Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 57 (1984)

Heft: 3

Artikel: Optische und elektronische Eigenschaften von TiS_2, TiSe_2 sowie von Mischkristallen Ti_1-xM_xS_2 und Ti_1-xM_xSe_2 mit M = V, Nb und Hf

Autor: Vaterlaus, Hans-Peter

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-115511

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Helvetica Physica Acta, Vol. 57 (1984) 336–399 0018–0238/84/030336–64$1.50 + 0.20/0
© Birkhäuser Verlag Basel, 1984

Optische und elektronische Eigenschaften von TiS_2, $TiSe_2$ sowie von Mischkristallen $Ti_{1-x}M_xS_2$ und $Ti_{1-x}M_xSe_2$ mit M = V, Nb und Hf[1])

Hans-Peter Vaterlaus, Institut de Physique Appliquée,
Ecole Polytechnique Fédérale, CH-1015 Lausanne, Suisse

1. II. 1984

Abstract. Single crystals of the degenerate semiconductor TiS_2, the semimetal $TiSe_2$, and the mixed solid solutions $Ti_{1-x}M_x(S, Se)_2$ with M = V, Nb and Hf have been grown by chemical transport reactions.

The optical properties have been studied by near normal incidence reflectivity measurements in the spectral range 20–30000 cm^{-1} (2.5 meV–3.75 eV) and with polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$. The measured spectra have been analysed in terms of a dielectric function expressed by $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + \chi_{VE} + \chi_{PH} + \chi_{FC}$, where $\varepsilon_\infty = 1 + \chi_{VE}$ is the high frequency dielectric constant, χ_{PH} the phonon and χ_{FC} the free carrier contribution.

The basic properties of the lattice vibrations of layered structures are discussed. From the optical data we deduce the Born effective charges, the Szigeti charges and the contribution of the long-range forces to the energy of the TO modes of E_u symmetry.

The study of the influence of impurities on the optical behaviour of the free carriers is complimented by transport measurements. The most pronounced effects are observed in $Ti_{1-x}V_xS_2$ and $Ti_{1-x}V_xSe_2$, where at low V concentrations a localisation of charge carriers occurs, thus yielding non-metallic phases. These results will be discussed in relation with angular resolved photoemission measurements where the existence of a localised impurity band has been observed in connection with V^{3+} and/or V^{2+} impurity centers.

Inhaltsverzeichnis

Seite
1. Einleitung . . . 337
2. Herstellung und Charakterisierung der Kristalle . . . 338
   2.1. Herstellung der Einkristalle . . . 338
      2.1.1. TiS_2, $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ . . . 339
      2.1.2. $TiSe_2$ und $Ti_{1-x}M_xSe_2$ mit M = V, Nb und Hf . . . 342
   2.2. Mikrosonde-Untersuchungen . . . 345
   2.3. Der Metallüberschuss in $Ti_{1-x}V_xS_2$ . . . 345
   2.4. Kristallstruktur . . . 347
   2.5. Gitterdynamik . . . 349
   2.6. Elektronische Bandstruktur . . . 351
      2.6.1. TiS_2, $TiSe_2$: Halbleiter oder Halbmetall? . . . 352
      2.6.2. Trends in den elektronischen Bandstrukturen TiS_2–$TiSe_2$–VSe_2 . . . 353

[1]) Diese Arbeit, durchgeführt am Institut de Physique Appliquée, EPF, Lausanne, ist eine leicht gekürzte Version der Dissertation von H. P. Vaterlaus.

3. Apparativer Aufbau und Messtechnik 354
3.1. Optische Messungen 354
3.2. Winkelaufgelöste Photoemission 356
4. Theoretische Grundlagen 357
4.1. Optische Eigenschaften eines Festkörpers 357
4.1.1. Die dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ 357
4.1.2. Freie Elektronen und Plasmonen 357
4.1.3. Der dynamische spezifische Widerstand 359
4.1.4. Der Suszeptibilitätsbeitrag der polaren optischen Phononen 359
4.2. Winkelaufgelöste Photoemission aus Schichtkristallen 362
5. Experimentelle Resultate und Diskussion 363
5.1. Phononen und freie Ladungsträger in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IVB: TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$ 363
5.1.1. Die freien Ladungsträger 364
5.1.2. Gitterdynamik von TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$ und Vergleich mit weiteren Schichtkristallen 370
5.2. Das System $Ti_{1-x}V_xSe_2$ und der $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Phasenübergang 373
5.2.1. Reflexionsspektren $Ti_{1-x}V_xSe_2$ bei Raumtemperatur 374
5.2.2. Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften 375
5.2.3. Der $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Phasenübergang 376
5.3. Freie Ladungsträger und Phononen in $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ 381
5.4. $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ 384
5.4.1. Optische Eigenschaften von $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ 384
5.4.2. Transportmessungen an $Ti_{1-x}M_xS_2$ mit M = V und Nb 387
5.4.3. Winkelaufgelöste Photoemission aus $Ti_{1-x}V_xS_2$. 391
6. Zusammenfassung 395
Literaturverzeichnis 396

1. Einleitung

Uebergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppen IV B, V B und VI B sind Schichtverbindungen und zeigen eine Fülle von interessanten Eigenschaften die eng mit ihrer zweidimensionalen kristallographischen und elektronischen Struktur verknüpft sind. Die elektrischen Eigenschaften überspannen den weiten Bereich von Halbleitern über Halbmetalle zu Metallen bis hin zu Supraleitern [1, 2]. Die Entdeckung von Phasenübergängen, vor allem in Zusammenhang mit Ladungsdichtewellen (charge density waves), das Auftreten von Metall-Nichtmetall-Uebergängen, sowie das Phänomen der Lokalisierung von Ladungsträgern haben das Interesse intensiver Forschungsarbeit an MX_2 Verbindungen bis heute wachgehalten.

In der vorliegenden Arbeit befassen wir uns mit optischen und elektronischen Eigenschaften von Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$ sowie von Mischkristallen des Typs $Ti_{1-x}M_x(S/Se)_2$ mit M = V, Nb und Hf. Die Festkörperoptik stellt in der Physik kondensierter Materie eine überaus leistungsfähige Untersuchungsmethode dar. Einerseits garantiert die grosse Eindringtiefe des Lichtes die Messung von Volumen-Eigenschaften, andererseits sind optische Untersuchungen zerstörungsfrei und gestatten die Wiederverwendung von untersuchten Proben. Weiter bietet die optische Spektroskopie die Möglichkeit grosse Energiebereiche abzutasten, d.h. mittels Reflexions- und Transmissionsmessungen können das Verhalten freier Ladungsträger, Anregungen von Gitterschwingungen sowie Interband-Uebergänge untersucht werden.

Voraussetzung für eine quantitative Diskussion der Eigenschaften freier Ladungsträger bildet die Kenntnis der genauen chemischen Zusammensetzung der hergestellten Kristalle. In *Kapitel 2* gehen wir auf die Problematik der Kristall-Züchtung ein und diskutieren die Ergebnisse von Mikrosonde-Untersuchungen und XPS-Messungen in Zusammenhang mit Qualität und Stöchiometrie der in dieser Arbeit untersuchten MX_2-Verbindungen. Weiter enthält dieses Kapitel die Gitterparameter einiger Mischkristallreihen sowie eine Diskussion der elektronischen Bandstrukturen von TiS_2, $TiSe_2$ und VSe_2.

Kapitel 3 beschreibt kurz den apparativen Aufbau für die optischen Messungen und die Photoemissions-Untersuchungen.

In einem theoretischen Teil wird in *Kapitel 4* das Konzept der dielektrischen Funktion $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, beziehungsweise der dielektrischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$, zur Beschreibung optischer Eigenschaften eines Festkörpers vorgestellt. $\chi(\omega)$ wird durch eine Summe von Einzelanregungen, d.h. durch die Suszeptibilitätsbeiträge der freien Ladungsträger, der polaren optischen Phononen sowie der Valenzelektronen approximiert. Ferner enthält dieses Kapitel einige Betrachtungen zu grundlegenden Prinzipien der winkelaufgelösten Photoemission aus Schichtkristallen.

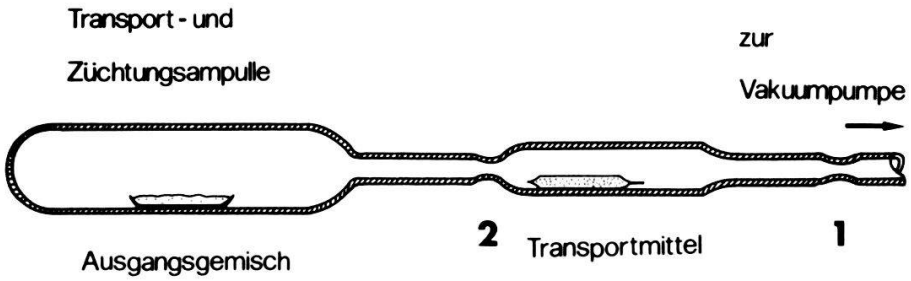
Kapitel 5 umfasst Darstellung und Diskussion der experimentellen Resultate. In einem ersten Abschnitt wird das in § 4.1 beschriebene Modell zur Interpretation des Verhaltens der freien Ladungsträger in TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$ angewandt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden in Zusammenhang mit Transportmessungen (elektrischer Widerstand und Hall-Effekt) sowie mit Resultaten der winkelaufgelösten Photoemission diskutiert. Im besonderen gehen wir auf die Frage ein, ob TiS_2 und $TiSe_2$ Halbleiter oder Halbmetalle sind. Diese Problematik ist in den vergangenen Jahren immer wieder aufgeworfen worden und ist bis heute Ursache heftiger Kontroversen geblieben. Weiter erfolgt in § 5.1 eine Analyse der Gitterschwingungen von TiS_2, $TiSe_2$, ZrS_2, HfS_2 und $HfSe_2$ im Rahmen eines linearen Kettenmodells. Durch Berechnung von Kraftkonstanten und Szigeti-Ladungen gelangen wir zu unmittelbaren Aussagen über die Struktur und die Bindungsverhältnisse in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B.

In § 5.2 und § 5.3 wird der Einfluss von V, Nb und Hf 'Verunreinigungen' auf das optische und elektronische Verhalten von $TiSe_2$ untersucht. Im Vordergrund steht dabei die Diskussion des $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ strukturellen Phasenübergangs von $TiSe_2$ und dessen Verschwinden durch Zulegierung von Fremdatomen. Die anomalen optischen Eigenschaften und das starke Ansteigen des elektrischen Widerstandes für kleine V und Nb Dotierungen in $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ ist Thema der Untersuchungen in § 5.4.

2. Herstellung und Charakterisierung der Kristalle

2.1. *Herstellung der Einkristalle*

Einkristalle $Ti_{1-x}M_xSe_2$ und $Ti_{1-x}M_xS_2$ mit M = V, Nb und Hf wurden mittels chemischen Transportreaktionen gezüchtet. Die Ausgangssubstanzen (Ti-Draht, mit einer Reinheit von 99.97%, Schwefel 99.999%, Selen 99.999%, Vanadium 99.93%, Niobium 99.9% und Hafnium 97.0%) sowie das jeweilige Transportmittel werden in eine gereinigte Quarzampulle eingefüllt und unter



Figur 2.1
Anordung zur Züchtung der Schichtkristalle mittels chemischen Transportreaktionen.

einem Vakuum von 4×10^{-6} Torr bei einer Temperatur von rund 300 K während mehreren Tagen entgast.

Die Ampulle, in Fig. 2.1 schematisch dargestellt, wird anschliessend bei Position 1 zugeschmolzen. Danach wird das Transportmittel in die Reaktions- und Züchtungsampulle gebracht, indem die Glaskapillare, mit dem sich darin befindenden Transportmittel, durch Erhitzen der Quarzwand mit einer Stichflamme geöffnet wird. Nun kann die Ampulle bei Position 2 zugeschmolzen werden und wird anschliessend in einen zylindrischen Zweizonenofen mit getrennt regulierbaren Heizwicklungen gegeben. Bevor jedoch mit der eigentlichen Kristallzüchtung begonnen werden kann, muss das Ausgangsgemisch in der Ampulle mehrmals chemisch hin und her transportiert werden. Diese mehrmaligen Transportreaktionen bei einem relativ grossen Temperaturgradienten sind notwendig um die Homogenität der Einkristalle zu gewährleisten.

Die eigentliche Kristallzüchtung erfolgt durch chemische Transportreaktionen [3] in einem Temparaturgradienten $\Delta T = T_1 - T_2$ mit T_1 = Temparatur des Reaktionsraums und T_2 = Temparatur des Wachstumsraums.

Einige Bedingungen zur Erlangung hochwertig reiner Einkristalle können aufgeführt werden:

(a) Der Temperaturgradient soll möglichst klein gehalten werden. Dies reduziert zwar die Wachstumsrate, führt jedoch zu Kristallen besserer Qualität [4].
(b) Die Temperatur T_2 muss möglichst tief sein, was sich in einer Verbesserung der Stöchiometrie der jeweiligen Kristalle niederschlägt.
(c) Um dem Kationenüberschuss entgegenzuwirken, müssen die Kristalle in Se- respektive S-Überschuss gezüchtet werden.

Die so hergestellten Kristalle haben die Form dünner Plättchen mit einer Dicke zwischen 5 μm und 1 mm und einer Oberfläche bis zu 1 cm^2.

2.1.1. *TiS_2, $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$*

In Tabelle 2.1 sind die Wachstumsbedingungen für einige Titandisulfide sowie die Mischkristalle $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ dargestellt. Trotz sorgfältigster Probenpräparierung ist es bis heute noch nicht gelungen, 1T–TiS_2 herzustellen mit einem Kation/Anion Verhältnis von genau 1:2 [5, 6, 7]. Alle Kristalle weisen einen Titan-Überschuss auf, wobei die Menge des überschüssigen Titans δ in den besten $Ti_{1+\delta}S_2$ Kristallen jedoch weniger als 0.5% beträgt. Eine derart kleine Abweichung von der Stöchiometrie lässt sich quantitativ nicht mehr

Tabelle 2.1
Wachstumsbedingungen und elektrischer Widerstand von $Ti_{1+\delta}S_2$ Einkristallen sowie der Mischkristalle $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$. Die elektrischen Widerstandsmessungen stammen aus [9].

Kristall	Transport-mittel	Menge des Transport-mittels	S-Überschuss	T_1	T_2	Wachstumszeit in Stunden	Widerstand bei 295 K 10^{-4} Ωcm
TiS_2 : 12	S_2Cl_2	2 mg/cm³	+50%	632°C	625°C	336	5.5–8.6
14	S	—	+100%	654	640	500	11.6
15	S_2Cl_2	3 mg/cm³	+50%	635	629	336	6.4–7.7
16	S_2Cl_2	3 mg/cm³	+200%	676	650	168	6.3
17	S	—	+50%	632	625	500	10.7
19	S	—	+10%	640	625	500	11
$Ti_{0.99}V_{0.01}S_2$	S_2Cl_2	3 mg/cm³	+50%	650	630	168	20
$Ti_{0.95}V_{0.05}S_2$	S_2Cl_2	3 mg/cm³	+50%	650	630	168	110
$Ti_{0.90}V_{0.10}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	3 mg/cm³	+50%	680	650	168	270
$Ti_{0.80}V_{0.20}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	8 mg/cm³	+50%	680	650	168	22
$Ti_{0.70}V_{0.30}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	8 mg/cm³	+50%	700	670	336	8
$Ti_{0.50}V_{0.50}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	8 mg/cm³	+30%	750	700	300	—
$Ti_{0.99}Nb_{0.01}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	5 mg/cm³	+10%	645	640	150	7.5
$Ti_{0.95}Nb_{0.05}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	5 mg/cm³	+10%	650	640	150	10.5
$Ti_{0.90}Nb_{0.10}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	5 mg/cm³	+10%	650	640	150	13
$Ti_{0.80}Nb_{0.20}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	5 mg/cm³	+10%	700	670	150	13
$Ti_{0.70}Nb_{0.30}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	5 mg/cm³	+10%	700	680	250	13
$Ti_{0.60}Nb_{0.40}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	8 mg/cm³	+10%	720	700	250	—
$Ti_{0.50}Nb_{0.50}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	8 mg/cm³	+10%	750	700	250	—
$Ti_{0.20}Nb_{0.80}S_2$	S_2Cl_2 + Iod	8 mg/cm³	+10%	750	700	250	—

mit Mikrosondemessungen erfassen. Da kleinste überschüssige Titanmengen in TiS_2 dessen physikalische Eigenschaft drastisch ändern, können jedoch mittels elektrischer Widerstandsmessungen (siehe Tabelle 2.1) und Reflexionsmessungen im nahen Infrarotbereich (siehe § 5.1) dennoch Rückschlüsse über die Qualität der gezüchteten Kristalle gezogen werden.

Detaillierte Untersuchungen der Wachstumsbedingungen von $Ti_{1+\delta}S_2$ sowie $Ti_{1+\delta}S_3$ zeigen, dass TiS_2 Einkristalle bei einer Wachstumstemperatur von 632°C und einem Schwefeldampfdruck von 8.95 atm. nahezu stöchiometrisch hergestellt

Tabelle 2.2
(a) Wachstumsbedingungen und elektrischer Widerstand von $TiSe_2$ Einkristallen sowie der Mischkristalle $Ti_{1-x}V_xSe_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xSe_2$. Die elektrischen Widerstandsmessungen stammen aus [11, 12].

Kristall	Transport-mittel	Menge des Transport-mittels	Se-Über-schuss	T_1	T_2	Wachsums-zeit in Stunden	Elektrischer Widerstand bei 295 K
$TiSe_2$: 25.9.78	Se-Schmelze	—	10 g	800°C	400°C	72	$\frac{\rho(165)}{\rho(295)} = 4.1$
$TiSe_2$: 20.12.76	Se	—	+30%	600	500	300	$\frac{\rho(165)}{\rho(295)} = 3.5$
$TiSe_2$: 23.3.77	ICl_3	8 mg/cm³	+30%	550	500	100	$\frac{\rho(165)}{\rho(295)} = 3.3$
$TiSe_2$: 3.11.78	Se-Schmelze	—	10 g	850	350	300	$\frac{\rho(165)}{\rho(295)} = 3.4$
$Ti_{0.995}V_{0.005}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	600	500	130	13×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.99}V_{0.01}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	600	550	130	10×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.98}V_{0.02}Se$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	600	550	130	—
$Ti_{0.97}V_{0.03}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	600	550	130	$8–9 \times 10^{-4}$ Ωcm
$Ti_{0.95}V_{0.05}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	550	500	200	$8–13 \times 10^{-4}$ Ωcm
$Ti_{0.9}V_{0.1}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	600	550	180	11×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.8}V_{0.2}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	680	650	170	8×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.7}V_{0.3}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	700	680	170	6×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.5}V_{0.5}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	800	700	70	3.5×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.4}V_{0.6}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	800	700	70	2.8×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.2}V_{0.8}Se_2$	ICl_3	5 mg/cm³	+5%	800	750	70	2×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.99}Nb_{0.01}Se_2$	I_2	6 mg/cm³	+5%	720	670	120	10.6×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.95}Nb_{0.05}Se_2$	I_2	6 mg/cm³	+5%	720	670	154	8.3×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.9}Nb_{0.1}Se_2$	I_2	6 mg/cm³	+5%	720	670	154	8.1×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.8}Nb_{0.2}Se_2$	I_2	8 mg/cm³	+5%	720	670	154	8.8×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.7}Nb_{0.3}Se_2$	I_2	6 mg/cm³	+5%	830	780	154	—
$Ti_{0.6}Nb_{0.4}Se_2$	I_2	6 mg/cm³	+5%	830	790	154	9.3×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.5}Nb_{0.5}Se_2$	I_2	6 mg/cm³	+5%	830	810	154	10.4×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.4}Nb_{0.6}Se_2$	I_2	3 mg/cm³	+5%	840	800	120	—
$Ti_{0.2}Nb_{0.8}Se_2$	I_2	3 mg/cm³	+5%	855	800	154	7×10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.1}Nb_{0.9}Se_2$	I_2	3 mg/cm³	+5%	770	730	48	—
	I_2	3 mg/cm³	+5%	1050	1000	48	5.9×10^{-4} Ωcm

Tabelle 2.2
(b) Wachstumsbedingungen der Mischkristalle $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$. Die elektrischen Widerstandmessungen wurden durchgeführt von I. Taguchi (private Mitteilung).

Kristall	Transport-mittel	Menge des Transport-mittels	Se-Über-schuss	T_1	T_2	Wachstumszeit in Stunden	Widerstand bei 290 K 10^{-4} Ωcm
$Ti_{0.99}Hf_{0.01}Se_2$	Iod	5.5 mg/cm³	+10%	600°C	600°C	175	6.2
$Ti_{0.95}Hf_{0.05}Se_2$	Iod	5.5 mg/cm³	+10%	680	640	350	11.2
$Ti_{0.90}Hf_{0.10}Se_2$	Iod	5.5 mg/cm³	+10%	680	640	350	27.4
$Ti_{0.80}Hf_{0.20}Se_2$	Iod	5.5 mg/cm³	+10%	680	660	350	42.3
$Ti_{0.70}Hf_{0.30}Se_2$	Iod	5.5 mg/cm³	+10%	690	670	500	93.7
$Ti_{0.50}Hf_{0.50}Se_2$	Iod	5.5 mg/cm³	+10%	780	750	175	163
$HfSe_2$	Iod	16.5 mg/cm³	+10%	710	700	500	488

werden können [8]. Gemäss dieser Arbeit weisen die so gezüchteten TiS_2 Kristalle einen Metallüberschuss von weniger als 0.5% auf, und der elektrische Widerstand bei Raumtemperatur beträgt $\sim 3 \times 10^{-3}$ Ωcm.

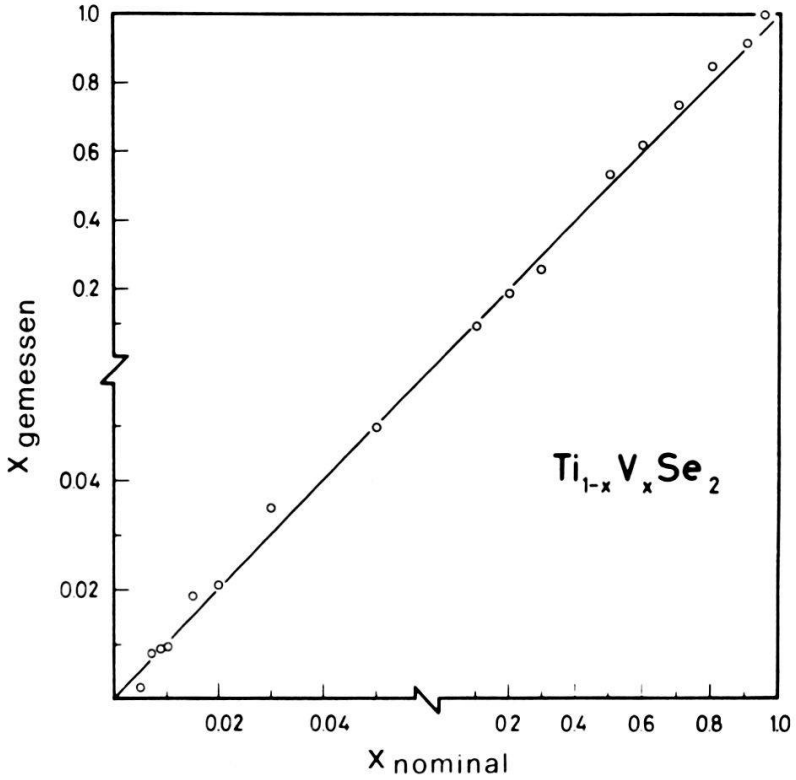
In unserem Labor wurden etwa 25 Ampullen mit TiS_2 Kristallen hergestellt, wobei die Wachstumsparameter wie Art und Menge des Transportmittels, S-Überschuss, T_1 und T_2, sowie die Wachstumszeit variiert wurden. Die stöchiometrischsten Titandisulfide wurden erhalten, indem die Kristalle mit nur S als Transportmittel gezüchtet wurden. Die so produzierten TiS_2 Kristalle weisen einen elektrischen Widerstand von rund 1.1×10^{-3} Ωcm auf, während Kristalle mit S_2Cl_2 als Transportmittel Werte von etwa 6×10^{-4} Ωcm aufweisen (Tabelle 2.1).

Die besten Wachstumsergebnisse für die Mischkristalle konnten unter Verwendung von S_2Cl_2 und I_2 als Transportmittel erzielt werden.

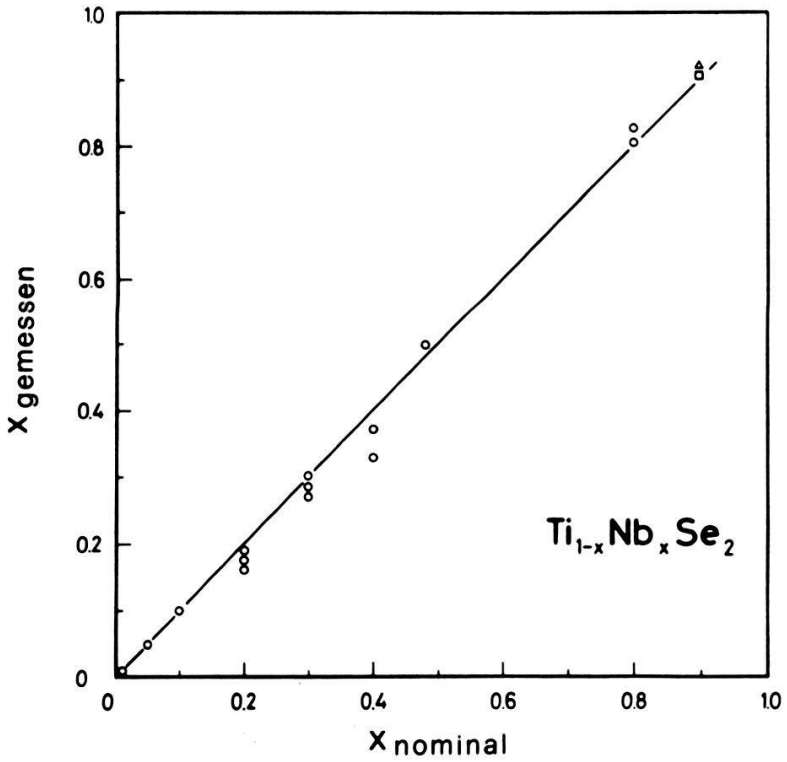
2.1.2. *$TiSe_2$ und $Ti_{1-x}M_xSe_2$ mit M = V, Nb und Hf*

Wachstumsbedingungen für $TiSe_2$ sowie die Mischkristalle $Ti_{1-x}V_xSe_2$, $Ti_{1-x}Nb_xSe_2$ und $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Als Mass für die Reinheit und/oder Stöchiometrie der $TiSe_2$ Kristalle dienen – wie bei TiS_2 – elektrische Widerstandsmessungen. Da $TiSe_2$ einen Phasenübergang erleidet (§ 5.1), wird jedoch nicht der Raumtemperatur-Widerstandswert sondern eher das Verhältnis $\rho(165\text{ K})/\rho(295\text{ K})$ zur Probencharakterisierung benutzt [10]. $TiSe_2$ kann mit den verschiedensten Transportmitteln wie I_2, Br_2, ICl_3 oder auch durch direkte Sublimation in Se-Überschuss [5, 10, 11] hergestellt werden. Mittels Züchtung von $TiSe_2$ aus der Se-Schmelze mit einem Temperaturgradienten von 400° konnten sehr stöchiometrische Kristalle erhalten werden. Das elektrische Widerstandsverhältnis von $\rho(165\text{ K})/\rho(295\text{ K}) = 4.1$ darf als hervorragend bezeichnet werden, zumal die besten bis heute hergestellten $TiSe_2$ Kristalle Werte zwischen 2.75 und 3.0 aufweisen [10].

Um möglichst stöchiometrische Mischkristalle $Ti_{1-x}M_xSe_2$ mit M = V, Nb

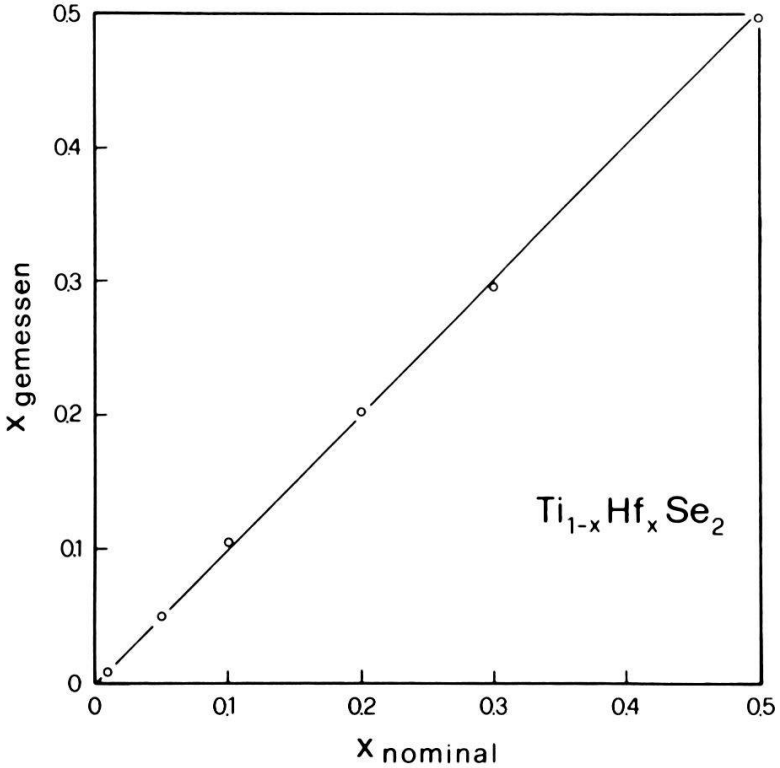


(a)

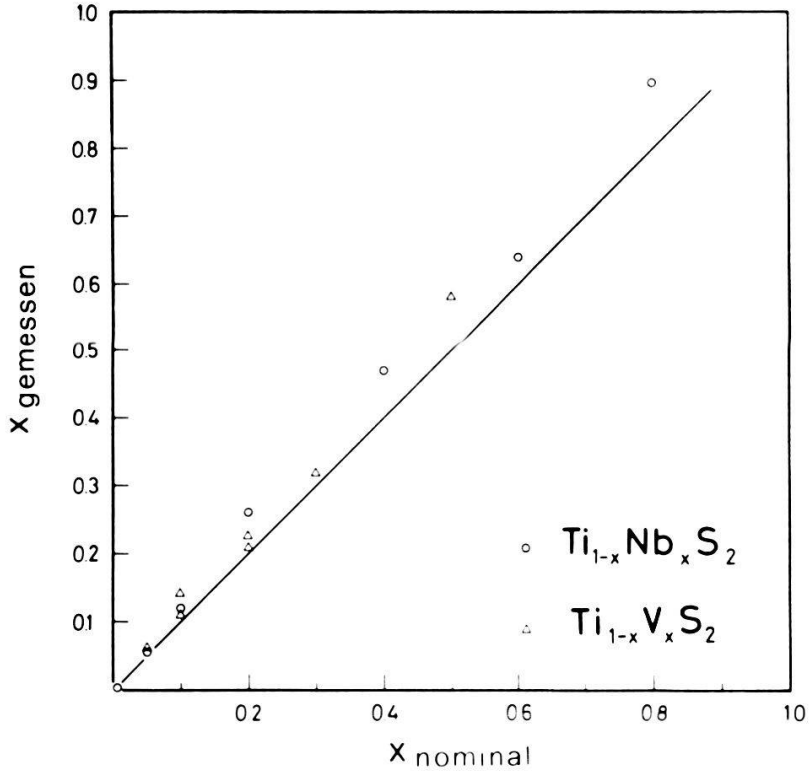


(b)

Figur 2.2
Ergebnisse der Mikrosondeuntersuchungen an den Mischkristallen (a) $Ti_{1-x}V_xSe_2$, (b) $Ti_{1-x}Nb_xSe_2$.



(c)



(d)

Figur 2.2—(Fort.)
Ergebnisse der Mikrosondeuntersuchungen an den Mischkristallen (c) $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ sowie (d) $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ und $Ti_{1-x}V_xS_2$.

oder Hf herzustellen, wurden die Kristalle bei tiefst möglicher Wachstumstemperatur T_2 sowie mit 5–10% Se-Überschuss gezüchtet [13].

2.2. *Mikrosonde–Unterschungen*

Die genaue Zusammensetzung sowie die Homogenität der Mischkristalle wurden mittels Mikrosonde des Typs ARL-SEMQ (SEMQ = Scanning Electron Microprobe Quantometer) ermittelt. Ein Elektronenstrahl der Energie 10 bis 20 keV wird parallel zur Kristallachse $\vec{c}$ auf den Kristall eingestrahlt. Das Anregungsvolumen im Bulk beträgt 4–8 μm^3. Unter einem 'take-off' Winkel von 52.5° werden die Intensitäten der jeweiligen Spektralinien ($TiK\alpha_1$, $SK\alpha_1$, $SeL\alpha_1$, $NbL\alpha_1$, $VK\beta_1$, $HfL\alpha_1$) wellenlängendispersiv gemessen. Um eventuelle Homogenitäts-Unterschiede feststellen zu können wurden pro Kristall an bis zu 10 verschiedenen Stellen Messungen durchgeführt.

In Fig. 2.2 sind die gemessenen Konzentrationen x als Funktion der Nominalkonzentration für die verschiedenen Mischkristallserien dargestellt. Die aus der Mikroanalyse gewonnenen Erkenntnisse sind im folgenden zusammengefasst:

(a) Die Kristalle weisen keine nennenswerte Inhomogenitäten auf.
(b) Bei der Kristallzüchtung durch Transportreaktionen ist ein Einbau des Transportmittels in die Kristalle nicht zu vermeiden. Die Mischkristalle können bis zu 0.05 at.% des Transportmittels enthalten.
(c) In den Se-Verbindungen stimmt der jeweilige V-, Hf- oder Nb-Gehalt gut mit der Nominalkonzentration überein, die relativen Abweichungen sind geringer als 10%. In den Mischkristallen $Ti_{1-x}M_xS_2$ mit M = V, Nb ist der gemessene Konzentrationswert x im ganzen Mischbereich grösser als der Sollwert.
(d) Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhältnis Kation/Anion. Im Idealfall, d.h. stöchiometrische Kristalle, beträgt das Verhältnis 1:2.
   - Die undotierten Kristalle TiS_2 sowie $TiSe_2$ konnten nahezu stöchiometrisch hergestellt werden. Der Metallüberschuss (Kation) beträgt weniger als 0.5%.
   - Die Nb- und Hf-Verbindungen $Ti_{1-x}Nb_xSe_2$, $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ sowie $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ sind ebenfalls nahezu stöchiometrisch. Der Kationenüberschuss liegt in der Grössenordnung von 1%.
   - Die V-Verbindungen hingegen weisen teilweise beträchtliche Anionendefizite auf: In $Ti_{1-x}V_xSe_2$ beträgt das Se-Defizit für $x_{nom} < 0.05$ 2–4%. Für $x_{nom} > 0.05$ nimmt das Anionendefizit leicht zu, übersteigt eine obere Grenze von 6% jedoch nicht. In den Mischkristallen $Ti_{1-x}V_xS_2$ ist ein steigendes Schwefeldefizit mit zunehmendem V-Gehalt festzustellen. Im nächsten Abschnitt wird die Nichtstöchiometrie der Mischkristalle $Ti_{1-x}V_xS_2$ näher untersucht sowie die Mikrosondemessungen mit XPS-Messungen verglichen.

2.3. *Der Metallüberschuss in $Ti_{1-x}V_xS_2$*

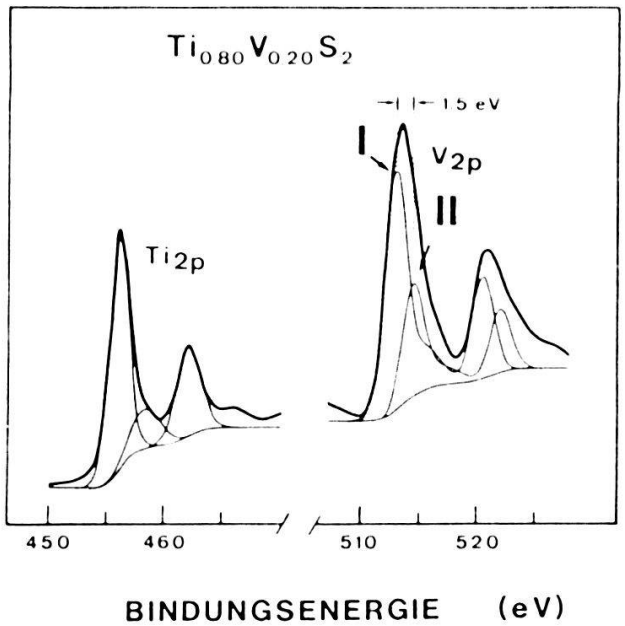
Wie aus Fig. 2.2(d) entnommen werden kann, ist die Mischkristallreihe $Ti_{1-x}V_xS_2$ charakterisiert durch einen stark ansteigenden Metallüberschuss mit zunehmendem V-Gehalt. Die Mikrosonde-Daten sind in Tabelle 2.3 aufgeführt,

Tabelle 2.3
Vergleich von Mikrosonde- und XPS-Analysen von $Ti_{1-x}V_xS_2$ Kristallen.

Mikrosonde Analyse				XPS Analyse
			Metall-Ueberschuss	
nominelle V Konzentration x	Zusammensetzung effektiv $Ti_{1-a}V_bS_2$	Metall-Ueberschuss $b-a$ (%)	Gesamt V-Gehalt $(b-a)/b$ (%)	$Ti_{1-x}V^{I}_{x}V^{II}_{y}S_2$ $y/(x+y)$ (%)
0.05	$Ti_{0.979}V_{0.058}S_2$	3.7	64	58
0.10	$Ti_{0.911}V_{0.149}S_2$	6	40	
	$Ti_{0.911}V_{0.120}S_2$	3.1	26	
	$Ti_{0.919}V_{0.124}S_2$	4.3	35	36
0.20	$Ti_{0.849}V_{0.247}S_2$	9.6	39	
	$Ti_{0.849}V_{0.222}S_2$	7.1	32	32
0.50	$Ti_{0.489}V_{0.675}S_2$	16.3	24	24

wobei die nominelle V-Konzentration mit der effektiven Zusammensetzung $Ti_{1-a}V_bS_2$ verglichen wird. Die Grösse $(b-a)$ entspricht dem gesamten Metallüberschuss. Für die Konzentrationen $x_{nom} = 0.10$ und 0.20 wurden verschiedene Proben analysiert. Auf Grund der Schichtstruktur dieser Verbindungen ist zu vermuten, dass die überschüssigen Metallatome vor allem die Oktaeder-Lücken zwischen den MX_2 Schichten besetzen.

Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) konnte nachgewiesen werden, dass nur V-Atome die Zwischengitterplätze besetzen [14]. Die Photolinien der Rumpfelektronen Ti 2p, S 2p und V 2p wurden für die Konzentrationen $x = 0$, 0.01, 0.05, 0.2 und 0.5 gemessen. Figur 2.3 zeigt als typisches Beispiel die Ti 2p und V 2p Emissionslinien des Kristalls $Ti_{0.8}V_{0.2}S_2$.



Figur 2.3
XPS Emissionslinien der Rumpfelektronen Ti 2p und V 2p in $Ti_{0.8}V_{0.2}S_2$ [14].

Eine Analyse der Linienformen zeigt, dass sich – im Gegensatz zur Ti 2p Linie – die V 2p Photolinie nur durch eine Superposition von 2 Kurven reproduzieren lässt, welche um 1.5 eV gegeneinander verschoben sind. Eine solche Energieverschiebung kann nur damit erklärt werden, dass in $Ti_{1-x}V_xS_2$ die V-Atome an zwei nichtäquivalenten Plätzen eingebaut sind, und daher unterschiedliche Bindungen mit den Nachbaratomen aufweisen. Die effektive Probenzusammensetzung soll formal als $Ti_{1-x}V^{I}_{x}V^{II}_{y}S_2$ geschrieben werden, wobei der Metallüberschuss durch die V^{II}-Atome verursacht wird und mit der Grösse $(b-a)$, dem totalen Metallüberschuss, identisch ist. Die V^{I}- sowie die Ti-Atome befinden sich auf den regulären Gitterplätzen. Berechnet man die Intensitätsverhältnisse $y/(x+y)$, d.h. den Metallüberschuss zur gesamten V-Konzentration, ergeben sich die in Tabelle 2.3 aufgeführten Werte, welche mit den Mikrosonde-Messungen ausgezeichnet übereinstimmen.

Sämtliche 2p Emissionslinien von $Ti_{0.8}V_{0.2}S_2$ wurden zusätzlich winkelaufgelöst gemessen. Ein Vergleich der Winkelverteilung der V^{II} 2p Linie mit dem Verlauf der V^{I} oder etwa Ti 2p Linie zeigt den völlig andersartigen Verlauf der V^{II} Linie auf [14]. Diese Resultate bestätigen erneut die Annahme, dass die Ti und V^{I} Atome die regulären, V^{II} Atome hingegen die nicht-regulären Gitterplätze besetzen.

2.4. *Kristallstruktur*

Uebergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppen IV, V und VI sind Schichtverbindungen, die je nach Art und Stapelfolge der Schichten in verschiedenen polymorphen und polytypen Phasen kristallisieren. Die in dieser Arbeit untersuchten Uebergangsmetall-Dichalkogenide MX_2 mit M = Ti, V, Hf und X = S, Se kristallisieren in der 1T-Form mit trigonaler CdI_2 Struktur (Raumgruppe $D^3_{3d} - P\bar{3}ml$). Eine Einheitszelle enthält eine Formeleinheit mit den folgenden Lagen für die entsprechenden Atome:

Kation M: $(0, 0, 0)$
Anion X: $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z); (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z})$

Die Anionen ordnen in nahezu perfekt hexagonal dichtester Kugelpackung. Abweichungen von $z_0 = 0.25 \times c_0$ und $c_0/a_0 = 1.63$, den theoretischen Werten für hexagonal dichteste Kugelpackung, können der Tabelle 2.4 entnommen werden. Wie in Fig. 2.4 dargestellt, sind die Schichtkristalle des Polytyps 1T durch die Stapelfolge (AbC)□(AbC)□ ··· charakterisiert, wobei jedes Kation M von 6 X-Atomen als nächste Nachbarn in oktaedrischer Anordnung umgeben ist. □ steht für die Zwischenschicht, welche für einen idealen Kristall unbesetzt ist. Diese Zwischenschicht wird in der Literatur oft auch als Van der Waals Lücke bezeichnet.

Realkristalle der Uebergangsmetall-Dichalkogenide weisen jedoch einen Kationenüberschuss auf. Diese zusätzlichen Kationen besetzen – wie von Riekel et al. [15, 16] und Rigoult et al. [17] gezeigt, vorwiegend Plätze in der Ebene $z = 0.5c$ und sind ebenfalls oktaedrisch von den Anionen umgeben. Die Stapelfolge für einen Real-Kristall $M_{1+\delta}X_2$ lautet daher [Ab(1)C]b(2)[Ab(1)C]..., wobei b(1) die regulären Gitterplätze und b(2) Metallatome in der Zwischenschicht bedeuten.

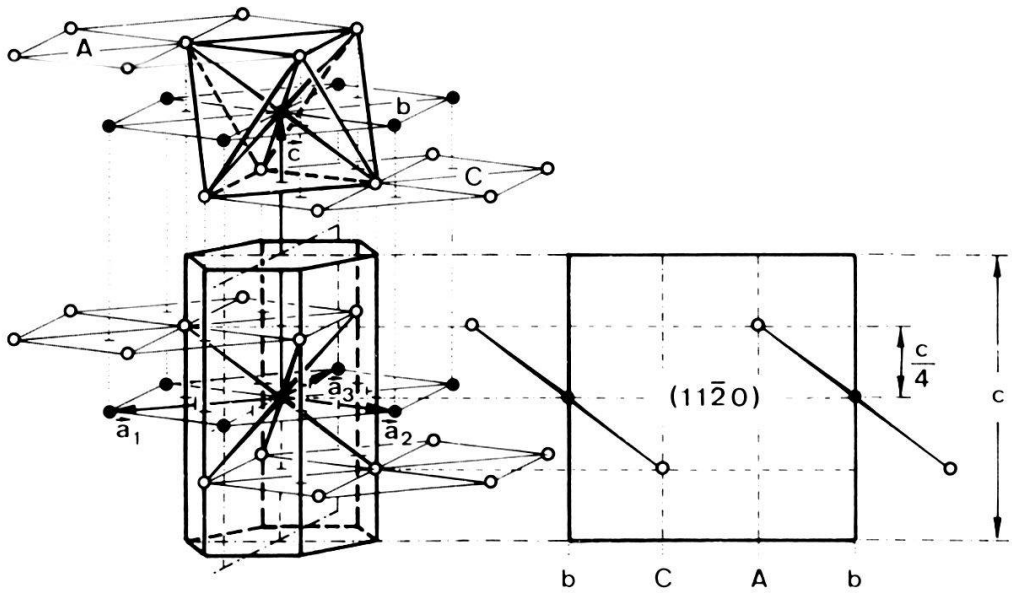
Tabelle 2.4
Gitterparameter einiger Uebergangsmetall-Dichalkogenide der 1T-CdI_2 Struktur.

Kristall	a (Å)	c (Å)	c/a	z	Distanz (Å) Kation-Anion	Stöchiometrie Angaben	Referenz
TiS_2	3.4073 (2)	5.6953 (2)	1.671	0.2501 (4)	2.4279 (1)	$Ti_{1.00(1)}S_2$	18, 19
	3.409 (1)	5.694 (1)	1.670	0.24926	2.427 (1)	$Ti_{1.023}S_2$	15
	3.406	5.708	1.676			$Ti_{1.07}S_2$	(*)
$TiSe_2$	3.540 (1)	6.008 (3)	1.697	0.25504 (3)	2.554	'stöchio-metrisch'	16
	3.537 (4)	6.015 (9)	1.700				(**)
VSe_2	3.356 (1)	6.104 (2)	1.819	0.25665 (4)	2.4917 (2)	$V_{1+\delta}Se_2(\delta < 1\%)$	17
	3.343 (3)	6.046 (11)	1.808				(**)
$HfSe_2$	3.748	6.159	1.643		2.66		20

*) Die Messungen wurden durchgeführt nach der Guinier-Methode $\{\lambda(CuK\alpha_1) = 1.5405$ Å$\}$. Die Stöchiometrie wurde abgeschätzt aus der Lage der Plasmakante in der IR-Reflexionsspektroskopie und der daraus ermittelten Elektronenkonzentration (siehe § 5.1).
**) Private Mitteilung von F. Lévy.

Eine systematische Untersuchung der Gitterparameter an einigen hundert $Ti_{1+\delta}S_2$ Proben, sowie deren Abhängigkeit vom Stöchiometrieparameter δ, wurde von Thompson et al. [18] durchgeführt. Die Gitterkonstante c steigt stark mit zunehmender Nichtstöchiometrie der Kristalle an, als Folge der Interkalierung der Ti-Atome in die Zwischenschicht. Die Gitterkonstante a hingegen wird durch den Einbau von überschüssigen Ti-Atomen in TiS_2 kaum beeinflusst.

In Tabelle 2.4 werden die Gitterkonstanten einiger in unserem Labor hergestellten Kristalle mit Gitterparameter aus der Literatur verglichen. Die Werte von $TiSe_2$ sowie TiS_2 stimmen gut mit den Literaturwerten überein, insbesondere zeigt



Figur 2.4
Die 1T-CdI_2 Struktur mit oktaedrischer Koordination des Kations durch die sechs Anionen.

Tabelle 2.5
Gitterparameter der Mischkristalle $Ti_{1-x}V_xS_2$.

$Ti_{1-x}V_xS_2$ x	a (Å)	c (Å)	c/a
0.01	3.406 (2)	5.700 (6)	1.673
0.05	3.407 (1)	5.700 (3)	1.673
0.1	3.402 (2)	5.706 (3)	1.677
0.2	3.397 (3)	5.708 (2)	1.680
0.5	3.349 (1)	5.710 (1)	1.705

die Gitterkonstante c des nichtstöchiometrischen Kristalls $Ti_{1.07}S_2$ die schon in [18] beobachtete Stöchiometrie-Abhängigkeit.

Gitterparameter der Mischkristalle liegen nur unvollständig vor. F. Lévy und Y. Froidevaux [11] haben die Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $Ti_{1-x}V_xSe_2$ mit $0<x<1$ bestimmt. Nach diesen Messdaten bleibt der Gitterparameter c über den ganzen Konzentrationsbereich x fast konstant, hingegen nimmt a als Funktion der Vanadium Konzentration kontinuierlich ab. Die Gitterkonstanten von $Ti_{1-x}V_xS_2$ [21] zeigen, wie aus Tabelle 2.5 entnommen werden kann, einen sehr ähnlichen Verlauf. Mit zunehmender V-Konzentration nimmt a deutlich ab und die Gitterkonstante c jedoch nur schwach zu.

An polykristallinem $Ti_{0.9}V_{0.1}Se_2$ wurden die Gitterkonstanten zusätzlich mit Neutronenstreuexperimenten bestimmt [22]. Die Resultate von $a=3.522$ Å, $c=5.997$ Å bei $T=293$ K und $a=3.510$ Å, $c=5.972$ Å bei $T=8$ K weisen darauf hin, dass der für $TiSe_2$ charakteristische $2a_0\times 2a_0\times 2c_0$ Phasenübergang (siehe § 5.2) für $Ti_{0.9}V_{0.1}Se_2$ nicht mehr stattfindet.

2.5. *Gitterdynamik*

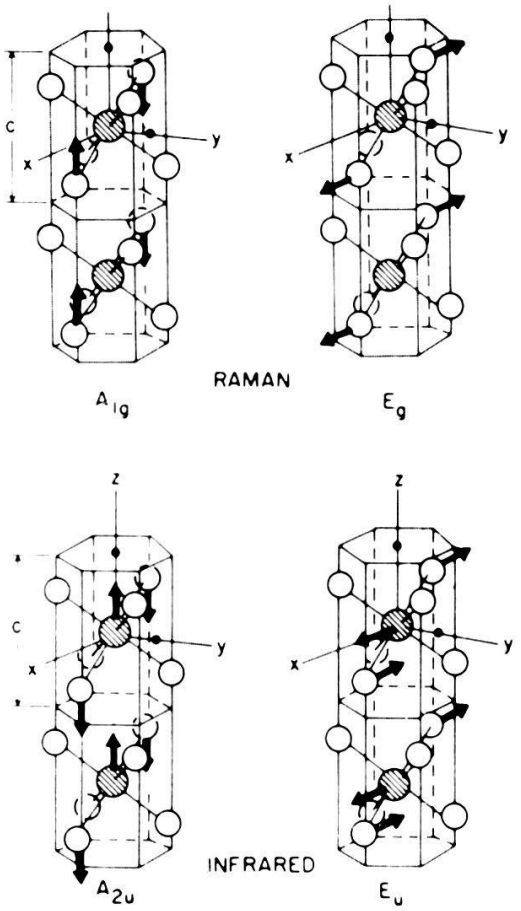
Die Untersuchung von Gitterschwingungen mittels Infrarotabsorption und Ramanstreuung beschränkt sich auf Werte der Wellenzahl $q\simeq 0$, d.h. auf das Studium der Phononen am Symmetriepunkt Γ der Brillouinzone. Die Dispersionsrelationen $\omega(\vec{q})$ der Phononen umfassen 3N Frequenzzweige mit N der Anzahl der Atome pro Einheitszelle. Da die 1T-CdI_2 Struktur 3 Atome in der primitiven Einheitszelle enthält, existieren 9 Frequenzzweige, wovon 3 akustische. Die Zerlegung der Moden in irreduzible Darstellungen liefert am Γ-Punkt [23]:

$$D_{3d}:\Gamma_9=A_{1g}+E_g(2)+2A_{2u}+2E_u(2)$$

Eine Klassifizierung der Moden für $q=0$ sowie die entsprechenden Auswahlregeln sind in Tabelle 2.6 dargestellt.

Tabelle 2.6
Symmetrien und Auswahlregeln der langwelligen Gitterschwingungen von Kristallen mit 1T-CdI_2 Struktur.

Irreduzible Darstellung	Moden für $q=0$ Akustisch	Optisch	Schwingungsrichtung	Auswahlregeln (Aktivität)
A_{1g}	0	1	c-Achse	Raman
E_g	0	1	(x, y)-Ebene	Raman
A_{2u}	1	1	c-Achse	IR $\vec{E}\parallel\vec{c}$
E_u	1	1	(x, y)-Ebene	IR $\vec{E}\perp\vec{c}$



Figur 2.5
Die infrarotaktiven (A_{2u}, E_u) und Raman-aktiven (A_{1g}, E_g) Schwingungen am Γ-Punkt der 1T-CdI_2-Struktur aus [24].

Da die Cd Atome der 1T-CdI_2 Struktur Gitterplätze mit Inversionssymmetrie besetzen sind die Raman-aktiven Moden nicht zugleich infrarotaktiv und umgekehrt (Fig. 2.5).

Um einen ersten Ueberblick über die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle zu geben, sind in Tabelle 2.7 die Energien der Raman-aktiven Moden A_{1g} und E_g sowie des infrarotaktiven Mode E_u der Verbindungen $TiSe_2$, $HfSe_2$, VSe_2 und TiS_2 zusammengefasst. Infolge der teilweise sehr dünnen Kristalle beschränken sich die Infrarotmessungen auf die Konfiguration $\vec{E} \perp \vec{c}$, d.h. auf Schwingungen mit Polarisation in der Ebene der Schichten (x, y).

In § 5.2.3 wird der $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Phasenübergang von $TiSe_2$ ausführlich diskutiert. Die Tieftemperaturphase (Raumgruppe D_{3d}^4) enthält $N = 24$ Atome in

Tabelle 2.7
Phononenergien der Uebergangsmetall-Dichalkogenide $TiSe_2$, $HfSe_2$, VSe_2 und TiS_2 (in cm^{-1}).

Symmetrie der Gitterschwingungen	$TiSe_2$	$HfSe_2$	VSe_2	TiS_2
A_{1g}	195[a]	198[a]	211[b]	333[c]
E_g	134[a]	155[a]	143[b]	235[c]
E_u	143	108	—	158

Referenzen: [a]) Ref. [25], [b]) Ref. [26], [c]) Unsere Raman-Messung.

der primitiven Einheitszelle. Dementsprechend erwartet man $3N = 72$ Frequenzzweige. Die Zerlegung der Gitterschwingungen in die irreduziblen Darstellungen am Γ Punkt liefert [27]:

$$\Gamma_{72} = 5A_{1g} + 7A_{2g} + 12E_g(2) + 5A_{1u} + 7A_{2u} + 12E_u(2)$$

Davon sind $5A_{1g}$ und $12E_g$ Moden Raman-aktiv und $6A_{2u}$ und $11E_u$ Moden infrarotaktiv. Infolge der Präsenz freier Ladungsträger, welche auch in der Tieftemperaturphase von $TiSe_2$ einen gewichtigen Beitrag zur dielektrischen Funktion ε liefern, konnten nur 9 der 11 infrarotaktiven E_u Phononen (Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$) beobachtet werden.

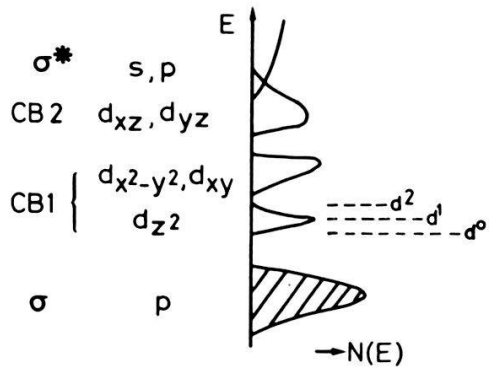
2.6. *Elektronische Bandstruktur*

Die wesentlichsten Merkmale der elektronischen Struktur oktaedrischer MX_2 Verbindungen kann man bereits erhalten, wenn man die Aufspaltung der Kationen d-Zustände im Ligandenfeld berücksichtigt [20]. Die neutrale atomare Konfiguration der Chalkogenide lautet $S(3s^2 3p^4)$ und $Se(4s^2 4p^4)$. Die Uebergangsmetalle der Gruppe IV B haben eine $(nd)^2((n+1)s)^2$ Konfiguration mit $n = 3$ für Ti bis $n = 5$ für Hf, sowie die Konfiguration $3d^3 4s^2$ für Vanadium.

Im idealen oktaedrischen Feld spalten die Metall d-Zustände in ein zweifach entartetes Sub-Band e_g auf, mit den Orbitalen d_{xz} und d_{yz}, sowie ein dreifach entartetes Sub-Band t_{2g} mit den Orbitalen d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}. Das oberste Valenzband, auch als das bindende σ-Band bezeichnet, besitzt vorwiegend p-Charakter, herrührend von den S-3p respektive Se-4p Orbitalen. Das unbesetzte Leitungsband, das nicht-bindende σ^*-Band, weist s- und p-Charakter auf, gebildet aus den Metall s- und p-Orbitalen (Fig. 2.6).

Mit Hilfe dieses einfachen Energiebänderschemas lässt sich in groben Zügen eine Uebersicht über die elektronischen Eigenschaften der meisten Uebergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppen IV B bis VI B gewinnen.

Uebergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppe IV B kristallisieren in der 1T-Form und die Metall d Elektronen besitzen d^0 Konfiguration. Diese Verbindungen sind vorwiegend Halbleiter, wie beispielsweise $HfSe_2$ mit einer Energielücke von 1.13 eV [76]. Ausnahmen bilden die Ti Verbindungen, da die Metall d-Zustände mit den Chalkogen p-Zuständen zu überlappen beginnen.



Figur 2.6
Schematische Zustandsdichte für Uebergangsmetall-Dichalkogenide mit oktaedrischer Koordination [28]. Die Bezeichnung d^i mit $i = 0, 1$ oder 2 gibt die Konfiguration der Metall d Elektronen wieder und gibt gleichzeitig die Lage des Fermi Niveaus an.

Die Uebergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppe VI B kristallisieren vorwiegend in der trigonal prismatischen 2H-Form. Das tiefstliegende Leitungsband, gebildet aus d_{z^2} Orbitalen, ist deutlich von den übrigen Metall d-Zuständen getrennt und überlappt teilweise mit dem Valenzband. Das Leitungsband d_{z^2} ist durch die d^2 Elektronen vollständig besetzt. Diese Materialien bilden vorwiegend Halbleiter.

Ein weniger einheitliches Bild bietet die Gruppe der V B Dichalkogenide, welche sowohl in der oktaedrischen als auch in der trigonal prismatischen Koordination kristallisieren. Die d^1 Elektronen füllen das d_{z^2} Leitungsband nur teilweise. Diese Verbindungen sind oft metallisch, teilweise aber auch halbleitend. Kristalle dieser Gruppe zeichnen sich oft durch Phasenübergänge mit Ueberstrukturen aus, was zu halbleitendem Verhalten führen kann.

Im nächsten Abschnitt sollen realistischere Bandstrukturrechnungen an TiS_2/Se_2 vorgestellt, sowie Trends in den Bandstrukturen im Vergleich mit VSe_2 aufgezeigt werden.

2.6.1. *TiS_2, $TiSe_2$: Halbleiter oder Halbmetall?*

TiS_2 und $TiSe_2$ sind wohl die Verbindungen deren Bandstrukturen am häufigsten berechnet wurden. Eine Uebersicht über die wichtigsten Bandstrukturrechnungen an Titan-Dichalkogeniden der vergangenen Jahre ist in den Artikeln von H. Isomäki und J. von Boehm [29, 30] gegeben. Auf die Frage, ob TiS_2 und $TiSe_2$ Halbleiter oder Halbmetalle sind, liefern die bis anhin durchgeführten Bandstrukturrechnungen keine eindeutige Antwort. Quantitative Werte der Bänderüberlappung (oder Aufspaltung) des Valenzbandes mit dem d-Leitungsband sind bis heute Ursache heftiger Kontroversen geblieben.

Im Falle von $TiSe_2$ sprechen vor allem winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen [31, 32, 33, 34, 35] sowie Messungen der Druckabhängigkeit des Hall-Koeffizienten [36, 37] für ein Halbmetall mit p/d Bänderüberlappung. Die Photoemissionsmessungen zeigen am Zonenrand $L(M)$ deutlich die Existenz von elektronischen Zuständen, herrührend von einem besetzten Ti 3d Leitungsband. Aufgrund der Winkelverteilung der Energieverteilungskurven (EDC's) des obersten p-ähnlichen Valenzbandes kann die Existenz von Löcher-ähnlichen Zuständen im Zentrum der Brillouinzone nachgewiesen werden. Je nach Autor und Stöchiometrie des untersuchten Kristalls nimmt die p/d Bänderüberlappung zwischen dem Maximum des Valenzbandes bei Γ und dem Minimum des Leitungsbandes bei L Werte zwischen 0.18 und 0.5 eV an. Die experimentelle Druckabhängigkeit des Hall-Koeffizienten kann durch einen Anstieg der p/d Bänderüberlappung mit zunehmendem Druck von etwa 10 meV/kbar erklärt werden [37].

Für TiS_2 scheint die Annahme eines extrinsischen Halbleitermodells den experimentellen Gegebenheiten am ehesten gerecht zu werden. Die beobachtete metallische Leitfähigkeit kann mit Nichtstöchiometrie, d.h. Ti Ueberschuss in $Ti_{1+\delta}S_2$, oder/und mit einer Frenkel-Fehlordnung erklärt werden [38]. In beiden Fällen gibt das in die Zwischenschicht interkalierte Titan Elektronen ab, welche das tiefstliegende Leitungsband am Zonenrand L der Brillouinzone besetzen. Aehnlich wie in $TiSe_2$ konnten mittels winkelaufgelöster Photoemission elektronische Zustände am L-Punkt der Brillouinzone nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu $TiSe_2$ zeichnet sich TiS_2 durch eine positive indirekte p/d Bandlücke

von der Grössenordung von 0.3 eV aus [35, 39]. Einen weiteren Hinweis auf sein extrinsisches Halbleiterverhalten liefern Messungen des Hall-Koeffizienten als Funktion des Druckes, $R_H(p)$. P. C. Klipstein und R. H. Friend [40] zeigen, dass R_H für $p < 40$ kbar druckunabhängig bleibt. Unter der Annahme, dass das Leitungsband mit dem Valenzband bei 40 kbar zu überlappen beginnt, kann mit der Druckabhängigkeit der p/d Bänderüberlappung von ~10 meV/kbar auf eine Bandlücke von ~0.4 eV geschlossen werden.

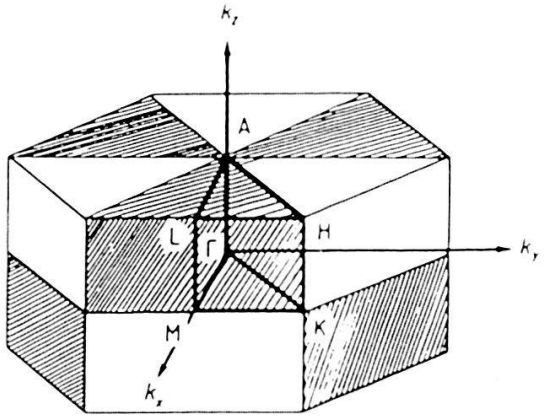
2.6.2. *Trends in den elektronischen Bandstrukturen TiS_2–$TiSe_2$–VSe_2*

Zur Diskussion der elektronischen Eigenschaften von TiS_2/Se_2 sowie VSe_2 wollen wir vor allem die theoretischen Berechnungen von A. Zunger und A. Freeman [41] verwenden. Ihre berechneten Energiebänder stimmen sehr gut mit bis heute vorliegenden experimentellen Ergebnissen überein. Für alle drei Kristalle dient als Berechnungsgrundlage eine selbstkonsistente nichtrelativistische Methode mit Wellenfunktionen gebildet aus Linearkombinationen von Atomeigenfunktionen (LCAO-Methode). Die Daten in Tabelle 2.8 erlauben folgende Trends aufzuzeigen:

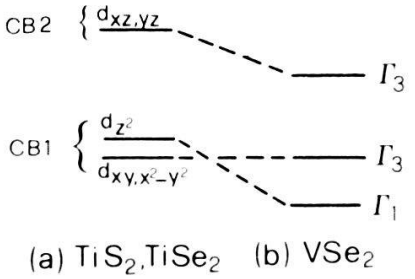
- Die Abnahme der Bandlücken bei Γ, M und L (vgl. Brillouinzone Fig. 2.7) sowie die Zunahme der Bandlücke σ–σ^* bilden Indizien für eine Zunahme des kovalenten Bindungscharakters in der Reihe TiS_2–$TiSe_2$–VSe_2 [41].

Table 2.8
Vergleiche und Trends der wichtigsten Bandabstände in TiS_2, $TiSe_2$ und VSe_2 nach A. Zunger und A. J. Freeman [41]. Die Werte sind in eV angegeben.

	TiS_2 Halbleiter	$TiSe_2$ Halbmetall	VSe_2 Metall
Konfiguration der $3d$ Elektronen	d^0	d^0	d^1
Bandlücke $\sigma-\sigma^*$	6.0	6.7	7.3
Aufspaltung $CB1(t_{2g})-CB2(e_g)$	2.3	2.1	1.7
CB1 Aufspaltung: $\Delta(\Gamma_1^*-\Gamma_3^*)$	0.42	0.38	−0.93
p/d Bandlücken: $\Gamma-\Gamma^*$	0.84	0.32	0.20
$\Gamma-M^*$	0.29	0.12	−0.47
$\Gamma-L^*$	0.23	−0.20	−0.71



Figur 2.7
Brillouinzone der 1T-CdI_2 Struktur.



Figur 2.8
Schematische Darstellung der d Energieniveaus von (a) TiS_2 und $TiSe_2$ und (b) VSe_2 gemäss [41, 42].

- Bemerkenswerte Unterschiede zwischen $Ti(S/Se)_2$ und VSe_2 gibt es sowohl in der durch das Ligandenfeld bedingten Aufspaltung zwischen den Sub-Bändern t_{2g} und e_g als auch in der Aufspaltung des tiefstliegenden Leitungsbandes, CB1, in $\Gamma_1^+(d_{z^2})$ und $\Gamma_3^+(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ (siehe Fig. 2.8).

  Die Gründe für die verschiedenartige Ligandenfeld-Aufspaltung der d-Bänder von TiS_2/Se_2 und VSe_2 werden von C. F. Van Bruggen [42] im Rahmen eines Modells polarisierbarer Ionen diskutiert. Es wird gezeigt, dass das hohe Verhältnis $c/a = 1.819$ zu einer Reduzierung der Metall-3d/Selen-4p Wechselwirkung und damit zu einer drastischen Positionsänderung der d-Bänder in VSe_2 führt.

3. Apparativer Aufbau und Messtechnik

3.1. *Optische Messungen*

Für die Reflexionsmessungen im Spektralbereich vom fernen Infrarot zum Ultravioletten wurden drei verschiedene Geräte benützt: Im fernen Infrarot (Wellenzahlbereich 15–650 cm^{-1}) ein Michelson-Interferometer IR-720 der Firma Beckman, im mittleren Infrarot (250–4000 cm^{-1}) ein Gitterspektrometer des Typs Beckman IR-4240 und ein Beckman Acta-MVII Gitterspektrometer für den Wellenzahlbereich 3330–50000 cm^{-1} (3000–200 nm).

Infolge der geringen Leistung thermischer Lichtquellen im fernen Infrarot werden optische Messungen in diesem Spektralbereich vorteilhaft mittels Fourierspektroskopie durchgeführt. Die Fourierspektroskopie ist in der Spezialliteratur sehr ausführlich diskutiert [43, 44, 45]. In den folgenden Abschnitten sollen daher nur die wichtigsten Prinzipien dargelegt werden.

Die Fourierspektroskopie hat im infraroten Spektralbereich gegenüber den klassischen spektroskopischen Methoden, welche auf der Dispersion von Prismen und Gittern beruhen, zwei wichtige Vorteile: den Jacquinot-Vorteil und den Fellget- oder Multiplex-Vorteil. Als Jacquinot-Vorteil bezeichnet man die Ueberlegenheit des Michelson Interferometers über Gitterspektrometer in bezug auf die spektrale Auflösung, da diese in der Fourierspektroskopie *nicht* an die Existenz schmaler Spalten gebunden ist. Als Multiplex-Vorteil bezeichnet man die bessere Nutzung der Messzeit, da simultan alle Spektralelemente während der ganzen Messdauer beobachtet werden.

Die unmittelbare Messgrösse in der Fourierspektroskopie ist ein Interferogramm, aus dem das Spektrum nachträglich durch Fouriertransformation erhalten wird. In der Praxis wird das Interferogramm $I(s)$ über einen endlichen optischen Gangunterschiedsbereich $-s_{max} \leqslant s \leqslant s_{max}$ aufgezeichnet. Damit nun das Interferogramm bei $|s| = s_{max}$ nicht abrupt abbricht sondern allmählich abklingt, wird $I(s)$ mit einer Dreiecksfunktion der Breite $2s_{max}$ multipliziert (Apodisation). Die spektrale Auflösung, gegeben durch $\Delta\tilde{\nu} = 1/s_{max}$, nimmt für die hier durchgeführten Untersuchungen Werte zwischen 0.5 und 5 cm^{-1} an.

Die Fouriertransformationen der Interferogramme sowie weitere mathematische Operationen wurden auf einem Kleinrechner PDP-11 ausgeführt. Infolge der Digitalisierung des Interferogramms können zur Gewinnung des Spektrums nur diskrete Werte des Interferogramms verwendet werden. Um die Eindeutigkeit des berechneten Spektrums zu gewährleisten muss zwischen der Grenzwellenzahl $\tilde{\nu}_{max}$ und der Länge γ des 'sampling' Intervalls die Beziehung $\tilde{\nu}_{max} \leqslant 1/2\gamma$ gelten [46]. Die Anzahl der Sampling-Punkte $N = s_{max}/\gamma$ kann daher auch durch $N \geqslant 2\tilde{\nu}_{max}/\Delta\tilde{\nu}$ ausgedrückt werden.

Als Lichtquelle wurde ein Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler mit stabilisiertem Lichtbogen verwendet, zum Strahlungsnachweis diente ein Golay-Detektor. Das Detektorsignal wurde mit Lock-in-Technik verstärkt.

Die Reflexionsmessungen wurden durchgeführt bei einem mittleren Proben-Einfallswinkel von 13°. Für Messungen bei tiefen Temperaturen (5–300 K) wurde ein Kryostat des Typs Oxford CF204 benutzt. Eine Eigenmontage, bestehend aus einem Kupferrezipienten, gefüllt mit flüssigem Stickstoff, erlaubt Reflexionsmessungen im evakuierten Interferometer bei $T = 77$ K. Diese Methode bietet den Vorteil, dass unerwünschte Absorptionen durch optische Fenster gänzlich entfallen.

Im Gitterspektrometer Beckman IR4240 besteht die Lichtquelle aus einem Nernst-'Glower', der Detektor aus einem Thermoelement. Die gewünschte Auflösung hängt weitgehend von der gewählten Spaltbreite ab und beträgt für die hier durchgeführte Messung: $\Delta\tilde{\nu} = 3.5\ cm^{-1}$ bei $3000\ cm^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu} = 2\ cm^{-1}$ bei $1000\ cm^{-1}$.

Im Spektrometer Beckman Acta-MVII werden je nach Spektralbereich verschiedene Lichtquellen und Detektoren benutzt. Im Spektralbereich 400–3000 nm dient eine Wolframlampe als Lichtquelle und ein Photoelement PbS als Detekor. Im Bereich 200–400 nm wird eine Deuteriumlampe und als Strahlungsnachweis ein Photomultiplier verwendet. Die Auflösung für Wellenlängen zwischen 200 und 800 nm ist besser als 0.05 nm und zwischen 800 und 3000 nm besser als 0.3 nm.

Zwei Reflexionseinheiten Specac 19711, montiert in den Strahlengang der beiden Gitterspektrometer, erlaubten Reflexionsmessungen mit einem mittleren Einfallswinkel von 9°.

Um das Reflexionsvermögen eines Kristalls zu erhalten musste jeweils das Kristallspektrum durch das entsprechende Referenzspektrum dividiert werden. Als Referenzspektrum wird das Reflexionsvermögen eines durch 'Flash'-Verdampfung hergestellten Al-Spiegels bezeichnet. Der Abfall des Reflexionsvermögens von Al bei $11300\ cm^{-1}$ (schwacher Interbandübergang von Al bei $\hbar\omega = 1.4$ eV) wurde berücksichtigt und die Reflexionswerte des Kristalls dementsprechend korrigiert.

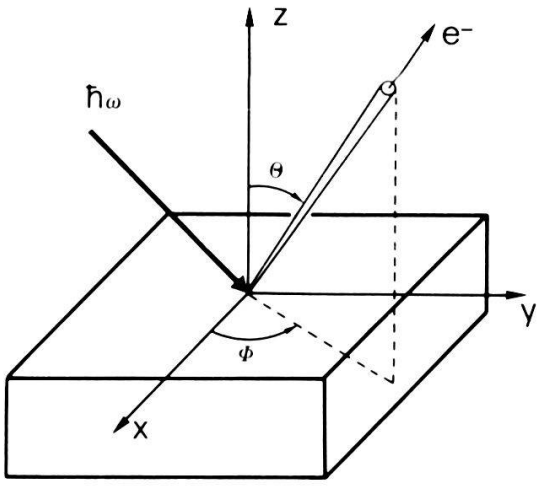
3.2. *Winkelaufgelöste Photoemission*

Die Messungen wurden mit einem ESCALAB 5 Elektronen-Spektrometer der Firma Vacuum Generators durchgeführt [47]. In der Apparatur sind drei separat evakuierbare Vakuum-Kammern vorhanden: die Schleusenkammer, die zum Einführen der Probe dient, die Präparationskammer, mit der Möglichkeit zum Spalten und Ausheizen der Proben in einem Vakuum von 10^{-9}–10^{-10} Torr, und schliesslich die Experimentierkammer mit einem Ultrahochvakuum von 10^{-10} bis 10^{-11} Torr.

In der UPS-Spektroskopie (UPS = Ultraviolet–Photoelectron–Spectroscopy) wurden als Anregungsstrahlung die HeI (21.2 eV, Linienbreite 3 meV) und HeII (40.8 eV, Linienbreite 17 meV) Resonanzlinien verwendet. Die aus der Probe emittierten Elektronen treffen via Transferlinse auf den halbkugelförmig angeordneten Energie-Analysator. Dieser wurde im CAE-Modus (Constant–Analyse–Energy) betrieben, was den Vorteil hat, dass bei konstanter Durchlassenergie das gemessene Spektrum über den ganzen Energiebereich durch dieselbe instrumentelle Auflösung charakterisiert ist. Für unsere Messungen wurde die Durchlassenergie auf 3.0 eV festgesetzt womit die Energieauflösung etwa 0.2 eV beträgt. Vor dem Eintritt in den Analysator werden die Elektronen durch die Retardierungsspannung gebremst. Die Aufnahme eines Spektrums erfolgt dann durch kontinuierliche Aenderung der Retardierungsspannung.

Aus Fig. 3.1 ist die geometrische Anordnung von Photonen-Quelle und Enegie-Analysator ersichtlich.

Der Probenhalter ist auf einem Manipulatorarm montiert welcher in x-, y- und z-Richtung justiert werden kann. Die Rotation um die x-Achse ergibt die Polarwinkeleinstellung, mit einer Genauigkeit von $\pm 1°$. Die Winkelauflösung wird bestimmt durch die Eintrittsöffnung der Transferlinse und kann durch Einschieben einer Blende bis auf $\pm 2°$ reduziert werden.



Figur 3.1
Schematische Darstellung der Photoemission: Durch Einstrahlung von Photonen der Energie $\hbar\omega$ werden Elektronen e aus der Probe emittiert. Der Probenhalter kann um die x-Achse (Polarwinkel θ) sowie um die z-Achse (Azimutwinkel ϕ) gedreht werden.

4. Theoretische Grundlagen

4.1. *Optische Eigenschaften eines Festkörpers*

Die dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, beziehungsweise die dielektrische Suszeptibilität $\chi(\omega) = \tilde{\varepsilon}(\omega) - 1$ nimmt zur Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Festkörpers eine zentrale Bedeutung ein. Im einfachsten Fall kann $\chi(\omega)$ durch eine Summe von Einzelanregungen, d.h. durch die Suszeptibilitätsbeiträge der Phononen, der freien Elektronen sowie der Valenzelektronen approximiert werden. Zur Diskussion der 'freien' Ladungsträger gehen wir aus vom Drude-Lorentz-Modell. Die Relaxationszeiten τ der freien Ladungsträger sind in diesem Modell frequenzunabhängig. Obwohl diese Näherung im allgemeinen nicht erfüllt ist – eine realistischere Beschreibung der Streuprozesse verlangt eine frequenzabhängige Relaxationszeit – gibt dieses Modell eine Vorstellung von der Grösse von τ. Der Suszeptibilitätsbeitrag der polaren optischen Phononen wird durch eine Summe von Lorentz-Oszillatoren dargestellt. Die Resonanzen der Valenzelektronen sind meist energetisch so weit von dem untersuchten Spektralbereich entfernt, dass sie nur noch einen konstanten Beitrag zur dielektrischen Funktion abgeben.

4.1.1. *Die dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}(\omega)$*

Da die dielektrische Funktion $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ aus dem Experiment nicht direkt ermittelt werden kann, muss sie mittels Reflexions- und Transmissionsmessungen bestimmt werden. Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen kann für die komplexe dielektrische Funktion der Ausdruck

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'' = 1 + \chi_{VE} + \chi_{PH} + \chi_{FC} \tag{4.1}$$

hergeleitet werden, wobei die Beiträge χ_i die Suszeptibilitäten der Valenzelektronen, der polaren optischen Phononen sowie der freien Ladungsträger beinhalten [48, 49].

In einem unmagnetischen Medium ($\mu = 1$) ist $\tilde{\varepsilon}$ mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n}$ verknüpft durch (k = Absorptionsindex) [50]:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2. \tag{4.2}$$

Für den Real- und Imaginärteil von $\tilde{\varepsilon}$ gelten somit die Beziehungen

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = 2nk. \tag{4.3}$$

Bei senkrechtem Lichteinfall auf die Probe ist das Reflexionsvermögen R durch

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{4.4}$$

gegeben, wobei n und k aufgrund (4.3) mit ε' und ε'' verknüpft sind.

4.1.2. *Freie Elektronen und Plasmonen*

In diesem Abschnitt beschränken wir uns auf die Diskussion des Beitrags der freien Ladungsträger, d.h. auf den Anteil χ_{FC} an der dielektrischen Funktion. Die

klassische Behandlung freier Ladungsträger im Drude-Lorentz-Modell geht aus von der Bewegungsgleichung [48]

$$m\dot{\vec{v}} + \frac{m}{\tau}\vec{v} = e\vec{E}(t), \tag{4.5}$$

wobei τ als materialabhängiger Parameter in die Bewegungsgleichung eingeht und als mittlere Zeitdauer zwischen zwei Stössen des Elektrons aufgefasst werden kann. Im Fall einer harmonischen Zeitabhängigkeit $E(t) \sim \exp(-i\omega t)$ des äusseren elektrischen Feldes lautet die Lösung der gemittelten Driftbewegung der freien Elektronen:

$$\vec{v} = \frac{e\tau}{m} \cdot \frac{1}{1 - i\omega\tau} \cdot \vec{E}. \tag{4.6}$$

Durch die Stromdichte $\vec{j} = eN\vec{v}$ mit N der Ladungsträgerdichte und der Materialgleichung $\vec{j} = \sigma(\omega)\vec{E}$ kann die dynamische Leitfähigkeit

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad \text{mit} \quad \sigma_0 = \frac{e^2 N\tau}{m} \tag{4.7}$$

definiert werden.

Drückt man die statische Leitfähigkeit σ_0 durch die spektroskopischen Parameter ω_p (Plasmafrequenz) und $\omega_\tau = 1/\tau$ (Stossfrequenz) aus gemäss

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega_\tau} \tag{4.8}$$

wird über die Gleichung

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \tag{4.9}$$

die Plasmafrequenz definiert.

Ueber die Beziehung [48]

$$\chi_{FC} = i\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \tag{4.10}$$

sowie (4.7) und (4.8) sind wir in der Lage, die Suszeptibilität χ_{FC} der freien Ladungsträger in Abhängigkeit der spektroskopischen Parameter auszudrücken:

$$\chi_{FC} = -\frac{\omega_p^2}{\omega_\tau^2 + \omega^2} + i\frac{\omega_p^2\omega_\tau}{\omega(\omega_\tau^2 + \omega^2)}. \tag{4.11}$$

In Abweichung vom Drude-Modell wird nun dem Einfluss des periodischen Gitters Rechnung getragen, indem die Masse m des freien Elektrons in (4.9) durch eine effektive Masse m^* ersetzt wird. Ebenfalls muss, wie von H. Brooks [51] gezeigt, für eine realistischere Beschreibung des Streuverhaltens eines Festkörpers ω_τ frequenzabhängig angenommen werden.

4.1.3. *Der dynamische spezifische Widerstand*

Der dynamische spezifische Widerstand kann mit (4.7) und (4.8) durch die spektroskopischen Parameter ω_p und ω_τ gemäss

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega)} = \frac{\omega_\tau}{\varepsilon_0 \omega_p^2} - i \frac{\omega}{\varepsilon_0 \omega_p^2} \tag{4.12}$$

ausgedrückt werden. Der Realteil von $\rho(\omega)$ enthält die Streuprozesse und ist frequenzunabhängig, der Imaginärteil ist proportional zu ω und beschreibt die Trägeit der Elektronen.

Eine genauere Analyse der Reflexionsspektren von $Ti_{1-x}V_xS_2$ oder etwa $TiSe_2$ zeigt, dass das Reflexionsverhalten nur in erster Näherung durch ein Drudeverhalten mit konstanter Stossfrequenz ω_τ beschrieben werden kann. Im allgemeinen muss von einer frequenzabhängigen Stossfrequenz $\omega_\tau = \omega_\tau(\omega)$ ausgegangen werden [49, 51], womit (4.12) modifiziert wird zu

$$\rho(\omega) = \hat{\rho}(\omega) - i \frac{\omega}{\varepsilon_0 \omega_p^2}. \tag{4.13}$$

Hierbei ist $\hat{\rho}(\omega)$ eine komplexe Grösse und wird als Streuterm bezeichnet, dessen Realteil $\hat{\rho}'$ die frequenzabhängige Stossfrequenz $\omega_\tau(\omega)$ enthält.

Aufgrund der Energieverlust-Theorie, wobei zur Beschreibung der Wechselwirkung des Elektronengases mit den Streuzentren die Lindhardsche dielektrische Funktion verwendet wurde, haben E. Gerlach und P. Grosse [49] die Frequenzabhängigkeit des dynamischen spezifischen Widerstands für eine Vielzahl von Streugeometrien berechnet. Dabei können für $\hat{\rho}'(\omega)$ zwei charakteristische Frequenzbereiche unterschieden werden:

- Niedrige Frequenzen ($\omega \ll \omega_p/\varepsilon_L^{1/2}$ mit $\varepsilon_L = 1 + \chi_{VE} + \chi_{PH}$): Dies ist der Gültigkeitsbereich des Drude-Modells, $\hat{\rho}'$ ist frequenzunabhängig. In diesem Frequenzbereich werden die Streuzentren stark durch die freien Ladungsträger abgeschirmt.
- Hohe Frequenzen ($\omega \geqslant \omega_p/\varepsilon_L^{1/2}$): Infolge der Trägheit der freien Elektronen entfällt in diesem Frequenzbereich die Abschirmwirkung fast vollständig. Das Frequenzverhalten von $\hat{\rho}'$ gehorcht einem Potenzgesetz mit

$$\hat{\rho}'(\omega) \sim \omega_\tau(\omega) \sim \omega^\nu. \tag{4.14}$$

Die Exponenten ν sowie die genauen analytischen Ausdrücke für Streuung an verschiedenen Streuzentren sind in [49, 52] aufgeführt.

4.1.4. *Der Suszeptibilitätsbeitrag der polaren optischen Phononen*

Der Suszeptibilitätsbeitrag der polaren optischen Phononen kann durch eine Summe harmonischer Oszillatoren gemäss

$$\chi_{PH} = \sum_j \frac{S_j \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{TOj}} \tag{4.15}$$

beschrieben werden [23]. Hierbei bedeuten S_j die Oszillatorstärke, ω_{TOj} die transversale Phononenfrequenz und γ_{TOj} die Dämpfungskonstante des j-ten

infrarotaktiven Phonon-Mode. Der Beitrag der polaren optischen Phononen zur Suszeptibilität wird neben der Resonanzfrequenz ω_{TO} wesentlich durch die Oszillatorstärke S geprägt. S ist mit der makroskopischen effektiven Ladung e_T^* (auch effektive Born'sche Ladung genannt) verknüpft über die Gleichung

$$S = \frac{N_0 e_T^{*2}}{\varepsilon_0 M \omega_{TO}^2} \tag{4.16}$$

wobei N_0 die Oszillatordichte und M die reduzierte Masse bedeuten. Die reduzierte Masse für den CdI_2-Strukturtyp ist gegeben durch

$$M = \frac{m_1 m_2}{2m_1 + m_2} \tag{4.17}$$

mit m_1 der Masse des Anions und m_2 der Masse des Kations.

Die Resonanzen der Valenzelektronen sind energetisch so weit vom Spektralbereich der Phononen entfernt, dass ihr Beitrag mit dem Beitrag des Vakuums zur hochfrequenten Dielektrizitätskonstanten

$$\varepsilon_\infty = 1 + \chi_{VE} \tag{4.18}$$

zusammengefasst werden kann. Für $\omega \ll \omega_{TO}$ lässt sich, zusammen mit (4.15), der statische Grenzwert der dielektrischen Funktion als

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty + \sum_i S_i \tag{4.19}$$

definieren.

Zur Diskussion der transversalen optischen Resonanzfrequenz ω_{TO}, der Born'schen Ladung e_T^* sowie der Szigeti-Ladung müssen wir von der Bewegungsgleichung der Gitterschwingung ausgehen und das effektiv wirkende elektrische Feld näher spezifizieren:

$$M\ddot{\vec{u}} + M\gamma\dot{\vec{u}} + C_f\vec{u} = q^*\vec{E}_{Loc}. \tag{4.20}$$

In dieser Gleichung ist q^* eine effektive Ladung, die den Ladungstransfer in der chemischen Bindung beschreiben soll. C_f ist eine Kraftkonstante, welche über $\omega_0^2 = C_f/M$ die Resonanzfrequenz der freien Schwingung definiert. $\vec{u}$ ist die relative Auslenkung zwischen den ungleichnamigen Ladungen des Kations und des Anions.

Aufgrund der Anisotropie der MX_2-Schichtkristalle ist auch das lokale elektrische Feld $\vec{E}_{Loc}$ anisotrop. Für Polarisation in der Ebene der Schichten ist das lokale Feld gegeben durch [53, 54]

$$\vec{E}_{Loc} = \vec{E}_{ext} + \frac{1}{\varepsilon_0} L\vec{P}. \tag{4.21}$$

$\vec{E}_{ext}$ ist das makroskopische elektrische Feld und L der Lorentz-Korrekturfaktor. Genügen die Gitterparameter der Bedingung $c/a > 1.5$ gilt für den Lorentzfaktor $L = L_x = L_y = 0.37\ (c/a)$. $\vec{P}$ bedeutet die Gesamtpolarisation, zu der das gemäss $\vec{u}$ verzerrte Gitter ('phononische' Polarisation) und die Verschiebung der Valenzelektronenhülle ('elektronische' Polarisation) beitragen [48]:

$$\vec{P} = N_0 q^* \vec{u} + N_0 \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_{Loc} \tag{4.22}$$

Mit $\alpha = (\alpha^+ + 2\alpha^-)$ wird die Polarisierbarkeit eines Basismoleküls bezeichnet.

Mit den Definitionen

$$\beta_{el} = LN_0\alpha \quad \text{und} \quad \beta_{ion} = \frac{LN_0 q^{*2}}{\varepsilon_0 C_f} \tag{4.23}$$

kann der Ausdruck (4.22) für die Polarisation $\vec{P}$ in folgende Form gebracht werden:

$$\vec{P} = N_0 q^* \vec{u} + \frac{1}{L}\beta_{el}\varepsilon_0 \vec{E}_{ext} + \beta_{el}\vec{P} \tag{4.24}$$

und daraus

$$\vec{P} = \frac{\beta_{el} \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}_{ext}}{L(1-\beta_{el})} + \frac{(C_f/q^*) \cdot \varepsilon_0 \cdot \beta_{ion}}{L(1-\beta_{el})} \cdot \vec{u}. \tag{4.25}$$

Einsetzen des Ausdrucks (4.25) in (4.21) und (4.20) sowie Zusammenfassung der Terme $\vec{u}$ in (4.20) liefert für die transversal optische Schwingung:

$$\omega_{TO}^2 = \frac{C_f}{M}\left[1 - \frac{\beta_{ion}}{(1-\beta_{el})}\right] \tag{4.26}$$

Um die Ausdrücke β_{el} und β_{ion} in Funktion von L, $\varepsilon(0)$ und ε_∞ ausdrücken zu können, gehen wir aus von der für hexagonale Geometrie modifizierten Clausius-Mossotti Gleichung:

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + L(\varepsilon - 1)} = \sum_i N_i \alpha_i. \tag{4.27}$$

N_i ist die Konzentration und α_i die Polarisierbarkeit des betreffenden Atoms. Folgen wir dem Vorgehen in Kittel [55], lassen sich ε_∞ und $\varepsilon(0)$ darstellen zu:

$$\varepsilon_\infty = \frac{1 + \beta_{el}\left(\frac{1}{L} - 1\right)}{1 - \beta_{el}} \tag{4.28}$$

und

$$\varepsilon(0) = \frac{1 + (\beta_{el} + \beta_{ion})\left(\frac{1}{L} - 1\right)}{1 - (\beta_{el} + \beta_{ion})} \tag{4.29}$$

wobei β_{el} und β_{ion} durch (4.23) definiert sind.

Mittels der Beziehungen (4.28) und (4.29) erhält man somit aus (4.26) die gewünschte Form von ω_{TO} zu:

$$\omega_{TO}^2 = \frac{C_f}{M}\left[\frac{1 + L(\varepsilon_\infty - 1)}{1 + L(\varepsilon(0) - 1)}\right] \quad \text{mit} \quad \omega_0^2 = \frac{C_f}{M}. \tag{4.30}$$

Dieser Ausdruck für ω_{TO} wurde erstmals von Smith et al. [25] erfolgreich zur Beschreibung der Gitterdynamik von HfS_2 angewandt. In § 5.1.2 werden wir näher auf den Ausdruck (4.30) eingehen und an Hand einiger Beispiele zeigen, dass die Resonanzfrequenz ω_{TO} infolge der Polarisation beträchtlich unter den Wert ω_0 abgesenkt wird.

Wie aus [23] hervorgeht, zeichnen sich viele Uebergangsmetall-Dichalkogenide durch grosse Born'sche Ladungen $e_T^*(\vec{E} \perp \vec{c})$ aus. Im Falle kubischer Kristalle sowie isotroper Substanzen besteht zwischen e_T^* und der Szigeti-Ladung q^* die einfache Beziehung $e_T^* = q^*(\varepsilon_\infty + 2)/3$ [23, 48]. Die Anisotropie der MX_2 Schichtkristalle führt dazu, dass so hergeleitete Szigeti-Ladungen nicht korrekt sein können, und wir deshalb zur Ermittlung von q^* direkt vom Ausdruck (4.26) ausgehen müssen. Mit β_{ion}, definiert in (4.23), kann die Szigeti-Ladung für hexagonale Geometrie und Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$ berechnet werden zu:

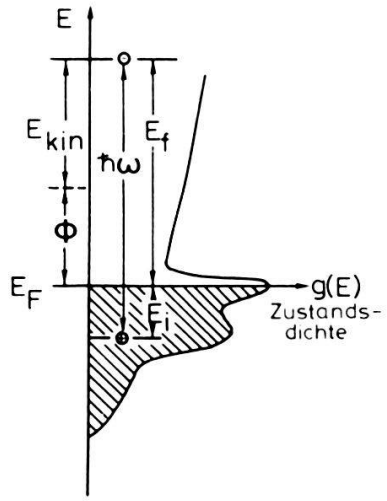
$$q^{*2} = \frac{\varepsilon_0 C_f (1 - \beta_{el})}{N_0 L} \left[1 - \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_0^2} \right]. \tag{4.31}$$

4.2. *Winkelaufgelöste Photoemission aus Schichtkristallen*

Verschiedene Aspekte zu Theorie und Experiment der Photoemission sind im zweibändigen Werk von L. Ley und M. Cardona [56, 57] ausführlich behandelt. In diesem Abschnitt sollen daher nur die zum Verständnis der experimentellen Daten wichtigsten Prinzipien kurz dargelegt werden.

Eine schematische Darstellung des Prozesses der Photoemission ist in Fig. 4.1 gegeben. Durch Einstrahlung von Photonen der Energie $\hbar\omega$ werden Elektronen der Anfangsenergie $-E_i$ zu einem Endzustand der Energie E_f angeregt. Fixieren wir experimentell die Lage des Fermi-Niveaus zu $E_F = 0$, so gilt $E_f = \phi + E_{kin}$ mit der Austrittsarbeit ϕ und der kinetischen Energie der emittierten Elektronen E_{kin}. Durch Messung der kinetischen Energie der aus dem Festkörper austretenden Elektronen erhält man eine Energieverteilungskurve (sogenannte EDC), welche das Produkt einer Faltung der Zustandsdichten der besetzten und leeren Zustände mit dem Matrixelement für die Uebergänge darstellt.

Zentrale Bedeutung in der Diskussion der winkelabhängigen Photoemission kommt der Impulserhaltung des Wellenvektors $\vec{k}_\parallel$ parallel zur Probenoberfläche zu. H. P. Hughes und W. Y. Liang [58] zeigen, dass – vor allem in Schichtkristallen – der Wellenvektor $\vec{k}_\parallel$ beim Austritt der Elektronen aus dem Festkörper erhalten bleibt und mit der kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen



Figur 4.1
Energiediagramm des Photoemissionsprozesses aus einem metallischen Festkörper.

und dem Polarwinkel θ (vgl. Fig. 3.1) verknüpft ist durch

$$|\vec{k}_{\parallel}| = (2mE_{\text{kin}}/\hbar^2)^{1/2} \sin\theta \tag{4.32}$$

Will man in Festkörpern mittels winkelaufgelöster Photoemission die Bandstrukturen, d.h. die $E(\vec{k})$-Beziehung ermitteln, ist man oft mit dem Problem der Unbestimmbarkeit von k_z, der Komponenten des Wellenvektors $\vec{k}$ senkrecht zur Oberfläche, konfrontiert. Wie in [58, 59] diskutiert, kann für Kristalle mit Schichtstruktur eine zweidimensionale Bandstruktur $E(k_{\parallel})$ erhalten werden, welche eine Mittelung über Zustände längs k_z darstellt. Dies ist jedoch nur zulässig in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden, da infolge ihrer Schichtstruktur, die Energiebänder in Richtung k_z vielfach keine oder nur schwache Dispersion aufweisen.

Wie aus Bandstrukturrechnungen und Photoemissionsexperimenten an TiS_2/Se_2 (vgl. § 2.6) hervorgeht, bestimmen vor allem die Lage des Valenzbandes bei Γ relativ zur Lage des Leitungsbandes bei L den elektronischen Charakter dieser Verbindungen. Bei UPS-Messungen an $Ti_{1-x}V_xS_2$ richten wir daher unser Augenmerk hauptsächlich auf Emission von Elektronen längs ΓA, dem Zentrum, sowie längs ML, dem Zonenrand der Brillouinzone.

5. Experimentelle Resultate und Diskussion

5.1. *Phononen und freie Ladungsträger in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IVB: TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$*

Wie aus § 2.2 hervorgeht, wurden in den letzten Jahren enorme Anstrengungen unternommen um reine, d.h. möglichst stöchiometrische Uebergangsmetall-Dichalkogenide herzustellen. Ist dieses Vorhaben bei TiS_2, $TiSe_2$ oder etwa $HfSe_2$ weitgehend gelungen, weisen Mischkristalle hingegen meist einen mehr oder weniger ausgeprägten Kationenüberschuss auf. Da sich die Diskussion optischer und elektronischer Eigenschaften von Mischkristallen auf die Kenntnis der reinen, undotierten Verbindungen stützt, diskutieren wir in den folgenden Abschnitten zuerst eingehend TiS_2, $TiSe_2$ sowie $HfSe_2$.

In Fig. 5.1 sind die Reflexionsspektren ($\vec{E} \perp \vec{c}$) der genannten Uebergangsmetall-Dichalkogenide im Energiebereich 30–4000 cm^{-1} dargestellt.[2]) Das Reflexionsvermögen dieser Kristalle im fernen Infrarot ist geprägt durch die Resonanz eines polaren optischen Phonons sowie, insbesondere in TiS_2 und $TiSe_2$, durch die Plasmakante der freien Ladungsträger. In § 5.1.1 diskutieren wir die Effekte der freien Ladungsträger und vergleichen Resultate optischer Messungen mit Daten aus Transportmessungen. Zur Diskussion der Gitterdynamik gehen wir von einem 'linearen' Kettenmodell aus unter Vernachlässigung der 'schwachen' Wechselwirkungen zwischen den Schichten. Durch Berechnung von Kraftkonstanten, Born'schen Ladungen und Szigeti-Ladungen sowie durch den Vergleich dieser Grössen mit weiteren Kristallen wie ZrS_2, HfS_2 usw., lassen sich

---

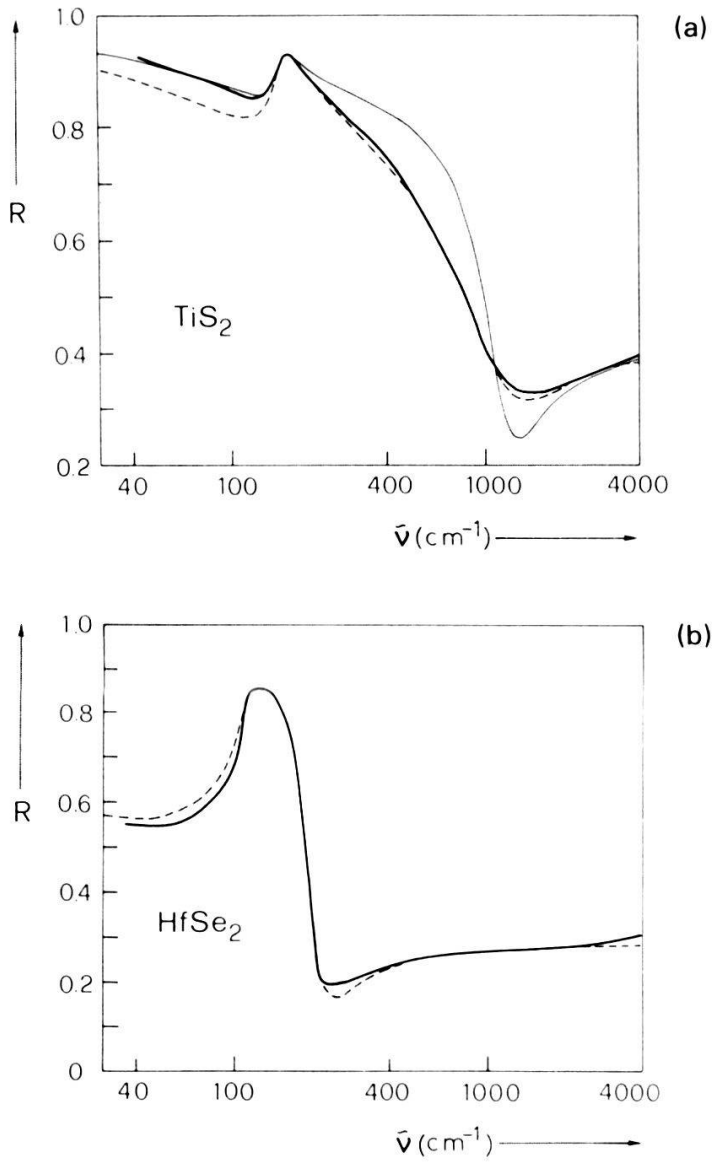
[2]) In der optischen Spektroskopie werden Phononenergien, Plasmaresonanzfrequenz usw. meist in Wellenzahl-Einheiten cm^{-1} (Symbol $\tilde{\nu} = 1/\lambda$) angegeben. Die Verknüpfung der Frequenz ω (in sec^{-1}) mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}) ist gegeben durch $\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$ mit c der Lichtgeschwindigkeit.

Angaben und Trends über Ionizität und Bindungseigenschaften von Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B gewinnen.

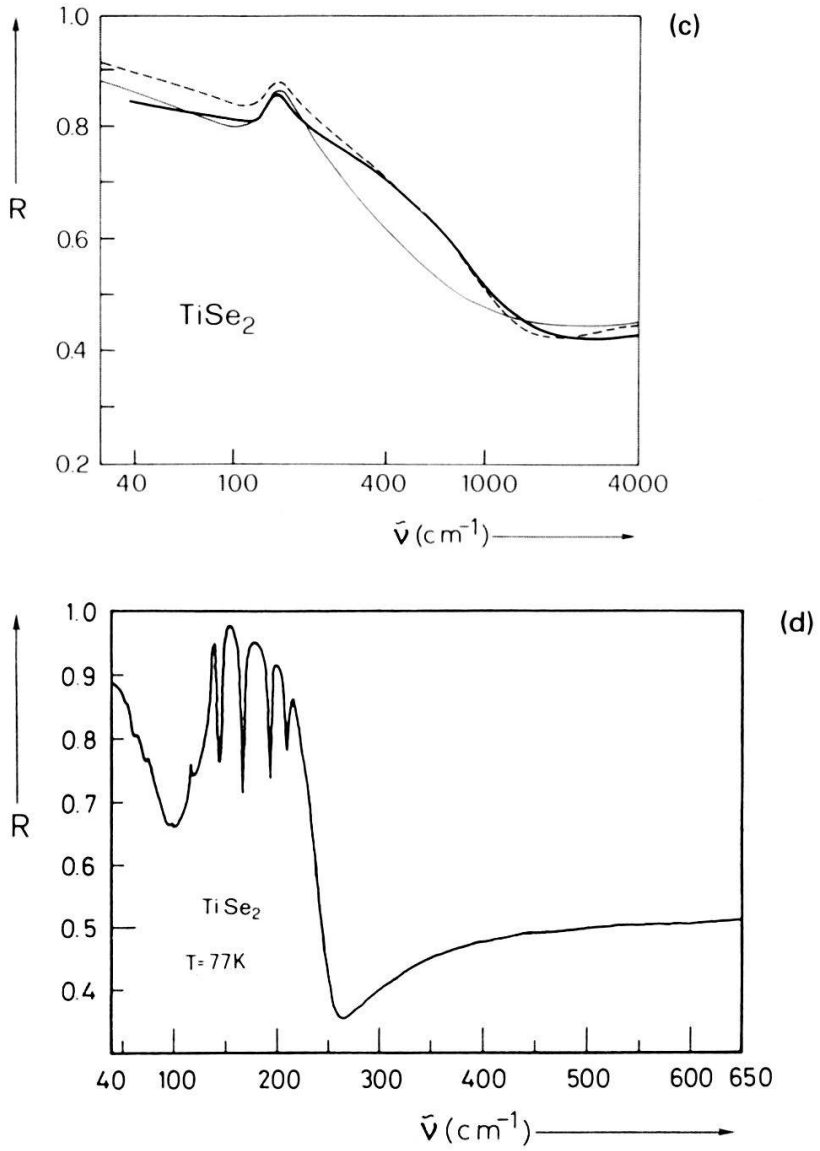
Von den in dieser Arbeit diskutierten Proben ist $TiSe_2$ die einzige Verbindung bei welcher ein Phasenübergang stattfindet. Die Konsequenzen dieses Phasenübergangs auf das Phononenspektrum und auf das Verhalten der freien Ladungsträger sind aus dem Reflexionsspektrum Fig. 5.1(d) ersichtlich und werden in § 5.2 diskutiert.

5.1.1. *Die freien Ladungsträger*

In Tabelle 5.1 sind die in unserer Modellrechnung benutzten spektroskopischen Parameter ε_∞, ω_p, ω_τ sowie die daraus abgeleiteten Grössen N/m^* und ρ_l dargestellt. Wie die Diskussion des dynamischen spezifischen Widerstandes in



Figur 5.1
Gemessenes Reflexionsspektrum von (a) TiS_2 und (b) $HfSe_2$ (——). Modellrechnung für TiS_2: Anpassung im Tieffrequenzbereich mit $\tilde{\nu}_\tau^{(1)}$ (——), Anpassung im Hochfrequenzbereich mit $\tilde{\nu}_\tau^{(2)}$ (– – –). Modellrechnung für $HfSe_2$: Anpassung im gesamten Spektralbereich (– – –).



Figur 5.1—(Fort.)
Gemessenes Reflexionsspektrum von $TiSe_2$ (c) bei $T = 300$ K, (d) bei $T = 77$ K (——). Modellrechnung für $TiSe_2$ bei $T = 300$ K: Anpassung im Bereich $\tilde{\nu} < 300\ cm^{-1}$ (——), Anpassung im Bereich $\tilde{\nu} > 300\ cm^{-1}$ (– – –).

Tabelle 5.1
Spektroskopische Parameter ε_∞, $\tilde{\nu}_p$, $\tilde{\nu}_\tau$ und daraus abgeleitete Grössen N/m^* und ρ_0 der Uebergangsmetall-Dichalkogenide $HfSe_2$, TiS_2 und $TiSe_2$. ρ_{DC} ist der aus Transportmessungen ermittelte Gleichstromwiderstand.

	$HfSe_2$ 300 K	TiS_2 300 K	$TiSe_2$ 300 K	$TiSe_2$ 77 K
ε_∞	11	19.8	29	40
$\tilde{\nu}_p(cm^{-1})$	740	5020	7000	1080
$\tilde{\nu}_\tau(cm^{-1})^{(1)}$	800	510	2800	110
$\tilde{\nu}_\tau(cm^{-1})^{(2)}$	800	980	1580	110
$N/m^*(10^{20}\ cm^{-3})$	0.06	2.8	5.5	0.13
$\rho_0(10^{-4}\ \Omega cm)$	876	12.1	34.3	56
$\rho_{DC}(10^{-4}\ \Omega cm)$	(488)	11	36	~30

§ 4.1.3 zeigt, reicht die Drude Theorie mit ihrer konstanten Stossfrequenz ω_τ nur begrenzt zur Beschreibung der Eigenschaften freier Ladungsträger aus. Im allgemeinen Fall muss von einem frequenzabhängigen Streuterm $\omega_\tau(\omega)$ ausgegangen werden. Zur Bestimmung von $\hat{\rho}(\omega)$ (siehe Gl. 4.13) und damit von $\omega_\tau(\omega)$ aus optischen Messungen ist einerseits die genaue Kenntnis des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ erforderlich, andererseits muss die Möglichkeit der Separation des Terms χ_{FC} von den übrigen Suszeptbilitätsbeiträgen χ_{PH} und χ_{VE} gegeben sein. Da sich die letztgenannte Bedingung in den hier diskutierten Proben nicht realisieren lässt und die Bestimmung von $\hat{\rho}'$ und $\hat{\rho}''$ auch weitere Messungen (Transmissionsmessungen, Erweiterung der Reflexionsmessungen in den UV-Bereich) erforderlich machen würde, kann im Rahmen dieser Arbeit auf die Diskussion der Streuprozesse in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden nicht näher eingegangen werden.

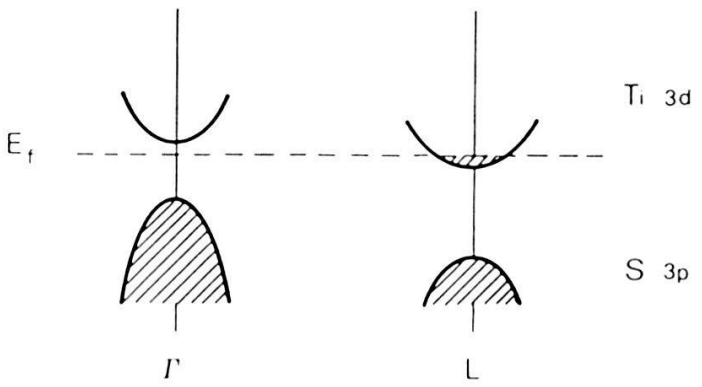
Um dennoch gewisse Hinweise auf das Verhalten von ω_τ geben zu können, haben wir in Fig. 5.1 für die Beschreibung der freien Ladungsträger χ_{FC} in TiS_2 und $TiSe_2$ je zwei Drude-Modellrechnungen mit ω_p und ω_τ als frequenzunabhängige Parameter verwendet. In Modell 1 ergibt sich mit $\omega_\tau^{(1)}$ (siehe Tabelle 5.1) eine gute Anpassung an die Messwerte unterhalb von $\tilde{\nu} \cong 180\,\mathrm{cm}^{-1}$. Im Bereich der Plasmakante wird die Uebereinstimmung aber sehr schlecht und die Dämpfung wird im Fall von TiS_2 stark unterschätzt, für $TiSe_2$ jedoch überschätzt. Modell 2 stellt mit $\omega_\tau^{(2)}$ die bestmögliche Anpassung im Bereich $\tilde{\nu} \gtrsim 180\,\mathrm{cm}^{-1}$ dar und weist vor allem für TiS_2 eine gute Uebereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum auf. Zur Berechnung des optischen Widerstandes $\rho_0 = 1/\sigma_0 = \omega_\tau/\varepsilon_0\omega_p^2$ (siehe Gl. 4.8) setzen wir für den Dämpfungsterm den Wert $\omega_\tau^{(1)}$ ein. Tabelle 5.1 zeigt, dass der so ermittelte optische Widerstand ρ_0 mit dem aus Transportmessungen gewonnenen Gleichstromwiderstandswert ρ_{DC} für die Kristalle TiS_2 und $TiSe_2$ sehr gut übereinstimmt.

Die *Transporteigenschaften von TiS_2* und insbesondere die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes waren in den vergangenen Jahren Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen [7, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. Der elektrische Widerstand zeigt ein metallisches Verhalten und steigt mit zunehmender Temperatur gemäss

$$\rho_{DC} = \rho(0) + aT^p \tag{5.1}$$

p ist hierbei abhängig von der Stöchiometrie der $Ti_{1+\delta}S_2$ Kristalle und nimmt Werte zwischen 1.6 und 2.3 an. Nach P. C. Klipstein et al. [66] ist für die spezielle Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im Temperaturbereich $110\,\mathrm{K} \leq T \leq 290\,\mathrm{K}$ gemäss (5.1) die Streuung von Elektronen an akustischen Phononen verantwortlich. Ferner weisen die Autoren darauf hin, dass die Streuung von Elektronen an optischen Phononen in TiS_2 erst für Temperaturen $T > 300\,\mathrm{K}$ zu überwiegen beginnt. Aus [49, 51] geht hervor, dass für Streuung an akustischen Phononen das Potenzgesetz $\omega_\tau \sim \omega^{+1/2}$ gilt, während für Streuung an optischen Phononen $\omega_\tau \sim \omega^{-1/2}$ zu erwarten ist. Die Tatsache, dass der Dämpfungsterm $\omega_\tau^{(2)}$ für den Frequenzbereich $\tilde{\nu} \gtrsim 180\,\mathrm{cm}^{-1}$ höhere Werte annimmt als bei tiefen Frequenzen ist im Einklang mit den aus Transportmessungen gezogenen Schlussfolgerungen, wonach bei Raumtemperatur Streuung von Elektronen an akustischen Phononen überwiegt.

Wie schon in § 2.6.1 dargelegt, charakterisieren die Druckabhängigkeit des Halleffekts [40] sowie die aus winkelaufgelöster Photoemission [35, 39, 67]



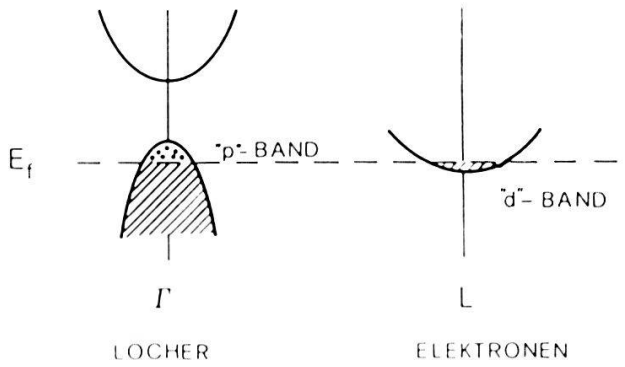
Figur 5.2
Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von $Ti_{1+\delta}S_2$.

ermittelte elektronische Struktur TiS_2 als Halbleiter. Die UPS-Messungen ergeben übereinstimmend eine indirekte Bandlücke von ~0.3 eV zwischen dem S $3p$ Valenzband-Maximum am Γ-Punkt und dem Ti $3d$-Leitungsband-Minimum am L-Punkt. Die metallische Leitfähigkeit wird mit dem in Titan-Disulfid vorhandenen Metall-Ueberschuss (siehe § 2.1.1 und Fig. 5.2) in Verbindung gebracht: Die überschüssigen Ti-Atome besetzen vorwiegend Zwischenschichtplätze und haben die Tendenz – wie magnetischen Suszeptibilitätsmessungen [38, 68] zu entnehmen ist – ihre vier Valenzelektronen an das Ti $3d$-Leitungsband abzugeben. J. A. Wilson [38] weist darauf hin, dass neben Ti-Ueberschuss strukturelle Fehlordnungen wie Frenkel-Defekte ebenfalls zu einem Ladungstransfer von Ti-Valenzelektronen in das $3d$-Leitungsband führen kann.

Um Informationen über Stöchiometrie, bzw. die extrinsischen Ladungsträgerkonzentrationen in verschiedenen $Ti_{1+\delta}S_2$ Kristallen zu erhalten, wurden Reflexionsmessungen im nahen Infrarotbereich durchgeführt und mit Hilfe von Modellrechnungen Werte für N/m^* abgeleitet. Unter den 25 Ampullen mit TiS_2 Kristallen zeigen die Proben aus Ampulle 19 (siehe auch Tabelle 2.1) nahezu stöchiometrische Zusammensetzung mit einer optisch ermittelten Ladungsträgerkonzentration von $N = 2.8 \times 10^{20}\,cm^{-3}$ mit $m^* = m_0$. Gehen wir davon aus, dass die Elektronenkonzentration in Titan-Disulfiden allein durch Ti-Ueberschuss zustande kommt, wobei jedes in die Zwischenschicht interkalierte Ti vier Elektronen an das Leitungsband abgibt, lässt sich die chemische Zusammensetzung dieses Kristalls berechnen zu $Ti_{1.004}S_2$.

Die Diskussion der *Transporteigenschaften von Titan-Diselenid* wird durch die Tatsache kompliziert, dass $TiSe_2$ einerseits ein Halbmetall ist, andererseits bei $T = 202$ K ein struktureller Phasenübergang stattfindet (siehe § 5.2). Die Anssicht, dass $TiSe_2$ ein Halbmetall darstellt, ist heute kaum mehr umstritten, da eine beträchtliche Anzahl von UPS-Experimenten [31, 33, 34, 35, 69] sowie druckabhängige Halleffekt-Messungen [36, 37] eine Bänderüberlappung von ~0.2 eV zwischen dem Se $4p$ Valenzband-Maximum bei Γ und dem Ti $3d$-Leitungsbandminimum bei L nachgewiesen haben (Fig. 5.3).

In [10, 11, 36, 38, 61, 70] sind die Transporteigenschaften von $TiSe_2$ ausführlich diskutiert. Figur 5.4(a) zeigt die typische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Titan-Diselenid, während in (b) der Vorzeichenwechsel des Hall-Koeffizienten beim Phasenübergang dargestellt ist.



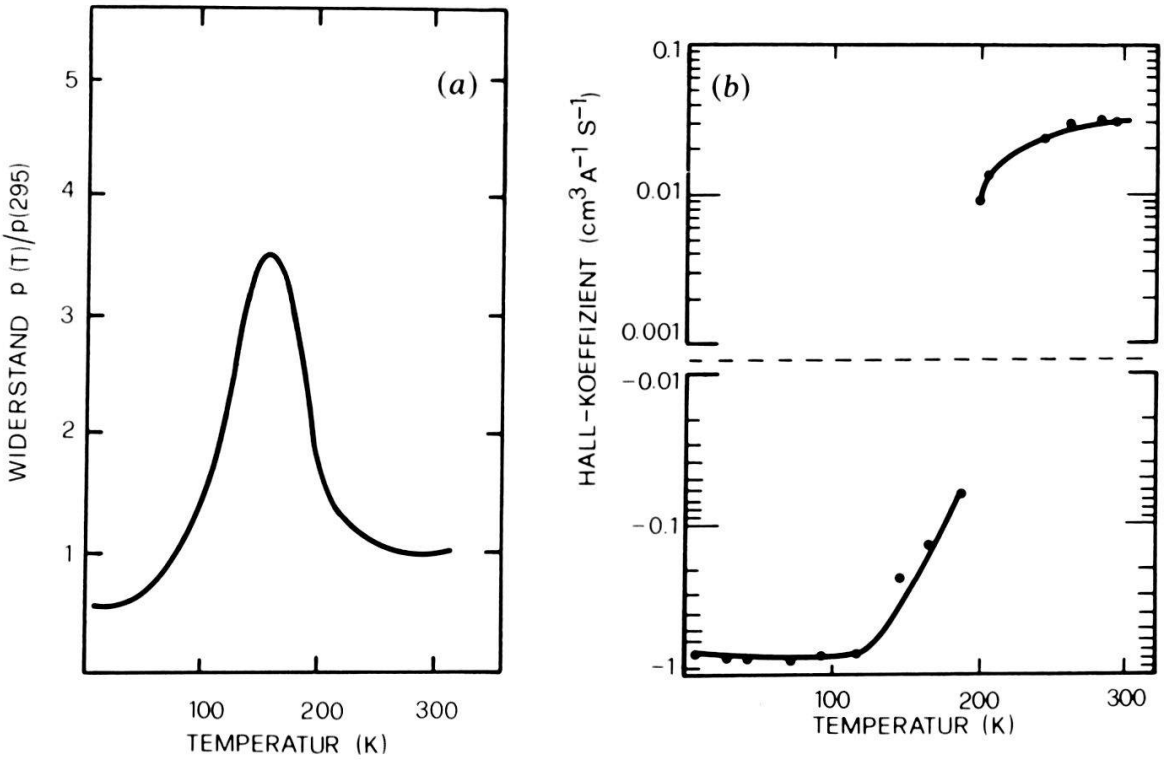
Figur 5.3
Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von $TiSe_2$ in der Nähe des Fermi-Niveaus E_f.

Aus Fig. 5.4(a) und detaillierten Stöchiometrie-Untersuchungen an $TiSe_2$ [10] geht hervor, dass das elektrische Widerstandsmaximum bei $T \sim 165$ K sehr empfindlich auf kleinste Verunreinigungen und Stöchiometrie-Abweichungen in $TiSe_2$ reagiert. Neben Reflexionsmessungen im nahen Infrarotbereich dient daher das Verhältnis $\rho_{max}/\rho(295\text{ K})$ als Mass für die Reinheit und/oder Stöchiometrie der hergestellten Titan-Diselenide. Werte von $\rho(165\text{ K})/\rho(295\text{ K})$ einiger unserer besten Kristalle sind in Tabelle 2.2(a) dargestellt und können, vergleicht man sie mit einer Datenzusammenstellung verschiedenster $TiSe_2$ Kristalle von I. Taguchi et al. [70], als sehr gut bezeichnet werden.

Im Rahmen eines Zwei-Bänder-Modells ist der Hall-Koeffizient R_H gegeben durch [72]:

$$R_H = \frac{1}{e}\frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2} \tag{5.2}$$

Darin bedeuten n die Elektronen- und p die Löcherkonzentration sowie μ_n und μ_p die entsprechenden Ladungsträgerbeweglichkeiten. Aus Transportmessungen haben A. P. Silin [73] die effektiven Massen bei Raumtemperatur abgeschätzt. Diese betragen $m_p^* = 0.1 m_0$ für die Löcher und $m_n^* = 1.7 m_0$ für die Elektronen. Setzen wir diese Werte in $\mu = e\tau/m^*$ ein, so gilt, falls die Relaxationszeiten τ für die Löcher und die Elektronen nicht allzu verschieden sind, $\mu_p \gg \mu_n$. Bei Interpretation der Hall-Daten des Halbmetalls gehen wir daher davon aus, dass für $T > 200$ K überwiegend die Löcher für den Ladungstransport verantwortlich sind. Für sehr stöchiometrische $TiSe_2$ Kristalle sind für R_H Werte zwischen 1.5 und $3.2 \times 10^{-2}\text{ cm}^3\text{ C}^{-1}$ gemessen worden [70 mit Referenzen]. Dies ergibt für die Löcherkonzentration Werte zwischen 1.9 und $4.1 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$. Die Hall-Beweglichkeit, ermittelt aus R_H sowie dem elektrischen Widerstand ρ_{DC}, ergibt für $TiSe_2$ bei 300 K $\mu_p = 22\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [37]. Setzen wir die aus Transportmessungen erhaltene Beweglichkeit μ_p sowie die mittels optischer Messungen bestimmte Stosszeit $\tau = (2\pi c\tilde{\nu}_\tau^{(1)})^{-1}$ (siehe Tabelle 5.1) in die Beziehung $\mu = e\tau/m^*$ ein, erhalten wir für die effektive Masse $m_p^* = 0.15 m_0$ in guter Uebereinstimmung mit $m_p^* = 0.1 m_0$ aus [73]. Unter der Annahme, dass der aus Reflexionsmessungen bestimmte Wert $N/m^* = 5.5 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ von $TiSe_2$ ebenfalls vorwiegend den Löchern zuzuschreiben ist, ergibt sich mit $m^* = 0.15 m_0$ eine optisch ermittelte Ladungsträgerkonzentration von $8.2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.



Figur 5.4
(a) Temperaturabhängigkeit des normalisierten elektrischen Widerstandes von $TiSe_2$ und (b) Hall-Koeffizient in Funktion der Temperatur mit Vorzeichenwechsel von R_H beim Phasenübergang [71].

Der strukturelle Phasenübergang beeinflusst neben dem Phononenspektrum (siehe § 5.2) auch wesentlich die elektronische Struktur von $TiSe_2$. Winkelaufgelöste UPS-Messungen [31, 32] bei tiefen Temperaturen ergeben zwar keine klaren Hinweise für die Bildung einer positiven p/d Bandlücke, hingegen beweist eine deutliche Abnahme der Intensität der Photoelektronen bei Energien knapp unterhalb des Fermi-Niveaus eine starke Abnahme der Elektronen-Zustandsdichte. Hall-Effekt-Messungen (Fig. 5.4(b)) wie Untersuchungen der Thermospannung [74] zeigen nicht nur eine durch die Phasenumwandlung hervorgerufene deutliche Abnahme der Ladungsträgerkonzentration sondern auch einen Vorzeichenwechsel. J. H. Gaby [74] argumentiert, dass beim Phasenübergang, infolge der Restrukturierung der Brillouinzone, die Löcherdichte weit stärker abnimmt als die Elektronendichte.

In der Tieftemperaturphase ist $TiSe_2$ Elektronen-leitend mit einem Hall-Koeffizienten R_H von etwa $-0.3\,cm^3\,A^{-1}\,s^{-1}$ [70, 75]. Schätzen wir daraus in einem Ein-Band-Modell die Elektronenkonzentration ab, ergibt sich $N \approx 2\times10^{19}\,cm^{-3}$. Reflexionsmessungen (Fig. 5.1(d)) im fernen Infrarot ergeben $N/m^* = 1.3\times10^{19}\,cm^{-3}$. Setzen wir in diesen Wert die aus Transportmessungen ermittelte Ladungsträgerkonzentration ein, ergibt sich für die effektive Elektronenmasse $m_n^* \sim 1.5 m_0$ in erstaunlich guter Uebereinstimmung mit dem Raumtemperaturwert $m_n^* = 1.7 m_0$ nach A. P. Silin [73].

Im Gegensatz zu TiS_2 und $TiSe_2$ liegen für *$HfSe_2$ nur spärliche Transportmessungen* vor. Nach [76, 77] ist Hafnium-Diselenid ein n-Typ Halbleiter (indirekte Bandlücke von 1.13 eV) mit einer aus Hall-Messungen bestimmten Elektronenkonzentration von $1.2\times10^{19}\,cm^{-3}$, einem elektrischen Widerstandswert von $3.3\times10^{-2}\,\Omega cm$ sowie einer Elektronenbeweglichkeit von $15\,cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$. Diese für

einen Halbleiter relativ hohe Ladungsträgerkonzentration lässt vermuten, dass in $HfSe_2$ Verunreinigungen und/oder chemische Fehlordnungen vorhanden sind. Die Hypothese von Verunreinigungen in $HfSe_2$ wird gestützt durch die Tatsache, dass das auf dem Markt erhältliche Hf mindestens 1 at.% Zr enthält. Die optischen und elektrischen Daten in Tabelle 5.1 entstammen aus Kristallen gezüchtet unter verschiedenen Wachstumsbedingungen, ein Vergleich von ρ_0 und ρ_{DC} scheint daher wenig sinnvoll. Eine Abschätzung der effektiven Masse m^* der Elektronen aus $\tilde{\nu}_\tau$ (Tabelle 5.1) und der Beweglichkeit $\mu = 15\ \mathrm{cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$ ergibt $m^* \sim 0.8 m_0$. Setzen wir diesen Wert in N/m^* ein, erhalten wir für die Ladungsträgerkonzentration in $HfSe_2$ $\sim 4.8 \times 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}}$. Diese im Vergleich mit [77] tiefere Elektronenkonzentration, sowie der etwas höhere elektrische Widerstand, deuten auf die verbesserte Qualität der hier beschriebenen $HfSe_2$ Proben hin.

5.1.2. *Gitterdynamik von TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$ und Vergleich mit weiteren Schichtkristallen*

Schichtkristalle der CdI_2 Struktur zeigen eine starke Anisotropie der Raman-aktiven Moden $\omega(A_{1g}) > \omega(E_g)$ sowie der infrarotaktiven Moden $\omega(A_{2u}) > \omega(E_u)$ (siehe Tabelle 2.7 sowie [78] mit Referenzen). Zudem besitzen die meisten dieser Schichtverbindungen eine hohe Ionizität, welche eine grosse *LO–TO* Aufspaltung der infrarotaktiven Phononen verursacht (siehe Tab. 5.2.). Lucovsky et al. [79, 80] haben darauf hingewiesen, das mit einem Zentralkraft-oder Valenzkraftmodell die Anisotropie der Gitterschwingungen nicht erklärt werden kann. Die Aufhebung der Entartung der infrarotaktiven Moden A_{2u} und E_u ist nur möglich, wenn langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen eingeführt werden. Dazu wird die Born'sche Ladnung $e_T^*(j)$ in einen lokalen $e_l^*(j)$ und einen nicht-lokalen Anteil aufgeteilt, mit j der Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$ resp. $\vec{E} \parallel \vec{c}$. In ihrem Modell werden die kurzreichweitigen Kräfte in den Schichten als isotrop angenommen und die Anisotropie der infrarotaktiven Schwingungen A_{2u} und E_u wird durch Coulomb-Wechselwirkungen der lokalen Ladungen e_l^* erzeugt.

H. Van der Valk und C. Hass [78] diskutieren die Gitterdynamik von PbI_2, CdI_2 und $Sn(S/Se)_2$ im Rahmen eines Ionenmodells unter Berücksichtigung der hohen Polarisierbarkeit der Anionen. Darin wird die Anisotropie des lokalen elektrischen Feldes vor allem durch die statischen Dipole der Nichtmetall-Atome verursacht. Die Bedeutung der Dipole der Anionen und deren Beitrag zur Anisotropie der Gitterschwingungen wird auch von P. Schmid [81] am Beispiel von PbI_2 diskutiert. Durch die Anisotropie des lokalen elektrischen Feldes wird die Frequenz des *TO* Mode E_u abgesenkt, die Frequenz der A_{2u} Schwingung hingegen angehoben.

Ein sehr leistungsfähiges Modell zur Beschreibung der Gitterdynamik zweidimensionaler Schichtstrukturen bildet ein Schalenmodell mit Berücksichtigung statischer und dynamischer Polarisationsbeiträge von A. Frey und R. Zeyher [82]. Die Anwendung dieses Modells auf PbI_2 zeigt, dass die grosse $E_u - A_{2u}$ Aufspaltung der Phononen am Γ-Punkt sowie die Anisotropie der makroskopisch effektiven Ladung und der elektronischen Suszeptibilität vor allem durch die statischen Dipole an den Jod-Atomen hervorgerufen werden.

Wie in § 2.5 erwähnt, liegen für die in dieser Arbeit diskutierten Kristalle keine Infrarotmessungen mit Polarisation $\vec{E} \parallel \vec{c}$ vor. Die Anzahl der experimentell

Tabelle 5.2
Die aus dem Lorentz-Oszillatorfit erhaltenen Phononen-Parameter für $HfSe_2$, TiS_2 und $TiSe_2$ und Vergleich mit Literaturwerten. $\tilde{\nu}_{TO}$, $\tilde{\nu}_{LO}$ und γ_{TO} sind in cm^{-1} angegeben, S und $\varepsilon(0)$ sind dimensionslos.

	$\tilde{\nu}_{TO}(E_u)$			γ_{TO}	S		$\varepsilon(0)$		$\tilde{\nu}_{LO}(E_u)$	
$HfSe_2$	108	98[a]		17	29	30.2[a]	40	38.2[a]	206	215[a]
TiS_2	158	175[b]		20	90	66.4[b]	109.8	80.1[b]	372	423[b]
$TiSe_2$	143	143.9[b]	142.7[c]	30	55	84.5[b]	84	123.1[b]	243	257[b]

Referenzen: [a]) Ref. [84], [b]) Ref. [85], [c]) Ref. [75].

bestimmbarer Parameter ist daher zu klein um ein Schalenmodell oder das Modell polarisierbarer Ionen anwenden zu können. Statt dessen werden wir die Gitterdynamik im Rahmen eines linearen Kettenmodells untersuchen. Dieses Modell wurde zuerst von T. J. Wieting [83] zur Diskussion der Gitterschwingung von $2H-MoS_2$ und $\varepsilon-GaSe$ vorgeschlagen, und später erfolgreich für weitere Schichtverbindungen angewandt [23, 25, 54].

Zur Diskussion der Gitterdynamik von Schichtkristallen des CdI_2 Strukturtyps gehen wir aus von der Bewegungsgleichung der Gitterschwingung (4.20). Dazu müssen wir in einem ersten Schritt die Kraftkonstante C_f im Rahmen des linearen dreiatomigen Kettenmodels berechnen. Gemäss J. E. Smith et al. [25] kann C_f in erster Näherung aus der Raman-aktiven Gitterschwingung der Symmetrie E_g über die Beziehung $m_1\omega^2(E_g) = C_f$ bestimmt werden. In einer Analyse der Gitterdynamik von Schichtkristallen mittels eines um Coulomb-Kräfte erweiterten Valenzkraftmodells benützen Lucovsky et al. [79] für die Beziehung zwischen der Gitterschwingung der Symmetrie E_g und den Valenzkraftkonstanten die Gleichung $m_1\omega^2(E_g) = C - f(e_1^*)$. Unter C sind hier die verschiedenen Valenzkraftkonstanten zusammengefasst und $f(e_1^*)$ beinhaltet den Coulomb-Beitrag, der – wie eine Abschätzung für verschiedene Schichtkristalle zeigt – weniger als 10^4 dyn cm^{-1} beträgt. Ein Vergleich mit den in Tabelle 5.3 aufgeführten Werten für C_f erlaubt uns daher den Coulomb-Beitrag in der Raman-aktiven Schwingung zu vernachlässigen und über die Beziehung $\omega_0^2 = C_f/M$ (siehe Gl. 4.30) die Resonanzfrequenz $\omega_0(E_u)$ der freien infrarotaktiven Schwingung zu berechnen. Aus Tabelle 5.3 sind für C_f resp. ω_0 folgende Tendenzen erkennbar: Die Kraftkonstante C_f ist in den Sulfiden deutlich grösser als in den Seleniden. C_f steigt in der isoelektronischen Reihe Ti–Zr–Hf für Sulfid – wie für Selenid Kristalle leicht an – respektive ω_0 sinkt leicht ab.

Aus ω_0 sind wir über Gl. (4.30) in der Lage $\omega_{TO}(E_u)$ zu berechnen. Die Berücksichtigung der Lorentz-Korrektur Gl. (4.21) zeigt also, dass die Resonanzfrequenz ω_{TO} gegenüber dem Wert der freien Schwingung ω_0 zu bedeutend tieferen Werten verschoben ist. Für den grössten Teil der in Tabelle 5.3 aufgeführten Kristalle stimmen die theoretischen Werte ausgezeichnet mit den gemessenen Resonanzfrequenzen ω_{TO} überein. Die Tatsache, dass die berechneten *TO* Phononenfrequenzen mittels eines linearen Kettenmodells unter Berücksichtigung von Polarisationseffekten so gut mit den gemessenen *TO* Gitterschwingungen übereinstimmen, unterstreicht die schwachen Zwischenschichtwechselwirkungen in den hier untersuchten Kristallen. Eine Ausnahme bildet einzig $TiSe_2$, mit einer Abweichung zwischen gemessenem und theoretischem Wert von 14.7%.

Tabelle 5.3
Gitterdynamik-Parameter von Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B sowie PbI_2 im Rahmen eines linearen Kettenmodells. $\tilde{\nu}(E_g)$, $\tilde{\nu}(E_u)$ sind die Raman- respektive infrarotaktiven Gitterschwingungen, C_f ist die Kraftkonstante, e_T^* die Born'sche- und q^* die Szigeti-Ladung. L ist der Lorentzfaktor gegeben durch $L = 0.37(c/a)$ und N_0 bedeutet die Oszillatordichte.

	TiS_2	ZrS_2	HfS_2	$TiSe_2$	$HfSe_2$	PbI_2
$\tilde{\nu}(E_g)$ cm^{-1}	235	248[a]	262[a]	134[b]	155[b]	74[d]
$C_f(10^5$ dyn/cm)	1.04	1.16	1.30	0.835	1.12	0.41
$\tilde{\nu}_0(E_u)$ cm^{-1}	358	324	305	278	213	110
$\tilde{\nu}_{TO}(E_u)$ cm^{-1} theoretisch	154	172	165	164	114	55
$\tilde{\nu}_{TO}(E_u)$ cm^{-1} gemessen	158	181[c]	166[c]	143	108	52[d]
e_T^*/e	6.0	4.4[c]	3.9[c]	5.2	4.6	2.79[d]
L	0.618	0.587	0.594	0.627	0.608	0.566
$N_0(10^{21}$ cm$^{-3})$	17.5	14.7	14.9	15.3	13.3	7.96
q^*/e	0.46	0.74	0.93	0.35	0.71	0.77

Referenzen: [a]) Ref. [86], [b]) Ref. [25], [c]) Ref. [84], [d]) Ref. [80].

N. Wakabayashi et al. [87] interpretieren Neutronen-Streuexperimente an $TiSe_2$ dahin, dass Interschicht-Wechselwirkungen dieselbe Grössenordnung erreichen wie Intraschicht-Wechselwirkungen. In diesem Fall ist natürlich die Anwendung des in § 4.1.4 beschriebenen Modells nicht mehr zulässig und die Daten in Tabelle 5.3 für $TiSe_2$ müssen mit Vorbehalt zur Kenntnis genommen werden.

Am Beispiel von PbI_2, CdI_2 oder etwa $Sn(S/Se)_2$ wurde gezeigt [80], dass die Born'sche Ladung e_T^* eine stark anisotrope Grösse ist. Im Fall isotroper oder kubischer Substanzen besteht zwischen der Szigeti-Ladung q^* und der Born'schen Ladung e_T^* die Beziehung $e_T^* = q^*(\varepsilon_\infty + 2)/3$. Dies bedeutet, dass e_T^*, wenn grosse ε_∞-Werte vorliegen, vor allem durch die Polarisierbarkeit der Valenzelektronenhülle charakterisiert ist. Die Beziehung zwischen e_T^* und q^* ist in dieser Form für niedersymmetrische Kristalle nicht mehr gültig. Sie wird jedoch im allgemeinen Fall immer ε_∞ enthalten, so dass anisotrope Werte von ε_∞ (als Beispiel sei SnS_2 erwähnt mit $\varepsilon_\infty^\perp = 7.6$ und $\varepsilon_\infty^\parallel = 5.7$) anisotrope Born'sche Ladungen zur Folge haben werden.

Im folgenden berechnen wir über Gl. (4.31) die für hexagonale Geometrie und Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$ gültigen Szigeti-Ladungen q^* von Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B sowie von PbI_2. Die Grösse q^* beschreibt in diesem Zusammenhang den Ladungstransfer vom Metall- zu den Nichtmetall-Atomen, d.h. die effektive Ladung der Anionen beträgt $-q^*$, jene der Kationen $+2q^*$. In Tabelle 5.4 führen wir zum Vergleich effektive Ladungen Z^* auf, welche mittels des Modells polarisierbarer Ionen berechnet wurden. Bemerkenswert ist, dass für HfS_2, ZrS_2 und PbI_2 q^* und Z^* bis auf etwa 10% übereinstimmen. Dass trotz der Einfachheit des linearen Kettenmodells gute Resultate in der Berechnung von Szigeti-Ladungen q^* erzielt werden können,

Tabelle 5.4
Born'sche Ladungen e_T^*, Szigeti-Ladungen q^* und Z^* sowie Ionizitätscharakter f_i von Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B und der Verbindung PbI_2.

	HfS_2	ZrS_2	$HfSe_2$	TiS_2	$TiSe_2$	PbI_2
e_T^*/e	3.9[a]	4.4[a]	4.6	6.0	5.2	2.79[b]
q^*/e	0.93	0.74	0.71	0.46	0.35	0.77
Z^*/e	0.86[d]	0.80[d]				0.69[c] (0.60[b]) (0.72[e])
f_i	0.30	0.26	0.26	0.22	0.19	

Referenzen: [a]) Ref. [84], [b]) Ref. [80], [c]) Ref. [78], [d]) Ref. [86], [e]) Ref. [82].

zeigt sich ebenfalls an der Verbindung PbI_2 wo das Modell polarisierbarer Ionen [78] eine effektive Ladung von $Z^* = 0.69e$, das Valenzkraftmodell von G. Lucovsky et al. [80] $Z^* = 0.60e$ und das Schalenmodell von A. Frey [82] $Z^* = 0.72e$ ergibt.

In Tabelle 5.4 haben wir auf Grund der Grösse der effektiven Ladung q^* eine 'Ionizitätsskala' für Uebergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppe IV B erstellt. Daraus ist ersichtlich, dass in den Hf Verbindungen der ionische Anteil an den Bindungen grösser ist als in den Ti Verbindungen. In der letzten Kolonne der Tabelle 5.4 weisen wir auf die Grösse $f_i = 1 - \exp(-(x_A - x_B)^2/4)$ hin ($x_A - x_B$ bedeutet die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Atomen A und B in einer AB Verbindung $A^N B^{8-N}$), welche gemäss Pauling [88] den Anteil des ionischen Charakters einer Bindung verkörpert. Obwohl die Anwendung dieser Beziehung auf MX_2 Verbindungen sicher problematisch ist, bestätigt sie doch qualitativ die aus optischen Messungen etablierte Ionizitätsskala für Uebergangsmetall-Dichalkogenide der Gruppe IV B.

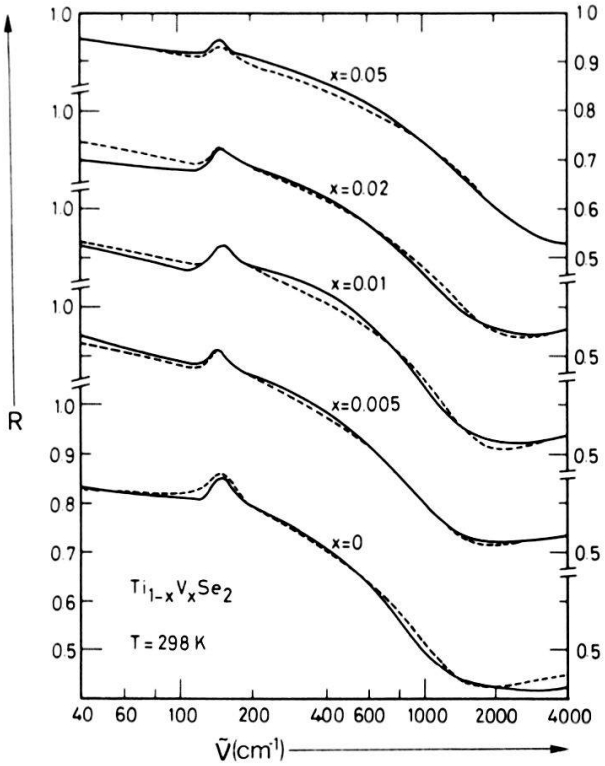
5.2. *Das System $Ti_{1-x}V_xSe_2$ und der $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Phasenübergang*

Durch Untersuchung optischer, elektrischer sowie struktureller Eigenschaften von Mischkristallen ergeben sich oft wertvolle Indizien zu einem besseren Verständnis der undotierten, reinen Proben. Vor allem Systeme mit Anionen-Mischung oder isoelektronischer Kationen-Mischung wurden in den vergangenen Jahren oft zur besseren Charakterisierung der entsprechenden Endverbindungen verwendet [89]. Speziell in Systemen mit Kationen-Substitution, wobei die Kationen verschiedenen Kolonnen der Periodentafel der Elemente angehören und eine unterschiedliche Anzahl von Valenzelektronen aufweisen, werden die physikalischen Eigenschaften durch kleinste Konzentrationsänderungen meist drastisch modifiziert. Am Beispiel von $Ti_{1-x}V_xSe_2$ werden wir zeigen, dass sich auf Grund des Verhaltens V dotierter Proben klärende Hinweise über Ursprung und Ursache der Phasenumwandlung in $TiSe_2$ ergeben.

5.2.1. *Reflexionsspektren $Ti_{1-x}V_xSe_2$ bei Raumtemperatur*

Figur 5.5 zeigt die Reflexionsspektren von $Ti_{1-x}V_xSe_2$ mit $0 \leq x \leq 0.05$ bei $T = 298$ K. Die Spektren ($\vec{E} \perp \vec{c}$) wurden mittels der in § 4.1 beschriebenen dielektrischen Funktion analysiert. In Tabelle 5.5 sind die für unsere Modellrechnung benützten spektroskopischen Parameter der Phononen und der freien Ladungsträger dargestellt.

Im Gegensatz zu den Phononen sind die Parameter der freien Ladungsträger stark von der V-Konzentration in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ abhängig. Bei der Substitution von Ti durch V erwartet man, dass mit wachsender V-Konzentration die Elektronenkonzentration infolge des zusätzlichen $3d$ Elektrons von Vanadium zunimmt. Die Reflexionsmessungen scheinen dies zu bestätigen, da die Plasmafrequenz ω_p (Tabelle 5.5) und daher auch N/m^* (Tabelle 5.6) mit zunehmenden V-Gehalt



Figur 5.5
Reflexionsspektren von Mischkristallen $Ti_{1-x}V_xSe_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) bei Raumtemperatur. (——) gemessene Reflexionswerte mit Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$, (– – –) Modellrechnung.

Tabelle 5.5
Spektroskopische Parameter der Mischkristallreihe $Ti_{1-x}V_xSe_2$ bei Raumtemperatur.

		Phononen			Plasmonen	
x%	ε_∞	$\tilde{\nu}_{TO}$(cm^{-1})	γ_{TO}(cm^{-1})	S	$\tilde{\nu}_p$(cm^{-1})	$\tilde{\nu}_\tau$(cm^{-1})
0	29	143	30	55	7000	2800/1500[a]
0.5	47	143	23	60	9700	1700
1	48	143	20	90	11500	1800
2	53	143	20	90	14500	2400
5	52	143	20	90	20000	3700

[a]) Siehe § 5.1.1.

Tabelle 5.6
Eigenschaften der freien Ladungsträger von $Ti_{1-x}V_xSe_2$ abgeleitet aus den spektroskopischen Parametern der Plasmonen in Tabelle 5.5. ρ_{DC} ist der aus Transportmessungen ermittelte elektrische Widerstand bei Raumtemperatur [11, 12].

x%	N/m^* (10^{20} Ωcm^{-3})	ρ_0 (10^{-4} Ωcm)	ρ_{DC} (10^{-4} Ωcm)
0	5.5	34.3	36
0.5	10.5	10.8	13
1	14.8	8.2	10
2	22.0	7.3	8–9 ($x = 3\%$)
5	44.8	5.6	8–13

deutlich ansteigt. Hall-Effekt Messungen ($T = 300$ K) aber zeigen, dass sich R_H für kleine V-Konzentrationen $0 \leq x \leq 0.1$ kaum verändert und etwa 3×10^{-2} cm^3 A^{-1} s^{-1} beträgt. Erst für Konzentrationen $x > 0.1$ nimmt R_H ab und beträgt für $Ti_{0.5}V_{0.5}Se_2$ etwa 5×10^{-3} cm^3 A^{-1} s^{-1}, bleibt jedoch positiv [71].

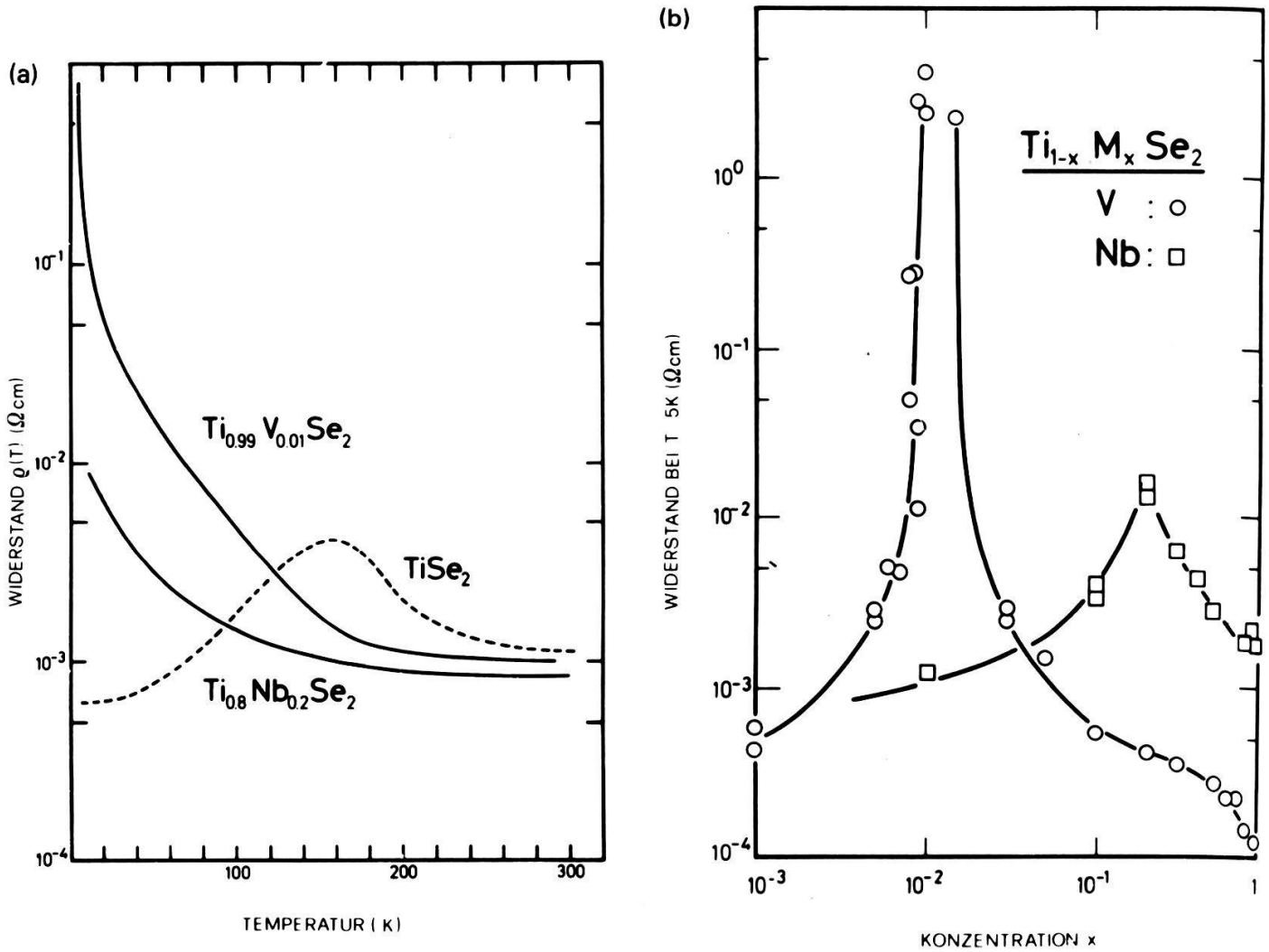
Weshalb V-Dotierung bis zu 5 at.% einen starken Anstieg von N/m^* verursacht, der Hall-Koeffizient hingegen praktisch konstant bleibt, konnte bis heute nicht befriedigend erklärt werden. In einem Versuch der Tatsache der Existenz von Löchern und Elektronen Rechnung zu tragen, haben wir in den Suszeptibilitätsbeitrag χ_{FC} der freien Ladungsträger statt einem Plasmonterm deren zwei eingesetzt. Dieses sogenannte Zwei-Plasmonen-Modell führt aber weder zu einer besseren Anpassung der Modellrechnung an die gemessene Reflexionskurve, noch vermag es den Anstieg der Plasmaresonanzfrequenz und die gleichzeitige Konstanz von R_H zu erklären [90].

In Tabelle 5.6 vergleichen wir den aus optischen Parametern ermittelten Widerstand ρ_0 mit den Gleichstromwiderstandswerten ρ_{DC}. Die Werte ρ_{DC} der Mischkristalle sind durchwegs grösser als die entsprechenden ρ_0-Daten, weichen jedoch nicht mehr als um einen Faktor 2 voneinander ab. Der Unterschied zwischen ρ_0 und ρ_{DC} ist indes nicht allzu überraschend, basieren doch die optischen Daten auf dem einfachen Drude-Modell.

5.2.2. *Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften*

Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Transporteigenschaften von $Ti_{1-x}M_xSe_2$ mit M = V und Nb zeigen nun völlig unerwartete Ergebnisse: Für kritische Konzentrationen $x_c = 0.01$ in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ und $x_c = 0.2$ in $Ti_{1-x}Nb_xSe_2$ steigt der elektrische Widerstand mit sinkender Temperatur drastisch an (Fig. 5.6). Die 'Verunreinigungen' V und Nb bewirken, bei kleinen Konzentrationen x, nicht-metallisches Verhalten der entsprechenden Proben, verbunden mit einer starken Abnahme der frei beweglichen Ladungsträger beim Uebergang zu tiefen Temperaturen.

In § 5.4 werden wir näher auf diese anomalen Transporteigenschaften eingehen und zeigen, dass sich V und Nb 'Verunreinigungen' in Titan-Diseleniden und Disulfiden sehr ähnlich verhalten. Für kritische V Konzentrationen $x_c = 0.1$ in $Ti_{1-x}V_xS_2$ und Nb Konzentrationen $x_c = 0.3$ in $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ finden wir ebenfalls nicht-metallisches Verhalten des elektrischen Widerstandes vor. In Zusammenhang mit winkelaufgelöster Photoemission an $Ti_{1-x}V_xS_2$ Kristallen kann nachgewiesen werden, dass infolge Ti-Substitution durch V Atome, Elektronen

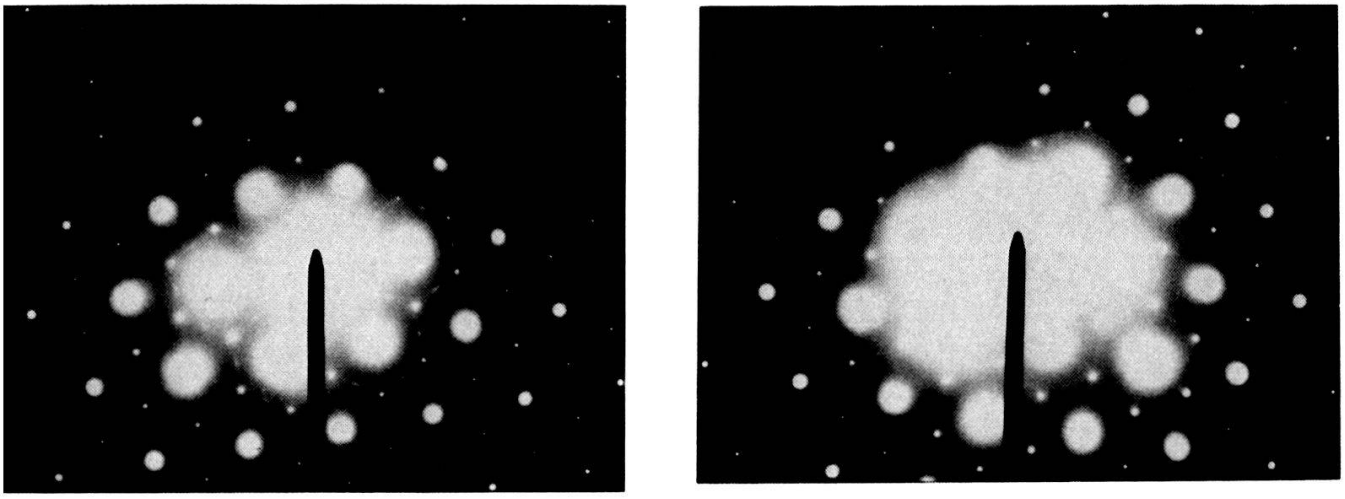


Figur 5.6
(a) Elektrischer Widerstand ρ_{DC} der Mischkristalle $Ti_{1-x}M_xSe_2$ bei kritischen Konzentrationen $x_c = 0.01$ für V-Legierung und $x_c = 0.2$ für Nb-Legierung im Vergleich mit stöchiometrischem $TiSe_2$. (b) Elektrischer Widerstand bei Helium-Temperatur als Funktion der Konzentration x in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xSe_2$ [13].

aus dem $3d$-Leitungsband bei L (siehe Fig. 5.2) entfernt und in energetisch tiefer liegenden Zuständen lokalisiert werden [14].

5.2.3. *Der $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Phasenübergang*

Die Existenz eines Phasenübergangs in $TiSe_2$ ist seit etwa 1975 bekannt [91, 10 mit Referenzen] und ist bis heute Gegenstand experimenteller sowie theoretischer Untersuchungen geblieben. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie haben wir im Temperaturbereich 20 bis 300 K die strukturellen Eigenschaften von $Ti_{1-x}V_xSe_2$ untersucht. Figur 5.7(a) zeigt das hexagonale Beugungsbild eines $TiSe_2$-Kristalls bei Raumtemperatur. Neben Haupt-Bragg-Maxima $(hk0)$ zeigt die Aufnahme diffuse Streuung entlang des reziproken Gittervektors $\vec{a}^*$. Beim Uebergang zur Tieftemperaturphase (Fig. 5.7(b)) 'kondensiert' die diffuse Streuung zu deutlich erkennbaren Nebenmaxima bei reziproken Gittervektoren $\vec{q} = \vec{a}^*/2$ als Folge der Verdoppelung der Gitterparameter in $\vec{a}$-Richtung. 'Tilt'-Experimente sowie Untersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenstreuung



(a) (b)

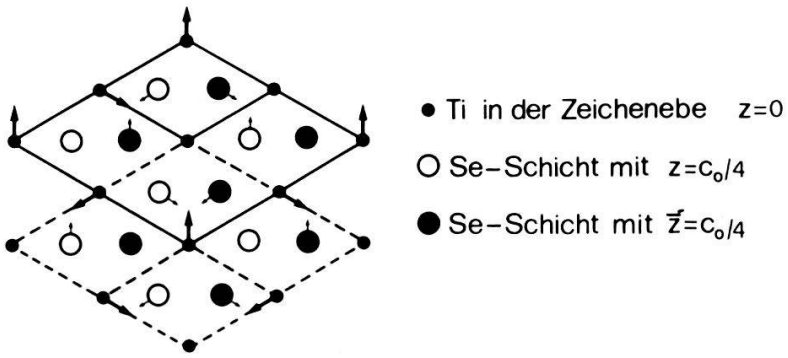
Figur 5.7
Beugungsbilder von $TiSe_2$ (a) bei Raumtemperatur und (b) in der Tieftemperaturphase ($T \simeq 130$ K). Die Beugungsbilder wurden erhalten mittels Transmissionselektronenmikroskopie (100 keV) und Elektronenstral parallel zu $\vec{c}^*$.

zeigen ebenfalls eine Verdoppelung der Gitterperiodizität in $\vec{c}$-Richtung [27]. Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen von Mischkristallen $Ti_{1-x}V_xSe_2$ als Funktion der Temperatur sind im folgenden zusammengefasst:

- Der Phasenübergang von stöchiometrischem $TiSe_2$ tritt bei $T_0 = 202$ K ein und beruht auf einer Verdoppelung der Einheitszelle $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$.
- Das Temperaturverhalten der Intensität der durch die Ueberstruktur verursachten Reflexe bei $\vec{q} = \vec{a}^*/2$ weist auf einen Phasenübergang 2. Ordnung hin [10].
- Mit zunehmender V-Konzentration nimmt die Phasenumwandlungstemperatur T_0 deutlich ab und liegt für $Ti_{0.98}V_{0,02}Se_2$ bei etwa 120 K.
- Der Phasenübergang in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ Mischkristallen kann mittels Elektronenmikroskopie bis zu Konzentrationen $x \simeq 0.03$ nachgewiesen werden. Die Ueberstruktur bleibt kommensurabel mit $\vec{q} = \vec{a}^*/2$.
- Neutronenstreuexperimente im Temperaturbereich $8\,\text{K} \leq T \leq 300\,\text{K}$ zeigen, dass bei einer V-Konzentration von $x = 0.1$ die Phasenumwandlung nicht mehr stattfindet [22].

Gemäss [10, 24] kann für $T < T_0$ die Ueberstruktur von $TiSe_2$ durch Auslenkungen von Ti und Se Atomen in der Ebene der Schichten beschrieben werden. Die Verrückung $\vec{u}_k(\vec{R}_l)$ des k-ten Atoms in der l-ten Einheitszelle kann als Summe von drei Auslenkungsamplituden $\vec{A}_j \perp \vec{q}_j$ dargestellt werden, wobei die Vektoren $\vec{q}_j$ die Wellenvektoren $\overrightarrow{\Gamma L}$ bezeichnen. Anhand von Neutronenstreuexperimenten haben Di Salvo et al. [10] die Amplituden $\vec{A}_j$ bestimmt, welche bei $T = 77$ K folgende Werte annehmen: $|\vec{A}_{Ti}| = (0.012 \pm 0.002)a_0$ für die Auslenkung des Ti Atoms und $|\vec{A}_{Se}| = (0.004 \pm 0.001)a_0$ für die Auslenkung der zwei Se Atome. a_0 ist die Gitterkonstante von $TiSe_2$.

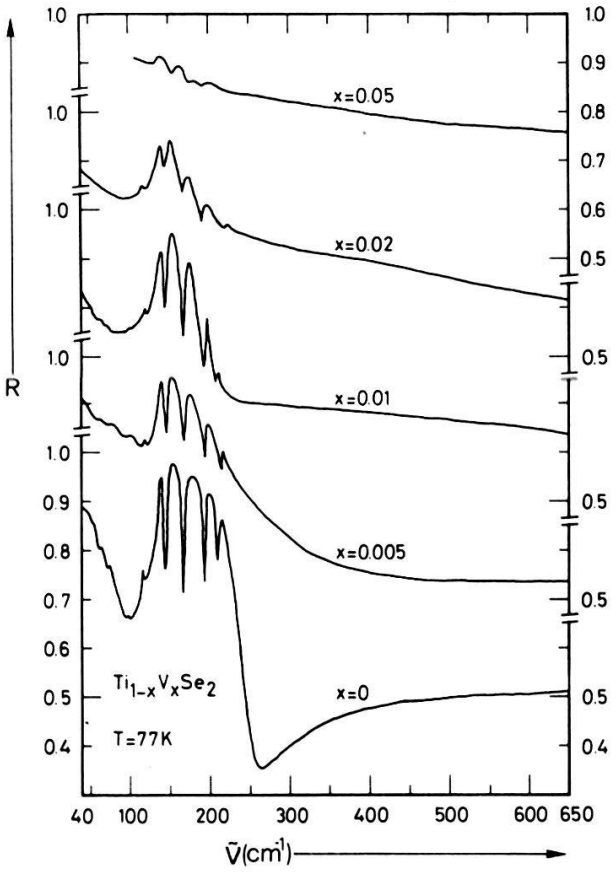
In Fig. 5.8 sind schematisch die Auslenkungen der Ti und Se Atome in der Tieftemperaturphase dargestellt. Durch die Verdoppelung der Einheitszelle enthält die neue Einheitszelle 24 Atome. Demzufolge erwartet man 72 Frequenzzweige. Die Zerlegung der Gitterschwingungen in irreduzible Darstellungen (siehe § 2.5) zeigt, dass für Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$ 11 infrarotaktive Schwingungen der Symmetrie E_u zu erwarten sind.



Figur 5.8
Schematische Darstellung der Auslenkung der Ti und Se Atome nach Di Salvo et al. [10].

Figur 5.9 zeigt die Reflexionsspektren von Mischkristallen $Ti_{1-x}V_xSe_2$ mit $0 \leqslant x \leqslant 0.05$ bei $T = 77$ K und Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$. Die Phononenparameter für Konzentrationen $x = 0.05$ und 0.01 sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Man erhält diese Werte, indem der Suszeptibilitätsbeitrag χ_{PH} der Gitterschwingungen durch eine Summe gedämpfter harmonischer Oszillatoren (siehe Gl.4.15) dargestellt wird. Für Konzentrationen $x \geqslant 0.02$ konnten keine sinnvollen Modellrechnungen mehr durchgeführt werden, da durch die Zunahme der freien Ladungsträgerkonzentration die Phononenstrukturen zunehmend undeutlich werden.

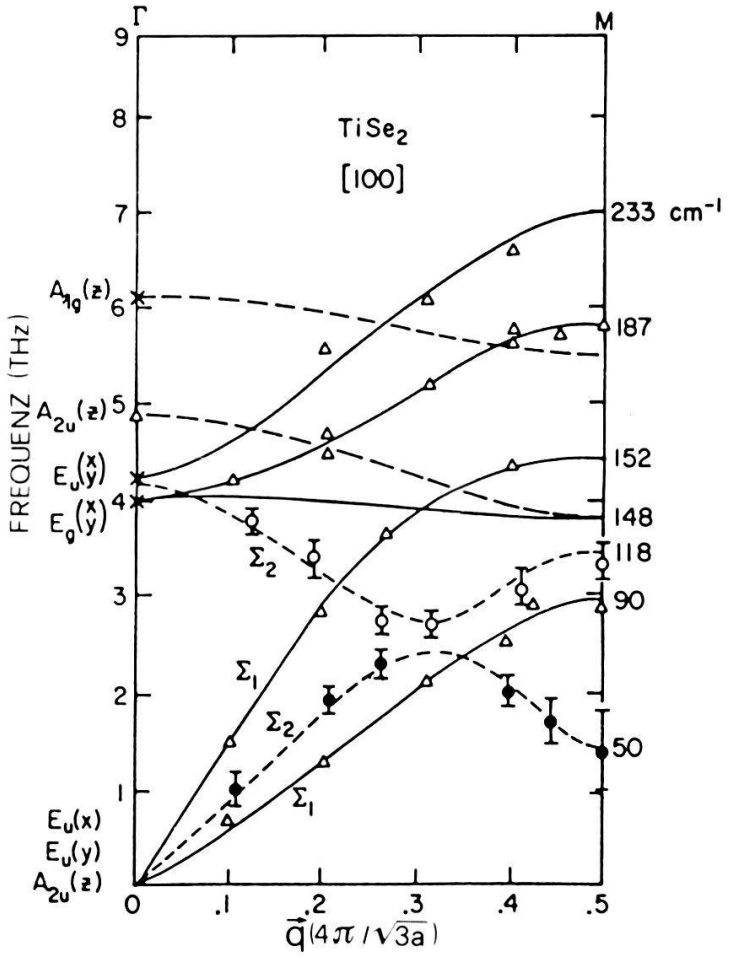
Aus den hier beschriebenen Infrarot-Messungen und aus Neutronenstreuexperimenten an $Ti_{0.9}V_{0.1}Se_2$ kann gefolgert werden, dass der strukturelle



Figur 5.9
Reflexionsspektren von $Ti_{1-x}V_xSe_2$ bei $T = 77$ K und Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$.

Tabelle 5.7
Parameter der Gitterschwingungen ($\vec{E} \perp \vec{c}$) von $TiSe_2$ und $Ti_{1-x}V_xSe_2$ mit $x = 0.005$ und 0.01 in der Tieftemperaturphase und Vergleich mit Literaturwerten: [a]) Ref. [24], [b]) Ref. [75] und [c]) Ref. [92].

$TiSe_2$					$Ti_{1-x}V_xSe_2$ $x = 0.005$	$x = 0.01$	
$\tilde{\nu}_{TO}$ (cm^{-1}) 77 K	$\tilde{\nu}_{TO}$[a] (cm^{-1}) 88 K	$\tilde{\nu}_{TO}$[b] (cm^{-1}) 91 K	γ_{TO} (cm^{-1}) 77 K	S 77 K	$\tilde{\nu}_{TO}$ (cm^{-1}) 77 K	$\tilde{\nu}_{TO}$ (cm^{-1}) 40 K	$\tilde{\nu}_{TO}$[c] (cm^{-1}) 28 K
~46	45						47
~56	55						64
~76	76						74
							88
118	118	117.8	1.92	0.6	119	119	118
139	137	139.4	2.0	17.5	139	139	139
150	155	150.4	1.68	19.0	150	151	152
							166
171	175	171.3	2.17	3.9	171	172	176
196	199	196.4	1.85	0.6	196	195	198
214		210.9	1.84	0.1	~210	~210	214



Figur 5.10
Dispersionszweige für Phononen in $TiSe_2$ bei Raumtemperatur in Richtung [100] [27]. (1 THz = 33.3 cm^{-1}).

Phasenübergang in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ bei einer V-Konzentration x zwischen 0.05 und 0.1 vollständig unterdrückt wird.

Tabelle 5.7 zeigt, dass wir – zumindest für $TiSe_2$ – neun der elf infrarotaktiven Phononen beobachten konnten. Um einen Ueberblick über die infrarotakiven Moden zu erlangen, ist es sehr illustrativ die Dispersionsrelationen für die Gitterschwingungen von $TiSe_2$ bei Raumtemperatur zu betrachten. Infolge des $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Phasenübergangs kann man Zonenrandschwingungen an den Punkten A, L und M der ursprünglichen Brillouinzone in der neuen Struktur als $\vec{q}=0$ Schwingungen bei Γ optisch messen. Figur 5.10 zeigt die aufgrund von Neutronenstreuung ermittelten Dispersionsrelationen von optischen und akustischen Phononen in Richtung [100] bei Raumtemperatur. Die A_{1g}, E_g und E_u Frequenzen bei Γ wurden mittels Raman- resp. Infrarotspektroskopie gemessen und sind in der Figur mit einem Kreuz gekennzeichnet. Durch Faltung der Zonenrandschwingungen M in den Γ-Punkt können wir einige der in Tabelle 5.7 aufgeführten Gitterschwingungen identifizieren. So werden beispielsweise die akustischen Phononen bei den Wellenzahlen 90 und 152 cm^{-1} durch den Phasenübergang infrarotaktiv und entsprechen den Werten 88 und 155 cm^{-1}. Ebenfalls entspricht die Zonenrandschwingung bei 118 cm^{-1} dem optischen Wert bei 118–119 cm^{-1}. Für die bei höheren Wellenzahlen liegenden infrarotaktiven Moden kann keine eindeutige Zuordnung zu Zonenrandschwingungen gefunden werden. J. A. Holy et al. [24] vermuten, dass die Moden bei 175 cm^{-1} (unsere Messung 171 cm^{-1}) und 199 cm^{-1} (unsere Messung 196 cm^{-1}) durch Faltung von optischen Zonenrandschwingungen bei L resp. M enstanden sind.

Modelle und Ursachen für den Phasenübergang sind bis heute heftig umstritten. Die hier durchgeführten Messungen gestatten uns nicht über eine qualitative Diskussion der Ursache der Phasenumwandlung hinauszugehen. Wir haben im folgenden einige Indizien zusammengestellt, welche darauf hinzuweisen scheinen, dass der Phasenübergang in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ gitterdynamischen Effekten zuzuschreiben ist:

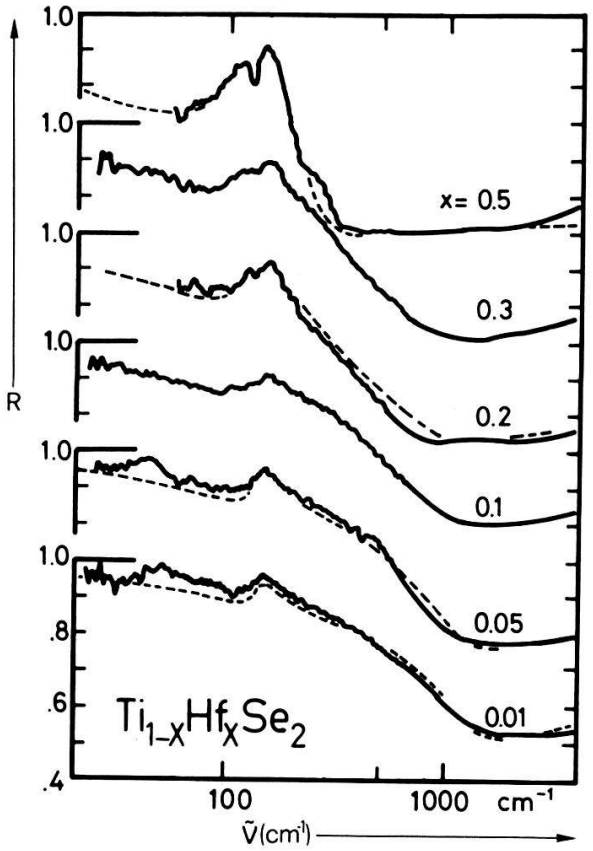
- Von besonderer Bedeutung in Verbindung mit der Gitterinstabilität von $TiSe_2$ ist der TA Phononenzweig in Richtung Γ-L (Vergleiche den akustischen Zweig in Richtung Γ-M bezeichnet mit Σ_2 in Fig. 5.10) [27, 93]. Die Zonenrandschwingung mit Wellenvektor $\vec{q}=\overrightarrow{\Gamma L}$ entspricht der in Fig. 5.8 schematisch dargestellten Auslenkung der Ti und Se Atome. Für $T<T_0$ 'rasten' diese Atome in ihrer Ueberstruktur ein und die Zonenrandschwingung mit $\vec{q}=\overrightarrow{\Gamma L}$ wird, infolge Faltung der L-Punkte in den Γ-Punkt, Raman-aktiv, d.h. resuliert in $\vec{q}=0$ Schwingungen mit Symmetrien A_{1g} und E_g. Die Gitterschwingungen A_{1g} (119 cm^{-1} bei $T=11$ K) und E_g (78 cm^{-1} bei $T=11$ K) zeigen eine Reduktion ihrer Frequenz bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur T_0, das als 'soft-mode' Verhalten gedeutet werden kann [93].
- K. Motizuki et al. [94] haben kürzlich ein mikroskopisches Modell entwickelt, welches die Gitterinstabilität von $TiSe_2$ im Rahmen von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen interpretiert. Dazu haben die Autoren die elektronische Suszeptibilität $\chi(\vec{q}\lambda;\ T=0, 500, 1000\ \mathrm{K})$ für verschiedene Phononenzweige berechnet und zeigen können, dass der Einfluss auf χ am grössten wird wenn $\vec{q}=\overrightarrow{\Gamma L}$ und das Amplitudenverhältnis der Verrückungen von Ti zu Se Atomen 3 : 1 beträgt.
- Einen Hinweis dafür, dass in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ nicht ein CDW-Mechanismus

(CDW = charge density waves, Ladungsdichtewellen) sondern eher gitterdynamische Effekte für die Phasenumwandlung verantwortlich sind, zeigt die Tatsache der Stabilität der $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Ueberstruktur bis zu V-Konzentrationen $x > 0.05$ [95].

5.3. *Freie Ladungsträger und Phononen in $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$*

$TiSe_2$ ist ein Halbmetall mit einer indirekten Bänderüberlappung von 0.2 eV und $HfSe_2$ ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 1.13 eV (siehe § 2.6). Hall-Effekt-Messungen an Mischkristallen $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ [96] zeigen, dass der Raumtemperaturwert von R_H für Konzentrationen $0 \leq x < 0.4$ positiv, für $x \geq 0.4$ negativ ist. Die Anomalie des elektrischen Widerstandes (siehe Fig. 5.4(a)) verschiebt sich bei Ti-Substitution durch Hf zu tieferen Temperaturen und verschwindet für Konzentrationen $x \geq 0.4$ vollständig. Die Unterdrückung des Phasenübergangs in $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ interpretiert I. Taguchi [96] durch eine relative Verschiebung der obersten Valenzbänder und der tiefstliegenden Leitungsbänder, d.h. bei einer Hf Konzentration $x \simeq 0.35$ verschwindet die Ueberlappung des Chalkogen p-Valenzbandes bei Γ mit dem Metall d-Leitungsband bei L (siehe Fig. 5.3).

Da wir für die Mischkristalle $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ zur Zeit weder optische Messungen bei tiefen Temperaturen, noch Strukturuntersuchungen mittels Elektronenmikroskopie vorliegen haben, vermögen die in den folgenden Abschnitten dargelegten Infrarot-Messungen keine neuen Erkenntnisse über Ursachen und Gründe für



Figur 5.11
Reflexionsspektren von Mischkristallen $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.5$) bei Raumtemperatur. (——) gemessene Reflexionswerte mit Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$, (– – –) Modellrechnung.

Tabelle 5.8
Spektroskopische Parameter ε_∞, $\tilde{\nu}_p$ und $\tilde{\nu}_\tau$ sowie daraus abgeleitete Grössen N/m^* und ρ_0 von Mischkristallen $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ bei Raumtemperatur. ρ_{DC} ist der aus Transportmessungen ermittelte elektrische Widerstand bei Raumtemperatur [97].

x	ε_∞	$\tilde{\nu}_p$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_\tau$ (cm^{-1})	N/m^* ($10^{20}\,cm^{-3}$)	ρ_0 ($10^{-4}\,\Omega cm$)	ρ_{DC} ($10^{-4}\,\Omega cm$)
0	29	7000	2800/1580	5.4	34.3	36
0.01	55	10200	1480	11.6	8.5	6.2
0.05	40	7600	1300	6.4	13.5	11.2
0.1	45	6800	1280	5.2	16.6	27.4
0.2	30	4900	1400	2.7	34.9	42.3
0.3	26	4500	1400	2.2	41.5	93.7
0.5	23	3200	2700	1.1	158	163
1	11	740	800	0.06	876	(488)

den Phasenübergang in $TiSe_2$ zu liefern. Wir diskutieren daher lediglich das Verhalten der freien Ladungsträger bei Raumtemperatur und vergleichen die aus optischen Messungen ermittelten Daten mit Transportmessungungen von I. Taguchi [96]. Ferner beschreiben wir die Energieabhängigkeit des infrarotaktiven E_u-Mode als Funktion der Hf Konzentration und diskutieren insbesondere das Auftreten eines Zwei-Moden-Verhaltens für $0.2 \leqslant x \leqslant 0.5$.

Figur 5.11 zeigt die Reflexionsspektren von $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ bei Raumtemperatur und Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$. Die Spektren wurden mit der in § 4.1 beschriebenen dielektrischen Funktion (gestrichelte Kurve) analysiert. Die Daten für die freien Ladungsträger sind in Tabelle 5.8, jene der Gitterschwingungen in Tabelle 5.9 dargestellt.

Die Abnahme der Plasmafrequenz ω_p und der Grösse N/m^* sind im Einklang mit dem Halbmetall-Halbleiter-Uebergang in der Mischkristallreihe $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$. Aus Tabelle 5.8 geht hervor, dass für Konzentrationen $x = 0.01$ und 0.05 die Plasmafrequenz ω_p und dementsprechend N/m^* deutlich grösser sind als für $x = 0$. Diese Anomalie wird verursacht durch den in Mischkristallen vorhandenen Kationenüberschuss und den damit verbundenen Anstieg der Elektronenkonzentration. Für $x > 0.05$ nimmt N/m^* mit ansteigender Hf-Konzentration allmählich ab, weist jedoch bei $x = 0.05$ immer noch den erstaunlich hohen Wert von $N/m^* = 1.1 \times 10^{20}\,cm^{-3}$ auf. I. Taguchi [96] hat für Konzentrationen $x = 0.4$

Tabelle 5.9
Abhängigkeit der Phononen-Parameter $\tilde{\nu}_{TO}$, γ_{TO} und S von der Konzentration x in $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ bei Raumtemperatur.

x	Phonon 1 $\tilde{\nu}^1_{TO}$ (cm^{-1})	γ^1_{TO} (cm^{-1})	S^1	Phonon 2 $\tilde{\nu}^2_{TO}$ (cm^{-1})	γ^2_{TO} (cm^{-1})	S^2
0	143	30	55			
0.01	142	16	120			
0.05	140	16	120			
0.1	140	16	100			
0.2	138	17	39	115	18	70
0.3	140	16	20	113	35	85
0.5	136	10	9	108	22	66
1				108	17	29

und 0.5 ein metallisches Verhalten des elektrischen Widerstandes beobachtet, was zunächst im Widerspruch zu dem postulierten Halbmetall-Halbleiter-Uebergang bei $x \simeq 0.35$ zu sein scheint. Gemäss I. Taguchi verhält sich jedoch $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ mit $x = 0.4$ und 0.5 ähnlich wie der entartete Halbleiter TiS_2, d.h. das metallische Verhalten wird verursacht durch Kationenüberschuss und/oder strukturelle Fehlordnungen (siehe § 5.1.1).

In Tabelle 5.8 vergleichen wir den aus den spektroskopischen Parametern ermittelten optischen Widerstand ρ_0 von Kristallen $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ mit den entsprechenden Gleichstromwiderstandswerten ρ_{DC}. Die optischen Messungen und die Transportuntersuchungen wurden durchgeführt an Proben welche aus derselben Züchtungsampulle stammen. Eine Ausnahme bildet die undotierte Verbindung $HfSe_2$. Die Uebereinstimmung von ρ_0 mit ρ_{DC} bei Raumtemperatur ist in $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ Kristallen bedeutend besser als in der Mischkristallreihe $Ti_{1-x}V_xSe_2$ (siehe § 5.2.1). Dies mag damit zusammenhängen, dass die Dämpfungskonstante ω_τ im Rahmen der Drude-Theorie die Streumechanismen in $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ besser zu beschreiben vermag als in $Ti_{1-x}V_xSe_2$, wo V Verunreinigungen zu anomalen Transporteigenschaften und Lokalisierung von Ladungsträgern Anlass geben (siehe § 5.2.2 und 5.4.2).

Die Reflexionsspektren von $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ (Fig. 5.11) zeigen im Konzentrationsbereich $0.2 \leqslant x \lesssim 0.5$ ein Zwei-Moden-Verhalten. Die Frequenz der Gitterschwingung ω^1_{TO}, assoziiert mit der Endverbindung $TiSe_2$, nimmt mit zunehmendem Hf Gehalt kontinuierlich ab. Die Phononenfrequenz ω^2_{TO}, charakteristisch für die Endverbindung $HfSe_2$, nimmt für Hf Konzentrationen $0.2 \leqslant x \leqslant 0.5$ ab und scheint zwischen $x = 0.5$ und $x = 1$ konstant zu bleiben (Tabelle 5.9). I. F. Chang und S. S. Mitra [98] diskutieren den Uebergang von einem Ein- auf ein Zwei-Moden-Verhalten in $A_{1-x}B_xC$ Verbindung (z.B. $S_{1-x}Se_xCd$, $P_{1-x}As_xIn$) auf Grund eines Massen-Kriteriums. Es wird gezeigt, dass für Ein-Mode-Systeme die Bedingung $m_A > M_{BC}$ und $m_B > M_{AC}$ gelten muss, während für Zwei-Moden-Systeme $m_A < M_{BC}$ und $m_B > M_{AC}$ erfüllt sein muss (M ist die reduzierte Masse). Ein Verleich der Phononenspektren von $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ mit $Ti_{1-x}V_xS_2$ (siehe § 5.4) zeigt, dass in der letztgenannten Mischristallreihe keine Anzeichen für ein Zwei-Moden-Verhalten erkennbar sind.

Auf Grund des obgenannten Massen-Kriteriums können wir zumindest qualitativ das unterschiedliche Verhalten dieser zwei Systeme begründen:

- In $Ti_{1-x}V_xS_2$ gilt $m_{Ti} = 48 \gg M_{VS_2} = 14$ und $m_V = 50 \gg M_{TiS_2} = 14$. Ein Zwei-Moden-Verhalten ist unmöglich.
- In $Ti_{1-x}Hf_xSe_2$ ist $m_{Ti} = 48 > M_{HfSe_2} = 42$ und $m_{Hf} = 178 \gg M_{TiSe_2} = 18$. Die reduzierte Masse M_{HfSe_2} ist hier bedeutend grösser und erreicht fast den für das Auftreten eines Zwei-Moden-Verhaltens nötigen Wert m_{Ti}. Diese Mischkristalle scheinen einen Grenzfall zwischen reinem Ein- und reinem Zwei-Moden-Verhalten darzustellen, da die typische Zwei-Phononenstruktur sich nicht über den ganzen Konzentrationsbereich x erstreckt.

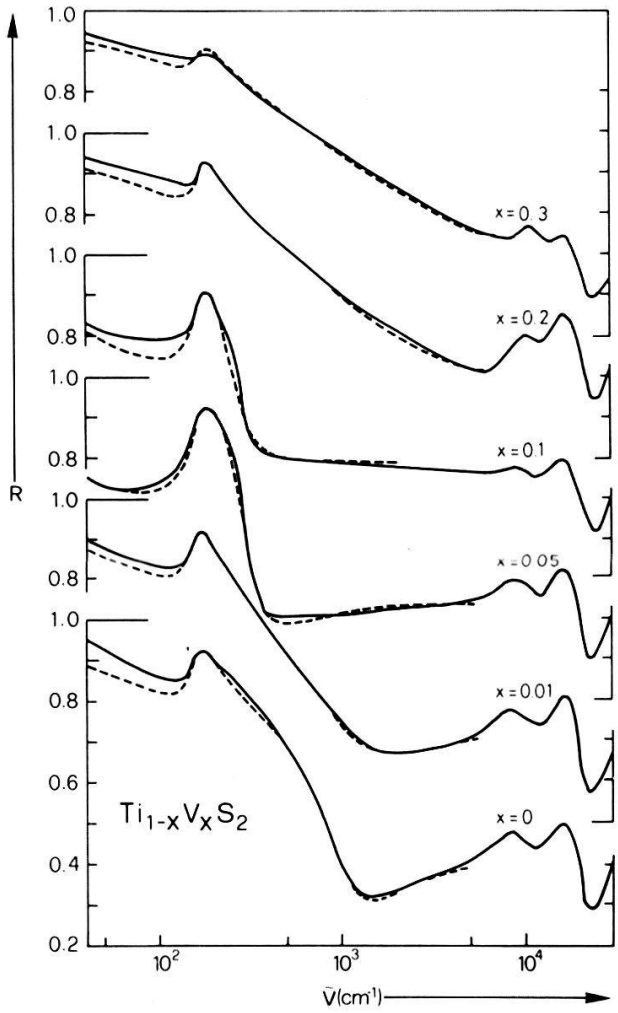
Es wäre nun interessant nach Mischkristallen von Uebergangsmetall-Dichalkogeniden zu suchen, welche ein sich über den ganzen Konzentrationsbereich x erstreckendes Zwei-Moden-Verhalten aufweisen und zu untersuchen, ob das für $A_{1-x}B_xC$ Verbindungen gültige Massen-Kriterium auch für Uebergangsmetall-Dichalkogenide gültig ist.

5.4. $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$

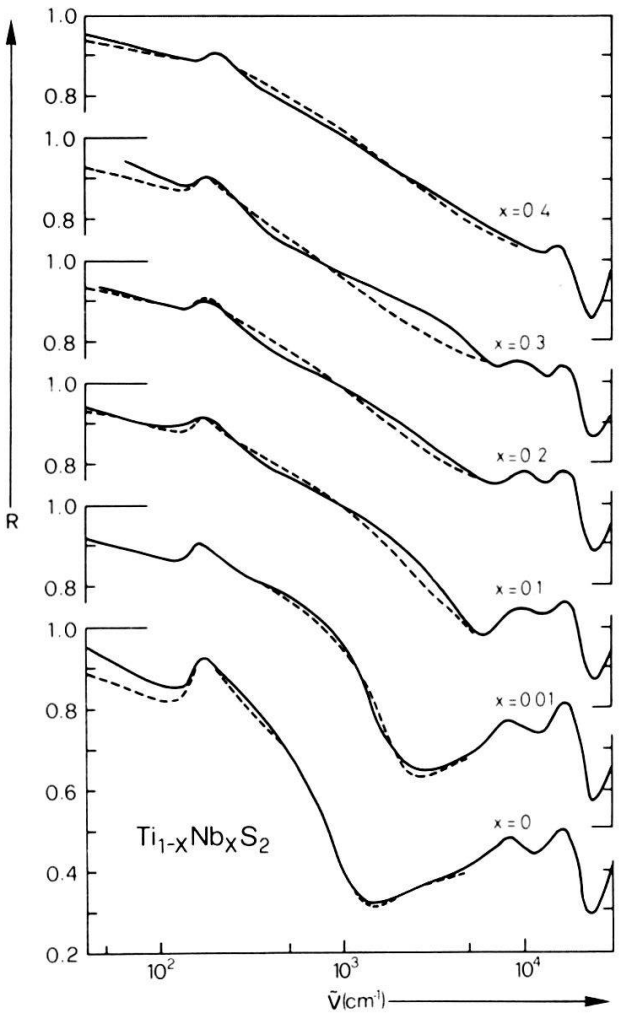
Die optischen und elektrischen Eigenschaften von TiS_2 sind in § 5.1 ausführlich diskutiert worden. Das metallische Verhalten dieser Verbindung wurde interpretiert in Zusammenhang mit der Besetzung des tiefstliegenden Leitungsbandes am Symmetriepunkt L der Brillouinzone (siehe Fig. 5.2) mit Elektronen, hervorgerufen durch chemische und/oder strukturelle Fehlordnungen. In diesem Kapitel untersuchen wir den Einfluss der Zulegierung der Elemente V und Nb auf das optische und elektronische Verhalten dieser Verbindung. Dazu wurde mit Messungen winkelaufgelöster Photoemission die elektronische Struktur von $Ti_{1-x}V_xS_2$ bestimmt. Besonderes Interesse galt dabei der elektronischen Struktur bei $\Gamma(A)$ und $L(M)$ der Brillouinzone und deren Abhängigkeit von der V Konzentration.

5.4.1. *Optische Eigenschaften von $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$*

Figur 5.12 und 5.13 zeigen die Reflexionsspektren ($\vec{E} \perp \vec{c}$) von $Ti_{1-x}V_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) bei Raumtemperatur und im Energiebereich zwischen 40 und 30000 cm^{-1} (50 meV – 3.7 eV). Die Spektren wurden



Figur 5.12
Reflexionsspektren von Mischkristallen $Ti_{1-x}V_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) bei Raumtemperatur. (——) gemessene Reflexion mit Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$. (– – –) Modellrechnung.



Figur 5.13
Reflexionsspektren von Mischkristallen $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) bei Raumtemperatur. (——) gemessene Reflexion mit Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$. (– –) Modellrechnung.

mit der in § 4.1 beschriebenen dielektrischen Funktion analysiert, die sich zusammensetzt aus den Suszeptibilitätsbeiträgen der freien Ladungsträger, der Phononen und der Valenzelektronen. Die dargestellten Reflexionsmessungen wurden bis in den UV-Bereich erweitert, um für die Proben mit grösserer Ladungsträgerkonzentration die Plasmakante ganz erfassen zu können. Im Energiebereich zwischen etwa 1 und 3 eV zeigt die Reflektivität zwei deutlich erkennbare Maxima, die Interbandübergängen zugeschrieben werden. Für TiS_2 entsprechen die Maxima den Interbandübergängen $\Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_3^+$ (8225 cm^{-1}, 1.02 eV) und $\Gamma_3^- \rightarrow \Gamma_1^+$ (15726 cm^{-1}, 1.95 eV). Die Zuordnung stimmt gut mit den theoretischen Bandstrukturen von A. Zunger und A. J. Freeman [41] überein. Wir wollen uns hier jedoch nicht weiter mit Interbandübergängen beschäftigen und verweisen auf eine Untersuchung optischer Uebergänge in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B von S. C. Bayliss und W. Y. Liang [99].

Die Ergebnisse der Anpassung des theoretischen Modells an die gemessenen Reflexionsspektren von $Ti_{1-x}M_xS_2$ mit M = V und Nb sind in Tabelle 5.10 und 5.11 zusammengefasst. Aehnlich wie in TiS_2 und $TiSe_2$ haben wir für die Beschreibung der freien Ladungsträger in $Ti_{1-x}V_xS_2$ zwei verschiedene

Tabelle 5.10
Eigenschaften der freien Ladungsträger von $Ti_{1-x}V_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) bei Raumtemperatur. ρ_{DC} ist der aus Transportmessungen ermittelte Gleichstromwiderstand bei Raumtemperatur [9].

$Ti_{1-x}V_xS_2$						
x	$\tilde{\nu}_p$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_\tau^{(1)}$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_\tau^{(2)}$ (cm^{-1})	N/m^* ($10^{20}\,cm^{-3}$)	ρ_0 ($10^{-3}\,\Omega cm$)	ρ_{DC} ($10^{-3}\,\Omega cm$)
0	5020	980	510	2.8	1.2	1.1
0.01	6210	1950	1200	4.3	1.9	2
0.05	2810	1600	1600	0.9	12	11
0.1	4400	2200	1300	2.1	4	23
0.2	19000	8900	5800	40	1.0	2.2
0.3	~30000	~17000	~9800	~100	~0.6	0.8

$Ti_{1-x}Nb_xS_2$					
x	$\tilde{\nu}_p$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}_\tau$ (cm^{-1})	N/m^* ($10^{20}\,cm^{-3}$)	ρ_0 ($10^{-3}\,\Omega cm$)	ρ_{DC} ($10^{-3}\,\Omega cm$)
0	5020	980/510	2.8	1.2	1.1
0.01	9300	1800	9.6	1.2	0.75
0.1	22500	7500	56.7	0.9	1.3
0.2	29500	12500	97.4	0.9	1.3
0.3	~34000	~20000	~129	~1.0	1.3
0.4	~39000	~17500	~170	~0.7	—

Tabelle 5.11
Spektroskopische Parameter der Phononen von $Ti_{1-x}V_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) bei Raumtemperatur und Polarisation $\vec{E} \perp \vec{c}$. ε_∞ ist die Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante.

$Ti_{1-x}V_xS_2$				
x	ε_∞	$\tilde{\nu}_{TO}$ (cm^{-1})	γ_{TO} (cm^{-1})	S
0	19.8	158	20	90
0.01	21	159	20	85
0.05	24	165	20	65
0.1	36	168	20	60
0.2	26	175	19	90
0.3	~29	~177	>35	~90

$Ti_{1-x}Nb_xS_2$				
x	ε_∞	$\tilde{\nu}_{TO}$ (cm^{-1})	γ_{TO} (cm^{-1})	S
0	19.8	158	20	90
0.01	20	158	30	90
0.1	21	160	30	90
0.2	31	168	38	90
0.3	~30	~170	~45	~90
0.4	~30	~185	~50	~90

frequenzunabhängige Dämpfungsparameter ω_τ benützt: $\omega_\tau^{(1)}$ für eine gute Anpassung an die Messwerte unterhalb von $\tilde{\nu} \simeq 180\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $\omega_\tau^{(2)}$ für die bestmögliche Anpassung im Bereich $\tilde{\nu} \gtrsim 180\ \mathrm{cm}^{-1}$ (Tabelle 5.10). Die Eigenschaften der freien Ladungsträger in der Mischkristallreihe $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ wurden mit nur einem Dämpfungsterm ω_τ beschrieben. Wie Fig. 5.13 zeigt, bestehen für Konzentrationen $x \geqslant 0.1$ zwischen gemessenen und berechneten Spektren teilweise beträchtliche Abweichungen, welche im Rahmen des Drude-Modells nicht behoben werden können.

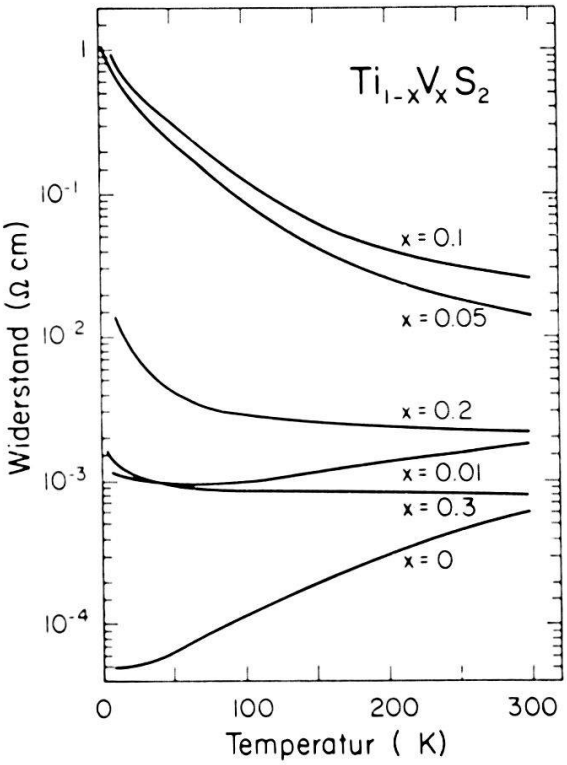
Im folgenden Abschnitt sind die aus optischen Messungen ermittelten Eigenschaften der freien Ladungsträger von $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ bei Raumtemperatur zusammengefasst.

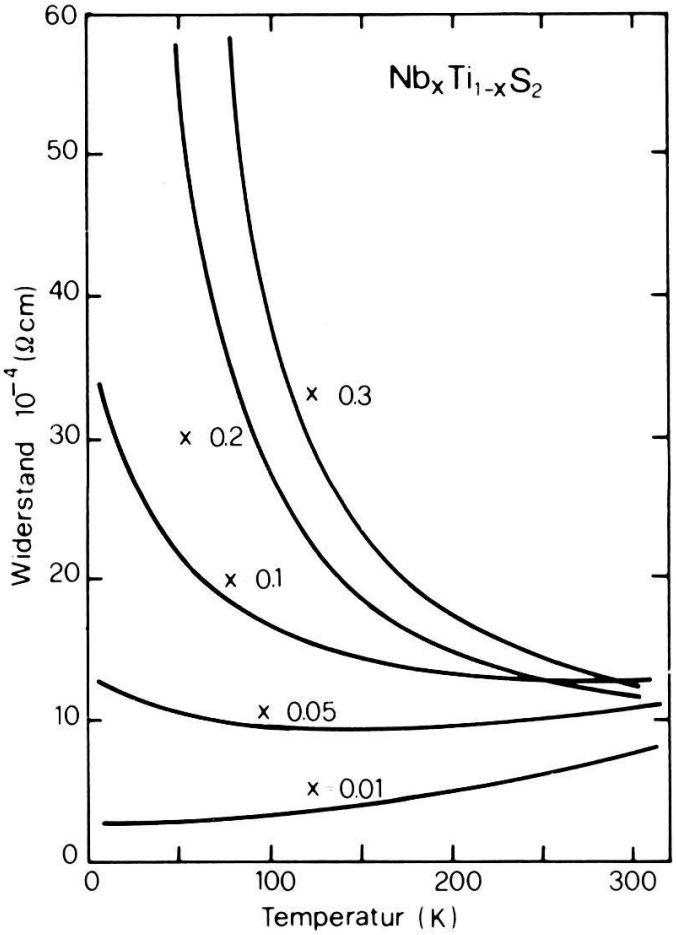
- In der optischen Reflektivität von $Ti_{1-x}V_xS_2$ beobachtet man eine deutliche Rot-Verschiebung der Plasmakante für V-Konzentrationen $x = 0.05$ und $x = 0.1$, welche im Rahmen der Drude-Theorie als Minimum der Ladungsträgerkonzentration N/m^* interpretiert wird [100]. Der optische Widerstand, ermittelt aus Gl. (4.8) unter Benützung von $\omega_\tau^{(1)}$ (siehe Tabelle 5.10), ist mit $\rho_0 = 1.2 \times 10^{-2}\ \Omega\mathrm{cm}$ etwa 10 mal so gross wie in der reinen, undotierten Verbindung TiS_2. Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die ausgezeichnete Uebereinstimmung zwischen ρ_0 und dem aus Transportmessungen ermittelten Gleichstromwiderstand ρ_{DC} in der Mischkristallreihe $Ti_{1-x}V_xS_2$, ausser für $x = 0.1$ (Tabelle 5.10).
- Die Eigenschaften der freien Ladungsträger in $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ bei Raumtemperatur zeigen nicht die in $Ti_{1-x}V_xS_2$ beobachtete anomale Konzentrationsabhängigkeit. Die Plasmafrequenz ω_p und daher auch N/m^* steigen mit zunehmender Nb Konzentration kontinuierlich an. Die Widerstandswerte ρ_0 und ρ_{DC} (bei $T = 300$ K) stimmen grössenordnungsmässig überein und sind fast unabhängig von x.
- Bemerkenswert ist der starke Anstieg des Dämpfungsterms ω_τ in den Mischkristallen $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ mit zunehmender V resp. Nb Konzentration. A. Borghesi et al. [101] haben mit Thermo-Reflexionsmessungen an $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ das starke Anwachsen des Plasmon-Dämpfungsterms ω_τ ebenfalls beobachten können. Die Autoren führen den Anstieg des Dämpfungsterms ω_τ auf die durch Zufügung von Fremdatomen induzierte Unordnung in diesen Kristallen zurück. In § 5.4.2 werden wir näher auf diese Phänomene eingehen und Unordnung als mögliche Ursache von Lokalisierung von Ladungsträgern in $Ti_{1-x}M_x(S/Se)_2$ Mischkristallen diskutieren.

In Tabelle 5.11 sind die spektroskopischen Parameter der Phononen für $Ti_{1-x}V_xS_2$ sowie für $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ dargestellt. Gemäss dem in § 5.3 aufgestellten Massen-Kriterium ist in diesen Mischkristallen ein eindeutiges 'Ein-Mode' Verhalten zu erwarten, was – zumindest bis $x = 0.4$ – experimentell bestätigt werden konnte.

5.4.2. *Transportmessungen an $Ti_{1-x}M_xS_2$ mit $M = V$ und Nb*

Figur 5.14 zeigt den Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes von $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$. Bei kritischen Konzentrationen $x_c = 0.1$ in $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $x_c = 0.3$ in $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ erreicht der elektrische Widerstand bei tiefen Temperaturen als Funktion von x ein deutliches Maximum. Die Auswirkung der





Figur 5.14
Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von $Ti_{1-x}V_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$) [9].

Zulegierung von Fremdatomen ist besonders ausgeprägt in $Ti_{1-x}V_xS_2$, wo bei einer Vanadium Konzentration $x = 0.1$ der elektrische Widerstand bei Helium-Temperaturen um etwa 5 Grössenordnungen höher liegt als der entsprechende Wert für TiS_2. Weiter ist in Fig. 5.14 die völlig veränderte Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei V resp. Nb Zulegierung in TiS_2 ersichtlich.

In den folgenden Abschnitten wollen wir am Beispiel der Mischkristallreihe $Ti_{1-x}V_xS_2$ einige typische Eigenschaften der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes diskutieren und Hinweise geben für die mögliche Existenz einer Lokalisierung von Ladungsträgern, die auftritt als Folge der Zulegierung von Fremdatomen.

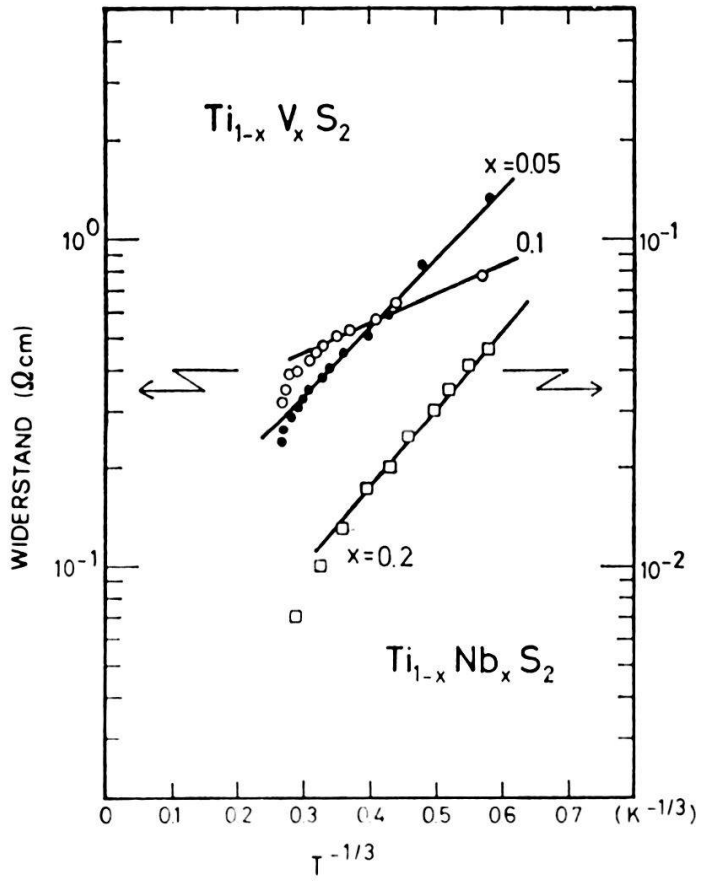
Im Konzentrationsbereich $(0.04 < x \leq 0.1)$ entspricht die elektrische Leitfähigkeit oberhalb 200 K einem thermisch aktivierten Prozess beschrieben durch

$$\sigma \sim \exp(-\Delta E/kT) \tag{5.3}$$

mit ΔE der Aktivierungsenergie. Der grösste Wert von ΔE tritt bei $x = 0.1$ auf und beträgt rund 35 meV [102]. Bei tiefen Temperaturen kann die elektrische Leitfähigkeit durch

$$\sigma \sim \exp(-B/T)^{1/3} \tag{5.4}$$

beschrieben werden. Eine derartige Temperaturabhängigkeit ist typisch für



Figur 5.15
$Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}Nb_xS_2$: Elektrischer Widerstand als Funktion von $T^{-1/3}$ entsprechend dem "variable range hopping" Mechanismus in zweidimensionalen Systemen.

sogenannte 'variable range hopping' Mechanismen in zweidimensionalen Systemen [103, 104]. Figur 5.15 zeigt, dass Gl. (5.4) bei Temperaturen $T<30$ K für V Konzentrationen $x=0.05$ und $x=0.1$ in $Ti_{1-x}V_xS_2$ sowie für die Nb Konzentration $x=0.2$ in $Ti_{1-x}Nb_xS_2$ gut erfüllt ist.

Für Konzentrationen $x>0.1$ zeigt das System $Ti_{1-x}V_xS_2$ die Tendenz wieder metallisch zu werden und weist für die Konzentration $x_0=0.35$ einen Nichtmetall-Metall-Uebergang auf [102]. Bei der Konzentration $x=0.3$ zeigt die elektrische Leitfähigkeit σ einen praktisch temperaturunabhängigen Verlauf und beträgt rund $10^3\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ (vergleiche dazu $\rho(T)=1/\sigma(T)$ in Fig. 5.14(a)). Dieses Verhalten interpretieren wir, basierend auf einer von N. F. Mott eingeführten Theorie, als Lokalisierung von Ladungsträgern. Gemäss N. F. Mott [105, 106] wird durch Zufügung von Fremdatomen in ein wohlgeordnetes System eine Unordnung eingeführt. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eines derart ungeordneten Systems wird durch

$$\sigma(T)=\sigma_{min}\exp[-(E_c-E_F)/kT] \tag{5.5}$$

beschrieben mit

$$\sigma_{min}=0.05e^2/\hbar\bar{a} \tag{5.6}$$

E_c ist die Beweglichkeitskante ('mobility edge') und stellt innerhalb des Leitungsbandes eine Grenzenergie zwischen ausgedehnten und lokalisierten Elektronenzuständen dar, während $\bar{a}$ einen charakteristischen mittleren Abstand zwischen den lokalisierten Zentren der Unordnung verursachenden Verunreinigungen bedeutet. Für V Konzentrationen $x\simeq x_0$ liegt die Beweglichkeitskante sehr nahe beim Fermi-Niveau, was sich darin äussert, dass die Leitfähigkeit $\sigma(T)$ durch σ_{min}, die minimale metallische Leitfähigkeit, charakterisiert ist. Eine Berechnung von σ_{min} mit (5.6) und $\bar{a}=5.74$ Å für $Ti_{0.65}V_{0.35}S_2$ ergibt den Wert $212\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ [102]. Der aus Fig. 5.14(a) experimentell bestimmte Wert für σ_{min} liegt um etwa einen Faktor 5 über dem soeben berechneten Wert. Folgende Gründe können dafür verantwortlich sein: Kationenüberschuss und/oder Frenkel-Defekte. Wie wir in § 2.3 dargelegt haben, ist die Mischkristallreihe $Ti_{1-x}V_xS_2$ charakterisiert durch einen nicht zu vernachlässigenden Metallüberschuss. Es ist daher denkbar, dass überschüssige Metall-Atome, welche sich an nicht-regulären Gitterplätzen befinden, delokalisierte Elektronen abzugeben vermögen, und so einen Anstieg des experimentellen Wertes von σ_{min} verursachen.

Eine weitere Möglichkeit die anomalen Transporteigenschaften von $Ti_{1-x}V_xS_2$ wie auch von $Ti_{1-x}V_xSe_2$ zu interpretieren basiert auf einem 'Akzeptor-ähnlichen' Verhalten der V Verunreinigungen. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an $Ti_{1-x}V_xS_2$ und $Ti_{1-x}V_xSe_2$ zeigen, dass V ein magnetisches Moment μ_{eff} aufweist, das zudem mit der Konzentration x variiert. C. Lévy-Clement et al. [68] haben für $Ti_{0.98}V_{0.02}S_2$ und $Ti_{0.96}V_{0.04}S_2$ ein magnetisches Moment von $\mu_{eff}=3.69$ resp. 3.83 μ_B gemessen, was ziemlich genau dem für V^{2+} Ionen erwarteten Wert von 3.87 μ_B entspricht. Eine starke Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Moments von V wurde in $Ti_{1-x}V_xSe_2$ beobachtet: $\mu_{eff}\simeq 3.5\,\mu_B$ ist am grössten für V-Konzentrationen $x=0.1\%$ und nimmt mit ansteigendem x stetig ab ($\mu_{eff}\simeq 1.2\,\mu_B$ für $x=30\%$) [107]. C. Schlenker et al. [107] interpretieren die Existenz magnetischer Momente in

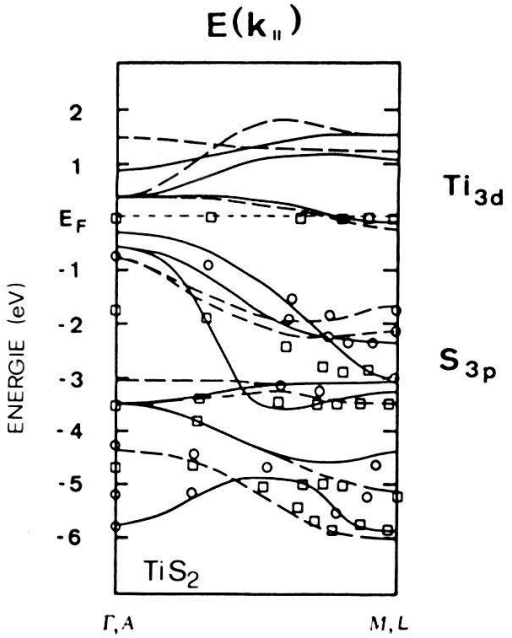
$Ti_{1-x}V_xSe_2$ in Verbindung mit V^{2+} resp. V^{3+} Ionen dahin, dass bei niedrigen Konzentrationen x, Vanadium als 'Akzeptor' ('trap') für Elektronen wirkt. Demzufolge werden freie Elektronen aus dem tiefstliegenden Leitungsband bei L (siehe Fig. 5.3) entfernt und in V Zentren lokalisiert.

Es soll abschliessend bemerkt werden, dass beide Mechanismen, das Phänomen der Unordnung wie auch das Akzeptor-ähnliche Verhalten der V Verunreinigungen, gleichzeitig wirksam sein können und die beobachtete Anomalie der Transporteigenschaften in $Ti_{1-x}V_x(S/Se)_2$ verursachen. Es wäre interessant, magnetische Messungen an $Ti_{1-x}Nb_x(S/Se)_2$ Mischkristallen durchzuführen und zu untersuchen, ob Nb – ähnlich wie V – ebenfalls ein magnetisches Moment aufweist. Dies könnte Aufschluss darüber geben, ob auch in Kristallen mit Nb Substitution Unordnung oder ebenfalls, zumindest teilweise, ein Akzeptor-ähnliches Verhalten der 'Fremdatome' für den Anstieg des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen verantwortlich ist.

5.4.3. *Winkelaufgelöste Photoemission aus $Ti_{1-x}V_xS_2$*

Ziel der in diesem Abschnitt dargelegten Untersuchungen war es, die elektronische Struktur von $Ti_{1-x}V_xS_2$ mit Messungen winkelaufgelöster Photoemission zu bestimmen. An Einkristallen mit V Konzentrationen $x = 0$, 0.01, 0.05 und 0.2 wurden die Energieverteilungskurven (EDC's) mit Anregungsstrahlungen HeI(21.2 eV) und HeII(40.8 eV) winkelaufgelöst gemessen und gemäss dem in § 4.2 skizzierten Verfahren über Gl. (4.32) die zweidimensionale Bandstruktur $E(\vec{k}_{\parallel})$ ermittelt.

Figur 5.16 zeigt die zweidimensionale Bandstruktur $E(\vec{k}_{\parallel})$ von TiS_2 längs ΓM (resp. AL) (siehe Brillouinzone Fig. 2.7). Zum Vergleich ist die von A. Zunger und A. J. Freeman [41] theoretisch ermittelte Bandstruktur eingezeichnet. Der Verlauf der experimentell bestimmten Bandstruktur stimmt gut mit den



Figur 5.16
Zweidimensionale Bandstruktur $E(\vec{k}_{\parallel})$ von TiS_2 entlang ΓM (resp. AL) [14, 67]. (——) bedeutet berechnete Bänder längs ΓM und (– – –) längs AL gemäss A. Zunger und A. J. Freeman [41].

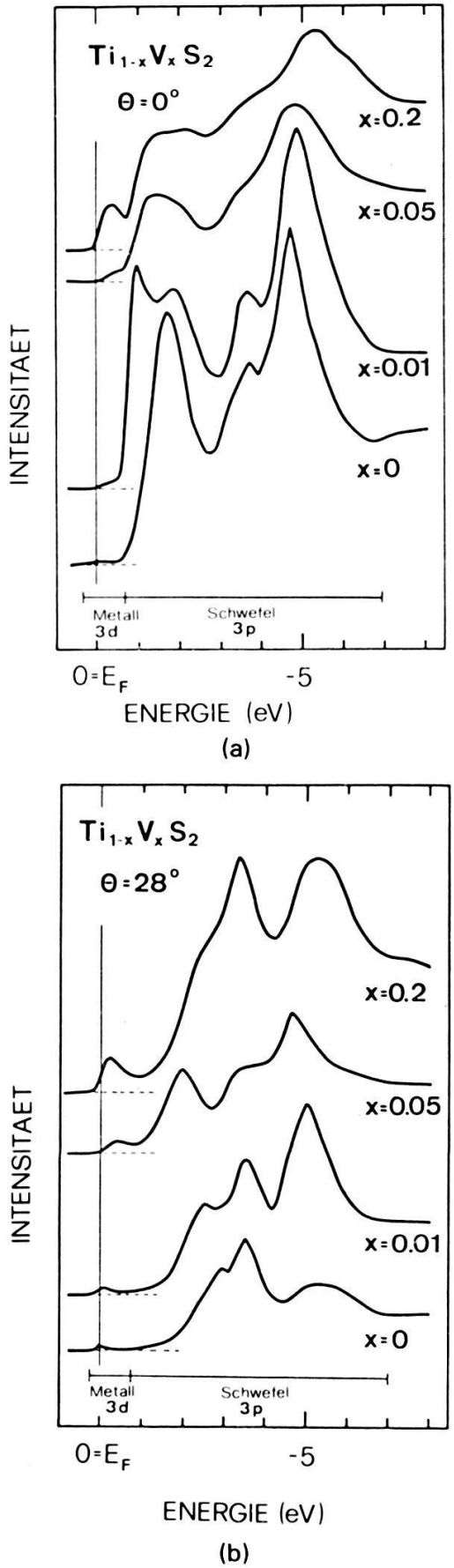
theoretischen Werten überein wie auch mit einer experimentellen Bestimmung von $E(\vec{k}_{\parallel})$ durch C. H. Chen et al. [35]. Unterschiede zwischen früheren UPS Messungen an TiS_2 [35, 39] und den hier dargelegten Ergebnissen bestehen einzig in einer schwachen Struktur knapp unterhalb des Fermi Niveaus E_F. Diese Struktur ist sehr schmal, dispersionslos und erstreckt sich über den ganzen Bereich der Brillouinzone. Die Intensität dieser Struktur steigt beim Uebergang der Anregungsstrahlung von HeI zu HeII an, was auf einen d-Charakter dieser Zustände schliessen lässt [14]. Eine ähnliche Struktur knapp unterhalb des Fermi-Niveaus wurde von D. K. G. de Boer et al. [108] an $TiTe_2$ gemessen. Diese Autoren interpretieren die Struktur als Zustände mit gemischen $\vec{k}$-Werten, hervorgerufen durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung oder durch elektronische Polarisation innerhalb einer Ti–Te Bindung. In [14] wird diese Struktur eingehend diskutiert, wobei die Meinung vertreten wird, dass es sich dabei eher um Emission aus Anfangszuständen handelt, welche durch Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung und/oder strukturelle Fehlordnungen entstehen. Wir können im Rahmen dieser Arbeit nicht näher auf diesen umstrittenen Aspekt der winkelaufgelösten Photoemission in $Ti_{1+\delta}S_2$ eingehen und diskutieren in den folgenden Abschnitten den Einfluss von V auf die elektronische Bandstruktur von TiS_2.

In Fig. 5.2 haben wir schematisch die elektronische Struktur von $Ti_{1+\delta}S_2$ skizziert. Es ist zu erwarten, dass durch V Zulegierung in TiS_2 vor allem die Besetzung der Zustandsdichte des Leitungsbandes am L-Punkt der Brillouinzone ändert. Unser Augenmerk richtet sich daher hauptsächlich auf Emission am $\Gamma(A)$-Punkt (d.h. Wellenvektor $\vec{k}_{\parallel}=0$ und Polarwinkel $\theta=0°$) und auf Emission von Photoelektronen aus dem Zonenrand $L(M)$. Die Emission aus dem Zonenrand der Brillouinzone entspricht dem Wellenvektor $|\vec{k}_{\parallel}|=2\pi/\sqrt{3}a$. Ueber Gleichung (4.32) kann die zur Erfüllung dieser Bedingung notwendige Winkeleinstellung berechnet werden, welche bei HeI Anregungsstrahlung $\theta=28°$ beträgt.

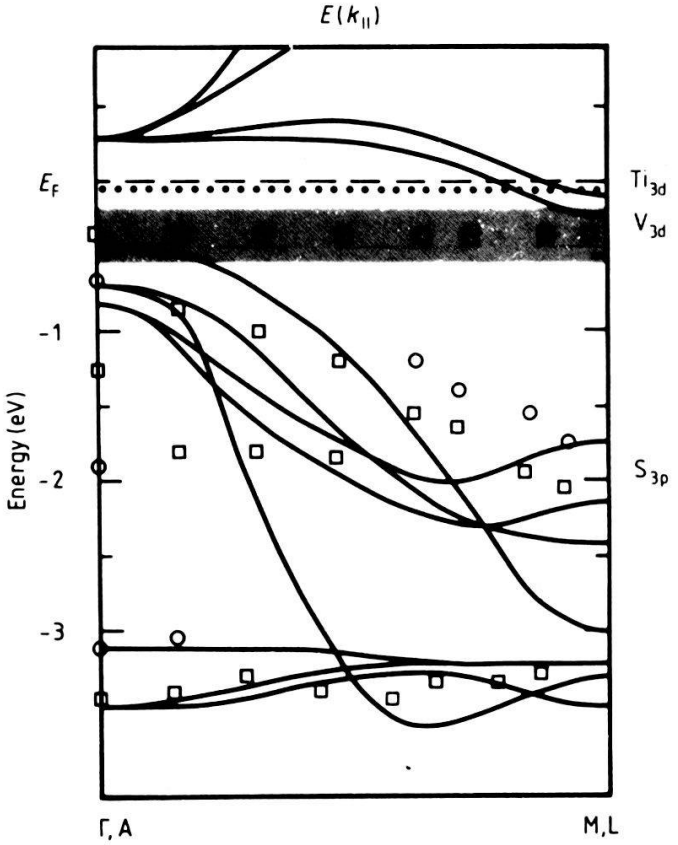
Figur 5.17 zeigt die winkelaufgelösten Energieverteilungskurven (EDC's) von $Ti_{1-x}V_xS_2$ als Funktion der V Konzentration bei Normalemission entlang ΓA und bei Zonenrandemission $L(M)$. Aus den Energieverteilungskurven lassen sich folgende Aussagen gewinnen [67]:

- Die Zahl der besetzten Zustände zeigt ein deutliches Minimum für die V Konzentration $x=0.05$.
- Bei einer Bindungsenergie von etwa 0.35 eV unterhalb des Fermi-Niveaus entwickelt sich eine schmale, dispersionslose Struktur, die sich mit zunehmender V Konzentration verbreitert und bei $x=0.2$ bis an das Fermi-Niveau heranreicht.
- Ein Vergleich der Energieverteilungskurven angeregt mit HeI und HeII weist eindeutig auf einen d-Charakter der knapp unterhalb des Fermi-Niveaus gelegenen Zustände hin.

Um Informationen über das Dispersionsverhalten dieser Struktur zu erhalten, wurden die Energieverteilungskurven von $Ti_{0.95}V_{0.05}S_2$ für Polarwinkel zwischen $\theta=0°$ und 28° gemessen und daraus – analog wie in TiS_2 – die zweidimensionale Bandstruktur $E(\vec{k}_{\parallel})$ entlang ΓM resp. AL ermittelt (Fig. 5.18). Im Gegensatz zu den obersten S $3p$ Valenzbändern zeigt diese Struktur keinerlei Dispersion und wird als V $3d$ Störband interpretiert [14, 67]. Für $Ti_{1-x}V_xS_2$ mit $x=0.05$ beträgt



Figur 5.17
(a) Energieverteilungskurven von $Ti_{1-x}V_xS_2$ bei $\Theta = 0°$ ($\Gamma(A)$-Punkt) gemessen mit HeI. (b) EDC's von $Ti_{1-x}V_xS_2$ bei $\Theta = 28°$ ($L(M)$-Punkt) gemessen mit HeI [14, 67].



Figur 5.18
Zweidimensionale Bänderstruktur $E(\vec{k}_{\parallel})$ von $Ti_{0.95}V_{0.05}S_2$ längs ΓM (resp. AL) ermittelt aus den EDC's mit HeI (21.2 eV) □ bedeuten deutliche und ○ schwach ausgeprägte Strukturen in den EDC's [67]. Die berechneten Energiebänder gemäss A. Zunger und A. J. Freeman [41] sind dargestellt durch ausgezogene Linien. Die Breite des V 3*d* Störbandes ist durch das schraffierte Band gekennzeichnet und die Lage der Ti 3*d* Störzustände durch Punkte angedeutet.

die Breite des V 3*d* Störbandes rund 0.35 eV und liegt deutlich unterhalb des Fermi-Niveaus, während für $x \geqslant 0.2$ dieses Störband die Fermi-Energie zu überschneiden beginnt.

Aufgrund der vorliegenden Messungen mit winkelaufgelöster Photoemission können die anomale Konzentrationsabhängigkeit der optischen und elektrischen Eigenschaften von $Ti_{1-x}V_xS_2$ zumindest qualitativ verstanden werden. Die Energieverteilungskurven zeigen, dass infolge V Zulegierung in TiS_2 zwischen dem höchstgelegenen S 3*p* Valenzband und dem tiefstgelegenen Ti 3*d* Leitungsband ein Störband ('Impurity-band') induziert wird. Dieses Störband ist für die Vanadium Konzentration $x = 0.05$ äusserst schmal, dispersionslos und liegt klar unterhalb der Fermi-Kante. Mit zunehmender V Konzentration wird dieses Band breiter und beginnt für $x \geqslant 0.2$ das Fermi-Niveau zu überlappen. Nach N. F. Mott [106] besteht ein solches Störband aus lokalisierten Zuständen, die Anlass geben können zu folgendem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit: ein 'variable-range-hopping' Mechanismus bei genügend tiefen Temperaturen und eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen.

Wie in § 5.4.2 gezeigt, konnte für V Konzentrationen $x = 0.05$ und 0.1 in $Ti_{1-x}V_xS_2$ ein 'hopping' Mechanismus bei tiefen Temperaturen, wie auch eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen nachgewiesen werden. Wir möchten abschliessend festhalten, dass jede über das Qualitative

hinausgehende Diskussion der Lokalisierung von Ladungsträgern in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden vorläufig problematisch ist. Insbesondere müssen, neben zusätzlicher theoretischer Arbeit, auch weitere experimentelle Ergebnisse bei tiefen Temperaturen vorliegen, um die Lokalisierung von Ladungsträgern in quasi-zweidimensionalen Systemen sicherzustellen und quantitativ beschreiben zu können.

6. Zusammenfassung

Ausgangspunkt dieser Arbeit bildete die Herstellung von Uebergangsmetall-Dichalkogeniden TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$ sowie von Mischkristallen des Typs $Ti_{1-x}M_xS_2$ und $Ti_{1-x}M_xSe_2$ mit M = V, Nb und Hf. Die genaue chemische Zusammensetzung der durch Transportreaktionen hergestellten Einkristalle ist mittels Mikrosonde – Analyse sowie teilweise durch XPS-Messungen eingehend untersucht worden und bildet die Grundlage zu einer quantitativen Diskussion der optischen und elektrischen Messergebnisse.

Der Einfluss der Zulegierung der Fremdatome V, Nb oder Hf auf das optische und elektronische Verhalten von $TiSe_2$ resp. TiS_2 wird ausführlich diskutiert. Durch das Studium von Mischkristallen gelangen wir einerseits zu einem besseren Verständnis der reinen, undotierten Proben, andererseits konnten in Mischkristallen unerwartete physikalische Effekte beobachtet werden, die eng mit der strukturellen Zweidimensionalität der vorliegenden Schichtkristalle verknüpft sind.

Das optische Verhalten von $TiSe_2$ ist geprägt durch einen strukturellen $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ Phasenübergang bei $T_0 = 202$ K. Durch Reflexionsmessungen im fernen Infrarot ($\vec{E} \perp \vec{c}$) konnten neun der elf theoretisch vorhergesagten Phononen in der Tieftemperaturphase nachgewiesen werden. Der strukturelle Phasenübergang führt zudem zu einer Restrukturierung der Fermi-Fläche, was sich in einer deutlichen Abnahme der besetzten Zustandsdichte in der Tieftemperaturphase äussert. Die Zulegierung von V in $TiSe_2$ führt dazu, dass einerseits die Phasenumwandlungstemperatur zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben wird, andererseits wird für eine Vanadium Konzentration $0.05 < x < 0.1$ der Phasenübergang gänzlich unterdrückt.

Ein besonders faszinierendes System stellt $Ti_{1-x}V_xS_2$ dar, da in dieser Mischkristallreihe ein Metall-Nichtmetall Uebergang beobachtet werden konnte. Die Zulegierung von V in TiS_2 ändert das elektrische Verhalten ungewöhnlich stark. Im Speziellen ist die elektrische Leitfähigkeit von $Ti_{1-x}V_xS_2$ mit $x = 0.05$ und 0.1 bei flüssiger Helium Temperatur vier bis fünf Grössenordnungen kleiner als der entsprechende Wert für TiS_2 und weist zudem eine völlig veränderte Temperaturabhängigkeit auf. Oberhalb 200 K gehorcht die elektrische Leitfähigkeit einem thermisch aktivierten Prozess, während für $T < 30$ K die Leitfähigkeit durch einen 'variable-range hopping' Mechanismus mit $\sigma \sim \exp(-B/T)^{1/3}$ beschrieben werden kann, typisch für Lokalisierung von Ladungsträgern in quasi-zweidimensionalen Systemen. Die Lokalisierung von Ladungsträgern, d.h. die Abnahme der freien Ladungsträgerkonzentration in $Ti_{1-x}V_xS_2$ konnte auch mittels optischer Messungen beobachtet werden. Das optische Reflexionsvermögen, gemessen bei Raumtemperatur, zeigt ein deutliches

Minimum der Plasmaresonanzfrequenz ω_p, hervorgerufen durch eine minimale freie Ladungsträgerkonzentration für V Konzentrationen $x = 0.05$ und 0.1. Mit winkelaufgelöster Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) wurde die elektronische Struktur von $Ti_{1-x}V_xS_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) untersucht. Die aus den Energieverteilungskurven experimentell bestimmte Bandstruktur von $Ti_{0.95}V_{0.05}S_2$ gibt Hinweise für die Existenz lokalisierter Zustände knapp unterhalb des Fermi-Niveaus und erklärt – zumindest qualitativ – die anomale Konzentrationsabhängigkeit der optischen und elektrischen Eigenschaften von $Ti_{1-x}V_xS_2$.

Die Gitterdynamik von TiS_2, $TiSe_2$ und $HfSe_2$ wird im Rahmen eines linearen Kettenmodells unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Valenzelektronenhüllen der Kationen und der Anionen diskutiert und verglichen mit weitern Schichtkristallen des 1T-CdI_2 Strukturtyps wie HfS_2, ZrS_2 oder etwa PbI_2. Aus der Analyse der *TO* Gitterschwingungen können die Born'schen Ladungen e_T^* ermittelt werden, welche für die hier untersuchten Kristalle ungewöhnlich grosse Werte aufweisen. Es kann gezeigt werden, dass die grossen Werte von e_T^* vor allem auf die Polarisierbarkeit der Valenzelektronenhüllen zurückzuführen ist. Die Berechnung von Szigeti-Ladungen q^* vermittelt eine Vorstellung von der Grösse des effektiven Ladungstransfers vom Metall- zu den Nichtmetall-Atomen und liefert Hinweise über die chemischen Bindungsverhältnisse in Uebergangsmetall-Dichalkogeniden der Gruppe IV B. Die vorliegenden Resultate zeigen eine Zunahme der Kovalenz in den Verbindungen von Schwefel zu Selen und von Hafnium zu Titan.

Verdankung

Herrn Dr. F. Lévy danke ich sehr herzlich für das Interesse und die Unterstützung, die er mir während dem Zustandekommen dieser Arbeit entgegengebracht hat. Danken möchte ich dem Vorsteher des Institut de Physique Appliquée, Herrn Prof. Dr. E. Mooser, der mir die Durchführung dieser Arbeit anvertraute.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. W. Czaja für die immerwährende Bereitschaft zur Diskussion theoretischer wie experimenteller Aspekte dieser Arbeit.

Den Herren Prof. Dr. I. Taguchi (National Shimane Medical University, Izumo, Japan), Dr. M. Schärli (ETHZ) und Dr. Ph. Buffat (I^2M, EPFL) gebührt mein aufrichtiger Dank für die fruchtbare Zusammenarbeit während verschiedenen Arbeitsetappen.

Danken möchte ich Herrn H. Berger, der die Einkristalle mit Sorgfalt und Geschick hergestellt hat.

Den Herren Dr. Ph. Schmid, Dr. K. Maschke und Dr. J. L. Stähli danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei der Lösung spezifischer Probleme im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Ein spezieller Dank richtet sich an Frl. H. Heller und Frl. M. Wüthrich für die sorgfältige Reinschrift des Manuskripts.

Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung hat diese Arbeit finanziell unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] J. A. WILSON und A. D. YOFFE, Advan. Phys. *18*, 193 (1969).
[2] J. A. WILSON, F. J. DI SALVO und S. MAHAJAN, Advan. Phys. *24*, 117 (1975).
[3] H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie-GmbH Weinheim, 1962.
[4] F. LÉVY, Il Nuovo Cimento *38B*, 359 (1977).
[5] R. M. LIETH und J. C. J. M. TERHELL, in: *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures* Vol. 1 R. M. Lieth (ed.) (D. Reidel Publishing-Company Dordrecht-Holland 1977) p. 141.
[6] M. S. WHITTINGHAM und J. A. PANELLA, Mat. Res. Bull. *16*, 37 (1981).
[7] E. M. LOGOTHETIS, W. J. KAISER, C. A. KUKKONEN, S. P. FAILE, R. COLELLA und J. GAMBOLD, J. Phys. C: Solid State Phys., *12*, L521 (1979).
[8] J. C. MIKKELSEN jr, Il Nuovo Cimento *38B*, 378 (1977).
[9] H. STIOUHL, Travail de diplôme, EPF Lausanne (1981).
[10] F. J. DI SALVO, D. E. MONCTON und J. V. WASZCZAK, Phys. Rev. *B14*, 4321 (1976).
[11] F. LÉVY und Y. FROIDEVAUX, J. Phys. C: Solid State Phys. *12*, 473 (1979).
[12] F. LÉVY, J. Phys. C: Solid State Phys. *13*, 2901 (1980).
[13] F. LÉVY und H. P. VATERLAUS, in: *Recent developments in condensed matter physics* Vol. 3, J. T. Devreese (ed.) (New York: Plenum 1981) p. 173.
[14] M. SCHÄRLI, Dissertation ETH Zürich (1983).
[15] C. RIEKEL und R. SCHÖLLHORN, Mat. Res. Bull. *10*, 629 (1975).
[16] C. RIEKEL, J. Solid State Chem. *17*, 389 (1976).
[17] J. RIGOULT und C. G. GUIDI-MOROSINI, Acta Cryst. *B38*, 1557 (1982).
[18] A. H. THOMPSON, F. R. GAMBLE und C. R. SYMON, Mat. Res. Bull. *10*, 915 (1975).
[19] R. R. CHIANELLI, J. C. SCANLON und A. H. THOMPSON, Mat. Res. Bull. *10*, 1379 (1975).
[20] C. Y. FONG und M. SCHLÜTER in: *Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures*, T. J. Wieting und M. Schlüter (eds.) (Reidel Dordrecht 1979) p. 145.
[21] H. P. WALDVOGEL, ETH Zürich, private Mitteilung.
[22] P. FISCHER, Progress Report EIR-Würenlingen (1981).
[23] T. J. WIETING und J. L. VERBLE, in: *Electrons and Phonons in Layered Crystal Structures*, T. J. Wieting und M. Schlüter (eds.) (Reidel Dordrecht 1979) p. 321.
[24] J. A. HOLY, K. C. WOO, M. V. KLEIN und F. C. BROWN, Phys. Rev. *B16*, 3628 (1977).
[25] J. E. SMITH, M. I. NATHAN, M. W. SHAFER und J. B. TORRANCE in: *Proc. 11th Conf. on Semiconductors, Warsaw* (Warsaw: PWN 1972) p. 1306.
[26] S. SUGAI, K. MURASE, S. UCHIDA und S. TANAKA, J. de Physique, Colloque C6, suppl. an N° 12, vol. *42*, 740 (1981).
[27] F. C. BROWN, Physica *99B*, 264 (1980).
[28] A. D.YOFFE, Ann. Chim. Fr. *7*, 215 (1982).
[29] H. ISOMÄKI und J. VON BOEHM, J. Phys. C: Solid State Phys. *14*, L75 (1981).
[30] J. VON BOEHM und H. ISOMÄKI, J. Phys. C: Solid State Phys. *15*, L733 (1982).
[31] G. MARGARITONDO, C. M. BERTONI, J. H. WEAVER, F. LÉVY, N. G. STOFFEL und A. D. KATNANI, Phys. Rev. *B23*, 3765 (1981).
[32] N. G. STOFFEL, F. LÉVY, C. M. BERTONI und G. MARGARITONDO, Solid State Commun. *41*, 53 (1982).
[33] R. Z. BACHRACH, M. SKIBOWSKI und F. C. BROWN, Phys. Rev. Lett. *37*, 40 (1976).
[34] M. M. TRAUM, G. MARGARITONDO, N. V. SMITH, J. E. ROWE und F. J. DI SALVO, Phys. Rev. *B17*, 1836 (1978).
[35] C. H. CHEN, W. FABIAN, F. C. BROWN, K. C. WOO, B. DAVIES und B. DELONG, Phys. Rev. *B21*, 615 (1980).
[36] R. H. FRIEND, D. JÉROME, W. Y. LIANG, J. C. MIKKELSEN und A. D. YOFFE, J. Phys. C: Solid State Phys. *10*, L705 (1977).
[37] R. H. FRIEND, D. JÉROME und A. D. YOFFE, J. Phys. C: Solid State Phys. *15*, 2183 (1982).
[38] J. A. WILSON, phys. stat. sol. (b) *86*, 11 (1978).
[39] J. J. BARRY, H. P. HUGHES, P. C. KLIPSTEIN und R. H. FRIEND, J. Phys. C: Solid State Phys. *16*, 393 (1983).
[40] P. C. KLIPSTEIN und R. H. FRIEND, in: *2nd general conf. CMD Division of EPS, Manchester, Europhys. Conf. Abstracts 6A*, p. 351 (1982).
[41] A. ZUNGER und A. J. FREEMAN, Phys. Rev. *B16*, 906 (1977); Phys. Rev. *B17*, 1839 (1978); Phys. Rev. *B19*, 6001 (1979).

[42] C. F. VAN BRUGGEN, Ann. Chim. Fr. *7*, 171 (1982).
[43] R. GEICK, in: *Topics in Current Chemistry 58*, 75 (1975).
[44] A. HADNI, in: *Essentials of Modern Physics applied to the Study of the Infrared*, Pergamon Press, Oxford (1967).
[45] R. J. BELL, in: *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New York (1972).
[46] W. R. MÜLLER, Dissertation, RWTH Aachen (1978).
[47] Bedienungsanleitung V. G. ESCALAB 5, Vacuum Generators Scientific Ltd.
[48] P. GROSSE, *Freie Elektronen in Festkörpern* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1979).
[49] E. GERLACH und P. GROSSE, in: *Festkörperprobleme XVII*, J. Treusch (ed.) (Vieweg, Braunschweig 1977) p. 157.
[50] F. WOOTEN, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York (1972).
[51] H. BROOKS, in: *Advances in Electronic and Electron Physics*, Vol. VII L. Marton (ed.) (Academic Press, New York, 1955) p. 85.
[52] H. KLUTTIG, Dissertation, RWTH Aachen (1981).
[53] H. MUELLER, Phys. Rev. *50*, 547 (1936).
[54] A. G. BAGNALL, Dissertation, University of Cambridge (1981).
[55] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd edition (Wiley, New York 1968).
[56] M. CARDONA und L. LEY (eds.) *Photoemission in Solids I*, Topics in Applied Physics Vol. 26 (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1978).
[57] L. LEY und M. CARDONA (eds.) *Photoemission in Solids II*, Topics in Applied Physics Vol. 27 (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1979).
[58] H. P. HUGHES und W. Y. LIANG, J. Phys. C: Solid State Phys. *6*, 1684 (1973).
[59] N. V. SMITH und M. M. TRAUM, Phys. Rev. *B11*, 2087 (1975).
[60] A. H. THOMPSON, Phys. Rev. Lett. *35*, 1786 (1975).
[61] J. A. BENDA, Phys. Rev. *B10*, 1409 (1974).
[62] M. KAVEH, M. F. CHERRY und M. WEGER, J. Phys. C: Solid State Phys. *14*, L789 (1981).
[63] Y. ONUKI, R. INADA und S. TANUMA, J. Phys. Soc. Jap. *51*, 1223 (1982).
[64] E. M. LOGOTHETIS, W. J. KAISER, C. A. KUKKONEN, S. P. FAILE, R. COLELLA und J. GAMBOLD, Physica *99B*, 193 (1980).
[65] C. A. KUKKONEN, W. J. KAISER, E. M. LOGOTHETIS, B. J. BLUMENSTOCK, P. A. SCHROEDER, S. P. FAILE, R. COLELLA und J. GAMBOLD, Phys. Rev. *B24*, 1691 (1981).
[66] P. C. KLIPSTEIN, A. G. BAGNALL, W. Y. LIANG, E. A. MARSEGLIA und R. H. FRIEND, J. Phys. C: Solid State Phys. *14*, 4067 (1981).
[67] M. SCHÄRLI, J. BRUNNER, H. P. VATERLAUS und F. LÉVY, J. Phys. C: Solid State Phys. *16*, 1527 (1983).
[68] C. LÉVY-CLEMENT, A. KATTY, A. T. CHANG und O. GOROCHOV, J. Phys. C: Solid State Phys. *11*, L647 (1978).
[69] W. DRUBE, G. KARSCHNICK, M. SKIBOWSKI, R. THIES und K. VÖLKERT, J. Phys. Soc. Jap. *49*, (suppl. A) 137 (1980).
[70] I. TAGUCHI, M. ASAI, Y. WATANABE und M. OKA, Physica *105B*, 146 (1981).
[71] F. LÉVY, J. Phys. C: Solid State Phys. *12*, 3725 (1979).
[72] R. A. SMITH, *Semiconductors*, Cambridge University Press (1964).
[73] A. P. SILIN, Sov. Phys. Solid State *20*, 1983 (1978).
[74] J. H. GABY, Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, (1980).
[75] W. Y. LIANG, G. LUCOVSKY, J. C. MIKKELSEN und R. H. FRIEND, Phil. Mag. *B39*, 133 (1979).
[76] D. L. GREENAWAY und R. NITSCHE, J. Phys. Chem. Solids *26*, 1445 (1965).
[77] M. ABRAMOVICH und H. TRIBUTSCH, J. Electroanal, Chem. *138*, 121 (1982).
[78] H. J. L. VAN DER VALK und C. HAAS, phys. stat. sol. (b) *80*, 321 (1977).
[79] G. LUCOVSKY, J. C. MIKKELSEN, W. Y. LIANG, R. M. WHITE und R. M. MARTIN, Phys. Rev *B14*, 1663 (1976).
[80] G. LUCOVSKY und R. M. WHITE, Il Nuovo Cimento *38B*, 290 (1977).
[81] P. E. SCHMID, in: *Festkörperprobleme XVI*, J. Treusch (ed.) (Vieweg, Braunschweig 1976) p. 47.
[82] A. FREY und R. ZEYHER, Solid State Commun. *28*, 435 (1978).
[83] T. J. WIETING, Solid State Commun. *12*, 931 (1973).
[84] G. LUCOVSKY, R. M. WHITE, J. A. BENDA und J. F. REVELLI, Phys. Rev. *B7*, 3859 (1973).
[85] G. LUCOVSKY, W. Y. LIANG, R. M. WHITE und K. R. PISHARODY, Solid State Commun. *19*, 303 (1976).
[86] T. IWASAKI, N. KURODA und Y. NISHINA, J. Phys. Soc. Jap. *51*, 2233 (1982).
[87] N. WAKABAYASHI, H. G. SMITH, K. C. WOO und F. C. BROWN, Solid State Commun. *28*, 923 (1978).

[88] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, 3rd edition (Cornell University Press, London 1960).
[89] F. LÉVY, Physica *105B*, 195 (1981).
[90] F. LÉVY, H. P. VATERLAUS und H. BERGER, Physica *105B*, 151 (1981).
[91] K. C. WOO, F. C. BROWN, W. L. MCMILLAN, R. J. MILLER, M. J. SCHAFFMAN und M. P. SEARS, Phys. Rev. *B14*, 3242 (1976).
[92] S. UCHIDA und S. SUGAI, Physica *105B*, 393 (1981).
[93] S. SUGAI, K. MURASE, S. UCHIDA und S. TANAKA, Solid State Commun. *35*, 433 (1980).
[94] K. MOTIZUKI, Y. YOSHIDA und Y. TAKAOKA, Physica *105B*, 357 (1981).
[95] H. P. VATERLAUS, S. ANSERMET, M. PY und F. LÉVY, Solid State Commun. *35*, 925 (1980).
[96] I. TAGUCHI, J. Phys. C: Solid State Phys. *14*, 3221 (1981).
[97] I. TAGUCHI, H. P. VATERLAUS und F. LÉVY, Solid State Commun. 49, 79 (1984).
[98] I. F. CHANG und S. S. MITRA, Adv. Phys. *20*, 359 (1971).
[99] S. C. BAYLISS und W. Y. LIANG, J. Phys. C: Solid State Phys. *15*, 1283 (1982).
[100] H. P. VATERLAUS, F. LÉVY und H. BERGER, J. Phys. C: Solid State Phys. *16*, 1517 (1983).
[101] A. BORGHESI, G. GUIZZETI, A. STELLA, E. REGUZZONI und F. LÉVY, Solid State Commun. *43*, 209 (1982).
[102] F. LÉVY und H. P. VATERLAUS, Rev. Chim. min. *19*, 633 (1982).
[103] H. OVERHOF, in: *Festkörperprobleme XVI*, J. Treusch (ed.) (Vieweg, Braunschweig 1976) p. 239.
[104] N. F. MOTT, in: *Festkörperprobleme XIX*, J. Treusch (ed.) (Vieweg, Braunschweig 1979) p. 331.
[105] N. F. MOTT und E. A. DAVIS, *Electronic processes in non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford 2nd edition 1979).
[106] N. F. MOTT, in: *Metal-Insulator Transitions* Taylor and Francis Ltd., London 1974.
[107] C. SCHLENKER, C. LANDEE, R. BUDER und F. LÉVY, J. Magn. and magn. Mat. *15–18*, 91 (1980).
[108] D. K. G. DE BOER, C. F. VAN BRUGGEN, G. W. BUS, R. COEHORN, C. HAAS, G. A. SAWATZKY, H. W. MYRON, D. NORMAN und H. PADMORE (im Druck).