

УДК 544.225:544.227

**АТОМНЫЕ ДЕФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТИ КВАЗИДВУМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ  
ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА: СТМ-ЭКСПЕРИМЕНТ  
И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**© 2010 А.С. Разинкин<sup>1\*</sup>, А.Н. Еняшин<sup>1</sup>, Т.В. Кузнецова<sup>2</sup>, А.Н. Титов<sup>2</sup>, М.В. Кузнецов<sup>1\*</sup>,  
А.Л. Ивановский<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 15 июня 2009 г.

С доработки — 24 ноября 2009 г.

Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) при комнатной температуре исследована атомная структура поверхности слоистого дихалькогенида  $1T\text{-TiSe}_2$ . В СТМ-изображениях наблюдаются упорядоченные структуры в виде треугольников  $6\times 6$  из атомов Se, выступающих на  $0,3\pm 0,20$  Å над поверхностью кристалла. На примере изоструктурной и изоэлектронной системы  $1T\text{-TiS}_2$  методом DFTB выполнено моделирование влияния на топологию поверхности дисульфида титана серии различных атомных структурных дефектов. Установлено, что хорошее согласие с СТМ-экспериментом показывает модель локальных дефектов упаковки  $1T\text{-TiS}_2$ , где координация атомов титана меняется с октаэдрической на призматическую. Для этих систем представлены также результаты расчетов электронной структуры и энергии образования дефектов.

**Ключевые слова:** дихалькогениды титана, атомные дефекты поверхности, СТМ-микроскопия, квантово-химическое моделирование.

**ВВЕДЕНИЕ**

Слоистые дисульфид и диселенид титана ( $\text{TiX}_2$ , где  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) являются характерными представителями обширного семейства квазидвумерных (2D) дихалькогенидов  $3d\text{--}5d$ -металлов, которые проявляют интересный набор физико-химических свойств. Как известно, структура  $\text{TiX}_2$  составлена упаковкой молекулярных слоев ( $X\text{--Ti--X}$ ). Внутри слоев атомы связаны за счет сильных ковалентно-ионных взаимодействий, между отдельными слоями существуют слабые (типа Ван-дер-Ваальса) связи. Слоистая структура и резкая анизотропия межатомных связей в  $\text{TiX}_2$  позволяют создавать на основе этих фаз разнообразные интеркалированные материалы [1] и наноразмерные системы (нанотрубки, нанодиски, наноленты, фуллереноподобные молекулы и т.д., см. [2–4]). В свою очередь, хорошо известно, что свойства этих материалов могут существенным образом варьироваться в зависимости от присутствия в их объеме или в поверхностных слоях различных атомных дефектов — решеточных вакансий, дефектов Френкеля и т.д.

Исследования с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) обнаружили [5, 6] необычные локальные возмущения атомной структуры поверхности  $1T\text{-TiS}_2$ , которые предложено относить либо на счет присутствия атомных дефектов [5], либо на счет образования локальных волн зарядовой плотности (ВЗП) [6]. Сходные СТМ-картины наблюдали для ряда 2D дихалькогенидов других  $d$ -металлов:  $(\text{Mo}, \text{W})(\text{S}, \text{Se})_2$  [7],  $\text{Ta}(\text{S}, \text{Se})_2$  [8].

\* E-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru; razinkin@gmail.com

Целью настоящей работы явилось изучение двух взаимосвязанных вопросов: 1) существуют ли сходные с обнаруженными в работах [ 5—8 ] локальные возмущения атомной структуры поверхности диселенида титана  $1T\text{-TiSe}_2$  в области температур, где отсутствуют ВЗП, и 2) какого рода атомные дефекты поверхностных слоев  $1T\text{-TiS}_2$  способны вызывать локальную деформацию решетки и формировать топологические картины, наблюдаемые в СТМ-эксперименте.

Для этого при  $T = 300$  К с помощью СТМ была изучена атомная структура поверхности монокристалла  $1T\text{-TiSe}_2$ , а также проведены квантово-химические расчеты серии атомных дефектов в решетке дисульфида титана  $1T\text{-TiS}_2$ , на основе которых построены теоретические изображения поверхности  $1T\text{-TiS}_2$  и сопоставлены с СТМ-экспериментом для  $\text{TiS}_2$  [ 5 ] и  $\text{TiSe}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И РАСЧЕТНЫЕ МОДЕЛИ

Монокристаллы  $1T\text{-TiSe}_2$  выращены методом газотранспортных реакций с использованием  $\text{I}_2$  в качестве газа-носителя в вакуумированной кварцевой ампуле, методика синтеза и аттестации образцов подробно описана в работе [ 9 ]. Кристаллы  $\text{TiSe}_2$  имели форму пластин (2—3 мм) толщиной до 0,05—0,2 мм. Перед СТМ-экспериментом кристалл помещался в вакуумную камеру микроскопа (вакуум на уровне  $10^{-8}$  Па) и кололся вдоль ван-дер-ваальсовой щели. СТМ-измерения выполнены на сканирующем туннельном микроскопе VT-STM Omicron с использованием W-иглы, при записи изображений поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$  с атомарным разрешением потенциал на игле составлял  $U = -0,1$  В, туннельный ток  $I = 1$  нА.

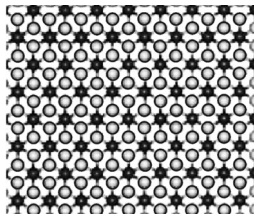
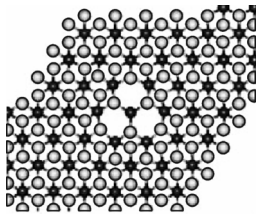
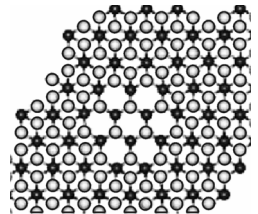
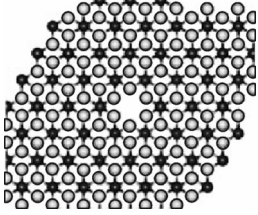
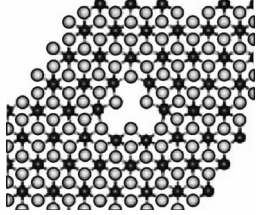
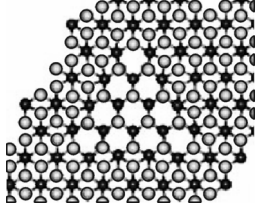
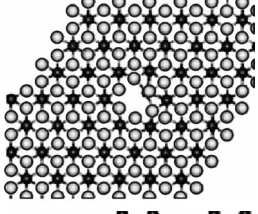
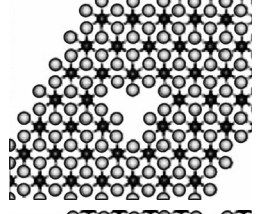
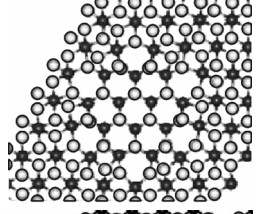
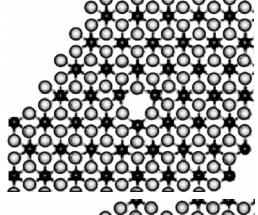
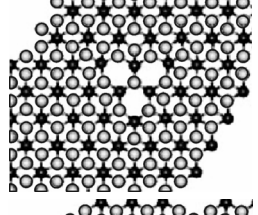
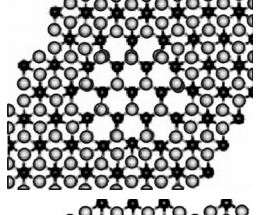
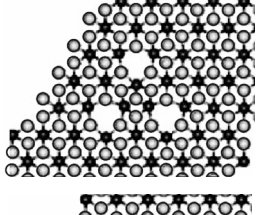
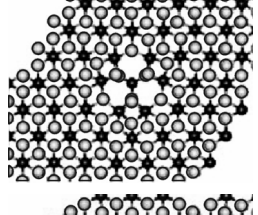
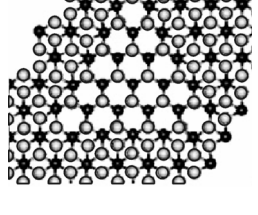
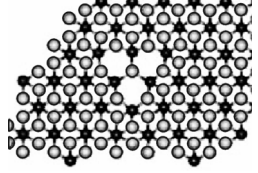
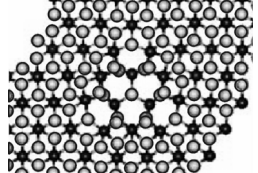
Для моделирования использованы 192-атомные суперъячейки  $\text{Ti}_{64}\text{S}_{128}$ , включающие  $8 \times 8$  элементарных ячеек монослоя  $1T\text{-TiS}_2$ , на основе которых были рассмотрены 17 типов структурных дефектов. Все типы дефектов можно разделить на три основные группы: 1) единичные точечные дефекты, такие как вакансии титана, серы, дефект Френкеля по титану (атомы Ti переходят из октаэдрического окружения в ближайшую тетраэдрическую полость); 2) группы точечных дефектов, такие как три вакансии S, которые разделены октаэром  $\text{TiS}_6$ , три вакансии S, находящиеся рядом и лежащие под атомом S или под атомом Ti, три вакансии Ti и вакансия S; и, наконец, (3) различные варианты смены координационного окружения одного или нескольких атомов Ti, что также может сопровождаться изменением стехиометрии  $\text{TiS}_2$ . В этой группе можно выделить варианты, в которых середина участков с призматической координацией атомов титана приходится на атом титана или на атомы серы, либо на гексагональный цикл. Указанные модели дефектов представлены в таблице, их расчеты (с оптимизацией геометрии) проведены методом функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) [ 10 ].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На представленных на рис. 1, а СТМ-изображениях поверхности монокристалла  $1T\text{-TiSe}_2$ , полученных в вакууме при комнатной температуре, в  $(1 \times 1)$  решетке отчетливо видно образование внешнего слоя селена кластеров из атомов селена в виде эквивалентно ориентированных треугольных структур (атомных кластеров  $6 \times 6 \times 6$ ). Атомы Se, образующие указанные структуры, принадлежат первому слою диселенида, однако приподняты над поверхностью на десятки доли ангстрема. В результате поверхность  $1T\text{-TiSe}_2$  не является идеально плоской, но может быть представлена как волнообразная с указанными атомными кластерами в качестве вершин. Как отмечалось, подобные локальные поверхностные структуры ранее наблюдались для  $1T\text{-TiS}_2$  [ 5, 6 ], где они образовывали треугольники меньшего размера ( $5 \times 5 \times 5$  атомов).

Кроме того, согласно полученным нами СТМ-изображениям (см. рис. 1, а) треугольные Se-кластеры имеют собственную субструктуру, где атомы селена расположены на разной высоте относительно поверхности кристалла. Мы определили средние значения позиций каждого из атомов Se (№ 1—45, см. рис. 1, б) в треугольниках относительно позиций селена на поверхности рядом с ними, результаты представлены в виде гистограммы и трехмерной модели на рис. 1, в, г. Видно, что в среднем кластер приподнят над поверхностью на  $\sim 0,2$  Å, при этом вы-

Типы исследованных атомных дефектов 1T-TiS<sub>2</sub> и рассчитанные энергии их формирования ( $E_{df}$ , эВ/атом)

№	Структура	$E_{df}$	№	Структура	$E_{df}$	№	Структура	$E_{df}$
I*		0	VII		4,50	XIII		3,02
II		11,15	VIII		3,64	XIV		2,40
III		3,78	IX		8,49	XV		1,78
IV		4,01	X		4,38	XVI		2,27
V		3,71	XI		2,31	XVII		2,14
VI		4,07	XII		2,09			

\* I — идеальный (бездефектный) монослой; группы дефектов: II — вакансия титана, III — дефект Френкеля по титану, IV — вакансия серы, V — три вакансии атомов серы, разделенных октаэдром TiS<sub>6</sub>, VI — три соседних вакансии атомов серы под атомом серы, VII — три соседних вакансии атомов серы под атомом титана, VIII — вакансия типа TiS<sub>3</sub>, IX — вакансия типа Ti<sub>3</sub>S, X—XVII — различные типы изменения координационного окружения атомов титана.

сота некоторых атомов достигает 0,4 Å. Таким образом, кластеры, которые визуально выглядят как треугольники, состоят из трех сопряженных гексагонов, в вершинах которых расположены атомы селена, максимально приподнятые над поверхностью.

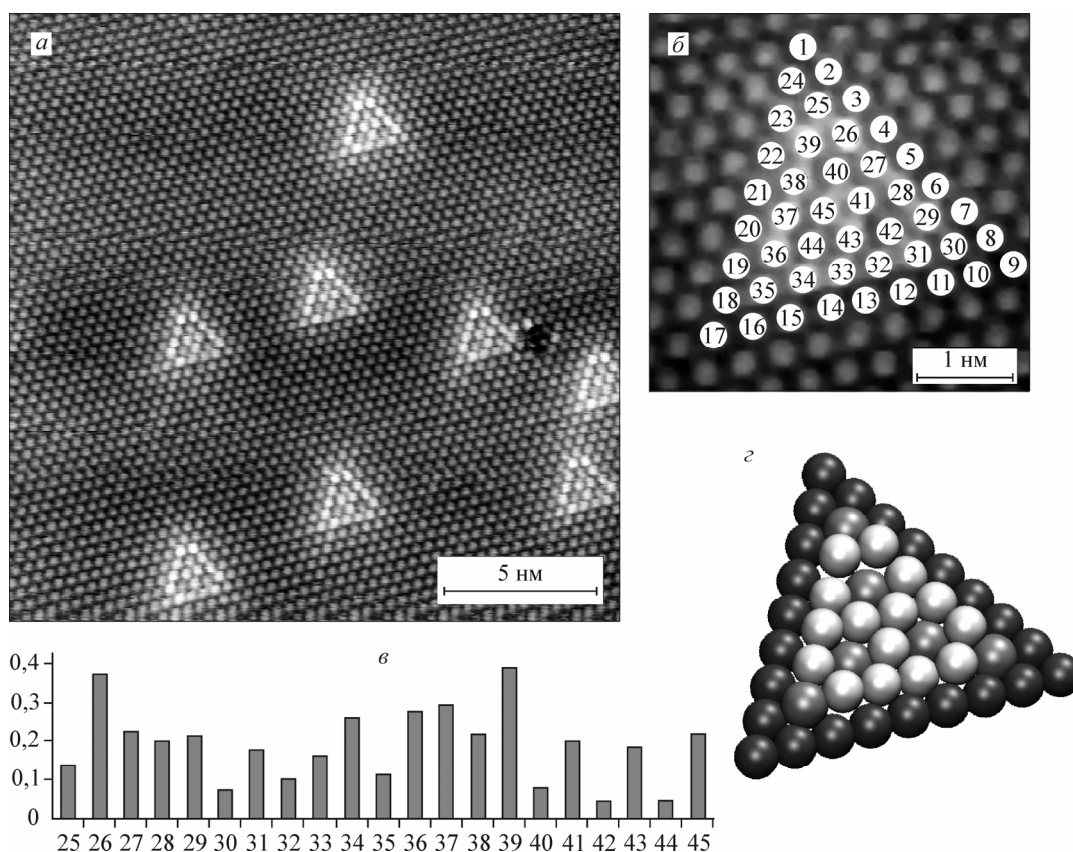


Рис. 1. СТМ-изображение поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$  в режиме постоянного тока при  $V = -0,1$  эВ,  $I = 1$  нА: размер изображения  $20 \times 20$  нм (а) и  $4 \times 4$  нм (б), указана нумерация атомов в кластере; гистограмма позиций расположения атомов в кластере по высоте относительно поверхности (в); трехмерная модель расположения атомов в кластере на основе СТМ-данных (г)

Для анализа возможных причин возникновения указанных локальных структур на поверхности дихалькогенидов титана обратимся к результатам модельных расчетов.

На первом этапе выполнена оптимизация геометрии (и расчет электронной структуры) бездефектного монослоя  $1T\text{-TiS}_2$ . Его параметр решетки в рамках используемой расчетной схемы составил  $3,330 \text{ \AA}$ , что на  $\sim 2\%$  меньше соответствующего экспериментального значения для кристалла ( $a = 3,402 \text{ \AA}$ , см. [1]).

Далее, используя оптимизированные геометрии модельных структур с дефектами (II-XVII, см. соединения в таблице), были построены карты изменения высоты атомов на поверхности относительно их исходных позиций. Оказалось, что сходные с нашими и экспериментами [5, 6] локальные структуры внешнего слоя образуются при наличии ряда дефектов (XI, XIV, XVI, XVII, рис. 2), которые принадлежат к группе дефектов, описывающих возможные типы смены координационного окружения атомов титана. Вариант дефекта III (соответствующий дефекту Френкеля по Ti), который предлагался в работе van Vaeke и др. [5], по-видимому, не описывает реально наблюдаемую картину СТМ. Для количественной оценки вероятности возникновения этих дефектов были рассчитаны энергии их формирования ( $E_{df}$ ). Например, энергии формирования дефектов для нестехиометрических составов (т.е. в присутствии вакансий атомов серы или титана) определяли как:

$$E_{df} = E_{tot}(\text{TiS}_2) - \{E_{tot}(\text{TiS}_{2-x}) + xE_{tot}(\text{S})\},$$

$$E_{df} = E_{tot}(\text{TiS}_2) - \{E_{tot}(\text{Ti}_{1-y}\text{S}_2) + yE_{tot}(\text{Ti})\},$$

где  $E_{tot}(\text{TiS}_2)$  — полные энергии "идеального" монослоя;  $E_{tot}(\text{TiS}_{2-x})$  и  $E_{tot}(\text{Ti}_{1-y}\text{S}_2)$  — энергии слоев  $\text{TiS}_2$  с вакансиями по подрешетке серы или титана соответственно,  $E_{tot}(\text{Ti}, \text{S})$  — полные

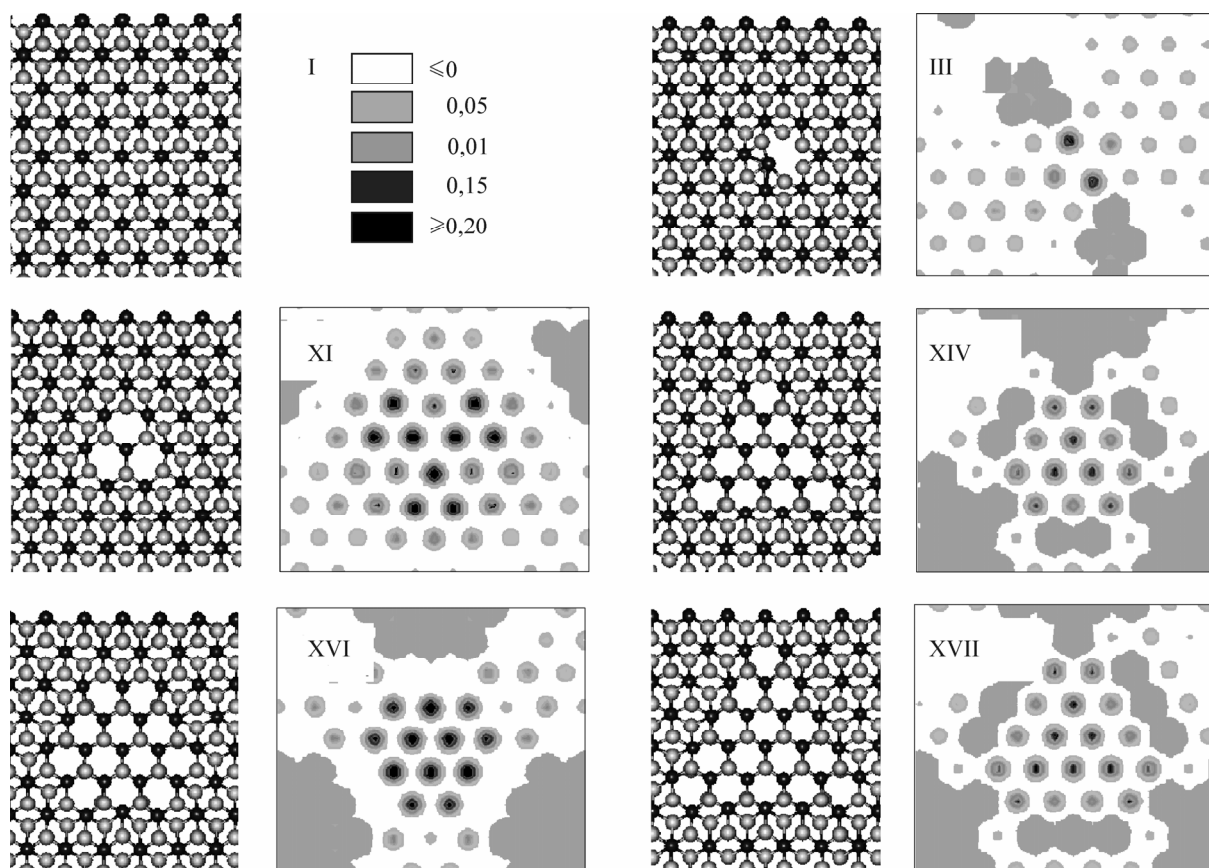


Рис. 2. Слева: атомные структуры — монослой  $1T\text{-TiSe}_2$  (I) и монослой с атомными дефектами (типы III, XI, XIV, XVI и XVII, см. таблицу). Справа: карты изменения высоты атомов серы на поверхности относительно их исходных позиций в плоском слое

энергии металлического титана и молекулы  $S_8$  — структурной единицы молекулярного кристалла серы. Из полученных результатов (см. таблицу) следует, что  $E_{df}$  для дефектов групп (1) и (2) весьма велики, т.е. более вероятным окажется формирование дефектов группы (3) — за счет структурной перестройки слоев, сопровождающейся сменой октаэдрической координации атомов титана на призматическую.

Выполненные расчеты позволяют также провести анализ особенностей электронной структуры дефектных монослоев  $1T\text{-TiS}_2$ . Это может служить основой для дальнейшего более глубокого экспериментального изучения локальных поверхностных структур, обнаруженных методом СТМ.

Согласно расчетам, бездефектный монослой  $1T\text{-TiS}_2$  является полупроводником с шириной запрещенной щели (ЗЩ) около 1,52 эВ, см. также [11—13]. В его спектре область валентных состояний образована в основном  $S\ 3p$ -состояниями, в то время как нижний край зоны проводимости —  $Ti\ 3d$ -состояниями (рис. 3). Расчеты электронных состояний для  $1T\text{-TiS}_2$  с дефектами XIV, XVI, XVII, которые ответственны за формирование экспериментально наблюдаемых локальных структур на поверхности, показывают, что для них имеет место значительное сужение ЗЩ. Согласно нашим оценкам, монослои  $1T\text{-TiS}_2$  с дефектами на основе призматической координации атомов  $Ti$  будут демонстрировать полупроводниковые свойства и ширину ЗЩ около 0,12—0,14 эВ (см. рис. 3). Потолок занятых состояний во всех случаях образован преимущественно  $Ti\ 3d$ -орбиталями атомов дефекта. При этом, несмотря на близость величин ЗЩ, визуализация кристаллических орбиталей (рис. 4) показывает, что характер дна зоны проводимости может быть разным и может быть представленным либо локализованными  $Ti\ 3d$ -орбиталями атомов монослоя, либо  $Ti\ 3d$ -орбиталями атомов дефекта. Строение дна зоны свободных

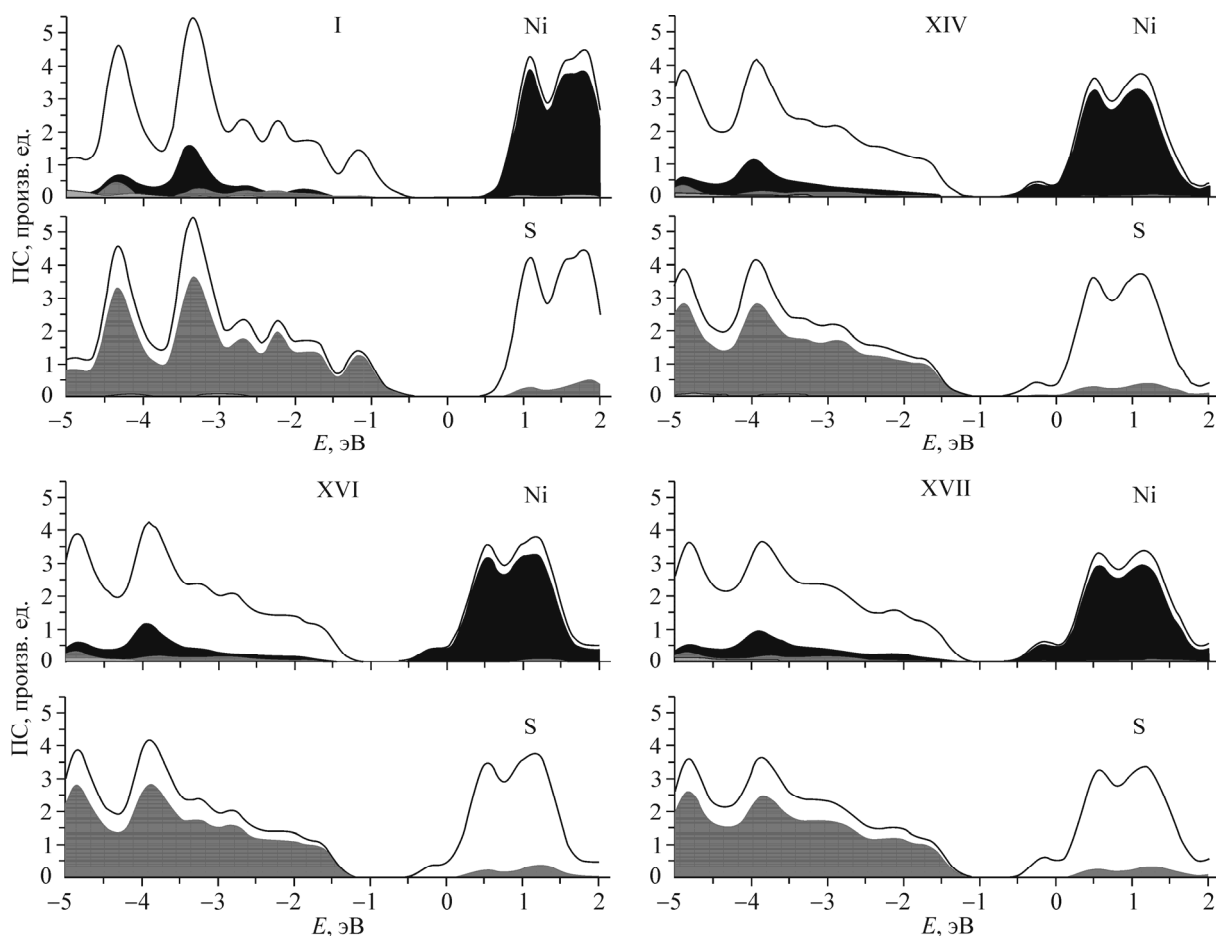


Рис. 3. Плотность электронных состояний (DOS) для монослоя  $1T\text{-TiS}_2$  (I) и монослоев  $1T\text{-TiS}_2$ , содержащих различные дефекты (XIV, XVI и XVII, см. таблицу). Темно-серым показаны  $d$ -состояния, серым —  $p$ -состояния, доля  $s$ -состояний мала и не показана на рисунках. Уровень Ферми — 0 эВ

состояний должно оказывать существенное влияние на тип проводимости полупроводниковых халькогенидов титана и может служить для дальнейшей идентификации природы полученных нами СТМ-изображений с использованием СТМ-метода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сканирующей туннельной микроскопии при комнатной температуре исследована атомная структура поверхности слоистого  $1T\text{-TiSe}_2$  и обнаружено формирование упорядоченных структур в виде треугольников  $6 \times 6 \times 6$  из атомов Se, выступающих на  $0,3 \pm 0,20 \text{ \AA}$  над поверхностью кристалла.

На примере изоэлектронной и изоэлектронной системы  $1T\text{-TiS}_2$  методом DFTB выполнено моделирование влияния на топологию поверхности дисульфида титана серии различных атомных структурных дефектов. Достигнуто хорошее согласие с СТМ-экспериментом для локальных дефектов упаковки  $1T\text{-TiS}_2$ , где координация атомов титана меняется с октаэдрической на призматическую. Для этих систем представлены результаты расчетов электронной структуры и энергии образования дефектов.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 08-03-00043, № 07-03-00026 и CRDF: RUX0-000005-EK-06/BP4M05.

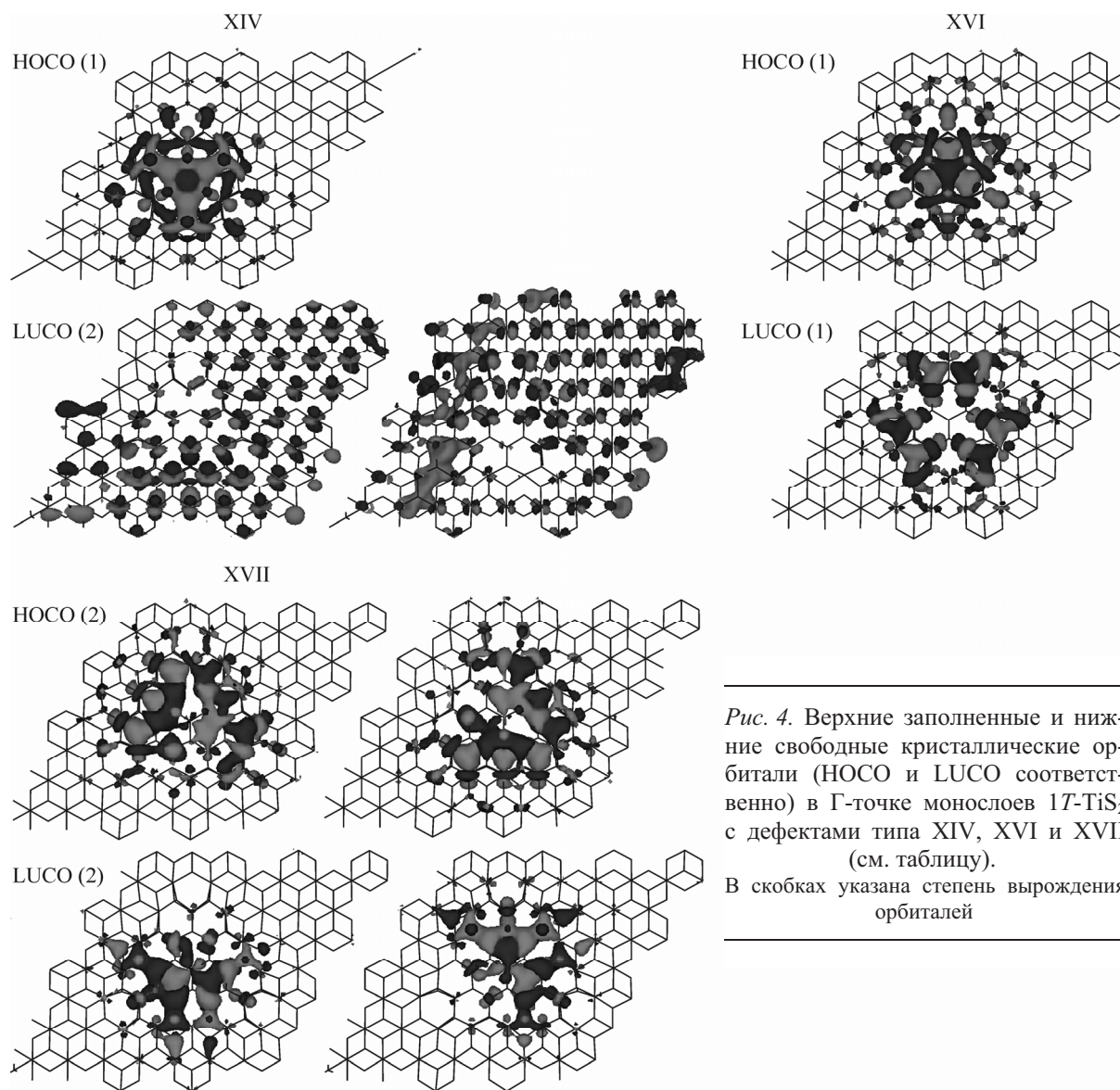


Рис. 4. Верхние заполненные и нижние свободные кристаллические орбитали (HOCO и LUCO соответственно) в  $\Gamma$ -точке монослоев  $1T\text{-TiS}_2$  с дефектами типа XIV, XVI и XVII (см. таблицу). В скобках указана степень вырождения орбиталей

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Julien C.M. // Mater. Sci. Engin. – 2003. – **R40**, N 2. – P. 47 – 102.
2. Ivanovskaya V.V., Seifert G., Ivanovskii A.L. // Semicond. – 2005. – **39**, N 9. – P. 1058 – 1065.
3. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // Inorgan. Mater. – 2005. – **41**, N 10. – P. 1118 – 1123.
4. Enyashin A.N., Gemming S., Seifert G. // Eur. Phys. J. ST. – 2007. – **149**, N 1. – P. 103 – 125.
5. Van Bakel G., De Hosson J., Hibma T. // Appl. Phys. Lett. – 1990. – **56**, N 24. – P. 2402 – 2404.
6. Van Bakel G., De Hosson J. // Phys. Rev. – 1992. – **B46**, N 4. – P. 2001 – 2007.
7. Whangbo M.H., Ren J., Magonov S.N. et al. // Surface Sci. – 1995. – **326**, N 3. – P. 311 – 326.
8. Whangbo M.H., Ren J., Canadell E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – **115**, N 9. – P. 3760 – 3765.
9. Тумов А.Н. Электронные эффекты в термодинамике интеркалатных материалов с сильным электрон-решеточным взаимодействием: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2005.
10. Seifert G. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**, N 26. – P. 5609 – 5613.
11. Sharma S., Nautiyal T., Singh G.S. et al. // Phys. Rev. – 1999. – **B59**, N 23. – P. 14833 – 14836.
12. Wu Z.Y., Ouvrard G., Moreau P. et al. // Ibid. – 1997. – **B55**, N 15. – P. 9508 – 9513.
13. Fang C.M., de Groot R.A., Haas C. // Ibid. – **B56**, N 8. – P. 4455 – 4463.