

# ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕЗОНАНСНОЙ И АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. С. Шкварин<sup>a\*</sup>, Ю. М. Яρμοшенко<sup>a</sup>, Н. А. Скориков<sup>a</sup>, А. И. Меренцов<sup>a</sup>,  
А. Н. Титов<sup>a</sup>, П. А. Слепухин<sup>b</sup>, Д. Е. Марченко<sup>c</sup>, М. Сперлинг<sup>c\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Институт органического синтеза Уральского отделения Российской академии наук  
620173, Екатеринбург, Россия

<sup>c</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, BESSY II  
D-12489, Berlin, Germany

Поступила в редакцию 22 апреля 2010 г.

Синтезированы твердые растворы  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $x = 0-0.83$ ). В диапазоне концентраций  $x = 0-0.83$  выращены монокристаллы. Структурными исследованиями образцов установлено, что атомы хрома замещают титан в матрице  $\text{TiSe}_2$ . Изучены рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних уровней, резонансные спектры валентных полос  $1\text{T-Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$  и рентгеновские спектры поглощения титана и хрома. Показано, что атомы титана и хрома имеют степень окисления соответственно +4 и +3 в идентичном октаэдрическом окружении. Выполнены расчеты локальной плотности состояний хрома. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными и указывают на то, что электронные  $3d$ -состояния хрома, замещающего титан в матрице, спин-поляризованы и плотность состояния хрома имеет полуметаллический характер.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Слоистые дихалькогениды переходных металлов представляют собой широкий класс квазидвумерных материалов, обладающих рядом интересных физических свойств.  $\text{CrSe}_2$  и соединения на его основе изучены слабо, поскольку чистый  $\text{CrSe}_2$  не удается получить в стабильном состоянии. Это связано с неустойчивостью иона  $\text{Cr}^{4+}$ . Эта проблема может быть решена введением в решетку дополнительных донорных атомов. В работе [1] с помощью метода *ab initio* линейных спиновых волн рассчитаны спин-поляризованные и не спин-поляризованные зонные структуры  $\text{CrSe}_2$ . Показано, что  $\text{CrSe}_2$  является магнитным материалом; его магнитный момент составляет порядка  $2.4\mu_B$  на ион Cr. Зонная структу-

ра для двух направлений спина в  $\text{CrSe}_2$  радикально различается вблизи уровня Ферми.

Экспериментальные исследования электронной структуры дихалькогенидов хрома не известны, кроме работы [2], в которой представлены некоторые данные по рентгеновской фотоэмиссии и ультрафиолетовой фотоэмиссии с угловым разрешением для слоистого соединения  $\text{NaCrSe}_2$ . Показано, что  $3d$ -электроны хрома существенно локализованы и эта локализация приводит к возникновению мультиплетного расщепления эмиссионной  $3s$ -линии Cr. Величина расщепления обсуждается исходя из магнитных свойств материала и результирующего спинового момента ионов хрома.

Ранее нами был изучен интеркалированный хромом диселенид титана  $\text{Cr}_{0.1}\text{TiSe}_2$ , обладающий локализованным магнитным моментом величиной  $3\mu_B$  на атом хрома [3]. Как позднее было установлено, это состояние локализации деградирует после достижения порога протекания в подрешетке атомов тита-

\*E-mail: shkvarin@ifmlrs.uran.ru

\*\*M. Sperling

на, координированных хромом, при его концентрации около 25 % [4]. Введение хрома в слой титана позволяет избежать такой деградации.

Такое замещение является единственным способом акцепторного легирования  $\text{TiSe}_2$  [5]. Интеркаляция акцепторных примесей невозможна вследствие сильного кулоновского отталкивания между слоем интеркалянта и ближайшим к нему слоем халькогена. Поэтому изучение электронной структуры системы  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$  в зависимости от содержания хрома позволит получить информацию о формировании электронной структуры и степени спиновой поляризации  $3d$ -состояний Cr.

Цель нашей работы состоит в изучении электронной структуры полученного материала  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$  с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), абсорбционной спектроскопии (XAS), резонансной XPS, мультиплетных атомных расчетов спектров поглощения титана и хрома, а также расчетов зонной структуры.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$  выращены газотранспортным методом прямого испарения в вакуумированных кварцевых ампулах из поликристаллической фазы заданного состава. Кристаллы представляют собой тонкие пластинки размерами около  $2 \times 2 \times 0.05$  мм<sup>3</sup>.

Химический состав определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа на спектрометре JEOL-733. Этот метод переоценивает содержание тяжелых элементов, что приводит к систематической ошибке в несколько процентов. Для исследования кристаллической структуры использован метод рентгеновской дифракции поликристаллов и для одного выбранного состава изучен монокристалл с использованием рентгеновского монокристаллического дифрактометра X-calibur 3 фирмы «Oxford diffraction».

Магнитная восприимчивость измерялась в температурном интервале 77–750 К методом Фарадея в магнитном поле 100 Э. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости показали переход в состояние спинового стекла, аналогичный приведенному в работе [6] для  $\text{KCrSe}_2$ . Это указывает на то, что собственно магнитным структурным фрагментом в системе  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$  являются слои  $\text{CrSe}_2$ , при больших концентрациях хрома эти слои интеркалированы Ti. Это подтверждает правильность выбранной структурной модели.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры и спектры поглощения получены на синхротроне BESSY II, в российско-германской лаборатории. Для измерений использовалась экспериментальная станция MUSTANG (Multi User STage for ANGular resolved photoemission) с анализатором PNOIBOS HSA3500 150. Для возбуждения фотоэмиссии выбрано излучение с энергией 800 эВ. Калибровка спектров выполнена по линии  $\text{Pt } 4f_{7/2}$  с энергией связи  $E_B = 71.2$  эВ. Измерения проведены при комнатной температуре. Все образцы были ориентированы под углом 45° между направлением падающего излучения и поверхностью образца. Ось анализатора была установлена параллельно нормали к поверхности образца.

Размер пятна анализатора составлял до  $0.5 \times 0.5$  мм<sup>2</sup>. Для спектральных исследований использовались только монокристаллические образцы  $\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ . Для получения свежей поверхности кристаллы были сколоты в рабочей камере при давлении порядка  $1 \cdot 10^{-9}$  мбар. Спектры валентных полос всех образцов были измерены в условиях резонансного возбуждения  $2p_{3/2}$ -уровней Cr.

Для спектральных исследований использованы образцы составов  $\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}_{0.96}\text{Se}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.11}\text{Ti}_{0.86}\text{Se}_2$  и  $\text{Cr}_{0.69}\text{Ti}_{0.36}\text{Se}_2$ . Химический анализ показал наличие избыточного титана в формуле  $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{Se}_2$ , где  $x + y > 1$ . Это связано с тем, что избыточный титан в процессе роста кристалла попадает в межслоевое пространство.

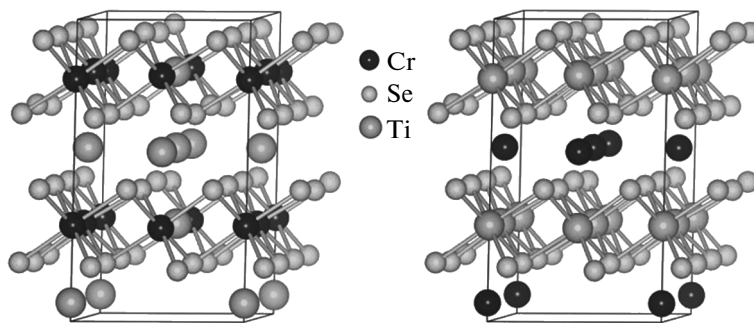
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее показано [7], что при малых концентрациях хрома (до  $x = 0.25$ ) параметры элементарной ячейки практически не зависят от состава. Это обстоятельство с учетом приблизительно одинакового ионного радиуса хрома и титана является признаком замещения. Пространственная группа при этом остается  $P-3m1$ , как и у исходного диселенида титана. При увеличении концентрации хрома наблюдается упорядочение атомов хрома с образованием сверхструктуры. Это приводит к понижению симметрии от пространственной группы  $P-3m1$  до  $P3$ . Параметры элементарной ячейки для  $\text{Cr}_{0.83}\text{Ti}_{0.26}\text{Se}_2$  таковы:  $a = 7.1521(8)$  Å,  $c = 11.6702(15)$  Å. В табл. 1 для этого состава приведены экспериментально найденные координаты атомов в элементарной ячейке и числа заполнения.

На рис. 1 показаны типичные фрагменты кристаллической структуры. Структура с замещением,

**Таблица 1.** Атомные координаты и коэффициенты заполнения для монокристалла  $\text{Cr}_{0.83}\text{Ti}_{0.26}\text{Se}_2$  по данным монокристаллической дифрактометрии

Атом	Позиция Уайкоффа	Координаты			Числа заполнения
		$x$	$y$	$z$	
Se1	1c	2/3	1/3	0.4288	1
Se2	1b	1/3	-1/3	0.1791	1
Se3	1c	2/3	-2/3	-0.0516	1
Se4	1b	1/3	-1/3	-0.3005	1
Se5	3d	0.6702	-0.1650	-0.0615	1
Se6	3d	1.3366	0.1682	-0.3169	1
Se7	3d	0.6642	-0.1680	0.4419	1
Se8	3d	0.8344	0.1658	0.1896	1
Cr1	1a	1	0	-0.1971	0.9
Cr2	1a	1	0	0.3185	0.94
Cr3	3d	0.4885	-0.0235	0.3110	0.94
Cr4	3d	0.5082	-0.5087	-0.1854	0.9
Ti1	3d	1.4990	-0.0070	-0.4375	0.33
Ti2	1a	1	0	0.0621	1



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{Cr}_{0.83}\text{Ti}_{0.26}\text{Se}_2$  (слева) и  $\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$  (справа)

как и исходная 1T-TiSe<sub>2</sub>, является слоистой и состоит из чередующихся слоев CrSe<sub>2</sub> и атомов титана в щели Ван дер Ваальса. Незначительное количество атомов Ti находится в слоях Cr, это видно в табл. 1: числа заполнения Cr меньше единицы. Атомы титана занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции: в начале элементарной ячейки и в ее центральной части (см. табл. 1 и рис. 1). Там же для сравнения приведена элементарная ячейка интеркалированного соединения Cr<sub>0.5</sub>TiSe<sub>2</sub> с пространственной группой *I2/m* и параметрами элементарной ячейки  $a = 6.3068 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.5670 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.9659 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 88.74^\circ$ . Данные для соединения замещения сравнены с ранее рассчитанными данными для интерка-

**Таблица 2.** Сравнение межатомных расстояний Cr-Se в интеркалянтных соединениях и в твердых растворах

Состав	Расстояние Cr-Se (усредненно)
$\text{Cr}_{0.83}\text{Ti}_{0.26}\text{Se}_2$	2.496 Å
$\text{Cr}_{0.5}\text{TiSe}_2$	2.559 Å

лянтного соединения Cr<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>. Отметим, что усредненное расстояние Cr-Se (рассчитанное с учетом кратности связей) меньше в случае замещения титана хромом, по сравнению с интеркаляцией (табл. 2).

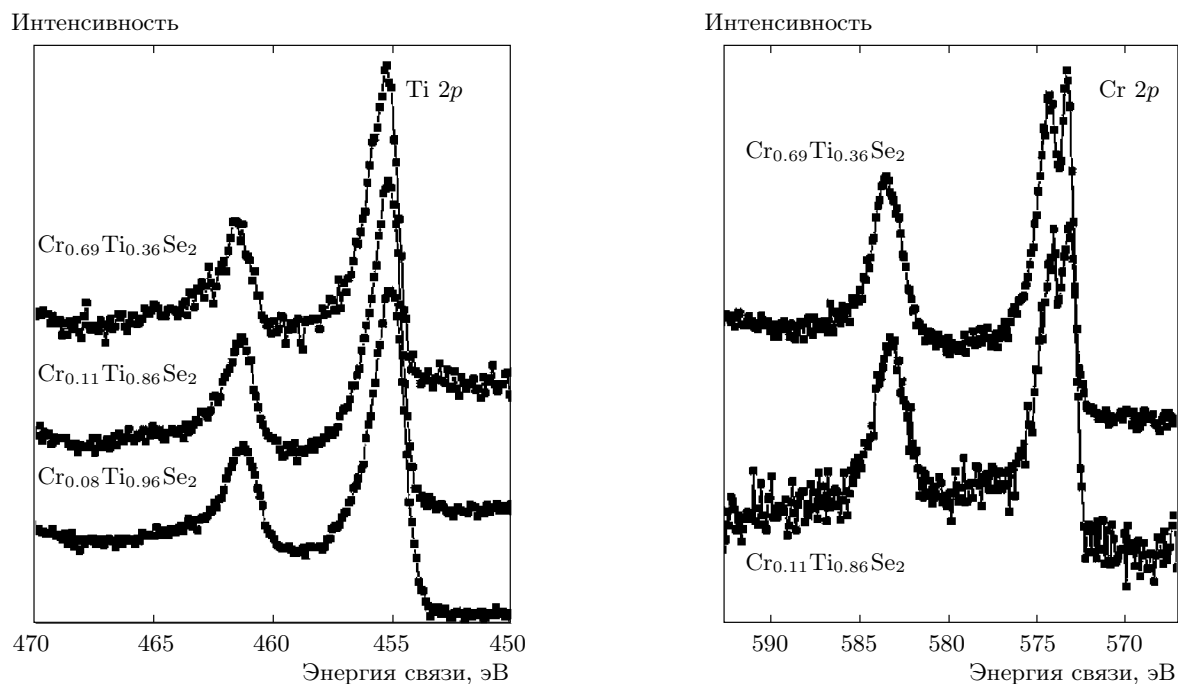


Рис. 2. Спектры внутренних 2*p*-линий Ti и Cr

На рис. 2 представлены спектры внутренних 2*p*-уровней титана и хрома. В табл. 3 приведена энергия связи внутренних уровней. В спектрах 2*p*<sub>3/2</sub>-уровней Cr наблюдается энергетическое расщепление величиной около 1 эВ. Причиной этого расщепления является обменное магнитное взаимодействие между основной дыркой на 2*p*<sub>3/2</sub>-уровне Cr и 3*d*-электронами Cr со спином вверх [3]. Энергия связи 2*p*<sub>3/2</sub>-линии Cr проявляет тенденцию к увеличению с ростом концентрации хрома и на 0.5 эВ больше по сравнению с энергией связи для состава, интеркалированного хромом Cr<sub>0.1</sub>TiSe<sub>2</sub> [3]. Это можно объяснить ростом нескомпенсированного отрицательного заряда 3*d*-электронов Cr в химической связи Cr–Se (на образование химической связи с селеном необходимо 4 электрона, тогда как заряд иона хрома составляет только +3).

Титановые 2*p*-спектры дихалькогенидов титана несут необходимую для интерпретации электронной структуры информацию: во-первых, о качестве образцов; во-вторых, величина энергии связи 2*p*<sub>3/2</sub>-уровня Ti по данным работы [3] зависит от типа халькогена и типа интеркалированных атомов. Для Cr<sub>*x*</sub>Ti<sub>1-*x*</sub>Se<sub>2</sub> энергия связи практически одинакова для всех образцов и совпадает с той же величиной для чистого TiSe<sub>2</sub> (рис. 2, табл. 3), в отличие от интеркалированного хромом соединения [3]. Это вы-

звано малым изменением ионности связи Ti–Se при замещении, в отличие от существенного изменения при интеркаляции.

Рассмотрим XAS титана *L*<sub>2,3</sub> и хрома *L*<sub>2,3</sub> (рис. 3), полученные в тех же экспериментальных условиях, что и XPS. Все XAS титана *L*<sub>2,3</sub> совпадают по форме между собой и спектром чистого TiSe<sub>2</sub>, изученного нами ранее в работе [8]. Причина этого состоит, вероятно, в том, что при замещении атомов титана в матрице хромом оставшиеся атомы титана сохраняют идентичность симметрии локального окружения и химической связи исходному соединению. При увеличении концентрации хрома наблюдается отрицательный энергетический сдвиг *L*-спектров Ti на 0.3 эВ (рис. 3). Атомные мультиплетные расчеты *L*<sub>2,3</sub>-спектров поглощения Ti<sup>4+</sup> и Cr<sup>3+</sup> в октаэдрическом окружении выполнены с использованием программы [9]. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при выборе параметров расчета *L*-спектра поглощения Ti, когда слейторовские интегралы (F2, G1 и G3) уменьшены до 70 % от значения, рассчитанного в приближении Хартри–Фока, параметр расщепления в кристаллическом поле 10Dq составлял 2 эВ, параметр зарядового переноса Δ равнялся 3 эВ. Результаты этого расчета хорошо согласуются с экспериментальными спектрами поглощения (рис. 3).

Таблица 3. Энергии связи Ti, Cr и Se в зависимости от состава

Образец	$E_B$ , эВ						
	Ti 2p	Ti 3p	Cr 2p	Cr 3p	Se 3d	Se 3s	Se 3p
$\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}_{0.96}\text{Se}_2$	455.15	34.05	—	41.2	52.8	228.2	159.3
$\text{Cr}_{0.11}\text{Ti}_{0.86}\text{Se}_2$	455.1	34.1	573.1	41.2	52.8	228.1	159.2
$\text{Cr}_{0.69}\text{Ti}_{0.36}\text{Se}_2$	455.2	34.07	573.3	41.4	53.1	228.45	159.5

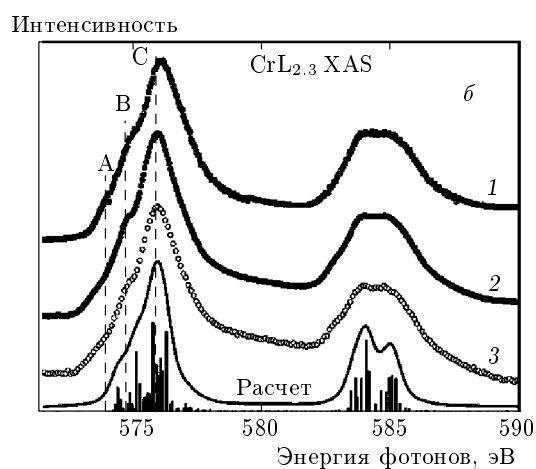
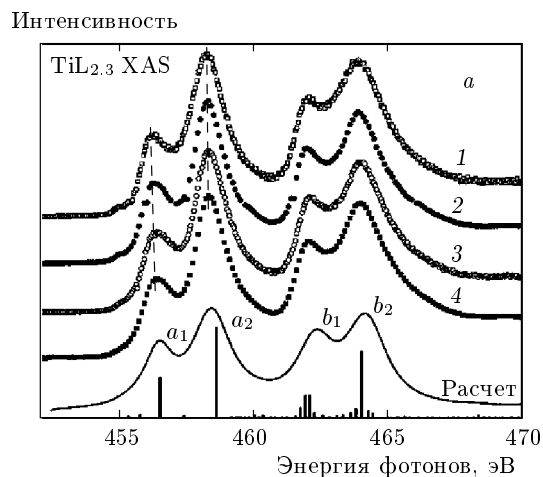
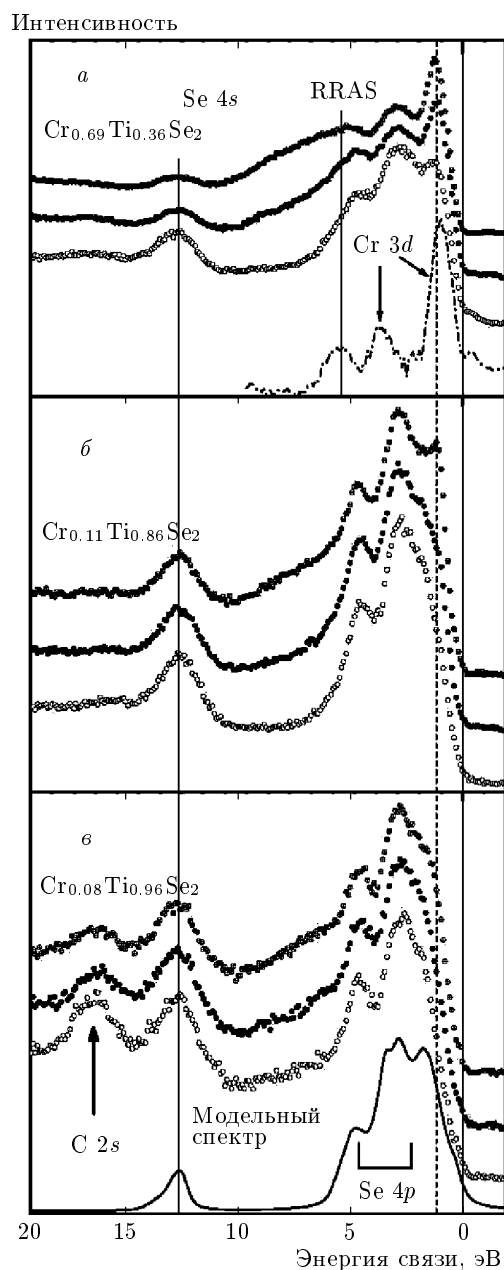


Рис. 3. Спектры поглощения Ti (а) и Cr (б) для составов: 1 —  $\text{Cr}_{0.69}\text{Ti}_{0.36}\text{Se}_2$ , 2 —  $\text{Cr}_{0.11}\text{Ti}_{0.86}\text{Se}_2$ , 3 —  $\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}_{0.39}\text{Se}_2$  (а),  $\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}_{0.96}\text{Se}_2$  (б), 4 —  $\text{TiSe}_2$ . Сплошной линией приведены рассчитанные спектры мультиплетов при возбуждении из состояния  $2p^63d^0$  в  $2p^53d^1$  атома  $\text{Ti}^{4+}$  и из состояния  $2p^63d^3$  в  $2p^53d^4$  для  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрической симметрии с учетом переноса заряда на лиганд

Основное различие результатов расчета для титана и хрома заключается в разных расщеплении в кристаллическом поле и весе  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталей. Обнаружено ярко выраженное расщепление  $L_3$ - и  $L_2$ -компонентов мультиплета Ti в кристаллическом поле на (антисвязующие)  $t_{2g}$  ( $a_1$ ,  $b_1$ )- и  $e_g$  ( $a_2$ ,  $b_2$ )-орбитали на 2 эВ (рис. 3). В простой картине для переходных металлов в октаэдрическом окружении два пика в спектрах  $L_3$  и  $L_2$  (по два в каждом) относятся, соответственно, к симметрии  $t_{2g}$  и  $e_g$  [10]. Ранее в работе [11] подробно изучено формирование XAS  $\text{Ti}^{4+}$  в октаэдрическом окружении для некоторых соединений. Поскольку в октаэдрическом окружении  $e_g$ -орбитали, направленные на лиганды, сильно связаны с ними, эти (антисвязующие) состояния имеют более высокую энергию по сравнению с  $t_{2g}$ -состояниями. Второй пик всегда имеет отношение к состояниям, сильно гибридованным с лигандами. Вследствие принципа Фрэнка–Кондо [12] в конечном состоянии имеет место колебательное уширение спектра. В случае слабой гибридизации ( $t_{2g}$ ) это уширение мало. Поэтому гибридизация сильно увеличивает ширину  $a_2$ - и  $b_2$ -пиков. Важной причиной уширения пиков на  $L_2$ -крае поглощения является сокращение времени жизни  $2p_{1/2}$ -состояний, вследствие процесса распада типа Костера–Кронига [13, 14]. Кроме того, на ширину оказывает влияние дисперсия полос. Суммарное действие этих эффектов называют уширением в твердом теле [11]. По этим причинам для оптимального описания экспериментальных спектров мы использовали лоренцианы разной ширины для участков расчетного спектра, в которых преобладают орбитали типа  $t_{2g}$  и  $e_g$ . В расчете  $L_{2,3}$ -спектра поглощения хрома выбраны следующие параметры: расщепление в кристаллическом поле  $10Dq = 1.6$  эВ, слейторовские интегралы уменьшены до 40 %, параметр зарядового переноса  $\Delta = 3$ . Спектр хрома  $\text{CrSe}_2$  отличается от ранее рассчитанного в работе [15] спектра трехвалентного хрома в соединении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  меньшей величиной расщепления в кристаллическом поле.



**Рис. 4.** Спектры валентных полос при резонансных энергиях возбуждения 572 эВ (○), 573 эВ (●) и 574 эВ (⊗). На рис. *a* приведен разностный спектр между  $\text{Cr}_{0.08}\text{Ti}_{0.96}\text{Se}_2$  и  $\text{Cr}_{0.69}\text{Ti}_{0.36}\text{Se}_2$  для энергии возбуждения 572 эВ. Линия RRAS на рис. *a* показывает энергетическое положение резонансного спектра Оже–Рамана. На рис. *в* приведен смоделированный на основе парциальных плотностей состояний спектр соединения  $\text{Cr}_{1/8}\text{Ti}_{7/8}\text{Se}_2$ , размытый на 0.3 эВ. Для образца с минимальным содержанием хрома виден пик абсорбированного углерода

Резонансные спектры валентных полос были измерены при энергии возбуждения вблизи  $2p_{3/2}$ -края поглощения с энергией  $E = 572\text{--}574$  эВ (рис. 4). Спектры соединений с низкой концентрацией хрома за пределами резонанса почти не проявляют отличий друг от друга и чистого  $\text{TiSe}_2$ , поскольку сечение фотоионизации валентных электронов селена значительно превышает остальные [16]. Спектры получены при энергии возбуждения меньше  $E = 576.3$  эВ, которая соответствует максимуму поглощения для чистого хрома [17]. Этот диапазон энергии возбуждения соответствует резонансному рамановскому режиму (RRAS). В валентной полосе наблюдаются несколько подполос, самая мощная из них,  $\text{Se } 4p$ , маскирует  $3d$ -состояния Cr. Истинные  $3d$ -состояния Cr хорошо видны непосредственно ниже энергии Ферми в спектрах с максимальной энергией возбуждения. Для более подробного анализа на рис. 4*a* штриховой линией показан разностный спектр в области энергии связи 0–5 эВ, полученный вычитанием спектров двух соединений с высоким ( $x = 0.69$ ) и низким ( $x = 0.08$ ) содержанием хрома при энергии возбуждения 572 эВ. К  $3d$ -состояниям Cr относятся две линии: основной максимум  $3d$ -состояний Cr имеет энергию связи 1 эВ, пик с меньшей интенсивностью имеет энергию связи 3.5 эВ. Максимум рамановской линии в резонансном режиме (RRAS) имеет энергию связи 5.5 эВ.

Отметим здесь сильное влияние ориентации монокристалла относительно оси анализатора спектрометра на форму спектров. В соответствии с результатами исследования электронной структуры монокристалла  $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$ , представленными в работе [18], в окрестности точки Г зоны Бриллюэна этого соединения под уровнем Ферми преобладает вклад  $3d$ -состояний Ti. Зона Бриллюэна соединения  $\text{Cr}_{1/3}\text{TiTe}_2$  идентична зоне Бриллюэна соединений, изученных в нашей работе. В  $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{Se}_2$  с высоким содержанием хрома атомы хрома являются аналогом атомов титана по их кристаллографическому положению и химической связи. Поэтому в окрестности точки Г должны наблюдаться, в основном,  $3d$ -состояния Cr. Поскольку ось  $c$  кристалла в наших экспериментальных условиях параллельна оси анализатора, измеренные спектры соответствуют окрестности точки Г зоны Бриллюэна. По нашему мнению, это объясняет высокую контрастность вклада  $3d$ -состояний Cr в фотоэлектронный спектр, наряду с резонансными условиями возбуждения.

Расчеты зонной структуры были выполнены в

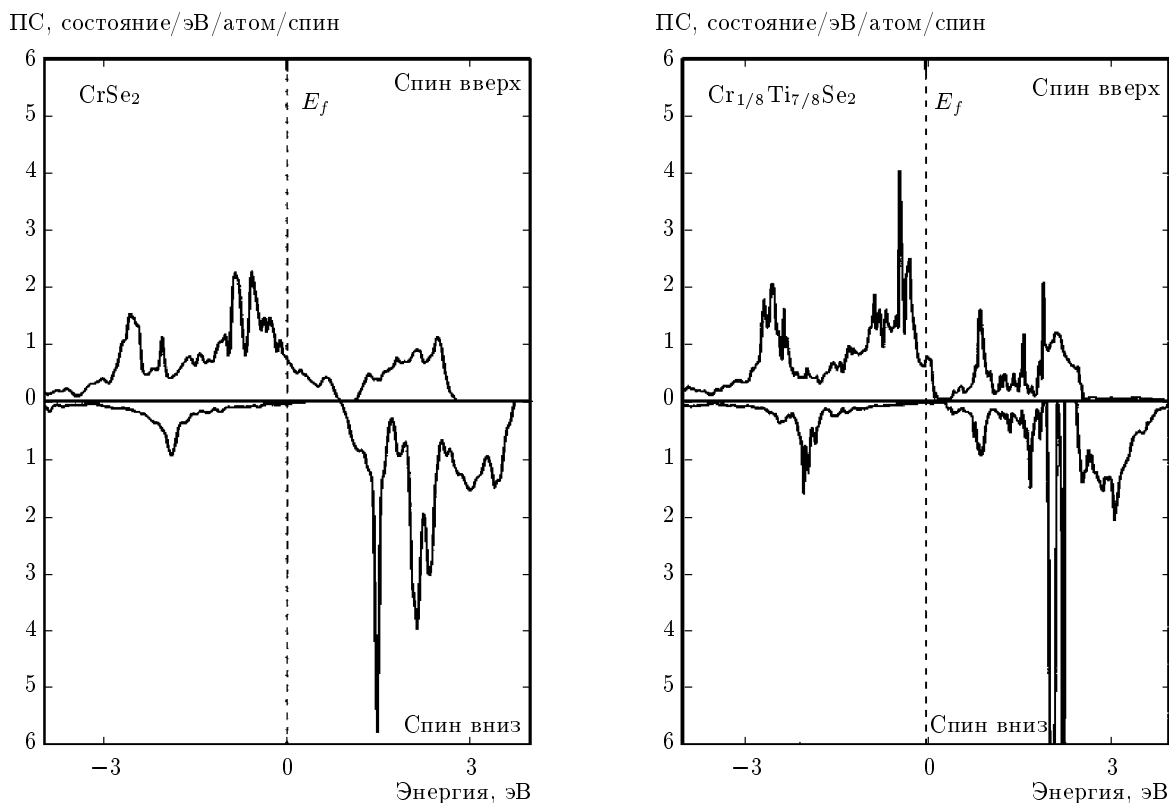


Рис. 5. Парциальные плотности состояний (ПС) для гипотетического соединения  $\text{CrSe}_2$  и состава с замещением  $\text{Cr}_{1/8}\text{Ti}_{7/8}\text{Se}_2$

рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW), реализованном в программном пакете Wien2k [19]. Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве проводилось по сетке  $12 \times 12 \times 6$  специальных  $\mathbf{k}$ -точек. В расчетах использовались экспериментально определенные параметры кристаллической структуры  $a = 3.54 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.008 \text{ \AA}$ , пространственная группа  $P-3m1$  (164). Для расчетов электронной структуры гипотетического соединения  $\text{CrSe}_2$  использовались координаты атомов  $\text{TiSe}_2$ , скорректированные таким образом, чтобы параметры локального окружения атомов хрома соответствовали определенным экспериментально. Для изучения формирования электронной структуры при замещении титана на хром была выбрана сверхячейка, содержащая 8 формульных единиц  $\text{TiSe}_2$ . На основе этой ячейки была сконструирована структура с замещением одного атома титана хромом ( $\text{Cr}_{1/8}\text{Ti}_{7/8}\text{Se}_2$ ). Полученная в результате элементарная ячейка имеет ту же симметрию, что и исходная  $P-3m1$  (164). Для расчета были выбраны радиусы

атомных сфер  $R_{\text{Cr}} = 2.5$  ат. ед.,  $R_{\text{Ti}} = 2.5$  ат. ед. и  $R_{\text{Se}} = 2.24$  ат. ед.

На рис. 5 приведены кривые парциальной плотности  $3d$ -состояний Cr. В обоих случаях наблюдается сильная спиновая поляризация электронных  $3d$ -состояний Cr. Локальный магнитный момент на атомах хрома равен  $2.61 \mu_B$  и  $2.67 \mu_B$  соответственно для  $\text{CrSe}_2$  и  $\text{Cr}_{1/8}\text{Ti}_{7/8}\text{Se}_2$ . Однако в нестабильном гипотетическом соединении  $\text{CrSe}_2$  энергетическая псевдощель расположена примерно на 1 эВ выше энергии Ферми. Замена атомов хрома титаном приводит к существенному изменению плотности состояний в окрестности энергии Ферми, сдвигу  $E_F$  в направлении щели и способствует созданию стабильного полуметаллического состояния электронной  $3d$ -подсистемы Cr. Следует отметить, что в реальных условиях часть атомов титана также находится в щели Ван дер Ваальса. Это приводит к формированию полуметаллического состояния, когда уровень Ферми попадает в энергетическую щель плотности состояний для одной из спиновых проекций.

Кривые плотности состояний соединения с замещением также имеют полуметаллический вид, что согласуется с предыдущими расчетами гипотетического соединения  $\text{CrSe}_2$  [1].

На основе данных теоретического расчета зонной структуры системы с замещением ( $\text{Cr}_{1/8}\text{Ti}_{7/8}\text{Se}_2$ ) был смоделирован спектр валентной полосы с учетом концентрации компонентов и их сечений фотоионизации для энергии возбуждения 800 эВ [16]. Экспериментальный и теоретический спектры приведены на рис. 4. Основной вклад в пик с энергией связи 3 эВ обусловлен  $3d$ -электронами Cr, поскольку, несмотря на высокое сечение фотоионизации селена по сравнению с хромом, плотность  $4p$ -состояний Se при этой энергии даже с учетом относительной концентрации практически в два раза меньше. Вклад в пик с энергией связи 13 эВ обусловлен только  $4s$ -электронами Se. Наблюдается качественное согласие энергетического положения вкладов Cr  $3d$ , Se  $4p$ , Se  $4s$  в теоретическом и экспериментальных спектрах.

#### 4. ВЫВОДЫ

Замещение атомов титана хромом в  $1\text{T-TiSe}_2$  приводит к образованию структурных фрагментов  $1\text{T-CrSe}_2$ , концентрация которых нарастает с ростом концентрации хрома. Эти фрагменты наследуют кристаллическую структуру исходной фазы  $1\text{T-TiSe}_2$ . Замещение не влияет на состояние химической связи титана, о чем свидетельствуют спектры поглощения  $L_{2,3}$  титана, имеющие идентичную форму и энергетическое положение со спектрами исходного  $1\text{T-TiSe}_2$ . Степень ионности связи Cr–Se при увеличении содержания хрома изменяется, вероятно, за счет появления сверхстехиометрического титана, действующего как донор. На это указывает возрастание энергии связи  $2p_{3/2}$ -линии. Спектры XAS хрома не изменяются при изменении концентрации хрома. Это является следствием неизменности локального окружения атома хрома в структурных фрагментах  $\text{CrSe}_2$ . Согласно экспериментальным данным и расчетам спектров поглощения Ti и Cr имеют степень окисления соответственно +4 и +3. При измерении резонансных XPS валентной полосы хрома обнаружена мощная узкая  $3d$ -полоса Cr в окрестности энергии Ферми. Экспериментально обнаружено энергетическое расщепление величиной около 1 эВ

$2p_{3/2}$ -уровня Cr, причиной которого является обменное магнитное взаимодействие  $3d$ -электронов Cr и остоной  $2p$ -вакансии. Теоретические расчеты модельных соединений  $\text{CrSe}_2$  предсказывает полуметаллический характер  $3d$ -плотности состояний хрома, стабилизированного титаном. Этот результат подтверждается энергетическим расщеплением остоной  $2p_{3/2}$ -линии Cr.

Работа выполнена при финансовой поддержке двусторонней программы «Российско-немецкая лаборатория на BESSY» (проект №81041), РФФИ (грант №09-03-00053), CRDF RUX0-000005-EK-06/ВР4М05 и в рамках программы междисциплинарных исследований УрО РАН (проект №36).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. M. Fang, C. F. van Bruggen, R. A. de Groot et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10173 (1997).
2. H. P. Hughes, A. W. Parke, R. H. Williams, and J. J. Barry, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **14**, L1103 (1981).
3. A. N. Titov, A. V. Kuranov, V. G. Pleschev et al., *Phys. Rev. B* **63**, 035106 (2001).
4. A. N. Titov, Yu. M. Yarmoshenko, S. G. Titova et al., *Physica B* **328**, 108 (2003).
5. T. Hibma, M. S. Wittingham, and A. J. Jacobsen, *Intercalation Chemistry*, Acad. Press, London (1982), p. 285.
6. C. F. van Bruggen, R. J. Haage, G. A. Wiegers, and D. K. G. de Boer, *Physica B* **99**, 166 (1980).
7. A. N. Titov, V. N. Neverov, and A. I. Merentsov, *Phys. Sol. St.* **48**, 1477 (2006).
8. A. N. Titov, Yu. M. Yarmoshenko, A. Zimina et al., *Phys. Sol. St.* **50**, 1186 (2008).
9. F. M. F. de Groot, *CTM4XAS Charge Transfer Multiplet Course: The Simulation of the Transition Metal 2p and 3p XAS, XPS, and XMCD Spectra*, <http://www.anorg.chem.uu.nl/people/staff/FrankdeGroot/>.
10. C. J. Ballhausen, in *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962).
11. F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Tole, and G. A. Savatzky, *Phys. Rev. B* **41**, 12582 (1990).



12. C.-O. Almbladh and L. Hedin, in *Handbook on Synchrotron Radiation*, ed. by E. E. Koch, North-Holland, Amsterdam (1983), Vol. 1, p. 635.
13. B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle et al., *Phys. Rev. B* **32**, 5107 (1985).
14. J. Zaanen and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **33**, 8074 (1986).
15. C. Theil, J. van Elp, and F. Folkmann, *Phys. Rev. B* **59**, 7931 (1999).
16. J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
17. S. Hufner, S.-H. Yang, B. S. Mun et al., *Phys. Rev. B* **61**, 12582 (2000).
18. T. V. Kuznetsova, A. N. Titov, Yu. M. Yarmoshenko et al., *Phys. Rev. B* **72**, 085418 (2005).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria.