Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 1, с. 36 – 40

Новый политип NbS_3, квазиодномерного проводника с высокотемпературной волной зарядовой плотности[1)]

С. Г. Зыбцев[+], *Н. Ю. Табачкова*[*×], *В. Я. Покровский*[+2)], *С. А. Никонов*[+], *А. А. Майзлах*[+], *С. В. Зайцев-Зотов*[+]

[+]*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

[*]*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Национальный Исследовательский Технологический Университет (НИТУ), 119049 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 2021 г.
После переработки 2 июня 2021 г.
Принята к публикации 7 июня 2021 г.

Синтезирован новый политип NbS_3-квазиодномерного проводника с высокотемпературными волнами зарядовой плотности (ВЗП). Исследования в просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) при комнатной температуре показали, что из двух сверхструктур, существующих в изученной ранее моноклинной фазе, наблюдается лишь одна, с периодом вдоль цепочек, близким к $(1/0.352)b$. Помимо этого, наблюдается новое несоизмеримое искажение решетки с периодом, близким к $2b$. Транспортные свойства исследованных образцов находятся в согласии с результатами исследования сверхструктуры. Постоянные основной решетки несколько отличаются от соответствующих параметров, установленных для изученной ранее моноклинной фазы. Предположительно, новую фазу можно считать промежуточной между двумя основными известными фазами NbS_3 – моноклинной и триклинной. При этом ее свойства можно объяснить в рамках модели, согласно которой элементарную ячейку моноклинной фазы можно рассматривать как результат наложения ячеек триклинной фазы.

DOI: 10.31857/S1234567821130085

Введение. Трихалькогениды металлов V группы, MX_3 ($M = Ta$, Nb, $X = S$, Se), интересны, прежде всего, тем, что являются квазиодномерными проводниками, в которых, в результате переходов Пайерлса, образуются волны зарядовой плотности (ВЗП) [1]. Волны зарядовой плотности возникают в результате конденсации свободных электронов в коллективное диэлектрическое состояние благодаря электрон-фононному взаимодействию. В одномерной модели Пайерлса период ВЗП определяется заполнением зоны проводимости и равен π/k_F, где k_F – фермиевский импульс. Образцы этих материалов представляют собой нитевидные кристаллы – вискеры, которые имеют цепочечную кристаллическую структуру, причем атомные цепочки связаны силами ван-дер-Ваальса и, как правило, образуют двумерные слои, между которыми межцепочечная связь еще слабее, чем внутри слоев (см., например, [2]).

Свойства соединений MX_3 и волн зарядовой плотности в них весьма многообразны. $NbSe_3$, наиболее исследованное соединение этого типа, известно тем, что в нем впервые наблюдалось скольжение ВЗП. В $NbSe_3$ наблюдаются два фазовых перехода с образованием двух ВЗП, при $T_{P1} = 145\,K$ и $T_{P2} = 59\,K$, причем, ниже T_{P2}, наряду с двумя ВЗП, остаются свободные электроны. Хорошо изучено и соединение TaS_3, имеющее два политипа. В моноклинной фазе этого соединения также образуются две ВЗП, при $T_{P1} = 240\,K$ и $T_{P2} = 160\,K$, но ниже T_{P2}, свободных электронов не остается. В ромбической фазе TaS_3 образуется единственная ВЗП при температуре 220 K, ниже которой электронный спектр также полностью диэлектризуется.

Свойства NbS_3 отличаются особым многообразием. Во-первых, NbS_3 кристаллизуется в двух фазах – триклинной (NbS_3-I) и моноклинной (NbS_3-II), причем обсуждается вопрос и о существовании и других фаз [3]. Во-вторых, в рамках каждой из фаз свойства варьируются, что обусловлено отклонением от стехиометрии, дефектной структурой, и, возможно, другими, еще не установленными параметрами. В-третьих, в одном образце могут сосуществовать несколько ВЗП. Так, в низкоомных образцах II фазы три ВЗП (ВЗП-0, ВЗП-1 и ВЗП-2) образуются

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала.

[2)]e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

при $T_{P0} = 460$ К, $T_{P1} = 360$ К и $T_{P2} = 150$ К, соответственно [4]. Все три ВЗП могут скользить в постоянном электрическом поле и синхронизироваться внешним ВЧ-СВЧ полем. Скольжение ВЗП-1 отличается высокой когерентностью [4], что является одной из отличительных характеристик NbS_3-II [1].

Еще одна особенность NbS_3-II заключается в том, что периоды ВЗП-0 и ВЗП-1 близки к утроенной постоянной решетки вдоль цепочек (период ВЗП-2 неизвестен), в то время как периоды ВЗП в других соединениях MX_3 примерно соответствуют четырехкратной соизмеримости. По-видимому, столь существенные различия в свойствах этих, казалось бы, изоэлектронных соединений, коренятся во взаимном расположении атомов халькогена [5, 6]. В зависимости от межатомного расстояния атомы S или Se могут быть изолированы друг от друга или образовывать связанные пары. Соответственно, один валентный электрон атома халькогена может принадлежать либо зоне проводимости, либо локализованной связи.

Элементарная ячейка NbS_3-II содержит четыре пары тригональных призматических колонн (идентичных цепочек Nb, окруженных атомами серы) параллельных оси b, что и определяет возможность образования нескольких ВЗП в этой фазе [2]. Двумерные слои параллельны плоскости ab. В проекции на эту плоскость на каждый период решетки вдоль оси a приходится 2 цепочки Nb, что хорошо видно в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения в режиме сканирования [2]. Соответственно, в проекции на плоскость bc на каждый период решетки приходится 4 цепочки. Из-за многочисленных дефектов упаковки (ДУ) [2, 7–10] изображения в ПЭМ в плоскости bc могут быть сильно размыты, однако структура NbS_3-II в этой плоскости хорошо видна в сканирующем туннельном микроскопе [2, 10][3].

Хотя связь ВЗП в NbS_3-II с электронными состояниями, из которых они образуются, качественно описана [11], существующая картина не охватывает всего многообразия свойств NbS_3-II. Например, в [4, 11] показано, что ВЗП-2 образуется только в низкоомных образцах из электронов, связанных с вакансиями серы, которые действуют как доноры. В то же время, образцы с таким же удельным сопротивлением можно получить отжигом в инертном газе, но ВЗП-2 в них при этом не образуется. Встречаются и другие особенности, наблюдающиеся в отдельных образцах. Так, в [12] представлен образец NbS_3-II, на температурной зависимости проводимости которого наблюдается особенность вблизи 300 К, указывающая на еще один переход с образованием ВЗП.

Свойства образцов NbS_3-I также существенно зависят от условий синтеза, однако структура этого соединения практически не вызывает вопросов. Элементарная ячейка содержит всего две цепочки Nb, являющиеся структурно-эквивалентными [1]. NbS_3-I при всех температурах остается в диэлектрическом состоянии, что связывают с удвоением периода решетки вдоль оси b, параллельной оси вискеров. Это удвоение понижает симметрию структуры с моноклинной сингонии до триклинной [13]. Такую сверхструктуру можно рассматривать как специальный случай ВЗП, скольжение которой принципиально невозможно из-за двукратной соизмеримости ВЗП с решеткой.

В данной работе сообщается о синтезе образцов NbS_3 с ранее не наблюдавшимися свойствами. Транспортные исследования свидетельствуют об образовании в них ВЗП-0 и отсутствии ВЗП-1 при комнатной температуре. Электронограммы согласуются с этим заключением и, кроме того, выявляют новое структурное упорядочение, с периодом, примерно соответствующим удвоению вдоль оси b. По-видимому, синтезированные образцы, хотя и относятся к фазе II, можно рассматривать как переходные между фазами I и II.

Синтез. Широкомасштабные исследования NbS_3-II стали возможны сравнительно недавно благодаря определению условий роста этой фазы [14]. До этого в большинстве экспериментальных работ сообщалось о синтезе образцов триклинной фазы, среди которых в некоторых случаях встречались отдельные вискеры фазы II [15]. Согласно [14], кристаллы NbS_3-II вырастают из газовой фазы смеси Nb и S с небольшим избытком серы при $T = 700{-}720\,°$C и градиенте температуры ~ 2.5 К/см. I фаза вырастает при более низкой температуре, 680 °C и ниже. Высокоомные NbS_3-II вырастали ближе к горячему концу ампулы, низкоомные – ближе к холодному. Данные работы [14] были использованы при синтезе образцов в американской группе [3]. Несмотря на расхождения в постоянных решетки поперек цепочек и в обозначении осей, авторы [3] также наблюдали удвоение периода решетки (6.75 Å) вдоль цепочек в образцах, синтезированных при более низких температурах (NbS_3-IV). В образцах, выращенных при более высоких T (NbS_3-V), удвоения не наблюдалось (период 3.36 Å).

[3] Нам удалось наблюдать изображения цепочек, в том числе, ДУ, в плоскости bc также и в ПЭМ, см. дополнительный материал.

С 2008 года в ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН было выращено более 10 партий NbS_3 с целью получения образцов II фазы с контролируемыми свойствами. Тем не менее, более точную по сравнению с [14] информацию о воспроизводимых условиях синтеза разных "подфаз" получить пока не удалось. Образцы, исследовавшиеся в настоящей работе, были обнаружены в двух ростовых партиях, в зонах ампул, где встречались как низкоомные, так и высокоомные образцы с обычными свойствами.

Транспортные свойства. Образцы, о структуре которых речь пойдет ниже, были отобраны по транспортным свойствам. На рисунке 1 представлены температурные зависимости удельной проводимости σ_s пяти образцов. На всех образцах наблюдается выраженная особенность $\sigma_s(T)$ при $T_{P0} \approx 465$ K. Измерения ниже комнатной температуры показали, что на образце # 1 (низкоомном) при $T_{P2} = 147$ K наблюдается переход с образованием ВЗП-2, а на образце # 2 (высокоомном) – нет, в согласии с [4].

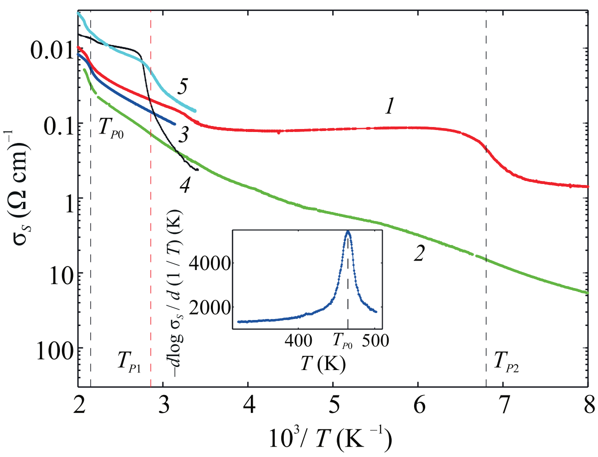

Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости удельной проводимости трех аномальных образцов (# 1–3), обычного (# 4) и представляющего собой смесь фаз (# 5). На вставке – температурная зависимость логарифмической производной сопротивления образца # 3. Пунктирными линиями отмечены значения $T_{P0} = 465$ K, $T_{P1} = 350$ K и $T_{P2} = 147$ K. Размеры образцов: # 1 – 31 мкм × 0.011 мкм^2; # 2 – 58 мкм × 0.12 мкм^2; # 3 – 138 мкм × 0.1 мкм^2; # 4 – 21 мкм × 0.01 мкм^2; # 5 – 130 мкм × 0.05 мкм^2

Общее свойство образцов *1–3* – отсутствие перехода при $T_{P1} \approx 360$ K с образованием ВЗП-1. На рисунке 1 его примерное положение обозначено пунктирной линией. Этот переход наблюдается на огромном большинстве исследованных образцов NbS_3-II, поэтому обнаружение образцов без ВЗП-1 явилось весьма неожиданным результатом. Исследование нелинейной проводимости таких аномальных образцов показало, что движение ВЗП-0 в них можно наблюдать от T_{P0} до комнатной температуры, как минимум [16].

На рисунке 1 в качестве примера приведена также зависимость $\sigma_s(T)$ для одного из обычных образцов (# 4). В таких образцах скольжение ВЗП-0 можно наблюдать только выше T_{P1}, причем это достаточно сложно ввиду относительно небольшой величины проводимости ВЗП-0 [16][4]. На зависимости $\sigma_s(T)$ образца # 5 (рис. 1) особенность вблизи T_{P1} наблюдается, однако ее величина меньше, чем у образца # 4. Наблюдалось скольжение ВЗП-0 и ВЗП-1. Ниже будет показано, что образец № 5 является смесью обычной и аномальной фаз.

Структурные свойства. Фрагмент образца # 3 после окончания транспортных исследований был перенесен на сетку для структурных исследований в ПЭМ JEM-2100 при комнатной температуре. На рис. 2a представлено одно из изображений, на котором видны как структурные, так и сверхструктурные рефлексы. Период решетки вдоль цепочек, $b = 3.3$ Å, соответствует данным [1, 2, 7, 15, 17]. Однако период вдоль оси a, 8.6–8.8 Å, заметно меньше, чем в обычных кристаллах, с двумя ВЗП при комнатной температуре: согласно [1] $a = 9.9$ Å, согласно [2] – 9.65 Å[5].

Продольная компонента сверхструктурных рефлексов близка к $0.36b^*$, а вдоль оси a^* рефлексы сдвинуты на полпериода обратной решетки, что соответствует известному значению волнового вектора ВЗП-0, $q_0 = (0.5a^*, 0.352b^*, 0)$ [1, 2, 7, 15, 17]. В отличие от электронограмм обычных образцов, на которых волны зарядовой плотности проявляются в виде пар сателлитов с b^*-компонентами $0.352b^*$ и $0.298b^*$ (рис. 2b), рефлексы, соответствующие $q_1 = (0.5a^*, 0.298b^*, 0)$, не наблюдаются. Таким образом, ВЗП-1 отсутствует, что соответствует результатам транспортных исследований (рис. 1)[6].

Кроме рефлексов q_0, на рис. 2 видны пары сверхструктурных рефлексов вблизи $0.5b^*$, которые соот-

[4]При этом особенность в области T_{P0} на $\sigma_s(T)$ также не очень заметна (рис. 1), что можно объяснить шунтированием образца свободными электронами, конденсирующимися в ВЗП-1 при T_{P1} [16].

[5]Наши исследования в JEM-2100 дали значения a несколько ниже, но, во всех случаях, больше, чем в аномальном образце.

[6]В принципе, нельзя было исключить альтернативные варианты, например, отсутствии ВЗП-0, а не ВЗП-1 в аномальных образцах. Зависимости, представленные на рис. 2 можно было бы объяснить более высоким значением температуры перехода T_{P1} в аномальных образцах. Однако в этом случае на электронограммах были бы видны рефлексы, соответствующие $q_1 = 0.298b^*$.

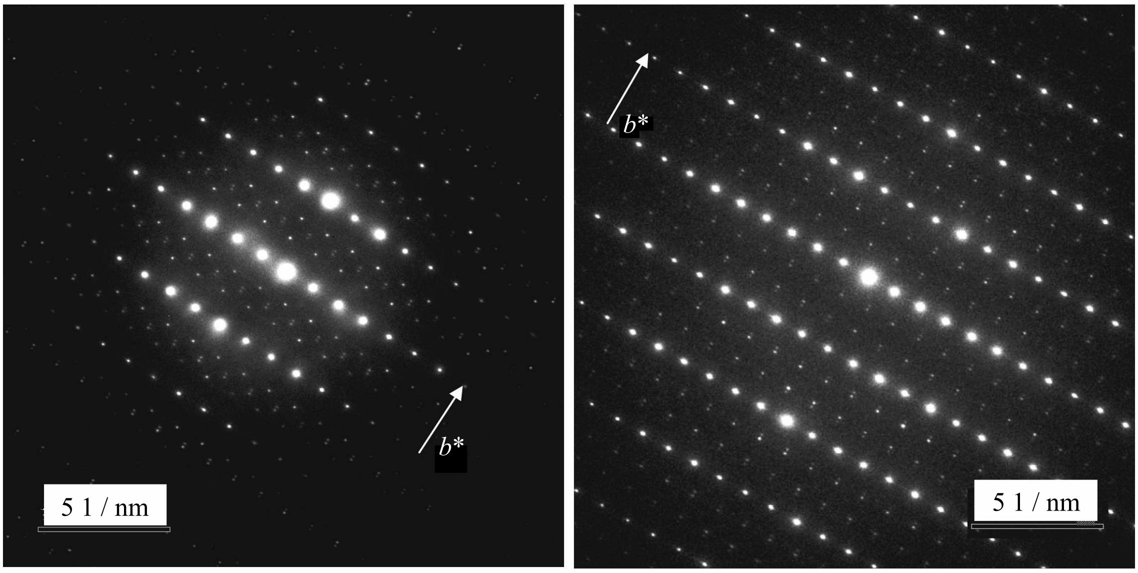

Рис. 2. Электронограммы в плоскости ab, полученные: (a) – на аномальном (# 3) и (b) – обычном образце NbS_3-II

ветствуют новой несоизмеримой структуре $0.477b^*$ и ранее не наблюдались в NbS_3. Близость соответствующего искажения решетки к удвоению вдоль оси b указывает на связь структур аномальной фазы и фазы I. Обращает также на себя внимание, что внутри "дублета" расстояние между рефлексами составляет около $0.051b^*$, примерно такое же, как между сателлитами q_1 и q_0 в нормальных образцах фазы II.

Таким образом, исчезновение ВЗП-1 сопровождается появлением новой ВЗП, период которой примерно на 5 % превышает $2b$. Хотя отклонение периода ВЗП от двукратной соизмеримости с решеткой снимает запрет на скольжение этой ВЗП, на образцах # 1–3 (при комнатной температуре и выше) мы наблюдали нелинейную проводимость, связанную только со скольжением ВЗП-0 [16].

В одной из ростовых партий, где были найдены аномальные образцы, мы нашли вискер, на электронограммах которого видны рефлексы, соответствующие всем трем сверхструктурам: центральные пары $0.477b*$, а также пары q_0 и q_1. Изображения в ПЭМ показали, что этот образец состоит из доменов обычной и аномальной фаз (см. Дополнительный материал, рис. S3). Этим можно объяснить относительно малую величину особенности $\sigma_s(T)$ в области T_{P1} (рис. 1).

Обсуждение. Для начала отметим, что аномальные свойства обнаруженных нами образцов нельзя объяснить отклонением состава от стехиометрического. Как показали транспортные исследования (рис. 1), среди аномальных могут встречаться как образцы с переходом при T_{P2}, так и без него. Ранее было установлено, что переход при T_{P2} с образованием ВЗП-2 происходит в низкоомных образцах, отличающихся пониженным содержанием серы [4, 11]. Таким образом, среди аномальных могут быть образцы с разной концентрацией вакансий серы.

Отсутствие ВЗП-1 в аномальных образцах может быть связано с пониженной концентрацией в них свободных электронов. Период решетки вдоль оси a в этих образцах несколько меньше, чем в обычных, и, вероятно, атомы S расположены ближе друг к другу. Согласно [5, 6], число связанных друг с другом атомов оказывается больше, чем в обычных образцах NbS_3-II. Соответственно, свободных электронов может оказаться недостаточно для их конденсации в ВЗП-1 [11].

Сложнее объяснить появление нового упорядочения с $q_b = 0.477b^*$. Возможно, ключ к разгадке содержится в работе [9], где показано, что элементарную ячейку NbS_3-II, состоящую из 8 цепочек, можно представить как комбинацию четырех ячеек NbS_3-I, каждая из которых содержит 2 цепочки Nb. В результате такого наложения постоянная решетки c оказывается примерно в 4 раза больше, чем у фазы I. Напомним, что в направлении c цепочки связаны слабее всего [2]. Можно предположить, что в аномальной фазе эти пары цепочек связаны друг с другом еще слабее, что приближает ее по свойствам к фазе I. Можно ожидать, что у аномальных образцов постоянная решетки c больше, чем у обычных. Данное предположение, по-видимому, подтверждается электронограммой в плоскости bc, полученной на образце # 5 (рис. S3a). Полученное значение $c = 21.7$ Å почти на 20 % больше, чем в обычных образцах, $c = 18.3$ Å [1][7]. Таким образом, "аномальные" образцы NbS_3-II, можно считать промежуточными по структуре между фазами I и II. (Пример электрононограммы I фазы в плоскости ab приведен на рис. S4 дополнительного материала.).

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано существование новой фазы соединения NbS_3, в которой при комнатной температуре отсутствует ВЗП-1, но есть упорядочение $0.477b^*$. Постоянная решетки новой фазы в направлении цепочек Nb $b = 3.3$ Å в пределах точности эксперимента не отличается от величины b для обычных образцов, но, по-видимому, значение $a = 8.6{-}8.8$ Å, заметно меньше, а $c = 21.7$ Å – заметно больше, чем для обычных кристаллов. При этом среди аномальных встречаются как образцы с переходом при T_{P2}, так и без него.

Авторы благодарят за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 20-02-00827 и 20-32-90231).

1. P. Monceau, Adv. Phys. **61**, 325 (2012).
2. E. Zupanic, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Sturm, E. Tchernychova, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtsev, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, W. T. Chen, W. W. Pai, J. C. Bennett, and A. Prodan, Phys. Rev. B **98**, 174113 (2018).
3. M. A. Bloodgood, P. Wei, E. Aytan, K. N. Bozhilov, A. A. Balandin, and T. T. Salguero, APL Mater. **6**, 026602 (2018).
4. S. G. Zybtsev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **95**, 035110 (2017).
5. A. Meerschaut, J. Phys. (France) **44**, C3-1615 (1983).
6. A. Meerschaut and J. Rouxel, in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, ed. by J. Rouxel, by D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1986), p. 205.
7. T. Cornelissens, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, and S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. (a) **48**, K5 (1978).
8. T. Iwazumi, M. Izumi, K. Uchinokura, R. Yoshizaki, and E. Matsuura, Physica B **143**, 255 (1986).
9. A. Prodan, A. Budkowski, F.W. Boswell, V. Marinkovič, J. C. Bennett, and J. M. Corbett, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 4171 (1988).
10. W. Wu. Pai, M. W. Chu, W. T. Chen, V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov, S. G. Zybtsev, V. F. Nasretdinova, M. D. Ustenko, E. Zupanič, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Sturm, A. Prodan, E. Tchernychova, and J. C. Bennett, *Труды XXII Международного симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника"* **1**, 285, Нижний Новгород, Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н. И. Лобачевского (2018).
11. S. G. Zybtsev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, V. V. Pryadun, E. S. Kozlyakova, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, W. W. Pai, and D. Starešinić, Phys. Rev. B **99**, 235155 (2019).
12. S. G. Zybtsev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, and S. V. Zaitsev-Zotov, Appl. Phys. Lett. **94**, 152112 (2009).
13. J. Rijnsdorp and F. Jellinek, J. Solid State Chem. **25**, 325 (1978).
14. В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, М. В. Никитин, И. Г. Горлова, В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, УФН **183**, 33 (2013).
15. Z. Z. Wang, P. Monceau, H. Salva, C. Roucau, L. Guemas, and A. Meerschaut, Phys. Rev. B **40**, 11589 (1989).
16. S. G. Zybtsev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, E. Zupanič, M. van Midden, and W. W. Pai, J. Alloys Compd. **854**, 157098 (2021).
17. F. W. Boswell and A. Prodan, Physica B **99**, 361 (1980).

[7] Из электронограмм обычных образцов в плоскости bc нами получено значение c, такое же как приведено в [1].