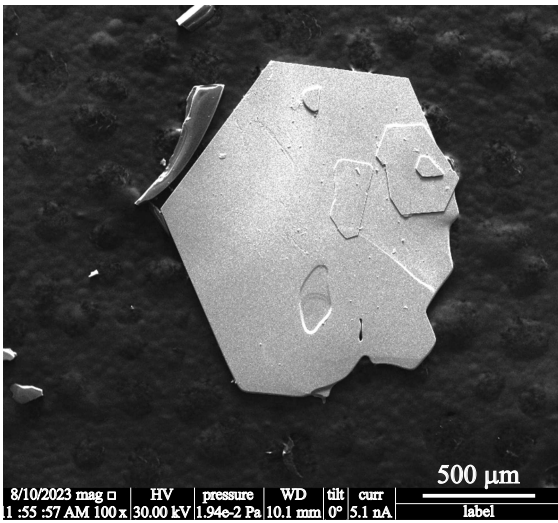


Рис. 2. СЭМ-изображение монокристалла $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$.

10^{-10} мбар с помощью системы фотоэлектронной спектроскопии SPECS Proven-X ARPES, оборудованной гелиевым газоразрядным источником ультрафиолетового излучения UVS-300 ($h\nu = 21.22$ эВ) и полусферическим анализатором энергий электронов ASTRAIOS 190, в Институте физики полупроводников им. А. Ржанова в Новосибирске. Расщепление образцов проводилось в сверхвысоком вакууме ($< 10^{-10}$ мбар) при комнатной температуре. Для характеристики дальнего кристаллического порядка, а также для определения направлений высокой симметрии на поверхности образцов после скола использовалась дифракция медленных электронов (LEED).

3. Результаты и обсуждение

Порошковая дифрактограмма и полнопрофильный анализ для соединений $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ и $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ представлены на рис. 1. По результатам полнопрофильного анализа установлена однофазность синтезированных систем. Пространственная группа соединений $P-3m1$ (№ 164), параметры элементарной ячейки для $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ составляют $a = 3.513 \text{ \AA}$, $c = 5.930 \text{ \AA}$, $V = 63.399 \text{ \AA}^3$, для $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ составляют $a = 3.513 \text{ \AA}$, $c = 5.941 \text{ \AA}$, $V = 63.515 \text{ \AA}^3$. Уровень самоинтеркаляции по результатам полнопрофильного анализа не превышает 4.5%.

На рис. 2 показан внешний вид типичного монокристалла, выращенного в процессе синтеза. На основе результатов EDX-анализа было обнаружено, что состав исследуемых монокристаллов имеет небольшие отклонения от стехиометрии $\text{Ti}_{0.87}\text{Cr}_{0.13}(\text{Se}_{0.77}\text{S}_{0.23})_{1.87}$ вместо $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ и $\text{Ti}_{0.91}\text{Cr}_{0.09}(\text{Se}_{0.78}\text{S}_{0.22})_{1.85}$ вместо $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$.

На рис. 3 показаны данные ARPES для монокристаллов $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ и $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ в направлении Γ -M ЗБ. Наблюдается дисперсионная зависимость, что свидетельствует о кристаллической квази-2D структуре образцов и отсутствии самоинтеркаляции. Также наблюдается наличие непрямоугольной щели ~ 0.08 эВ. Кроме этого, наблюдается наличие смещенной зоны в валентной зоне в Γ -точке ЗБ. Эта смещенная зона может быть связана с формированием янус-структур, содержащих Cr.

Наблюдаемые отличия от стехиометрии могут быть связаны с погрешностью метода определения химического состава образца либо с наличием интеркалированного металла в межслоевое пространство, так как

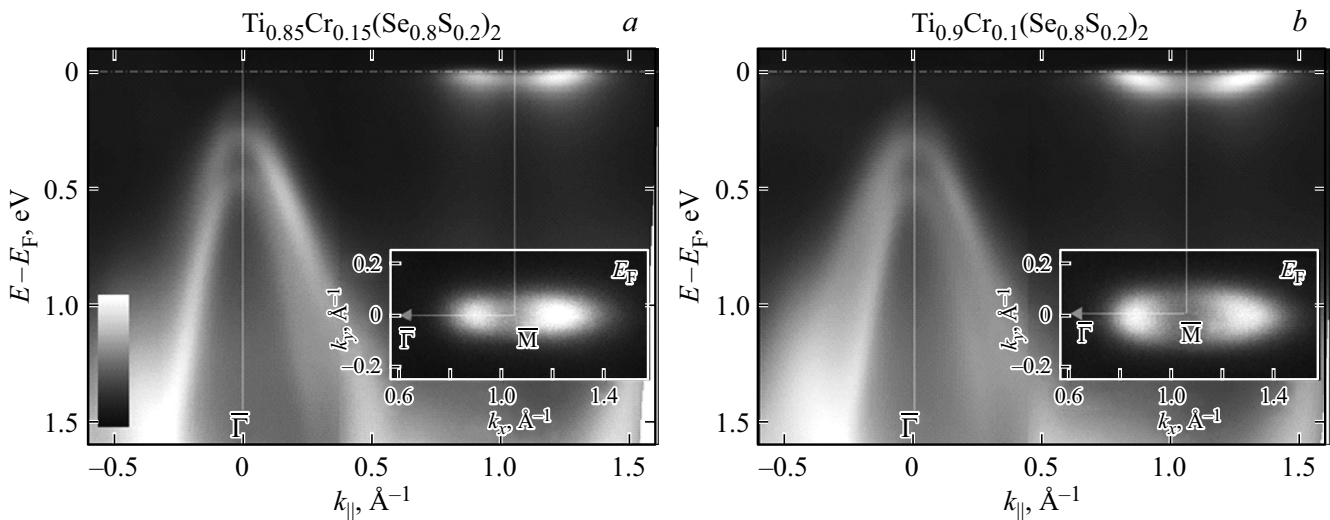


Рис. 3. Спектры ARPES для поверхности монокристаллов $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ (a) и $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ (b), измеренные в направлении M- Γ -M при $T = 80 \text{ K}$, $h\nu = 21.22$ эВ. На вставках показаны соответствующие карты поверхности Ферми вблизи M-точки.

соотношение между Ti и Cr, как и соотношение между Se и S, близко к желаемому, однако соотношение $Me:Ch = 1:2$ не сохраняется (здесь под Me подразумевается совместное содержание атомов Cr и Ti, а под Ch — совместное содержание атомов Se и S). В нашем случае наиболее вероятен первый вариант, так как по результатам XPD показано, что самоинтеркаляция в межслоевое пространство не превышает 4.5% и на спектрах ARPES отсутствуют характерные для интеркалированных атомов бездисперсионные зоны. Согласно данным анализа спектров ARPES, наблюдается снижение интенсивности сигнала со дна зона проводимости при повышении содержания хрома в образцах, что связано с замещением Ti на Cr в подрешетке металла, а также наблюдается уменьшение эффективной массы дырок по мере увеличения концентрации хрома, т. е. $m_{holes_Cr0.15} < m_{holes_Cr0.1}$, так как дисперсия зон для образца, содержащего Cr_{0.1}, больше, чем у образца, содержащего Cr_{0.15}.

4. Заключение

Впервые синтезированы монокристаллы Ti_{0.85}Cr_{0.15}(Se_{0.8}S_{0.2})₂ методом газотранспортных реакций. По результатам полнопрофильного анализа показана однофазность образцов и определены параметры элементарной ячейки. С помощью EDX анализа был определен химический состав синтезированных монокристаллов. Отклонение от стехиометрического соотношения связано с погрешностью метода. По данным ARPES установлено отсутствие бездисперсионной зоны, что свидетельствует об отсутствии интеркаляции металла в межслоевое пространство. Показано наличие непрямоугольной щели ~ 0.08 эВ. Дополнительно наблюдается смещенная зона, которая может быть связана с образованием янус-структур, содержащих Cr. Выявлены снижение интенсивности сигнала на дне зоны проводимости при росте концентрации хрома в образце, что связано с замещением атомов Ti на атомы Cr в подрешетке металла, и уменьшение массы дырок по мере увеличения концентрации атомов хрома.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-72-00067. Авторы (ЦКП „СКИФ“ В.А. Голяшов и О.Е. Терещенко) благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках государственного задания ЦКП „СКИФ“ Института катализа СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O.V. Yazyev, A. Kis. *Nature Rev. Mater.*, **2**, 1 (2017).
- [2] W. Shi, J. Ye, Y. Zhang, R. Suzuki, M. Yoshida, J. Miyazaki, N. Inoue, Y. Saito, Y. Iwasa. *Sci. Rep.*, **5**, 12534 (2015).
- [3] P. Chen, Y.-H. Chan, X.-Y. Fang, Y. Zhang, M.Y. Chou, S.-K. Mo, Z. Hussain, A.-V. Fedorov, T.-C. Chiang. *Nature Commun.*, **6**, 8943 (2015).
- [4] M.K. Hooda, C.S. Yadav, D. Samal. *J. Phys.: Condens. Matter*, **33**, 103001 (2020).
- [5] J. Yu, C.-H. Lee, D. Bouilly, M. Han, P. Kim, M.L. Steigerwald, X. Roy, C. Nuckolls. *Nano Lett.*, **16**, 3385 (2016).
- [6] S. Fan, X. Zou, H. Du, L. Gan, C. Xu, W. Lv, Y.-B. He, Q.-H. Yang, F. Kang, J. Li. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 13599 (2017).
- [7] K. Zhang, X. Fang, Y. Wang, Y. Wan, Q. Song, W. Zhai, Y. Li, G. Ran, Y. Ye, L. Dai. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 5392 (2017).
- [8] N. Sirica, S.-K. Mo, F. Bondino, I. Pis, S. Nappini, P. Vilmercati, J. Yi, Z. Gai, P.C. Snijders, P.K. Das, I. Vobornik, N. Ghimire, M.R. Koehler, L. Li, D. Sapkota, D.S. Parker, D.G. Mandrus, N. Mannella. *Phys. Rev. B*, **94**, 075141 (2016).
- [9] A.S. Shkvarin, Y.M. Yarmoshenko, A.I. Merentsov, E.G. Shkvarina, A.F. Gubkin, I. Piš, S. Nappini, F. Bondino, I.A. Bobrikov, A.N. Titov. *Inorg. Chem.*, **59**, 8543 (2020)
- [10] A.N. Titov, A.I. Merentsov, V.N. Neverov. *Phys. Solid State*, **48**, 1472 (2006).
- [11] J.M. Tarascon, F.J. DiSalvo, M. Eibschutz, D.W. Murphy, J.V. Waszczak. *Phys. Rev. B*, **28**, 6397 (1983).
- [12] A. Kandemir, H. Sahin. *Phys. Rev. B*, **97**, 155410 (2018).
- [13] J. Zhang, S. Jia, I. Kholmanov, L. Dong, D. Er, W. Chen, H. Guo, Z. Jin, V.B. Shenoy, L. Shi, J. Lou. *ACS Nano*, **11**, 8192 (2017).
- [14] D.B. Trivedi, G. Turgut, Y. Qin, M.Y. Sayyad, D. Hajra, M. Howell, L. Liu, S. Yang, N.H. Patoary, H. Li, M.M. Petrić, M. Meyer, M. Kremser, M. Barbone, G. Soavi, A.V. Stier, K. Müller, S. Yang, I.S. Esqueda, H. Zhuang, J.J. Finley, S. Tongay. *Adv. Mater.*, **32**, 2006320 (2020).
- [15] R. Nitsche. *Fortschr. Miner.*, **44**, 231 (1967).
- [16] M.-L. Mottas, T. Jaouen, B. Hildebrand, M. Rumo, F. Vanini, E. Razzoli, E. Giannini, C. Barreateau, D.R. Bowler, C. Monney, H. Beck, P. Aebi. *Phys. Rev. B*, **99**, 155103 (2019).
- [17] A.N. Titov, A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, O.V. Bushkova, E.A. Suslov, A.A. Titov, J. Avila, M.C. Asensio, N.V. Kazantseva, M.S. Postnikov. *Chem. Mater.*, **33**, 8915 (2021).

Редактор А.Н. Смирнов

Electronic structure of Janus layers based on $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$

*D.V. Beliaev*¹, *Yu.E. Kovalenko*¹, *A.A. Titov*¹,
V.A. Golyashov^{2,3}, *O.E. Tereshchenko*^{2,3},
*R.G. Chumakov*⁴, *A.N. Titov*¹, *T.V. Kuznetsova*^{1,5}

¹ Mikheev Institute of Metal Physics,
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620137 Yekaterinburg, Russia

² Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

³ Synchrotron Radiation Facility —
Siberian Circular Photon Source „SKIF“
Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
630559 Koltsovo, Russia

⁴ National Research Center „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

⁵ Ural Federal University named after the First President
of Russia B.N. Yeltsin,
620002 Ekaterinburg, Russia

Abstract Single crystals $\text{Ti}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ and $\text{Ti}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_2$ were synthesized for the first time by gas-transport reactions. The structural and phase purity of the obtained single crystals was investigated by powder X-ray diffraction. The chemical composition of the synthesized samples was determined by energy dispersive X-ray spectroscopy on a scanning electron microscope. The electronic structure was studied by Angle-resolved Photoemission Spectroscopy method. With increasing Cr concentration, a decrease in conduction band filling and a decrease in hole mass is observed. The absence of dispersion-free band is also observed, which indicates the absence of metal intercalation into the interlayer space.