

# Коллективный механизм проводимости в квазиодномерном соединении $\text{TiS}_3$

И. Г. Горлова<sup>1)</sup>, В. Я. Покровский

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 июля 2009 г.

Измерены зависимости сопротивления монокристаллических вискерев  $\text{TiS}_3$  от температуры и электрического поля в диапазоне 340–4.2 К. При температурах ниже 60 К обнаружена сильная нелинейность вольт-амперных характеристик. Ниже 10 К вольт-амперные характеристики имеют пороговый вид. Полученные зависимости объясняются переходом электронов в коллективное состояние, возможно, с образованием волны зарядовой плотности.

PACS: 68.70.+w, 71.30.+h, 71.45.Lr, 72.15.Rn

Особый интерес к квазиодномерным проводникам связан с тем, что в некоторых из них при понижении температуры происходит переход Пайерлса [1], в результате которого образуется волна зарядовой плотности (ВЗП). Переход сопровождается диэлектризацией электронного спектра, с которой связаны аномалии на температурной зависимости электросопротивления  $R(T)$  вблизи температуры перехода [2, 3]. С движением ВЗП связан особый коллективный механизм проводимости. При приложении электрического поля  $E$  выше некоторого порогового значения  $E_t$  срывает ВЗП с примесей (депиннинг) приводит к резкому уменьшению сопротивления и обуславливает нелинейность вольт-амперных характеристик (ВАХ). Известно всего около 10 неорганических соединений, в которых наблюдается движение ВЗП. Большинство из них является трихалькогенидами или тетрахалькогенидами переходных металлов V группы [3].

Трихалькогениды переходных металлов IV группы также характеризуются квазиодномерной структурой, однако пайерлсовских проводников с движущейся ВЗП среди них пока обнаружено не было. В сравнении с трихалькогенидами металлов V группы соединения IV группы отличаются более простой структурой: элементарная ячейка содержит две металлические цепочки одного типа, сдвинутые относительно друг друга на полпериода решетки в направлении оси  $b$ . Цепочки направлены вдоль оси  $b$  и образуют слои в плоскости  $ab$ , которые связаны между собой вандерваальсовым взаимодействием [3]. Эти соединения относятся к диамагнитным полупроводникам [3, 4]; среди них только  $\text{ZrTe}_3$  и  $\text{TiS}_3$  проявляют металлические свойства. В соединении  $\text{ZrTe}_3$  наблюдается пайерлсовский переход при 63 К. При этом

ВЗП образуется не в направлении цепочек, как это обычно происходит, а в плоскостях  $ac$ , перпендикулярных цепочкам, и находится в запиннигованном состоянии [5].

Соединение  $\text{TiS}_3$  ведет себя при высоких температурах как металл: сопротивление в направлении вдоль проводящих цепочек уменьшается с понижением температуры. При температуре приблизительно 250 К наблюдается минимум на температурной зависимости сопротивления  $R(T)$  [6, 7]. При дальнейшем понижении температуры сопротивление растет и начинает зависеть от частоты [7]. Такое поведение характерно для пайерлсовских проводников. Однако прямых доказательств перехода – образования сверхструктуры в кристаллической решетке и нелинейной проводимости – в этом соединении пока не получено [6, 7]. Диэлектрическое поведение и частотная зависимость сопротивления  $\text{TiS}_3$  при  $T < 200$  К были объяснены локализационными эффектами [7].

До сих пор структурные исследования  $\text{TiS}_3$  проводились при  $T > 130$  К [6], а зависимости сопротивления от температуры и частоты были измерены при температурах выше 40 К [7]. При более низких температурах это соединение не исследовано.

Задачей настоящей работы является исследование температурных и полевых зависимостей электропроводности квазиодномерного проводника  $\text{TiS}_3$  при низких температурах, вплоть до гелиевых, и поиск коллективных эффектов, характерных для низкоразмерных соединений.

Монокристаллические вискеры  $\text{TiS}_3$  были синтезированы в Институте физики металлов УрО РАН (Екатеринбург) методом газотранспортных реакций и предоставлены А.Н. Титовым. Вискеры имеют форму ограненных лент с зеркально гладкой

<sup>1)</sup>e-mail: gorl@mail.cplire.ru

поверхностью размером  $(500-3000) \times (10-200) \times (1-20)$  мкм<sup>3</sup>. Форма образцов свидетельствует как об их квазиодномерной, так и слоистой структуре; на это же указывают и параметры решетки:  $a = 0.50$  нм,  $b = 0.34$  нм,  $c = 0.88$  нм [4]. Вискеры легко расщепляются вдоль плоскостей, параллельных  $ab$ . Структурные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии показали высокое совершенство монокристаллов. Параметры решетки вискеро в плоскости  $ab$  соответствуют литературным данным для  $\text{TiS}_3$  [4]. Электронограммы, полученные при температурах 300 и 155 К, оказались идентичными, что подтвердило отсутствие пайерлсовского перехода в этом диапазоне температур, в соответствии с [6, 7].

Электрические контакты наносились с помощью механического прижатия свежесрезанных полосок индия к вискерам. Контактное сопротивление не превышало 10 Ом, а приведенное к площади контакта не превышало  $\sim 10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup>. Измерения  $R(T)$  и ВАХ проводились по стандартной четырехзондовой схеме в режиме постоянного тока с помощью нановольтметра Keithley 2182A. Направление тока  $I$  переключалось с помощью источника тока Keithley 2400. Измерительный ток пропусклся вдоль направления металлических цепочек. При  $T = 300$  К удельное сопротивление образцов,  $\rho_b$ , составляло около 2 Ом·см, что соответствует результатам работы [7]. Следует отметить нестабильность образцов. После первого термоциклирования сопротивление при низких температурах примерно в 2 раза уменьшалось, но качественный вид кривых  $R(T)$  не менялся, и все особенности наблюдались при тех же температурах. Специальные оценки нагрева образцов показали, что в условиях эксперимента он был пренебрежимо мал.

Температурная зависимость сопротивления вискеро  $\text{TiS}_3$  приведена на рис.1. При понижении  $T$  от 340 до 226 К сопротивление уменьшается, проходит через минимум при 226 К, затем возрастает. Заметим, что температуры, при которых наблюдался минимум на  $R(T)$ , отличались для разных образцов и находились в диапазоне  $200 \text{ К} < T < 260 \text{ К}$ , так же, как и в работах [6] и [7]. Зависимости  $R(T)$  согласуются с измеренными ранее, при температурах выше 40 К [6, 7]. При дальнейшем понижении температуры сопротивление продолжает увеличиваться. Кроме минимума на  $R(T)$  хорошо видны особенности при 59 и 17 К. Этим температурам соответствуют максимумы производной  $d \ln R/d(1/T)$  (см. вставку к рис.1). Особенности  $R(T)$  приблизительно при этих температурах наблюдались на всех семи измеренных образцах.

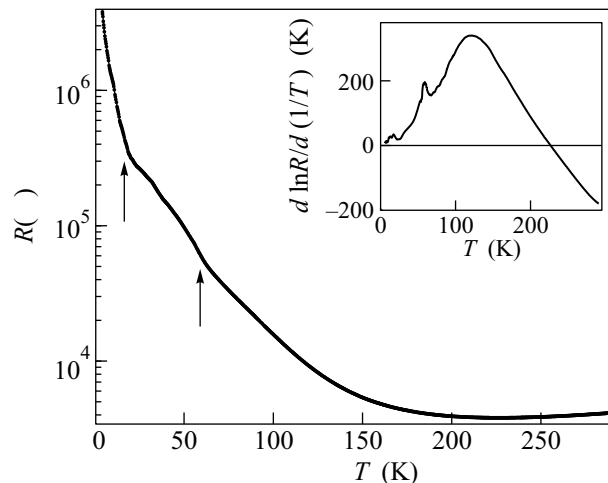


Рис.1. Температурная зависимость сопротивления вискера  $\text{TiS}_3$ . На вставке показана температурная зависимость логарифмической производной,  $d \ln R/d(1/T)$ . Стрелками обозначены температуры 59 и 17 К, при которых наблюдаются максимумы  $d \ln R/d(1/T)$

Вольт-амперные характеристики вискеро  $\text{TiS}_3$  измерялись в интервале температур 125–4.2 К и электрических полей до 200 В/см. На рис.2 приведены зависимости дифференциального сопротивления  $R_d \equiv dV/dI$  от приложенного напряжения  $V$  при различных температурах. Видно, что  $R_d(V)$  при температурах выше 60 К практически линейны, с небольшим ( $< 1\%$ ) квадратичным отклонением от линейности  $\Delta R_d \sim V^2$ , где  $\Delta R_d = R_d(0) - R_d(V)$ . При температурах ниже 60 К ВАХ становятся нелинейными. Вид кривых  $R_d(V)$  качественно меняется: на них появляется перегиб. С понижением температуры нелинейность растет, и при  $T < 10$  К зависимости  $R_d(V)$  становятся пороговыми. Как видно из рис.3, при  $T = 4.2$  К дифференциальное сопротивление не зависит от напряжения до  $V_t = 31$  мВ, затем резко падает. При дальнейшем увеличении напряжения падение  $R_d$  замедляется, и  $R_d(V)$  стремится к насыщению. При напряжении 1 В  $R_d$  уменьшается в 10 раз (см. рис.2). Пороговое поле при 4.2 К составляет  $E_t \approx 6$  В/см и растет с повышением температуры, как показано на вставке к рис.3. Подобные зависимости наблюдались на четырех образцах.

На рис.4 показаны зависимости нелинейной части дифференциальной проводимости,  $\sigma_{nl} \equiv \sigma_d(V) - \sigma_d(0)$ , от температуры для фиксированных значений  $V$ . Здесь же показана температурная зависимость проводимости при малых токах,  $\sigma(0)$ . Видно, что при высоких температурах  $\sigma_{nl}$  мала по сравнению с  $\sigma(0)$ . С понижением температуры  $\sigma_{nl}$  возрастает, проходит через максимум примерно при 50 К и

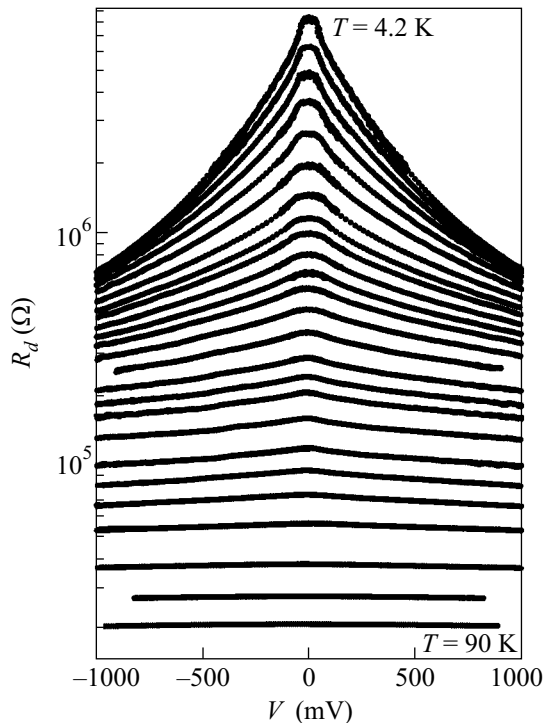


Рис.2. Зависимости дифференциального сопротивления,  $R_d$ , вискера  $\text{TiS}_3$  от приложенного напряжения для разных температур:  $T = 4.2, 4.4, 4.7, 5.2, 6.1, 7, 8.5, 9.7, 10.6, 11.8, 13, 14, 15.7, 18, 21.9, 27, 32.1, 37, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90$  К

затем уменьшается. При  $T < 50$  К на температурных зависимостях  $\sigma_{nl}$  воспроизводятся особенности температурного хода линейной проводимости. При максимальных напряжениях  $\sigma_{nl}$  практически не зависит от  $T$ .

Обсудим полученные результаты.

Переход металл – диэлектрик в  $\text{TiS}_3$  вблизи 250 К авторы [7] объяснили процессом локализации электронов в неупорядоченной среде. Действительно,  $R(T)$  для наших образцов в диапазоне 70–120 К хорошо описывается зависимостью  $\exp[-(T_M/T)^{1/4}]$  ( $T_M = 1.6 \cdot 10^6$  К), которая соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для 3-мерного случая [8]. Однако прыжковым механизмом нельзя объяснить порогового вида ВАХ при низких температурах. В принципе, нелинейная проводимость в больших полях может наблюдаться в условиях прыжковой проводимости, но отклонение  $R_d$  от постоянной величины имеет плавную зависимость от поля [9]. Прыжковой проводимостью нельзя объяснить и резких особенностей на  $R(T)$ : в этом случае сопротивление должно меняться с температурой плавно, без пиков на производной (см. вставку к рис.1). Отметим также высокое совершенство струк-

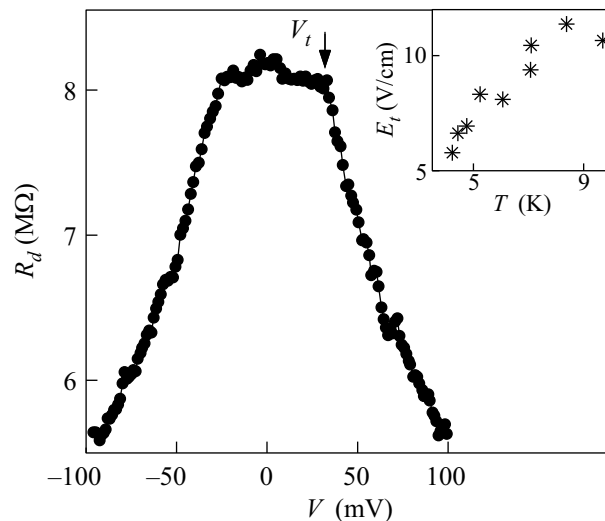


Рис.3. Зависимость дифференциального сопротивления вискера  $\text{TiS}_3$  от приложенного напряжения при 4.2 К, при  $|V| < 100$  мВ. Пороговое напряжение  $V_t$  показано стрелкой. Пороговое поле  $E_t = V_t/l = 5.5$  В/см, где  $l = 56$  мкм – расстояние между потенциальными контактами. На вставке показана зависимость порогового поля от температуры.  $E_t$  определялось приблизительно, по началу резкого уменьшения  $R_d$

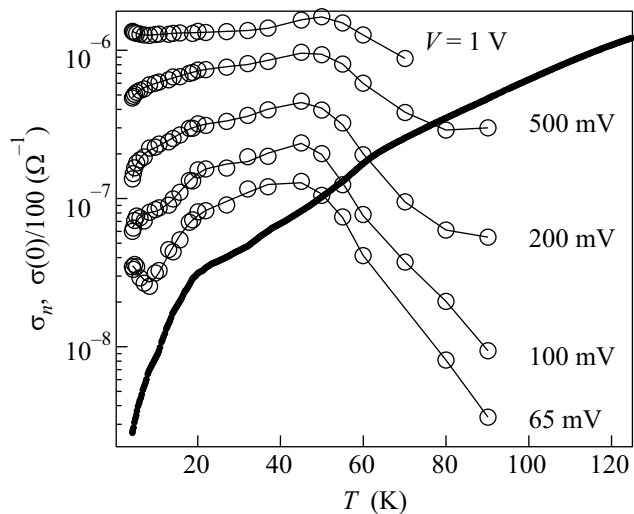


Рис.4. Температурные зависимости линейной проводимости  $\sigma(0)$ , измеренной при токе  $I \leq 0.1$  мкА (жирная линия) и нелинейной части дифференциальной проводимости,  $\sigma_{nl} = \sigma_d(V) - \sigma_d(0)$ , при фиксированных значениях напряжения, указанных рядом с соответствующими кривыми (o). Тонкие сплошные линии проведены для удобства восприятия. Обратите внимание, что  $\sigma(0)$  поделена на 100

туры вискеро́в  $\text{TiS}_3$ , что свидетельствует о низкой степени беспорядка.

То, что сопротивление начинает зависеть от электрического поля именно при температуре  $T \approx 60$  К, при которой наблюдается максимум производной  $d \ln R/d(1/T)$ , указывает на то, что в системе происходит структурный или электронный фазовый переход. Пороговый вид ВАХ указывает на коллективный механизм проводимости выше порогового напряжения. Можно предположить, что в квазиодномерном соединении  $TiS_3$  возникает пайерлсовская неустойчивость с образованием ВЗП. Нелинейные ВАХ, имеющие характерную для квазиодномерных проводников форму, могут быть связаны с депиннингом и скольжением ВЗП. Величина порогового поля, 6 В/см при 4.2 К, а также десятикратное падение  $R_d$  свидетельствуют о том, что ВАХ  $TiS_3$  не только качественно, но и количественно подобны ВАХ квазиодномерных проводников с ВЗП. В пользу этого предположения свидетельствуют и зависимости  $\sigma_{nl}$  от температуры при разных значениях  $V$ , представленные на рис.4. Максимум на кривых  $\sigma_{nl}(T)$  подтверждает, что в системе происходит фазовый переход. Ниже перехода нелинейная проводимость уменьшается так же, как и линейная, повторяя ее особенности. (Отметим, в частности, особенность при 17 К, которая, возможно, указывает на еще один фазовый переход.) Подобное наблюдается и в пайерлсовских проводниках [2], например в  $TaS_3$  [10]. Еще одно общее свойство квазиодномерных проводников с ВЗП – слабая зависимость  $\sigma_{nl}$  от  $V$  и  $T$  в больших полях [2] – также наблюдается для  $TiS_3$  (см. рис.2 и 4).

Важным аргументом в пользу образования ВЗП являются особенности на зависимости  $R(T)$ , представленной на рис.1. Максимум производной  $d(\ln R)/d(1/T)$  обычно наблюдается при температуре пайерлсовского перехода [2, 3]. Надо отметить, что в нашем случае  $R(T)$  ниже 59 К, температуры предполагаемого перехода, нельзя описать термоактивационным законом  $R \propto \exp(\Delta/T)$ , где  $\Delta$  – величина пайерлсовской щели (см. вставку на рис.1). Активационная зависимость  $R(T)$  характерна для многих, хотя и не для всех проводников с ВЗП. Но, во-первых, переход может быть сильно размыт из-за флуктуаций. Во-вторых, в случае  $TiS_3$  фазовый переход происходит на фоне другого процесса диэлектризации, начинающегося при более высокой температуре,  $\sim 250$  К, возможно, локализации [7], и  $R(T)$  отражает эти два вклада в сопротивление. Таким образом, все результаты можно непротиворечиво объяснить образованием ВЗП.

Вместе с тем, некоторыми свойствами  $TiS_3$  существенно отличается от типичных пайерлсовских

проводников. Во-первых,  $TiS_3$  – соединение на несколько порядков более высокоомное, чем известные проводники с ВЗП. Концентрация электронов в  $TiS_3$  при комнатной температуре, определенная из эффекта Холла [11], составляет  $n_{300} \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . До сих пор пайерлсовский переход наблюдался лишь в квазиодномерных проводниках с относительно высокой концентрацией носителей ( $n_{300} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300$  К). Это означает, что период ВЗП в  $TiS_3$  должен быть во много раз больше, чем, скажем, в  $TaS_3$  или  $NbSe_3$ . Во-вторых, отметим и сравнительно малую анизотропию проводимости  $TiS_3$  в плоскости  $ab$  ( $\rho_a/\rho_b \approx 5$  при 300 К [12]). Поэтому нельзя исключить возможность того, что изменение зависимостей  $R(T)$  и  $R(V)$  при низких температурах обусловлено переходом в другое, не связанное с ВЗП, коррелированное состояние электронов. При малых концентрациях электронов таким состоянием может быть зарядовое упорядочение вигнеровского типа, которое происходит, например, в квазиодномерных органических проводниках  $(DI\text{-}DCNQI)_2Ag$  [13] и  $(TMTTF)_2PF_6$  [14]. В этом случае в точке перехода наблюдается максимум производной  $d \ln R/d(1/T)$  [14]. Предполагается, что вигнеровская кристаллизация происходит также в двумерных гетероструктурах на основе GaAs [15, 16]. В таких структурах наблюдались ВАХ порогового вида [15], которые могут быть связаны с движением электронного кристалла. Отметим, что концентрация электронов в таких структурах,  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$  [16], того же порядка, что и в  $TiS_3$  в пересчете на один элементарный слой. Для окончательного вывода о механизме проводимости  $TiS_3$  целесообразно провести структурные исследования этого соединения при гелиевых температурах.

Таким образом, обнаруженные особенности на  $R(T)$  при  $T = 59$  К и нелинейный вид ВАХ ниже этой температуры, в частности пороговый, ниже 10 К, свидетельствуют об образовании коллективного электронного состояния в квазиодномерном соединении  $TiS_3$ . Свойства  $TiS_3$  в этом состоянии аналогичны свойствам квазиодномерных проводников с движущейся ВЗП.

Авторы благодарны А.Н. Титову (Институт физики металлов УрО РАН) за синтез и предоставление монокристаллов  $TiS_3$ , В.Н. Тимофееву за проведение структурных исследований образцов, А.П. Орлову и С.Г. Зыбцеву за помощь в измерениях, а также П. Монсо, Ю.И. Латышеву и В.А. Волкову за обсуждение результатов. Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 06-02-72551-НЦНИЛ-а и # 08-02-01303-а), прово-

дилась в рамках Программы Президиума РАН № 27 “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов” и МНТЦ № 3201.

1. Р. Пайерлс, *Квантовая теория твердых тел*, М.: ИИЛ, 1956.
2. G. Grüner, in *Density Waves in Solids*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1994.
3. P. Monceau, in: *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Conductors*, Vol. 2, Part 2, Ed. P. Monceau, Reidel, Dordrecht, 1985, p.139.
4. S.K. Srivastava and B.N. Avasthi, *J. of Materials Science* **27**, 3693 (1992).
5. M.F. Hundley, U. Walter, A. Zettl et al., *Solid State Commun.* **73**, 477 (1990); R. Yomo, K. Yamaya, M. Abliz et al., *Phys. Rev. B* **71**, 132508 (2005).
6. S. Kikkawa, M. Koizumi, S. Yamanaka et al., *Phys. Stat. Sol. A* **61**, K55 (1980).
7. Pei-Ling Hsieh, C.M.Jackson, and G.Grüner, *Solid State Commun.* **46**, 505 (1983).
8. В.Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах*, М.: Наука, 2005.
9. Б.И. Шкловский, *ФТП* **6**, 2335 (1972); **13**, 93 (1979).
10. R.M. Fleming, R.J. Cava, L.F. Schneemeyer et al., *Phys. Rev. B* **33**, 5450 (1986).
11. O. Gorochov, A. Katty, N. Le Nagard et al., *Mater. Res. Bull.* **18**, 111 (1983).
12. I. G. Gorlova, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtssev et al., *Book of abstracts. Intern. workshop on Electron Crystal (ECRYS-2008)*, Cargese, France, P-40, 2008.
13. K. Hiraki and K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4737 (1998).
14. F. Nad, P. Monceau, C. Carcel et al., *Phys. Rev. B* **62**, 1753 (2000).
15. V.J. Goldman, M. Santos, M. Shayegan et al., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2189 (1990).
16. E. Y. Andrei, G. Deville, D. C. Glatli et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2765 (1988).