

©1993

## СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ ВОЛН ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$

*И.В.Кучеренко, Р.Ф.Фриндт,<sup>1</sup> Ч.Дж.Ирвин<sup>1</sup>*

Проведены исследования волн зарядовой плотности (ВЗП) в кристаллах  $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$  методом СТМ в интервале температур 295–316 К. Обнаружено, что при сканировании октаэдрических сэндвичей вблизи температуры фазового перехода ( $T = 315$  К) происходит резкое изменение структуры ВЗП, появляется новая фаза с периодом  $\lambda = 4.3 \div 4.5 \text{ \AA}$ .

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) является важным инструментом для изучения поверхности твердых тел на атомном уровне. Туннельный ток между поверхностью и сканирующей иглой, расположенной на несколько ангстрем выше поверхности, пропорционален локальной поверхностной плотности состояний на уровне Ферми. Любые изменения амплитуды волновых функций электронов выше поверхности будут детектироваться микроскопом. Волны зарядовой плотности (ВЗП), возникающие в результате электронных фазовых переходов, могут изменять волновые функции электронов и локальную плотность состояний на  $E_F$ . Переход к ВЗП возникает в результате электрон-фононного взаимодействия при значении волнового вектора фононов  $q = 2k_F$ . Это приводит к нестабильности поверхности Ферми и образованию щели на  $E_F$ . Стоячие волны электронной плотности, возникающие в этом процессе, имеют длину волны, близкую к кратной атомной решетке, но могут быть соизмеримыми или несоизмеримыми с решеткой. ВЗП чаще всего образуются в квази-одно- и двумерных металлах, где зонная структура способствует образованию поверхности Ферми с параллельными плоскостями.

Дихалькогениды переходных металлов ( $\text{MX}_2$ ) представляют собой соединения, в которых возникают ВЗП. Кристаллы растут в форме трехатомных сэндвичей, разделенных щелью Ван-дер-Ваальса между каждым сэндвичем. Между переходным металлом и атомом халькогенида внутри сэндвича возникают либо тригонально призмные, либо октаэдрические связи, что приводит к разнообразию фаз или политипов, в которых переходы к ВЗП происходят в широком интервале температур.

В политипе  $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$  элементарная ячейка состоит из четырех трехатомных альтернативных сэндвичей тригонально призмной ( $2H$ ) и октаэдрической ( $1T$ ) координаций.

В кристаллах в двух типах сэндвичей возникают два независимых перехода ВЗП. В сэндвичах  $1T$  переход происходит при  $T = 315$  К, а в сэндвиче  $2H$  при  $T = 22$  К. Структура ВЗП в первом случае характеризуется

<sup>1</sup> Университет Саймона Фрейзера, Ванкувер, Канада.

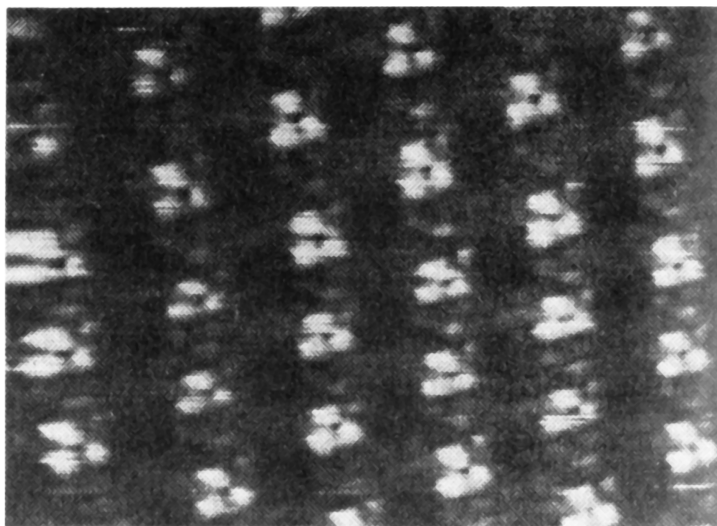


Рис. 1. СТМ изображение кристалла  $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$  при комнатной температуре (образец  $J$ ).

Туннельный ток  $I = 3$  нА, смещение  $V = 2$  мВ, область сканирования  $52 \times 60 \text{ \AA}^2$ .

сверхрешеткой  $\sqrt{13}a_0 \times \sqrt{13}a_0$ , а во втором  $3a_0 \times 3a_0$ , где  $a_0$  — постоянная решетки. В отличие от соединений чистой фазы  $1\text{T}$  при сканировании октаэдрических сэндвичей политипа  $4\text{Hb}$  хорошо видна атомная решетка и налагающиеся на нее ВЗП.

Мы использовали СТМ для изучения структуры ВЗП в слоистом металле  $\text{TaS}_2$ , политип  $4\text{Hb}(4\text{Hb} - \text{TaS}_2)$ . Конструкция туннельного микроскопа, работающего на воздухе, была описана в [1].

Накопление данных происходило в режиме постоянной высоты, или, иначе говоря, мы получали изображение туннельного тока. Напряжение, приложенное между поверхностью образца и сканирующей иглой (при положительном потенциале на игле), изменялось в пределах  $0.5\text{--}20$  мэВ, что значительно меньше, чем щель, возникающая на поверхности Ферми в результате образования ВЗП.

Согласно [2], величина щели в  $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$  при комнатной температуре составляет  $90$  мэВ. Туннельный ток изменялся в пределах  $1\text{--}5$  нА. Измерения проводились на воздухе в интервале температур  $295\text{--}316$  К.

В экспериментах при температурах выше комнатной использовался нагреватель, осажденный на сапфировую подложку. Нагреватель одной стороной приклеивался к держателю образца, образец монтировался на противоположной стороне подложки.

Дрейф температуры составлял  $2 - 3^\circ\text{C}$  в час.

Были исследованы два образца. Один из них ( $J$ ) представлял собой плоскую пластинку с размерами  $15 \times 6 \times 0.6$  мм, другой ( $C$ ) имел огранку в плоскости скола, близкую к гексагональной, его размеры  $0.7 \times 0.5 \times 1$  мм. Образцы скалывались на воздухе с помощью ленты "скол".

Электрический контакт помещался непосредственно на поверхности образца, что обеспечивало низкое сопротивление в цепи туннельного тока. Если электрический контакт поместить ниже верхнего слоя образца,

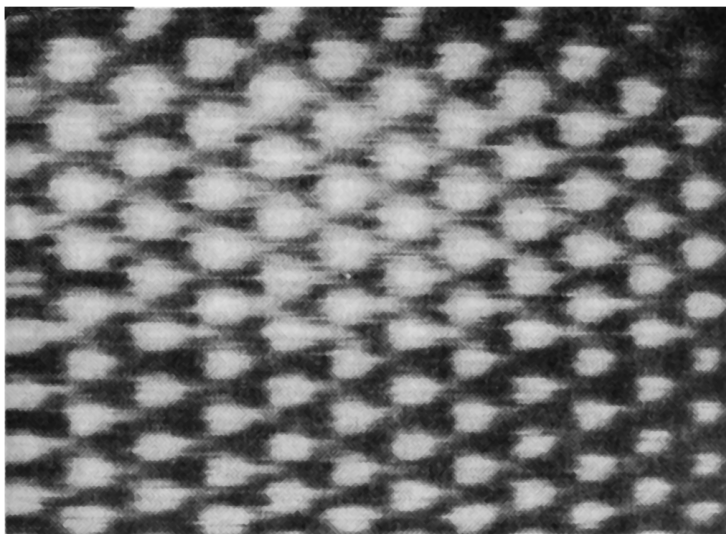


Рис. 2. СТМ изображение  $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$  при комнатной температуре (образец  $J$ ).  
 $I = 2 \text{ нА}$ ,  $V = 0.6 \text{ мВ}$ , область сканирования  $103 \times 120 \text{ \AA}^2$ .

то требуется приложить большое напряжение ( $\sim 1.5 \text{ В}$ ), чтобы установить туннельный ток величиной  $1\text{--}4 \text{ нА}$ . Это характерно для политипа  $4\text{Hb}$ , поскольку перпендикулярно слоям возникают барьеры в результате того, что при комнатной температуре фаза  $1T$  является полупроводником, а фаза  $2H$  — металлом.

Цель работы состояла в исследовании поверхности образца при температурах вблизи фазового перехода.

Первые исследования кристаллов  $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$  методом сканирующего туннельного микроскопа были проведены Колеманом и др. [3] при температурах жидкого азота и гелия. Представляло интерес продолжить эти исследования при более высоких температурах, особенно вблизи температуры фазового перехода.

При сканировании октаэдрических сэндвичей кристалла  $J$  при комнатной температуре проявляется сверхрешетка, которая налагается на периодическую решетку атомов серы (рис. 1). Волны зарядовой плотности образуют правильную гексагональную сверхрешетку максимумов и минимумов заряда. Максимумы заряда имеют вид ярких пятен, а минимумы — черных дыр. Максимумы ВЗП представляют собой трехатомные кластеры. Это является следствием смещения на  $a_0/\sqrt{3}$  между поверхностью слоя серы и нижележащего слоя тантала, в котором плотность заряда локализована в центре семиатомного кластера [3].

На рис. 2 представлены только максимумы ВЗП. Они образуют гексагональную решетку.

Экспериментально измеренная постоянная сверхрешетки составляет  $12.0 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется со значениями  $12.0$  [3] и  $12.5 \text{ \AA}$  [2].

На СТМ изображении сэндвича  $2H$  видна совершенная атомная решетка (рис. 3). Расстояние между атомами серы равно  $3.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с рентгеновскими измерениями [4]. Иногда оба изображения (атомной решетки и сверхрешетки ВЗП) можно получить прак-

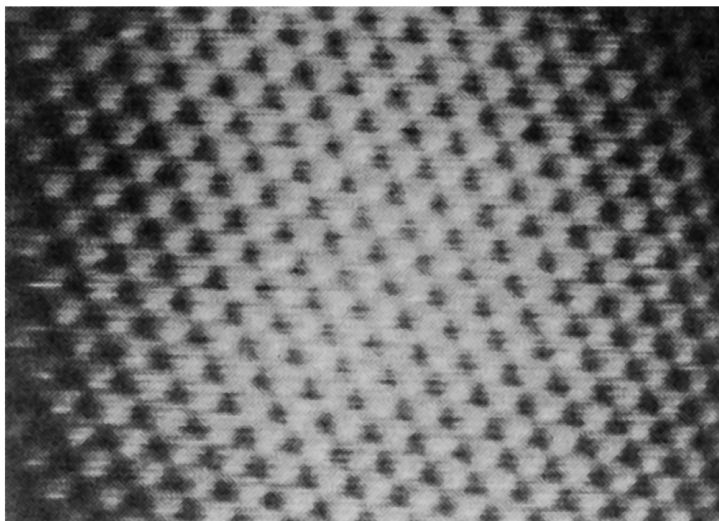


Рис. 3. СТМ изображение  $4\text{Nb} - \text{TaS}_2$  (образец  $J$ ) при комнатной температуре.  $I = 2$  нА,  $V = 1$  мВ, область сканирования  $50 \times 50 \text{ \AA}^2$ .

тически на одном пятне, но при различных смещениях. Эту особенность  $4\text{Nb} - \text{TaS}_2$  отмечал также и Колеман.

Из рис. 1 видно, что каждый максимум ВЗП состоит из одинакового числа атомов и все максимумы примерно одинаковой яркости. Это свидетельствует о том, что при комнатной температуре ВЗП находятся в соизмеримой фазе. Более тщательные исследования на соизмеримость обеспечиваются измерениями угла ВЗП относительно атомной решетки. Мы таких измерений, к сожалению, провести не смогли.

Исследования температурных зависимостей сопротивления <sup>[4,5]</sup>, дифракции электронов <sup>[6]</sup>, магнитной восприимчивости <sup>[4]</sup> в  $4\text{Nb} - \text{TaS}_2$  показывают, что вблизи  $T = 315$  К имеются особенности, которые интерпретировались как фазовый переход первого рода.

Представляло интерес исследовать, как будет изменяться фаза ВЗП вблизи температуры фазового перехода.

На рис. 4 представлены изображения поверхности кристалла  $J$  при температурах 304 (а), 306 (б) и 316 К (в). При  $T = 304$  К структура сверхрешетки сохраняется, при  $T = 306$  К максимумы уширяются и регулярность решетки нарушается. При  $T = 316$  К (рис. 4, в) периодической структуры с периодом  $\lambda = 12 \text{ \AA}$  более не существует, однако изображение носит периодический характер. Расстояние между максимумами составляет примерно  $4.3 \text{ \AA}$ , что заметно больше постоянной решетки.

Вычисления проводились по верхней половине изображения, которая является более однородной. Мы полагаем, что новый период также связан с волнами зарядовой плотности.

На дифрактограмме <sup>[6]</sup>, снятой на кристалле  $4\text{Nb} - \text{TaS}_2$  при  $T = 320$  К, можно обнаружить пятна с таким же периодом. Возможно, новая фаза связана с размягчением фононов с "umkarr" вектором  $\mathbf{q} + \mathbf{a}^*$ , где  $\mathbf{a}^*$  — вектор обратной решетки,  $\mathbf{q} = \mathbf{a}^*/\sqrt{13}$ . Этот вектор соответствует длине



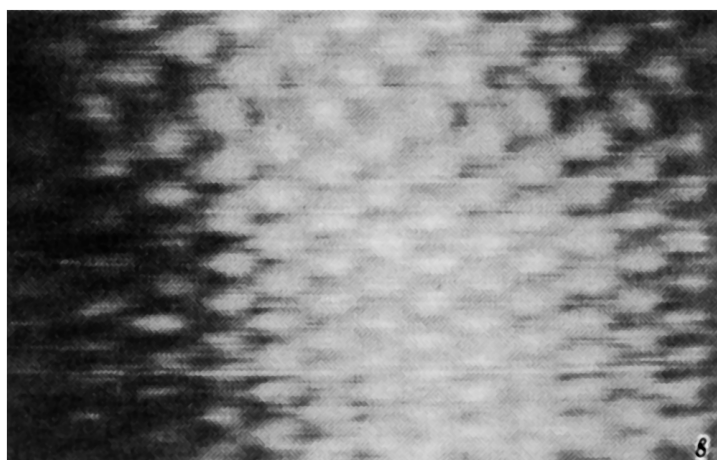
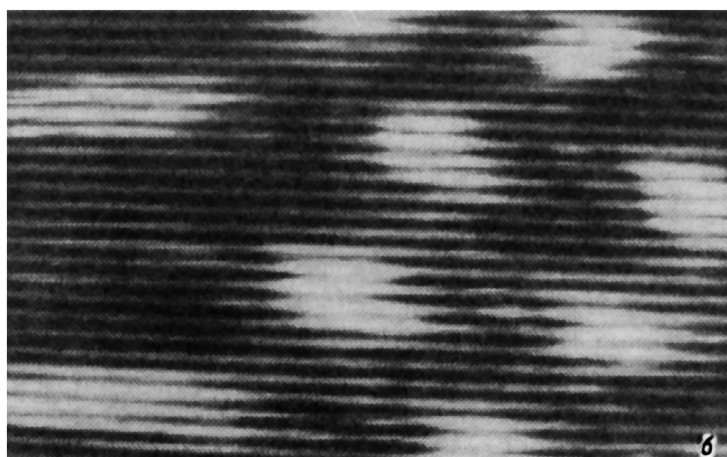
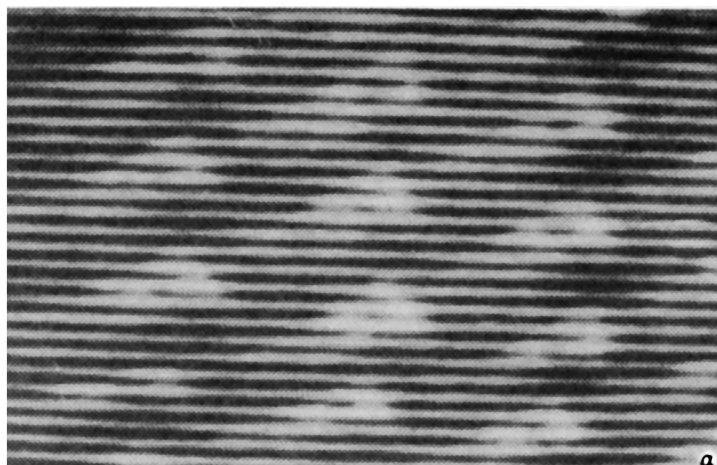


Рис. 4. СТМ изображение  $4\text{Nb} - \text{TaS}_2$  (образец  $J$ ) при  $T = 304$  (а),  $306$  (б),  $316$  К (в).  
 $I = 2$  нА,  $V = 3$  мВ, область сканирования  $44 \times 52 \text{ \AA}^2$ .

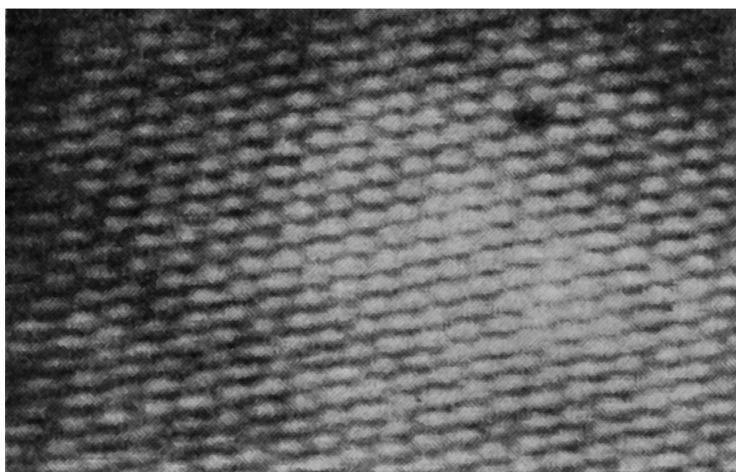


Рис. 5. СТМ изображение  $2H$  кристалла  $4Nb - TaS_2$  (образец С) при комнатной температуре.

$I = 2$  нА,  $V = 14$  мВ, область сканирования  $55 \times 55 \text{ \AA}^2$ .

волны  $\lambda = 1.38a_0$  или  $\lambda = 4.5 \text{ \AA}$  [6]. Фаза с таким периодом является несоизмеримой. В этом случае изображение обычно разбивается на домены. Изображение на рис. 4, в разбито на два домена. После охлаждения до комнатной температуры ВЗП с периодом  $\lambda = 12 \text{ \AA}$  снова восстанавливаются.

Аналогичные исследования были проведены на кристалле С. Изображение сэндвича  $2H$  показано на рис. 5. В верхней части изображения совершенной атомной решетки виден локализованный дефект. Он имеет вид "черной дыры" и определяется, вероятно, отсутствием атома серы в узле решетки. Согласно оценкам, концентрация вакансий S на поверхности составляет  $\sim 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

Изображение ВЗП в кристалле С показано на рис. 6. Видно, что максимумы ВЗП не образуют регулярную гексагональную решетку в отличие от кристалла J (рис. 1). Сравнивая максимумы, мы видим, что они не идентичны по структуре и яркости, отсутствуют глубокие минимумы. Видна сильная модуляция волнами зарядовой плотности в одном направлении, в то время как в двух других направлениях модуляция значительно слабее.

Мы предполагаем, что нерегулярность структуры ВЗП возникает в результате возмущения, вызванного случайным потенциалом решетки, связанным с вакансиями серы.

Фазовый переход на поверхности кристалла С наблюдается при  $T = 304 \text{ К}$  (рис. 7). Так же как и в кристалле J, исчезают ВЗП с периодом  $\lambda = 12 \text{ \AA}$ . Изображение неоднородно. Расстояние между максимумами, оцененное по верхней части рисунка, составляет  $\sim 4.7 \text{ \AA}$ .

Фазу при более высокой температуре ( $T = 306 \text{ К}$ ) трудно описать. Можно лишь сказать, что она медленно трансформируется к фазе  $2H$ .

На рис. 8 представлено изображение поверхности кристалла при охлаждении до  $304 \text{ К}$ . Видны четыре дефекта в поле сканирования, образовавшиеся, вероятно, в результате фазового перехода. После охлаждения до

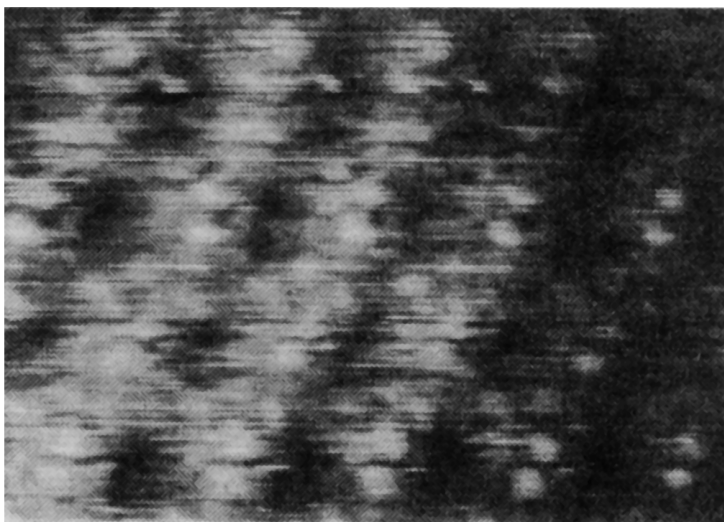


Рис. 6. СТМ изображение ВЗП 4Nb – TaS<sub>2</sub> (образец С) при комнатной температуре.  $I = 3$  нА,  $V = 21$  мВ, область сканирования  $47 \times 47 \text{ \AA}^2$ .

комнатной температуры ВЗП с периодом  $12 \text{ \AA}$  не восстановились. Вероятно, это объясняется увеличением числа дефектов после фазового перехода. В кристалле С температура фазового перехода равна 304 К, что на 11 К меньше, чем следует из литературных данных ( $T = 315$  К), и меньше, чем в кристалле J. Мы это объясняем влиянием случайного потенциала вакансий на процесс “запирания” ВЗП в решетке. Аналогичное явление наблюдается в легированных кристаллах  $IT - T_{ix}Ta_{1-x}S_2$ , когда температура фазового перехода уменьшается при легировании со скоростью 10К/атомный% [7,8].

Таким образом, сканирование поверхности 4Nb – TaS<sub>2</sub> показало, что при комнатной температуре ВЗП являются соизмеримыми с решеткой.

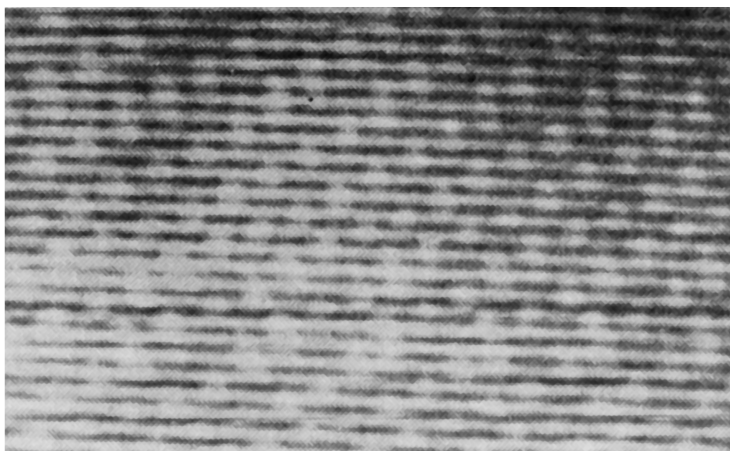


Рис. 7. СТМ изображение 4Nb – TaS<sub>2</sub> (образец С) при  $T = 304$  К.  $I = 3$  нА,  $V = 21$  мВ, область сканирования  $47 \times 47 \text{ \AA}^2$ .

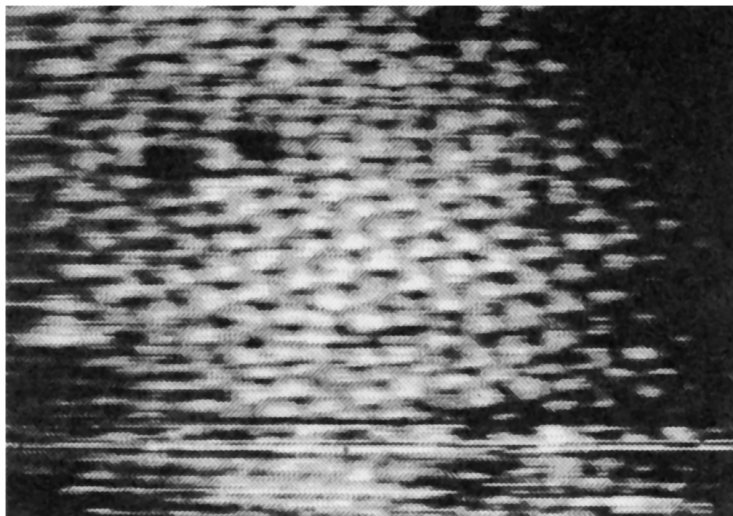


Рис. 8. СТМ изображение  $4\text{Hb} - \text{TaS}_2$  (образец *C*), охлажденного до  $T = 304$  К.  $I = 3$  нА,  $V = 21$  мВ, область сканирования  $47 \times 47 \text{ \AA}^2$ .

Вблизи температуры фазового перехода происходит резкое изменение структуры ВЗП, появляется периодическая структура с периодом  $\lambda = 4.3 \div 4.5 \text{ \AA}$ . Переход имеет малый температурный гистерезис. В кристалле *C* видно заметное влияние вакансий серы на структуру ВЗП и температуру фазового перехода.

#### Список литературы

- [1] Qin X.R., Yang D., Frindt R.F., Irwin J.C. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 7, P. 3490–3493.
- [2] Tanaka M., Mizutani W., Nakashizu T., Yamazaki S. et al. // JAP. J. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 3. P. 473–476.
- [3] Coleman R.V., Giambattista B., Hansma P.K., Johnson A., McNairy W.W., Siough C.G. // Adv. Phys. 1988. V. 37. N 6. P. 559–644.
- [4] DiSalvo F.J., Bagly B.C., Voorhaeve J.M., Waszczak J.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. N 8. P. 1357–1362.
- [5] Wattamaniuk W.J., Tidman J.P., Frindt R.F. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 1. P. 62–65.
- [6] Wilson J.A., DiSalvo F.J., Mahajan S. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 2. P. 117–201.
- [7] Wu Xian-Liang, Zhon Peng, Lieber Charles M. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. N 22. P. 2604.
- [8] DiSalvo F.J., Wilson J.A., Bagly B.G., Waszczak J.V. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 6. P. 2220–2235.

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
14 декабря 1992 г.