

РЕЗОНАНСНАЯ ФОТОЭМИССИЯ И АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОЕДИНЕНИЯ Cu_xTiSe_2

А. С. Шкварин^{а*}, Ю. М. Ярмошенко^а, Н. А. Скориков^а, А. А. Титов^б, А. Н. Титов^{а,б}

^а Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620990, Екатеринбург, Россия

^б Уральский государственный университет им. А. М. Горького
620083, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 8 февраля 2011 г.
после переработки 10 июня 2011 г.

Выращены монокристаллы соединения Cu_xTiSe_2 для концентраций $x = 0.05, 0.09, 0.33$. Для изучения электронной структуры получены резонансные фотоэлектронные $3p$ - и $2p$ -спектры валентных полос меди, спектры внутренних уровней и L -спектры поглощения титана и меди. Показано, что атомы титана имеют степень окисления +4, а состояние атомов меди близко к состоянию свободных ионов меди. Обнаружено, что спектры валентных полос меди, полученные в условиях $3p$ - и $2p$ -резонанса, радикально различаются. Для спектров меди в режиме $2p$ -возбуждения наблюдается несколько полос, соответствующих разным каналам распада возбужденного состояния. Согласно расчетам плотности состояний $3d$ -состояния меди заполнены не полностью, заполнение $3d$ -полосы меди составляет 9.5 электронов на атом.

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединение Cu_xTiSe_2 проявляет сверхпроводящие свойства в диапазоне концентраций меди 5–11 ат. % [1]. Это уже второй после Cu_xTaS_2 [2] сверхпроводник — представитель семейства дихалькогенидов, интеркалированных медью. В работе [3] изучена угловая фотоэмиссия и выполнен теоретический расчет электронной структуры соединения Cu_xTiSe_2 . Результаты изучения угловой зависимости фотоэмиссии позволили получить обширные сведения о топологии электронных состояний в зоне Бриллюэна. Но эти ограниченные экспериментальные и теоретические данные не дают полного представления об электронной структуре Cu_xTiSe_2 и не позволяют сделать даже предположений о природе химической связи и происхождении свободных носителей заряда в зоне проводимости подобных материалов. В нашей работе изучены резонансные $3p$ - и $2p$ -спектры валентных полос меди, рентгеновские фотоэмиссионные спектры (XPS) внутренних уровней, рентгеновские $L_{2,3}$ -спектры поглощения (XAS) титана и меди монокристаллов $1T\text{-Cu}_x\text{TiSe}_2$ как в

области устойчивости сверхпроводящего состояния ($x = 0.05$), так и за ее пределами ($x = 0.09\text{--}0.33$).

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы Cu_xTiSe_2 ($x = 0.05, 0.09, 0.33$) выращены газотранспортным методом прямого испарения в вакуумированных кварцевых ампулах из поликристаллической фазы заданного состава. Кристаллы представляют собой тонкие пластинки размерами около $2 \times 2 \times 10^{-3}$ мм³. Химический состав определен методом рентгеновского флуоресцентного анализа на спектрометре JEOL-733. Кристаллическая структура определена методом рентгеновской дифрактометрии. Все кристаллы относятся к аллотропной модификации $1T$ с пространственной группой $P\text{-}3m1$.

Рентгеновские фотоэлектронные и абсорбционные спектры получены в российско-германской лаборатории на синхротроне BESSY II. Для измерений использовалась экспериментальная станция MUSTANG (Multi User STage for ANGular resolved photoemission) с анализатором PHOIBOS HSA3500 150. Для спектральных исследований использовались только монокристаллические об-

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

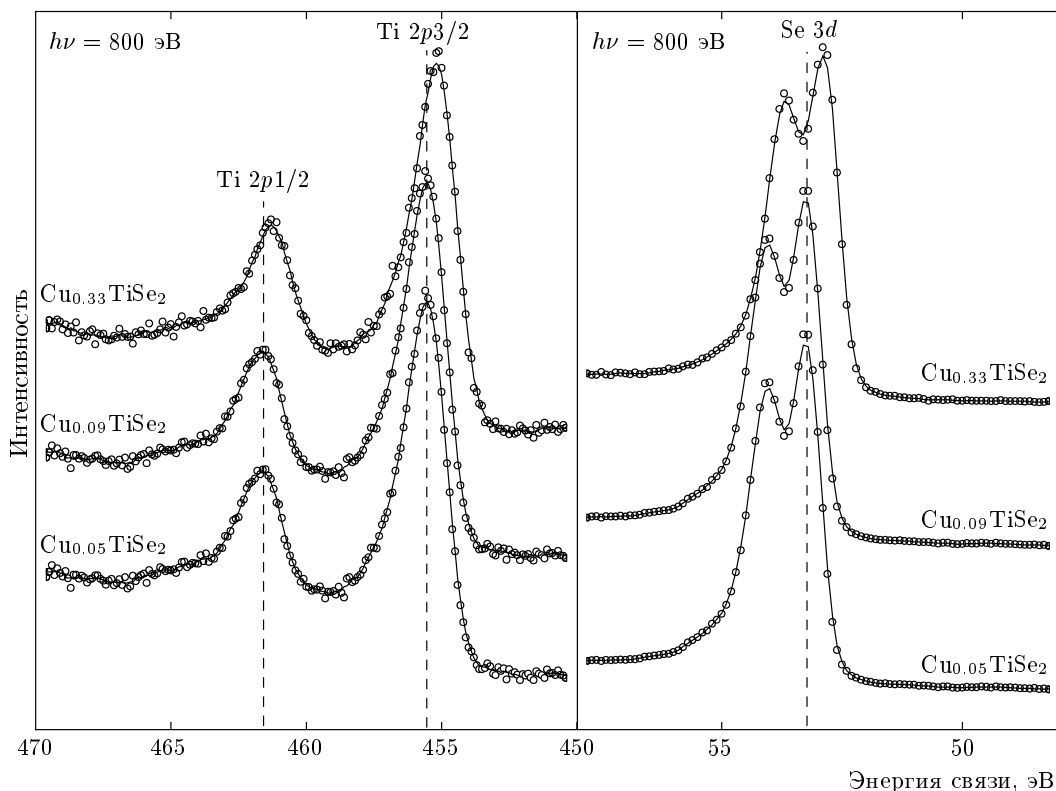


Рис. 1. Спектры остовных уровней $2p$ титана и $3d$ селена

разцы Cu_xTiSe_2 . Для возбуждения фотоэмиссии выбрано излучение с энергией 800 эВ. Калибровка спектров выполнена по внутренней $4f_{7/2}$ -линии Pt ($E_B = 71.2$ эВ). Все измерения проведены при комнатной температуре. Направление падающего излучения составляло 45° к поверхности образца, направление оси анализатора совпадало с нормалью к поверхности образца. Размер пятна анализатора составлял 0.5×0.5 мм². Для получения свежей поверхности непосредственно перед измерениями кристаллы были сколоты в рабочей камере при давлении порядка $1 \cdot 10^{-9}$ мбар.

Расчеты зонной структуры были выполнены в рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW), реализованного в программном пакете Wien2k [4]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке $12 \times 12 \times 6$ специальных \mathbf{k} -точек. В расчетах использовались экспериментально определенные параметры кристаллической структуры $a = 3.54$ Å, $c = 6.008$ Å, пространственная группа $P-3m1$ (164). Для моделирования интеркалирования медью была сконструирована сверхъячейка, содержащая 8 формульных единиц TiSe_2 ($\text{Cu}_{1/8}\text{TiSe}_2 = \text{Cu}_{0.13}\text{TiSe}_2$),

в которой в межслоевое пространство был внедрен один атом меди. Полученная в результате элементарная ячейка имеет ту же симметрию, что и исходная $P-3m1$ (164). Для расчета были выбраны радиусы атомных сфер $R_{\text{Cu}} = 2.5$ ат. ед., $R_{\text{Ti}} = 2.5$ ат. ед. и $R_{\text{Se}} = 2.24$ ат. ед.

На рис. 1 приведены спектры $2p$ -уровней Ti и $3d$ -уровней Se всех изученных образцов. Для образца с максимальным содержанием меди, $x = 0.33$, наблюдается низкоэнергетический сдвиг максимумов обоих спектров величиной около 0.5 эВ относительно TiSe_2 . Этот сдвиг по знаку качественно коррелирует с увеличением межатомных расстояний [5] при увеличении концентрации атомов меди. Для других концентраций меди их энергетическое положение совпадает со спектрами чистого соединения. Спектры поглощения $L_{2,3}$ титана (переход $2p \rightarrow 3d4s$; рис. 2) в интеркалированных материалах идентичны между собой и со спектром чистого TiSe_2 . Такое поведение можно объяснить тем, что атомы меди не меняют симметрию локального окружения и химической связи титана относительно исходного соединения. Исходя из мультиплетного расчета, выполненного для TiSe_2 в работе [6], атомы титана в

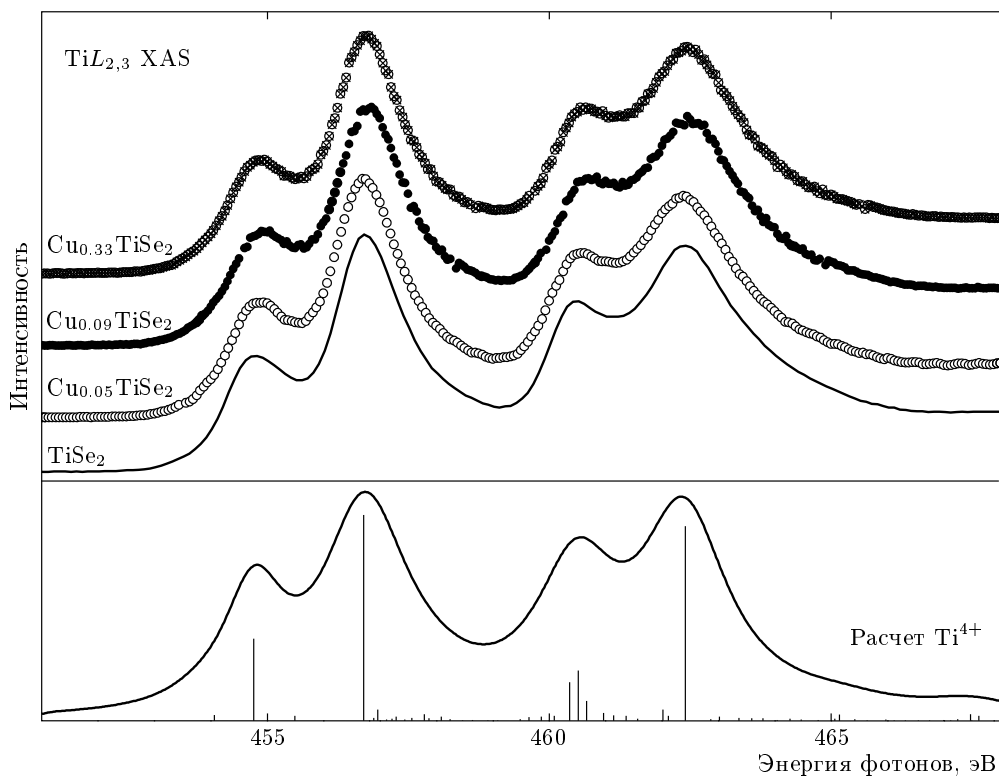


Рис. 2. Спектры поглощения титана L_{2,3} и результат мультиплетного расчета

Cu_xTiSe₂ имеют степень окисления +4, как и в чистом TiSe₂. Отметим, что присутствие атомов других 3d-металлов в щели ван дер Ваальса приводит к существенному изменению спектров поглощения L_{2,3} титана [7]. Идентичность формы экспериментальных спектров для состава Cu_xTiSe₂ и исходного TiSe₂ свидетельствует о том, что медь почти не оказывает влияния на формирование химической связи в слоях матрицы Se–Ti–Se.

На рис. 3 представлены L_{2,3}-спектры поглощения меди (переход 2p → 3d4s). Спектры отображают смешанное состояние ионизации d⁸–d¹⁰ в кристалле меди независимо от концентрации. Из неорганической химии хорошо известно, что конфигурация d¹⁰ (для иона Cu^I) не рассматривается в качестве инертной, поэтому d-электроны также являются важной составляющей в химической связи. В конечном итоге нужно ответить на вопрос о вкладах конфигураций d⁸, d⁹, d¹⁰, d¹⁰s¹ во взаимодействие меди с лигандом. Спектр CIS (Constant Initial State — постоянное начальное состояние), приведенный в работе [8], представляет собой зависимость от энергии ионизации суммы спектральных линий наиболее интенсивных термов — 3d⁸(¹G)4s², 3d⁸(¹G)4s5s,

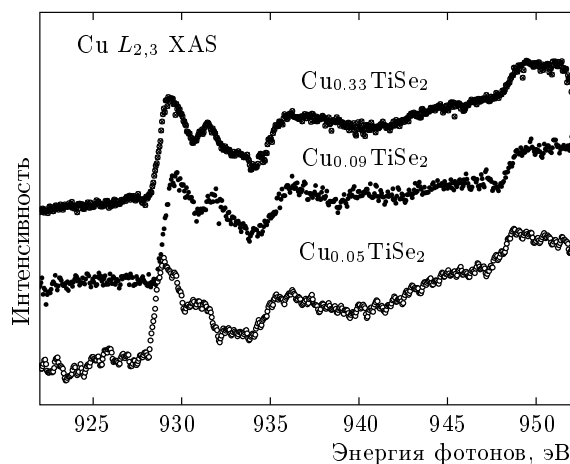


Рис. 3. Спектры поглощения меди L_{2,3}

3d⁸(¹G)4s6s, и является аналогом спектра поглощения. Из сравнения спектров на рис. 3 и спектра CIS [8] видно, что L-спектр поглощения меди соединений Cu_xTiSe₂ повторяет форму и энергетическое положение почти всех деталей спектра паров меди. Следовательно, атомы меди в основном состоянии ведут себя в кристалле, как почти свободные ато-

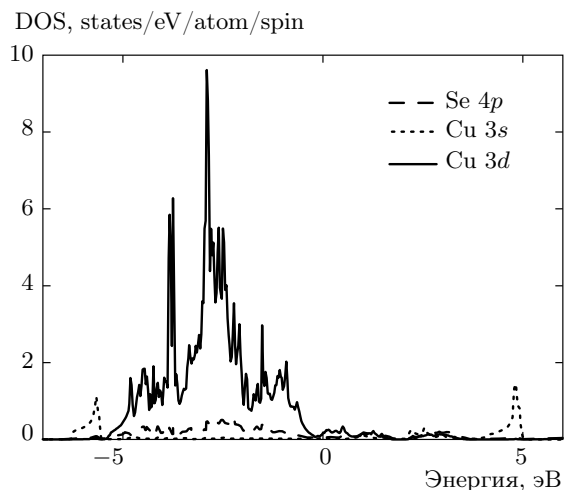


Рис. 4. Плотность электронных состояний 3s, 3d меди и 4p селена для соединения $\text{Cu}_{0.125}\text{TiSe}_2$

мы. Результаты зонного расчета способствуют такому заключению, поскольку полученное из расчета число 3d-электронов меди свидетельствует о неполном заполнении 3d-оболочек меди, как и для свободных ионов. По результатам модельных расчетов LDOS 3d- и 3s-состояний меди плотность электронных состояний занимает такой же энергетический интервал, как и 4p-состояние Se (рис. 4). Согласно зонному расчету (рис. 4) около 0.5 электронных 3d-состояний (на атом меди) в соединении остаются незаполненными. В условиях очень слабой химической связи атомы меди формируют разреженный моноатомный слой, который является источником электронов в полосе проводимости. Как это следует из спектров поглощения меди и термов, формирующих ее, в проводимости участвуют как 3d-, так и 4s-электроны меди.

На рис. 5, 6 показаны спектры валентных полос в условиях возбуждения 2p- и 3p-резонанса меди с энергией возбуждения в диапазоне соответственно 931.7–933.7 эВ и 74.1–76.1 эВ. Вид резонансного 2p-спектра меди мало отличается от рентгеновского фотоэлектронного спектра чистого соединения TiSe_2 (рис. 5) [6]. Исходя из неизменности спектра валентной полосы, можно сделать вывод о том, что электронная структура Cu_xTiSe_2 сформирована в основном исходным TiSe_2 . В области энергии связи 0–8 эВ в спектральной интенсивности доминируют 4p-состояния Se. Линия с энергией 13.5 эВ определяет положение максимума 4s-состояний Se. При достижении энергии возбуждения величины, равной энергии связи 2p-уровня

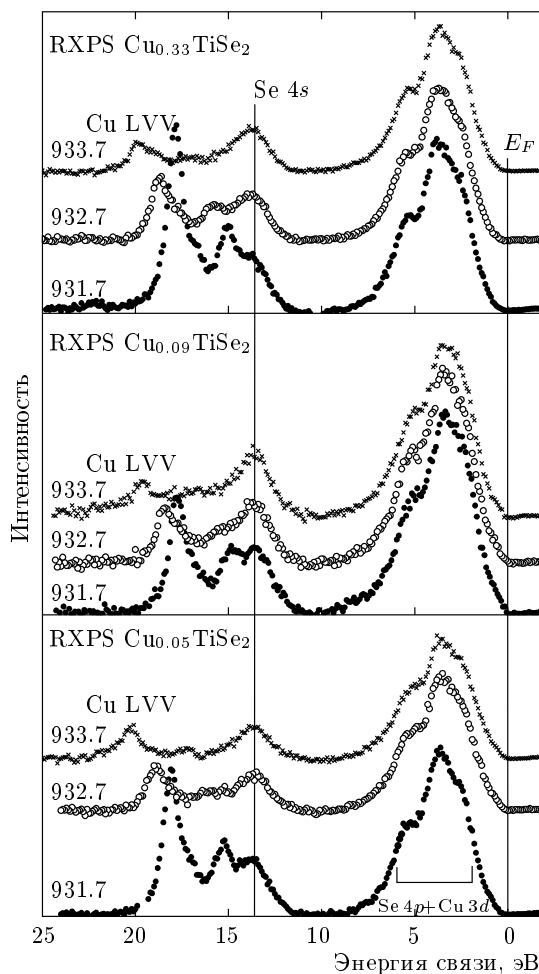


Рис. 5. Резонансные спектры 2p–3d валентной полосы Cu_xTiSe_2

меди, наблюдается оже-спектр меди $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ (рис. 5). При дальнейшем увеличении энергии возбуждения его кинетическая энергия остается постоянной ($E_k = 913.7$ эВ), а спектральная интенсивность резко уменьшается. Вид валентных спектров, полученных в условиях 3p-резонанса Cu, радикально отличается от 2p-резонанса Cu. Такое сильное различие резонансных спектров меди вызвано различием соотношения величины фотоионизации медных и селеновых электронных состояний для соответствующей энергии возбуждения. Сечение фотоионизации 3d-электронов Cu при энергии возбуждения $E_i = 80$ эВ превышает сечение фотоионизации 4p-электронов Se более чем в 60 раз, а при $E_i = 800$ эВ — лишь в 8 раз [9]. Учитывая величину концентрации меди в Cu_xTiSe_2 , очевидно, что спектр валентной полосы для $E_i = 930$ эВ показы-

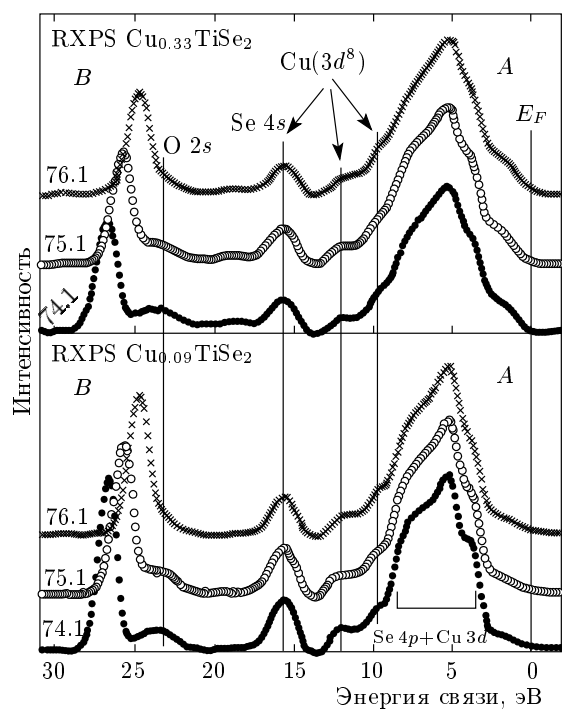


Рис. 6. Резонансные спектры 3p–3d валентной полосы Cu_xTiSe_2 . Энергия связи пика B уменьшается с ростом энергии возбуждений

вает в диапазоне энергии связи 0–8 эВ, в основном, 4p-состояния Se.

В резонансных 3p-спектрах валентных полос (рис. 6) наблюдаются несколько полос, соответствующих разным каналам распада возбужденного состояния, характерных для малой величины энергии возбуждения. В области энергий 0–7 эВ наблюдается основной 3d-вклад меди. Основному спектру сопутствуют сателлиты с энергией связи 8, 10 и 13.5 эВ. Эти сателлиты изучены ранее [10] для чистой меди и ее соединений, и, согласно результатам расчетов [11], соответствуют термам 1G , 1F и 3D меди в возбужденном состоянии. Их энергетическое положение и интенсивность зависят от соединения. Интенсивный сателлит с энергией связи 13.5 эВ маскирует 4s-полосу Se. Слабая линия с энергией связи 23.5 эВ свидетельствует о наличии на поверхности образца незначительного количества адсорбированного кислорода.

Для образцов с концентрацией меди $x = 0.33$, 0.09 дополнительно наблюдается линия с энергией связи при 20–22 эВ, которая не имеет непосредственного отношения к основному спектру. В обзорных спектрах была обнаружена только одна дополнительная линия 2p-уровня кремния в примесной кон-

центрации. Анализ наших экспериментальных данных показал, что на резонансные спектры накладывается линия 2p-уровня Si, возбужденная излучением во втором порядке отражения. При монохроматизации первичного синхротронного излучения часто возникает такая проблема, связанная с присутствием высоких порядков отражения. Независимо от порядка отражения первичного излучения в экспериментальном спектре энергия связи уровней остается постоянной величиной, а кинетическая энергия вылетевших электронов увеличивается в n раз (где n — порядок отражения). Энергия возбуждения соответствует формуле $E = h\nu = h/(2\pi n\lambda)$, где λ — длина волны первичного монохроматизированного излучения. При резонансной энергии возбуждения 3p-уровня меди в первом порядке отражения, равной 74.1 эВ, энергия пика B равна 26.8 эВ в шкале энергии связи для первого порядка. Из выражения $E_b = h\nu - E_k$ (E_b — энергия связи, E_k — кинетическая энергия) кинетическая энергия пика B равна 47.3 эВ. Возбуждение второго порядка происходит при длине волны в два раза меньше, чем длина волны первичного излучения. Поэтому при возбуждении излучением, соответствующим второму порядку отражения, кинетическая энергия увеличивается в два раза относительно соответствующей величине для первого порядка отражения. В нашем случае энергия возбуждения во втором порядке отражения равна 148.2 эВ. Энергия связи для линии B соответствует энергии связи $E_b = 100.9$ эВ 2p-уровня Si с кинетической энергией 47.3 эВ. При увеличении энергии возбуждения в первом порядке на 1 эВ энергия связи пика B уменьшается на 1 эВ, а его кинетическая энергия возрастает на 2 эВ. Соответствующие данные для всех образцов приведены в таблице.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из спектров валентной полосы, спектров поглощения и основных уровней можно заключить, что электронная структура исследованного соединения в основном сформирована чистым TiSe_2 , а наличие свободных носителей обусловлено атомами меди. Интеркалирование атомами меди не приводит к изменению химической связи в исходной матрице TiSe_2 . На это ясно указывают $L_{2,3}$ -спектры поглощения титана, имеющие идентичную форму и энергетическое положение с исходным $1T$ - TiSe_2 . Форма и энергетическое положение $L_{2,3}$ -спектров поглощения меди не меняются при изменении концентрации атомов меди. Анализ спектров по-

Таблица. Энергетические характеристики дополнительной линии B

Образец	Энергия возбуждения, эВ	Кинетическая энергия пика B , эВ	Энергия связи пика B , эВ
$\text{Cu}_{0.09}\text{TiSe}_2$	74.1	47.3	100.9
$\text{Cu}_{0.09}\text{TiSe}_2$	75.1	49.3	100.9
$\text{Cu}_{0.09}\text{TiSe}_2$	76.1	51.3	100.9
$\text{Cu}_{0.33}\text{TiSe}_2$	74.1	47.3	100.9
$\text{Cu}_{0.33}\text{TiSe}_2$	75.1	49.3	100.9
$\text{Cu}_{0.33}\text{TiSe}_2$	76.1	51.3	100.9

глощения меди показывает, что наиболее близким аналогом в ионной классификации является Cu^0 . Согласно экспериментальным данным и расчетам спектров поглощения, атомы титана остаются в состоянии окисления Ti^{4+} . Измерение резонансных $3p$ -полос меди показывает, что $3d$ -полоса почти заполнена. В резонансных $3p$ -спектрах валентной полосы меди наблюдаются сателлиты, соответствующие нескольким термам в основных d^8 -конфигурациях меди. Согласно экспериментальным данным, в проводимости участвуют как $3d$ -, так и $4s$ -электроны меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00053), а также в рамках междисциплинарного проекта № 36 и двустороннего проекта № 81041 «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Morosan, H. W. Zandbergen, B. S. Dennis et al., *Nature Phys.* **2**, 544 (2006).
2. K. E. Wagner, E. Morosan, Y. S. Hor et al., *Phys. Rev. B* **78**, 104520 (2008).
3. D. Qian, D. Hsieh, L. Wray et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 117007 (2007).
4. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001).
5. A. A. Titov, A. I. Merentsov, A. E. Kar'kin, A. N. Titov, and V. V. Fedorenko, *Phys. Sol. St.* **51**, 230 (2009).
6. А. С. Шкварин, Ю. М. Ярмошенко, Н. А. Скориков и др., *ЖЭТФ* **141**, 169 (2012).
7. A. N. Titov, Yu. M. Yarmoshenko, A. Zimina, M. V. Yablonskikh, A. V. Postnikov, and S. Eisebitt, *Phys. Sol. St.* **50**, 1186 (2008).
8. A. Verwey, Ph. Wernet, P. Glatzel et al., *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 1563 (2000).
9. J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32**, 1 (1985).
10. M. R. Thuler, R. L. Benbow, and Z. Hurych, *Phys. Rev. B* **26**, 669 (1982).
11. M. Iwan, F. J. Himpsel, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1829 (1979).