

УДК 567.311.3:537.312.6

©1994

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ V_xS

Г.А.Петраковский, Г.В.Лосева, Г.М.Мукоед

В системе V_xS для составов $0.86 \leq x \leq 1.06$ обнаружены изменение типа проводимости и структурный переход при изменении температуры. На основе экспериментальных измерений физических свойств впервые предложена фазовая диаграмма $x-T$, представляющая собой концентрационные зависимости критических температур структурного T_s и электронного T_c превращений в сульфидах ванадия V_xS .

Особый интерес в последние годы вызывают системы с электрон-дырочным спариванием, в которых наблюдается целый ряд специфических эффектов, обусловленных существованием в них волны зарядовой (ВЗП) и спиновой (ВСП) плотности: частичная и полная диэлектризация поверхности Ферми (ПФ), метастабильные состояния, эффекты памяти и узкополосной генерации, сосуществование диэлектрических и сверхпроводящих свойств $[1-3]$. Характерным свойством таких систем является условие «нестинга» для выделенных участков ПФ $E_1(k) = -E_2(k + Q)$ с волновым вектором Q , близким к половине вектора обратной решетки G , приводящее к неустойчивости электронной системы относительно перехода в состояние пайерлсовского или экситонного диэлектрика $[1,4]$. Основными объектами исследования в настоящее время являются квазиодномерные проводники типа TCNQ, слоистые ди- и трихалькогениды переходных металлов, сплавы хрома $[1-3]$.

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального исследования структурных, тепловых (дифференциально-термический анализ — ДТА), электрических свойств моносulfида ванадия, ПФ которого в высокотемпературной NiAs фазе удовлетворяет условию «нестинга» с $Q = 0.88|G/2|$ $[5]$. Согласно $[5]$, данная особенность ПФ приводит к неустойчивости электронной системы относительно образования ВЗП и объясняет природу структурного перехода MnP-NiAs, наблюдающегося в сульфиде ванадия при $T_s = 850$ К. Как известно $[1-3]$, образование ВЗП сопровождается появлением энергетической щели Δ в электронном спектре металла, величина которой связана с критической температурой фазового перехода T_c -соотношением $2\Delta = 3.5kT_c$, где k — константа Больцмана. Появление диэлектрической щели вызывает рост сопротивления и падение магнитной восприимчивости ниже T_c на величину, пропорциональную числу электронов, участвующих в электрон-дырочном спаривании, и в ряде случаев приводит к переходу металл-диэлектрик (ПМД).

Цель настоящих исследований — изучение электрических свойств сульфидов ванадия близкостехиометричного состава V_xS , установление взаимосвязи электрических и структурных свойств, их зависимости от катион-анионного соотношения (x).

1. Техника эксперимента

Исследования выполнены на поликристаллических образцах, полученных в вакуумированных кварцевых ампулах и затем отожженных при 1000°C в течение часа с последующим охлаждением со скоростью $100^\circ/\text{ч}$ и до комнатной температуры. Примесных элементов и сопутствующих фаз в синтезированных образцах не обнаружено в пределах ошибки измерения 2–5% (установка «Спарк»).

Фазовый состав, тип и параметры решетки синтезированных образцов определены методом порошковой рентгеновской дифракции на установке ГПТВ-1500 с вакуумной камерой в CoK_α -излучении. В области высоких температур (300–870 K) измерения рентгеновских спектров проведены с температурным шагом 50–100°. Результаты измерений сравнивались с известными данными о VS, приведенными в картотеке ASTM.

ДТА образцов выполнен на дериватографе фирмы «МОМ» со скоростями 1–10°/мин в интервале температур 300–1200 K на образцах, помещенных в вакуумированные кварцевые ампулы специальной формы.

Измерения удельного электросопротивления проведены в интервале температур 300–1200 K потенциометрическим четырехконтактным методом на постоянном токе с использованием вакуумной камеры термостата на прямоугольных образцах размерами $10 \times 5 \times 3$ мм, спрессованных из порошков и спеченных при 1000°C в вакууме. Измерительные контакты на образцы наносились методом точечной сварки. Омичность контактов контролировалась измерением вольт-амперных характеристик.

2. Экспериментальные результаты

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образцы V_xS с составами $0.86 \leq x \leq 1.06$ при 300 K представляли собой твердые растворы с MnP-структурой VS для $x \geq 0.93$ и с NiAs-структурой VS для $x \leq 0.93$ с параметрами решетки, близкими к данным [6]. На рис. 1 приведены значения a/b в сравнении с известными данными [6]. В работе [5] показано, что MnP-структура VS является искаженным вариантом NiAs решетки, возникающим за счет смещения атомов ванадия перпендикулярно оси c и атомов серы параллельно оси c . В результате этого структурного превращения образуется сверхструктура с удвоением периода решетки в базисной плоскости.

На рис. 2 показаны температурные зависимости ДТА, структурных параметров и электросопротивления для образца VS состава $x = 1.00$. При температурах $T_c = 920$ и $T_s = 850$ K на кривой ДТА наблюдаются эндотермические аномалии, свидетельствующие о наличии фазовых переходов. Из рис. 2, б видно, что при нагревании отношение осей a/b непрерывным образом изменяется от значения 1.76 (характерного для MnP-фазы VS) до значения 1.73 (характерного для NiAs-фазы

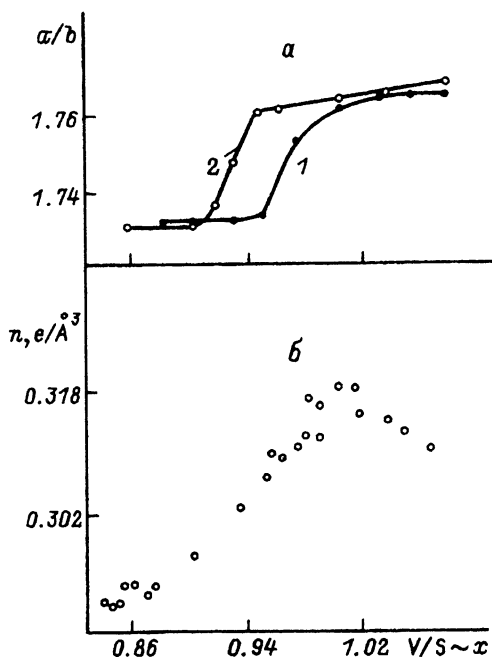


Рис. 1. Концентрационные зависимости отношения a/b (а). Концентрация валентных электронов [8] (б) в сульфиде V_xS ($0.86 \leq x \leq 1.06$).

1 — данные работы [6], 2 — экспериментальные данные.

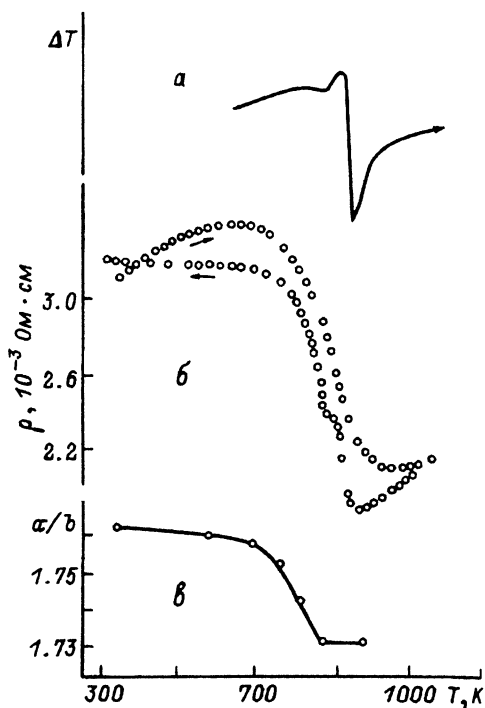


Рис. 2. Температурные зависимости ДТА (а), электросопротивления (б), отношения a/b (в) для VS.

VS), что согласуется с данными [7]. В области, где величина a/b достигает 1.73, на кривой ДТА фиксируется слабая эндотермическая аномалия с температурой максимального развития теплового эффекта $T_s = 850 \pm 10$ К, соответствующей известной температуре структурного перехода $MnP-NiAs$ [7]. Из рис. 2, в видно, что в области, где наблюдается интенсивное изменение в структурных параметрах, развивается аномалия электросопротивления. Сопротивление падает в интервале $\sim 650 \div 980$ К, более широком, чем интервал, где наблюдается изменение a/b . При охлаждении на кривой электросопротивления выявляются две аномалии при температурах аномалий ДТА $T_c = 920$ и $T_s = 850$ К. При температурах, больших T_c , сопротивление образцов возрастает подобно металлам. При температурах ниже T_c на кривой $\lg \rho(1/T)$ имеет место активационный участок, указывающий на образование диэлектрической щели. Величина щели изменяется от образца к образцу в пределах 0.2–0.35 эВ, но близка к значению $2\Delta = 3.5 kT_c = 0.27$ эВ. Изменение величины сопротивления в области фазовых превращений составляет $\sim 30 \div 40\%$ и коррелирует с изменением магнитной восприимчивости, обнаруженным Франzenом [7] при $T_c = 920$ К. Тип проводимости сульфида с $x = 1.00$ при температурах ниже ~ 600 К безактивационный, что указывает на отсутствие

термоактивированных процессов, характерных для полупроводников. Корреляция в поведении электросопротивления и магнитной восприимчивости ниже T_c , а также безактивационный характер проводимости в области комнатных температур позволяют предполагать, что аномалия электросопротивления в VS связана с изменением числа носителей тока за счет образования диэлектрической щели на части ПФ. Подобная ситуация имеет место в хrome и его сплавах [3]. Из представленных выше данных следует, что переход металл-неметалл ($T_c = 920$ K) и появление диэлектрической щели в VS предшествуют структурному переходу ($T_s = 850$ K), природу которого Лью [5] связывает с образованием ВЗП.

На рис. 3 показана фазовая диаграмма, иллюстрирующая концентрационные зависимости критических температур электронного T_c и структурного T_s превращения в сульфидах ванадия V_xS . Изменение химического состава (x) в V_xS , согласно [8], сопровождается изменением электронной концентрации n (рис. 1, б) и кристаллической структуры MnP-NiAs при $x_c \sim 0.94$. Из рис. 1, а видно, что в наших образцах данное изменение имеет место для $x \sim x_c \sim 0.93$. Из фазовой диаграммы (рис. 3) и рис. 1, а следует, что при $x \rightarrow x_c$ температура структурного перехода T_s падает. Переход металл-неметалл при этом сохраняется

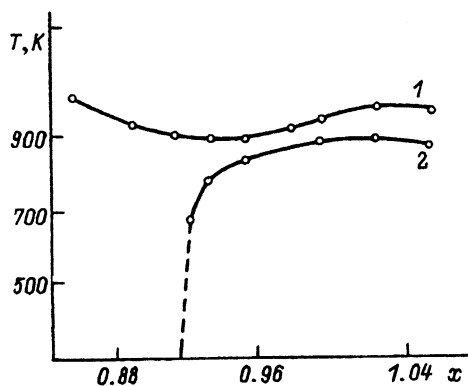


Рис. 3. Фазовая диаграмма ($T-x$) для сульфидов системы V_xS .
1 — $T_c(x)$, 2 — $T_s(x)$.

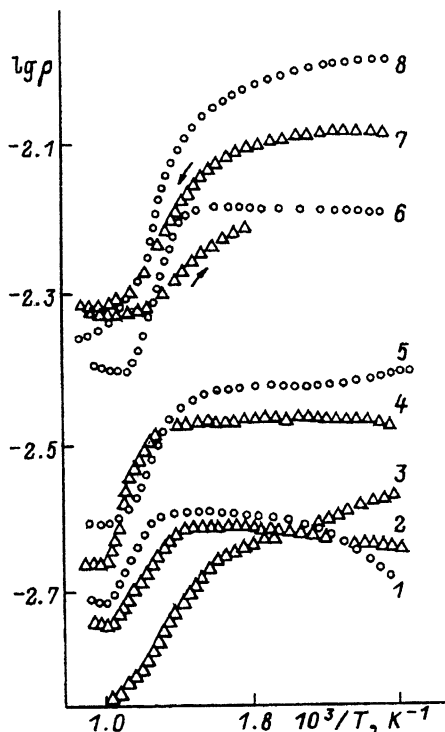


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления сульфидов V_xS в области температур 300-1100 K.
 $x = 1.03(1), 1.06(2), 0.86(3), 1.00(4), 0.96(5), 0.94(6), 0.93(7), 0.92(8)$.

в образцах с составами $0.86 \lesssim x \lesssim 1.06$ (рис. 4). При уменьшении x от 1.06 до 0.86 уменьшается металлическая составляющая сопротивления и температурный ход электросопротивления образцов с $x \leq 0.93$ становится характерным для полупроводников с изменяющейся при изменении температуры энергией активации проводимости (кривая $\lg \rho(1/T)$ нелинейна). При охлаждении на кривых $\rho(T)$ образцов с $x \geq 0.93$ фиксируются две аномалии при температурах T_s и T_c , в образцах с $x \leq 0.93$ фиксируется одна аномалия при T_c .

На основании изложенных выше данных можно заключить, что моносульфид ванадия в области высоких температур претерпевает два фазовых перехода с критическими температурами $T_c = 920$ и $T_s = 850$ К. При T_c реализуется электронное превращение типа перехода металл-неметалл в NiAs-фазе, при $T_s = 850$ К переход металл-неметалл сопровождается структурным переходом MnP-NiAs. Критические температуры фазовых превращений являются функциями состава (x) и электронной концентрации (n). Состояние, возникающее ниже температуры структурного перехода T_s , подавляется при $x \rightarrow x_c \sim 0.93$ и $n \rightarrow n_c \sim 0.3e/\text{\AA}^3$ [8]. Неметаллическое состояние, возникающее ниже температуры T_c , имеет место в образцах с $x \geq 0.93$ для $T > T_s$ и в образцах с $x \leq 0.93$ при 300 К.

3. Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, ПФ NiAs-высокотемпературной фазы VS — имеет особые участки, свидетельствующие о неустойчивости электронной системы сульфида относительно образования волны электронной плотности с периодом $Q = 0.88|G/2|$ [5]. Аналогичная ситуация имеет место в хроме, в котором понижение температуры приводит к образованию несоизмеримой фазы экситонного диэлектрика ВСП-типа ($Q = 0.95(2\pi/a)$) [3]. Понижение температуры в моносульфиде ванадия приводит к появлению диэлектрической щели ниже $T_c = 920$ К, величина которой близка к значению, получаемому в рамках теории экситонного диэлектрика. Искажения решетки в области T_c не обнаружено. Однако при $T_s = 850$ К реализуется структурный переход MnP-NiAs, который, согласно [5], сопровождается удвоением периода решетки в базисной (a/b) плоскости и образованием ВЗП с периодом $Q = 2k_F = |G/2|$. На основании фазовой диаграммы, результатов измерения структурных и электрических свойств, а также расчетов ПФ можно предположить, что образование ВЗП в VS осуществляется в результате двух фазовых переходов. Например, при $T = T_c$ образуется ВЗП с периодом $Q = 0.88|G/2|$, при $T_s = 850$ К период ВЗП достигает величины $Q = |G/2|$. Подобного типа фазовые переходы наблюдаются в дихалькогенидах переходных металлов, например $1T$ -TaS₂ [9].

Для корректных выводов относительно природы фазовых переходов, наблюдаемых в сульфидах ванадия в области высоких температур, необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Список литературы

- [1] Булаевский Л.П. // УФН. 1975. Т. 115. № 2. С. 263-297.
- [2] Буздин А.И., Булаевский Л.П. // УФН. 1984. Т. 144. № 3. С. 415-439.
- [3] Куликов Н.И., Тугушев В.В. // УФН. 1984. Т. 144. № 4. С. 643-677.
- [4] Копаев Ю.В. // Труды ФИАН. 1975. Т. 36. С. 3-160.
- [5] Liu S.H. // Phys. Rev. B. 1974. V 10. N 8. P 3619-3625.
- [6] Gronvold F., Haraldsen H., Pedersen D., Tuffe T. // Rev. Chim. Miner. 1968. V. 6. P. 215-240.
- [7] Franzen H.F., Wieger G.A. // J. Sol. State Chem. 1975. V. 13. P. 114-117.
- [8] Franzen H.F., Burger T.S. // J. Chem. Phys. 1963. V. 49. N 5. P. 2268-2272.
- [9] Wilson J.A., Disalvo F.J., Mahajan S. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 2. P. 119-203.

Красноярский государственный
университет
Институт физики
им.Л.В.Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
1 июля 1993 г.