

Анизотропия проводимости мисфитного соединения $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$

© А.Н. Титов, В.В. Щенников*, А.Е. Карькин*, С.Г. Титова**

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

* Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

** Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 4 июня 1999 г.)

Исследована температурная зависимость сопротивления соединения с несогласованными слоями $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ в соразмерном и несогласованном направлениях базисной плоскости. Показано, что влияние несогласованности решетки эквивалентно дополнительному одномерному рассеянию на нейтральной примеси.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-03-32656) и Министерства образования РФ (грант № 97-0-7.1-169).

Материалы с несогласованными слоями (мисфитные материалы) с общей формулой $(MX)(TX_2)_n$, $n \approx 1, 2$; $M = \text{Pb, Sn, Bi, Ln}$; $T = \text{Ti, V, Nb, Ta}$; $X = \text{S, Se}$ могут рассматриваться как набор слоев MX и TX_2 , упакованных в последовательности $MX-TX_2-MX-TX_2 \dots$ ($n \approx 1$) или $MX-TX_2-TX_2-MX-TX_2-TX_2-MX \dots$ ($n \approx 2$) [1]. То обстоятельство, что структура MX -фрагмента в мисфитном материале практически не отличается от структуры объемного кристалла MX , позволяет рассматривать эти соединения как результат интеркаляции мономолекулярного слоя MX в решетку-матрицу TX_2 . Ось, нормальная плоскости слоя MX , оказывается осью симметрии 3-го порядка (ось $\{111\}$ в кристалле MX) и, таким образом, симметрия слоев MX и TX_2 в направлении, нормальном плоскости слоев (ось c), совпадает. Однако различие параметров элементарной ячейки приводит к несогласованности подрешеток. Для материалов с $M = \text{Ln}$ наблюдается перенос электронов от MX к TX_2 -фрагменту, так же как и в случае обычных интеркалатных соединений, но в соединениях с $M = \text{Pb}$ и Sn не удалось зафиксировать изменения концентрации электронов в обоих фрагментах по сравнению с объемными материалами [1]. Характер химической связи в последних материалах остается не до конца понятным, однако ясно, что именно для этой группы соединений следует ожидать наибольшей анизотропии свойств, в том числе сверхпроводящих.

В системе $(\text{PbS})_{0.59}(\text{TiS}_2) \approx (\text{PbS})(\text{TiS}_2)_2 = \text{PbTiS}_3$ наблюдается такой поворот фрагментов PbS и TX_2 , что их решетки становятся соразмерными в одном из направлений (направление b) и остаются несогласованными в перпендикулярном ему направлении a [2]. Это приводит к общему понижению симметрии до моноклинной (пространственная группа $C2/m$) и позволяет ожидать заметной анизотропии всех свойств как в направлениях, параллельном и нормальном к базисной плоскости, так и в соразмерном/несогласованном направлениях в пределах базисной плоскости. Действительно, выполненные недавно исследования механических свойств $(\text{PbS})_{0.59}(\text{TiS}_2)$ [3]

выявили сильную анизотропию — показали практическую невозможность деформировать кристаллическую решетку в направлении b из-за чрезвычайно легкой деформируемости в несогласованном направлении a .

В настоящее время практически отсутствуют работы, посвященные исследованию анизотропии свойств в соразмерном/несогласованном направлениях в пределах базисной плоскости мисфитных материалов. В единственной работе по этой проблеме, выполненной на соединениях группы $(\text{LnS})_n\text{NbS}_2$ [4], наблюдалась небольшая анизотропия проводимости, составляющая $\sigma_a/\sigma_b = 1.19$ при $T = 280 \text{ K}$ и $\sigma_a/\sigma_b = 1.31$ при 4.2 K . Такая анизотропия связывается с развитием микротрещин вдоль направления b . Как было показано в [3], никакие механические деформации монокристаллов $(\text{PbS})_{0.59}(\text{TiS}_2)$ не могут привести к развитию трещин и, следовательно, это соединение может служить удобным модельным материалом для выяснения влияния несогласованности подрешеток на поведение носителей заряда. В работах [5,6] были выполнены оценки длины свободного пробега электронов проводимости для ряда мисфитных материалов. Полученные величины хорошо согласуются между собой и составляют $9-11 \text{ \AA}$, что значительно больше периодов обеих подрешеток. Очевидно, что несогласованность (непериодичность) кристаллического потенциала может существенно влиять на подвижность носителей заряда. Настоящая работа посвящена изучению анизотропии электрических свойств $(\text{PbS})_{0.59}(\text{TiS}_2)$ в соразмерном и несогласованном направлениях.

Монокристаллы $(\text{PbS})_{0.59}(\text{TiS}_2)$ размером до $15 \times 10 \times 0.01 \text{ mm}$ были выращены методом газотранспортных реакций с небольшим избытком серы в качестве носителей. Подробно методика выращивания и аттестации монокристаллов описана в [3]. Рентгенограмма измельченных монокристаллов и рассчитанные кристаллографические параметры (ДРОН-1 УМ, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) совпадали с данными [2]. Для измерений электронных свойств выбирались образцы без механических дефектов, описанных в [3]. Измерения

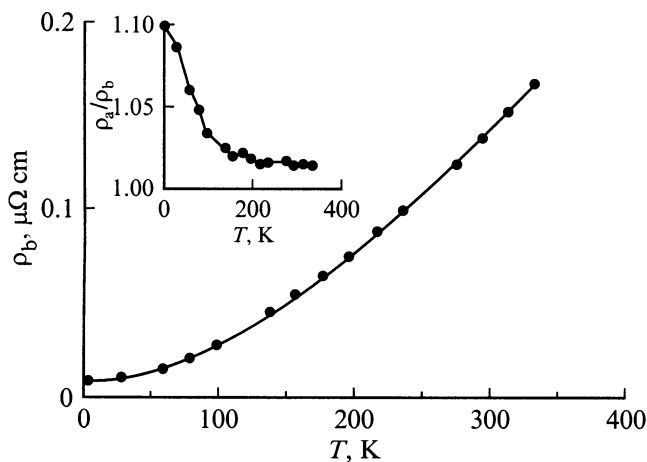


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ в соразмерном направлении. На вставке показана температурная зависимость отношения сопротивлений в несоизмерном (ρ_a) и соразмерном (ρ_b) направлениях.

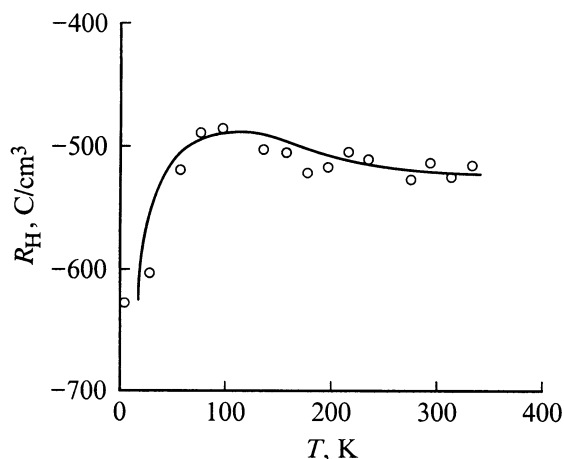


Рис. 2. Температурная зависимость постоянной Холла в направлении, образующем угол 45° с соразмерным и несоизмерным направлениями базисной плоскости $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$.

эффекта Холла и сопротивления были выполнены на образцах размерами $2 \times 2 \text{ mm}$ и толщиной $10 \pm 3 \mu\text{m}$ в диапазоне температур $4.2\text{--}350 \text{ K}$. Ультразвуковая пайка контактов размером $0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ осуществлялась индием. Магнитное поле напряженностью до 14 T ("Oxford Instruments") при измерении эффекта Холла направлялось вдоль оси c , потенциалы измерялись в направлении (110) , измерительный ток составлял 1 mA . Сопротивление вычислялось по методу Монтгомери [7]. Температурная зависимость анизотропии сопротивления определялась с разрешением 0.5% .

Основные экспериментальные результаты приведены на рис. 1 и 2. Температурная зависимость сопротивления ρ в соразмерном (ρ_b) и несоизмерном (ρ_a) направлениях при $4.2 < T < 140 \text{ K}$ описывается законом $\rho \sim \rho_0 T^2$, а при более высокой температуре — $\rho \sim \rho_0 T^{1.5}$. Это

совпадает с поведением сопротивления TiS_2 [8] с небольшим избытком титана $\text{Ti}_{1.05}\text{S}_2$. Концентрация электронов, рассчитанная из постоянной Холла, составляет $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, что также совпадает с данными [8] для $\text{Ti}_{1.05}\text{S}_2$. Таким образом, можно заключить, что в исследуемом материале только слегка самоинтеркалированные фрагменты TiS_2 обеспечивают перенос заряда. Этот вывод хорошо согласуется с результатами для других материалов $M\text{S}(\text{TiS}_2)_n$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$) [1] и позволяет связать влияние PbS -фрагмента на электронные свойства только с созданием рассеивающего электрического потенциала.

Анизотропия сопротивления в соразмерном/несоразмерном направлениях оказалась невелика (см. вставку на рис. 1), несмотря на сильную анизотропию механических свойств [3]. Это обстоятельство можно объяснить слабым взаимным влиянием структурных фрагментов PbS и TiS_2 . Представляется, что причиной повышения сопротивления в несоизмерном направлении может служить увеличение эффективной массы электрона под влиянием несоизмерного потенциала PbS . Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ρ_a/ρ_b заметно отличается от единицы только при достаточно низких температурах. Поскольку состояния с увеличенной из-за несоизмерности потенциала эффективной массой должны располагаться вблизи дна зоны проводимости [9], исчезновение анизотропии при повышении температуры можно связать с возбуждением электронов выше высокоэнергетического края этих состояний. С этим же обстоятельством можно связать уменьшение по модулю величины постоянной Холла в области температур, где заметна анизотропия проводимости (рис. 2). Температура исчезновения анизотропии позволяет оценить ширину полосы "утяжеленных" состояний $\sim 0.01 \text{ eV}$. Это позволяет оценить величину несоизмерного потенциала V_0 с использованием формул для положения края подвижности ΔE [9], структурных данных [10] и данных о ширине зоны проводимости B для TiS_2 [11]

$$V_0^2 = (2\Delta E(z-1)B)/z,$$

где $z = 6$ — координационное число атомов Ti . Подстановка $B = 3.2 \text{ eV}$ дает значение потенциала $V_0 = 0.22 \text{ eV}$. Таким образом, влияние несоизмерности структуры вполне сопоставимо с влиянием случайно распределенных примесей [12]. С этим выводом хорошо согласуется температурная зависимость подвижности носителей заряда, вычисленная с использованием проводимости и концентрации носителей, рассчитанной из постоянной Холла. Разность подвижностей в соразмерном и несоизмерном направлениях практически не зависит от температуры, как и должно быть в случае рассеяния на нейтральной примеси [13]. Сохранение высокой проводимости в несоизмерном направлении позволяет исключить рассеивающее влияние случайно распределенных интеркалированных атомов как причину локализации носителей заряда, наблюдающуюся во многих интеркалатных соединениях на основе дихалькогенидов титана [14].

Список литературы

- [1] G.A. Wieggers, A. Meerschaut. *Materials Science Forum* **100&101**, 101 (1991).
- [2] A. Meerschaut, C. Auriel, J. Rouxel. *J. Alloys Comp.* **183**, 129 (1992).
- [3] P. Panfilov, Yu.L. Gagarin, A.N. Titov. *J. Mater. Sci. Lett.* **17**, 1049 (1998).
- [4] T. Taichi. Thesis Doctor of Science, Kyoto Univ. (1993).
- [5] T. Kondo, K. Suzuki, T. Enoki. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 4296 (1995).
- [6] T. Kondo, K. Suzuki, T. Enoki, H. Tajima, T. Ohta. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 6–8, 1105 (1996).
- [7] H.S. Montgomery. *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).
- [8] P.C. Klipstein, R.H. Friend. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 4169 (1987).
- [9] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford (1979).
- [10] J.L. Murray. *Bull. Alloys Phase Diagrams* **7**, 2, 156 (1986).
- [11] A. Zunger, A.J. Freeman. *Phys. Rev.* **B16**, 2, 906 (1977).
- [12] M. Inoue, M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda, H. Sato. *Phys. Stat. Sol. (b)* **132**, 295 (1985).
- [13] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, М. (1977). 672 с.
- [14] A. Titov, S. Titova, M. Neumann, V. Pleschov, Yu. Yarmoshenko, L. Krasavin, A. Dolgoshein, A. Kuranov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 161 (1998).