

УДК 544.17

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ TiS_3
МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****А.С. Шкварин¹, Ю.М. Ярмошенко¹, М.В. Яблонских², А.И. Меренцов^{1,3}, А.Н. Титов^{1,3}**¹*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: shkvarin@ifmlrs.uran.ru

²*Sincrotrone Trieste SCo A, Basovizza I-34012, Italy*³*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия**Статья поступила 15 января 2014 г.*

Изучены рентгеновские фотоэмиссионные и абсорбционные спектры TiS_3 . Измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости и выполнен расчет плотности электронных состояний. Обнаружено сосуществование ионов титана в различных состояниях окисления.

Ключевые слова: резонансная фотоэмиссия, фотоэлектронная и абсорбционная спектроскопия, трисульфид титана.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению электронной структуры и особенностей химической связи в TiS_3 обусловлен найденной в этом соединении аномалией температурной зависимости проводимости, которая предполагает существование коллективного электронного состояния [1]. Оказалось, что свойства TiS_3 в этом состоянии аналогичны свойствам квазиодномерных проводников с движущейся волной зарядовой плотности (ВЗП) [2–4]. Нелинейная проводимость обнаружена вдоль и поперек цепочек металла [2, 5], что пока не наблюдалось в проводниках с ВЗП. До сих пор среди халькогенидов переходных металлов IV группы не были обнаружены материалы с движущейся волной зарядовой плотности. В работах [1, 6] были выполнены измерения фотоэлектронных спектров TiS_3 . Данные об исследованиях электронной структуры этого соединения другими методами не известны.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТЫ

Монокристаллические образцы TiS_3 выращены в кварцевых ампулах методом газотранспортных реакций с использованием в качестве исходной шихты TiS_2 и избытка серы. Перенос осуществляли на холодный конец, на котором поддерживали температуру 500 °С, тогда как навеска TiS_2 находилась при температуре 700 °С. Процесс роста кристаллов занимал от нескольких дней до недели. Образцы представляют собой ограниченные ленты размером $b \times a \times c$ (500–3000) × (10–200) × (1–20) мкм.

Исследования с использованием синхротронного излучения выполняли на синхротроне Elettra, линия СРО [7]. Спектры основных уровней и спектры валентной полосы откалиброваны по линии $Au4f$. $TiL_{2,3}$ -спектр поглощения откалиброван по спектру чистого титана. Все спектры получены в условиях высокого вакуума при комнатной температуре. Линии углерода и кислорода в обзорных спектрах отсутствуют.

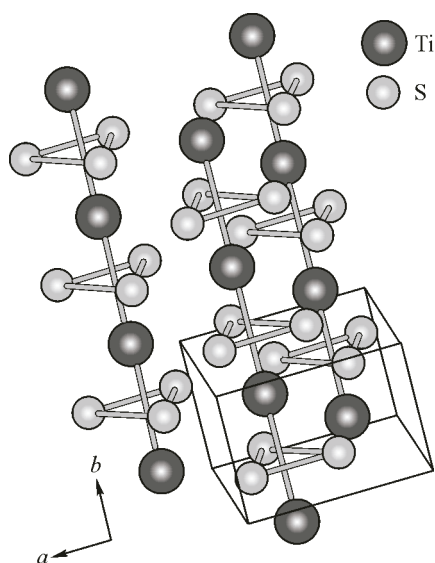


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры TiS_3 , структурный тип ZrSe_3

Параметры мультиплетного расчета для двух состояний атома титана

Расчет	Слэтер	$10Dq$	e_g	t_{2g}	Upd	Δ	Udd
1	0,9	0	1	1	0,8	0	0
2	0,4	0	1	1	3,2	0	0

Для теоретического описания плотности состояний исследуемых материалов были проведены первопринципные расчеты. Расчеты выполнены в рамках полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW), реализованного в программном пакете ELK [8]. В расчетах использовали экспериментально определенные параметры кристаллической структуры (структурный тип $P2_1/m:b$ [9], параметры решетки $a = 4,9664$, $b = 3,4048$, $c = 8,801 \text{ \AA}$, $\beta = 97,38^\circ$). Фрагмент кристаллической структуры приведен на рис. 1.

Мультиплетный расчет спектра поглощения титана выполнен с использованием программы [10]. Параметры расчета представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена температурная зависимость магнитной восприимчивости керамического образца TiS_3 , полученная из полевых зависимостей намагниченности керамического образца TiS_3 путем линейной аппроксимации.

Как видно из рис. 2, восприимчивость достигает почти $9 \text{ emu}/(\text{mol} \cdot \text{Oe})$, близкой по величине к диамагнитной восприимчивости идеального сверхпроводника, которая составляет $4\pi \approx 12,56 \text{ emu}/(\text{mol} \cdot \text{Oe})$. Для TiS_3 , проводимость которого имеет полупроводниковой тип, такое большое значение магнитной восприимчивости является аномальным.

Показанный на рис. 3 фотоэлектронный спектр $S2p$ -уровня TiS_3 имеет аддитивный характер. В результате его разложения с учетом экспериментального разрешения и ширины соответствующих остоновых уровней установлено, что этот спектр является суммой вкладов от атомов серы в двух кристаллографически неэквивалентных узлах. Соответствующие спектры сдвинуты относительно друг друга на 1,2 эВ с энергией связи для $S(1)2p_{3/2}$ 162 и $S(2)2p_{3/2}$ 160,8 эВ. Отношение вкладов $S(1)/S(2) = 2$. Это согласуется со структурными данными. Расстояние $d_{S(1)Ti} = 2,36$ и $d_{S(2)Ti} = 2,42 \text{ \AA}$. Оба эти факта — различие в энергии связи и межатомных расстояний — свидетельствуют о сильной поляризации химической связи в цепочке $S(1)-Ti-S(2)$.

На рис. 4 для сравнения приведены спектры $Ti2p$ -уровня TiS_3 и TiS_2 . Спектры $Ti2p$ -уровней имеют относительный сдвиг 1 эВ. В обоих случаях титан является четырехвалентным, однако для TiS_3 характерна меньшая степень ионности.

На рис. 5 приведены спектры валентной полосы в режиме резонансного возбуждения (эВ) 452,4 (1), 455,8 (2), 457,95 (3), 460,7 (4), 597,4 (5) и далеко за ее пределами 1486,6 (6).

Видно, что спектры, полученные в режиме резонансного возбуждения за его пределами (6) на рис. 5, имеют небольшой пик непосредственно на уровне Ферми (энергии возбуждения 456 и 458 эВ). Кроме того, можно выделить кроссовер — переход от спектра RRAS (Resonant Raman

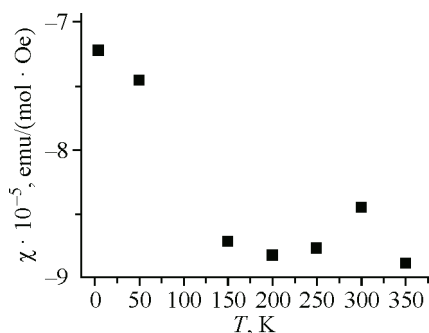


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости TiS_3

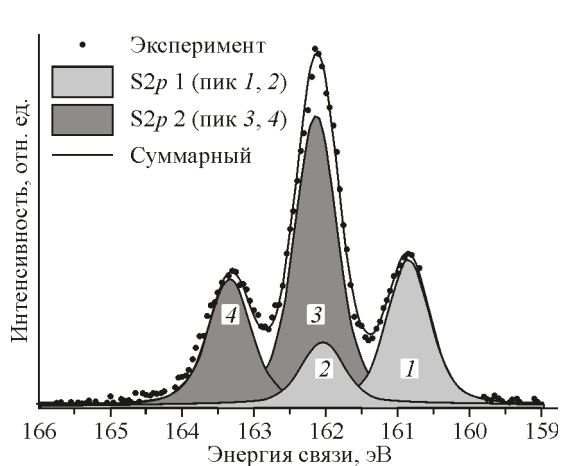


Рис. 3. Спектр $S2p$ -уровня для TiS_3 .

Заполненными пиками показаны составляющие спектра. Отношение суммы площадей пиков 1 и 2 к сумме площадей пиков 3 и 4 равно 2

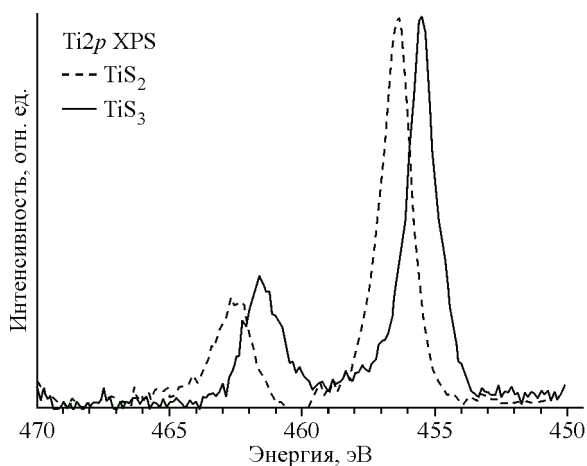


Рис. 4. Спектр $Ti2p$ -уровня для TiS_3 и TiS_2

Auger Spectra) к нормальному Оже-спектру. Видно, что вид спектра с большей (6 на рис. 5) энергией возбуждения отличен от спектров с меньшей энергией возбуждения. Это обусловлено изменением сечения фотоионизации при значительном изменении энергии возбуждения [11]. Для определения парциальных вкладов от состояний атомов серы и титана в электронную структуру был выполнен расчет плотности состояний для TiS_3 .

На рис. 6 приведены парциальные плотности состояний (ППС) для TiS_3 . Из парциальных плотностей состояний серы видно, что существуют две позиции серы: одного типа серы два атома ($S2$ и $S3$ на рис. 6) и одна позиция другого типа серы ($S1$ на рис. 6). Ситуация аналогична спектру $S2p$ -уровня. Следует отметить, что плотности состояний серы типа $S1$ аналогичны по своей структуре плотности состояний серы в TiS_2 . Структура плотности состояний для серы

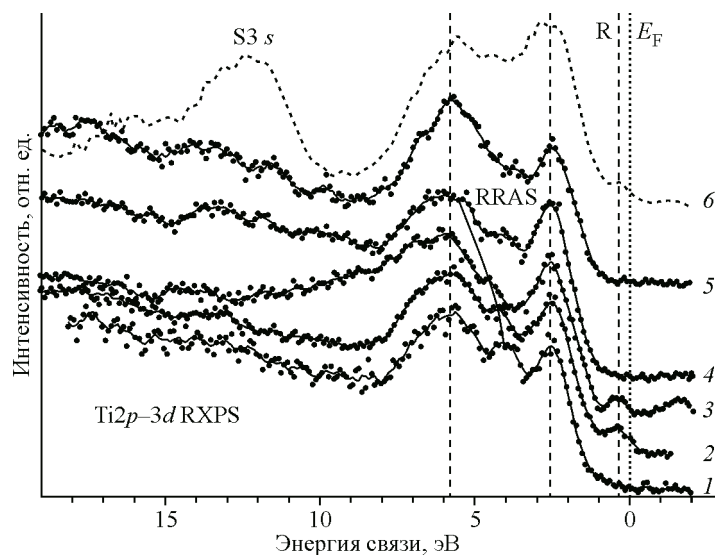


Рис. 5. Спектры валентной полосы, полученные в режиме резонансного $Ti2p-3d$ -возбуждения (1–5), и далеко за его пределами (6). Соответствующие энергии возбуждения приведены в тексте.

Линией RRAS обозначен кроссовер псевдо-Рамановского пика в нормальный Оже-пик. Пунктирной линией R обозначен резонансный пик

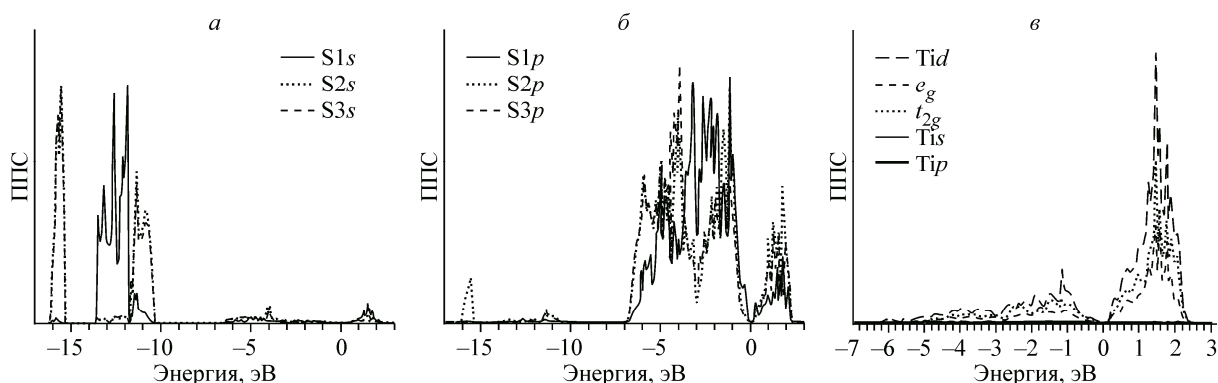


Рис. 6. Парциальные плотности состояний для TiS_3 : s -состояния серы (а), p -состояния серы (б), состояния титана (в)

типа S2 и S3 отличается и для p -, и для s -состояний. Плотность состояний титана занимает диапазон энергий до 6 эВ. Выше 6 эВ расположены только состояния атомов серы. На экспериментальном спектре, полученном при энергии 1486,6 эВ, в диапазоне 10—15 эВ присутствуют два спектральных вклада S3 s -состояний при разных энергиях связи (левая панель на рис. 6), соответствующие двум типам атомов серы, как это хорошо видно из расчета.

Согласно расчету в окрестности энергии Ферми вклад Ti3 d -состояний незначителен в отличие от экспериментальных спектров.

На рис. 7 приведены полные плотности состояний с учетом величины сечения фотоионизации при соответствующей энергии возбуждения и концентрации.

Видно, что с изменением энергии соотношение интенсивностей основного пика (0—7 эВ) и пиков с энергиями от 8 до 17 эВ меняется в значительной мере.

На рис. 8 приведен экспериментальный спектр $\text{TiL}_{2,3}$ XAS (X-ray Absorption Spectra) совместно с результатами модельных расчетов. Для моделирования реального состояния химической связи мы предположили, что атом титана проявляет два состояния окисления. Эти состояния окисления характеризуются некоторым различием степени ионности и силы взаимодействия Ti2 p -вакансии и Ti3 d -электронов. Такие соображения следуют из приведенных выше данных о сильной поляризации в окружении атома титана и учтены при выборе параметров расчета (см. таблицу). Поэтому модельный спектр поглощения представляет собой суммарный резуль-

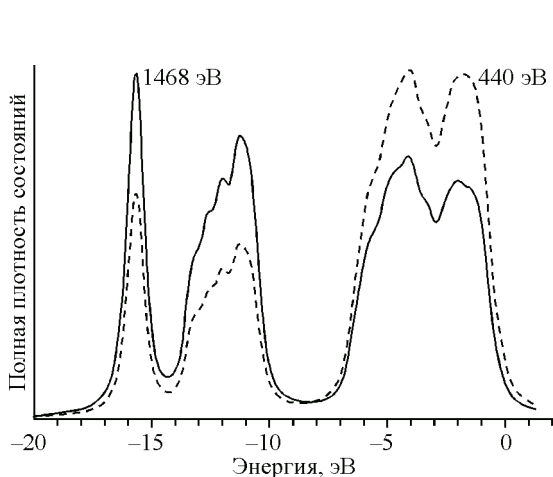


Рис. 7. Полные плотности состояний при сечениях фотоионизации 1486,6 и 440 эВ

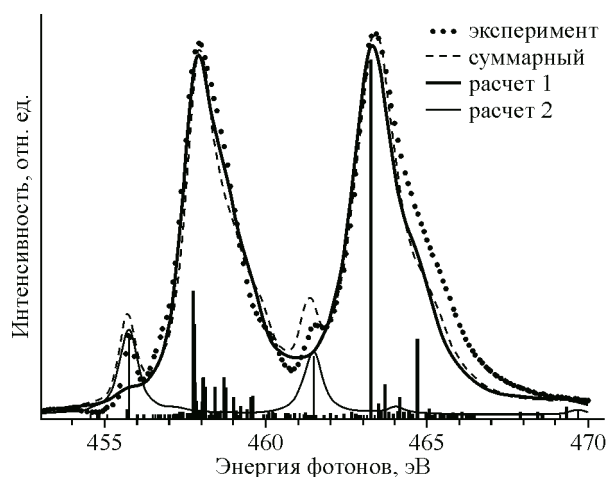


Рис. 8. Спектр поглощения титана в TiS_3 и результат мультиплетного расчета для Ti^{4+} . Параметры расчета приведены в таблице

тат двух расчетов с разными параметрами. Совместный анализ экспериментальных данных по энергии связи $Ti2p$ -уровня, спектральных особенностей в валентной полосе вблизи энергии Ферми и первого пика в спектре поглощения указывает на присутствие локализованной в окрестности уровня Ферми узкой $Ti3d$ -полосы, которую не воспроизводит зонный расчет плотности электронных состояний. Эта особенность электронной структуры TiS_3 может отражать особые состояния, возникающие в результате сильной поляризации химической связи атомов титана в решетке соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены экспериментальные спектры рентгеновской фотоэмиссии и спектры $TiL_{2,3}$ поглощения TiS_3 . Обнаружена узкая полоса, локализованная вблизи уровня Ферми. Существование этой полосы связано с поляризацией химической связи атомов титана с решеткой. Результаты измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости указывают на сильный диамагнетизм соединения. Модельный расчет плотности электронных состояний не описывает в полной мере экспериментальные данные. Анализ экспериментальных данных позволяет предположить сосуществование ионов титана в различном состоянии окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-96032-урал, № 13-02-01228).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fleet M.E., Harmer S.L., Liu X., Nesbitt H.W. // Surf. Sci. – 2005. – **584**. – P. 133.
2. Горлова И.Г., Покровский В.Я. // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – **90**. – С. 320.
3. Горлова И.Г., Покровский В.Я., Зыбцев С.Г., Титов А.Н., Тимофеев В.Н. // ЖЭТФ. – 2010. – **138**. – С. 335.
4. Gorlova I.G., Zybtev S.G., Pokrovskii V.Ya., Bolotina N.B., Verin I.A., Titov A.N. // Physica B. – 2012. – **407**, N 11. – P. 1707.
5. Gorlova I.G., Pokrovskii V.Ya., Zybtev S.G., Titov A.N. // Тез. докл. конф.: Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts (IMPACT 2012). – Orsay, France, 2012. – P. 105.
6. Kazuhiro Endo, Hideo Ihara, Kazuhiro Watanabe, Shun-Ichi Gonda // J. Solid State Chem. – 1982 – **44**. – P. 268.
7. Derossi A., Lama F., Piacentini M., Prosperi T., Zema N. // Rev. Sci. Instrum. – 1995 – **66**. – P. 1718.
8. ELK является программой с открытым кодом и доступна по адресу <http://elk.sourceforge.net/>
9. Furuseth S., Brattas L., Kjekshus A. // Acta Chem. Scand. A. – 1975. – **29**. – P. 623.
10. Stavitski E., Groot F.D. // Micron. – 2010. – **41**. – P. 687.
11. Yeh J.J., Lindau I. // At. Data Nucl. Data Tables. – 1985. – **32**. – P. 1.