Изменение знака магнетосопротивления и двумерная проводимость слоистого квазиодномерного полупроводника TiS₃

И. Г. Горлова⁺¹⁾, В. Я. Покровский⁺, С. Ю. Гаврилкин^{*}, А. Ю. Цветков^{*}

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

* Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 ноября 2017 г. После переработки 5 декабря 2017 г.

Измерены зависимости сопротивления слоистого квазиодномерного полупроводника TiS₃ от направления и величины магнитного поля B. Анизотропия магнетосопротивления и его угловые зависимости свидетельствуют о двумерном характере проводимости при T < 100 K. Ниже $T_0 \approx 50$ K резко возрастает магнетосопротивление при направлениях поля в плоскости слоев (ab), а поперечное магнетосопротивление (B||c) становится отрицательным. Результаты подтверждают возможность электронного фазового перехода в коллективное состояние при T_0 . При этом отрицательное магнетосопротивление (B||c) ниже T_0 объясняется подавлением магнитным полем 2D слабой локализации, а положительное (B||ab) – влиянием магнитного поля на спектр электронных состояний.

DOI: 10.7868/S0370274X18030074

Введение. В полупроводниках знак, величина, температурные и полевые зависимости магнетосопротивления (МС) определяются зонной структурой, механизмами рассеяния и эффективной размерностью образцов [1]. Отрицательное МС наблюдается в объемных примесных [2] и слоистых [3] полупроводниках, а также в целом ряде квазидвумерных органических [4,5] и неорганических [6,7] соединений с зарядовым [4, 6, 7] или магнитным [5] упорядочением. В работах [3,5] отрицательное МС в слоистых материалах объясняется подавлением магнитным полем 2D слабой локализации [8], но известны и другие механизмы, такие как эффект Зеемана в условиях андерсоновской локализации [9]. Изменение знака МС может быть указанием на фазовый переход как, например, в слоистых органических солях α -(BEDT-TTF)₂I₃, где появление отрицательного поперечного МС происходит при температуре перехода в сегнетоэлектрическое состояние [4].

Халькогениды переходных металлов интересны многообразием происходящих в них фазовых переходов [10]. Дихалькогениды имеют квазидвумерную структуру. Трихалькогениды – квазиодномерные соединения. Они кристаллизуются в виде нитевидных кристаллов – вискеров. Некоторые из них, например, NbSe₃, ZrTe₃ и TiS₃, представляют собой слоистые (ленточные) вискеры. Трихалькогениды металлов V группы – металлы. Характерная черта многих из этих квазиодномерных проводников – пайерлсовский переход в диэлектрическое состояние с образованием волны зарядовой плотности (ВЗП). Движение ВЗП под действием электрического поля приводит к нелинейной проводимости. Большинство трихалькогенидов металлов IV группы – полупроводники, но в соединениях этой группы также можно ожидать образования коллективных состояний, возможно, нового типа. Так, в ZrTe₃ наблюдается ВЗП с необычными свойствами и сверхпроводимость под давлением [11]. В последнее время возрос интерес к исследованию слоистого квазиодномерного полупроводника TiS₃, изоструктурного соединению ZrTe₃. Недавно в TiS₃ были обнаружены аномалии транспортных свойств [12–14], указывающие на фазовые переходы, эффект поля и сильный фотоэффект [15]. Исследование магнетосопротивления TiS₃ может прояснить причины аномалий, механизмы рассеяния носителей и определить эффективную размерность материала.

Особенность структуры TiS₃ состоит в том, что это одновременно и квазиодномерное и слоистое соединение. Металлические цепочки атомов титана направлены вдоль кристаллографической оси *b* и формируют проводящие слои, параллельные плоскости *ab*. Проводящие слои отделены друг от друга двойными слоями атомов серы и связаны между собой вдоль оси *c* ван-дер-ваальсовскими силами. Анизотропия удельного сопротивления при комнатной температуре не слишком высока, $\rho_c: \rho_a: \rho_b \sim 20:5:1$, но сильно возрастает с понижением температуры.

¹⁾e-mail: gorl@cplire.ru

При 50 К величина ρ_c : ρ_a : $\rho_b \sim 10^5$: 10^2 : 1 [12], что характерно для квазидвумерных соединений. При высоких температурах, 200 K > T > 100 K, TiS₃ ведет себя как диамагнитный анизотропный полупроводник. При T < 100 K механизм проводимости меняется. При $T_0 \approx 50 \text{ K}$ наблюдаются особенности в сопротивлении [12, 13] и пик эффекта Холла [14]. Ниже T_0 проводимость становится нелинейной, степенного вида, с зависящим от температуры показателем степени [12]. Эти аномалии до конца не поняты и могут быть связаны с фазовыми переходами.

В настоящей работе исследовано магнетосопротивление монокристаллических вискеров TiS_3 при направлениях магнитного поля *В* вдоль трех кристаллографических осей. Ниже T_0 обнаружено аномальное поведение магнетосопротивления, а именно, появление отрицательного поперечного (B||c) и положительного продольного (B||b||I) магнетосопротивлений. Результаты подтверждают квазидвумерный характер проводимости TiS_3 при низких температурах и возможность зарядового или магнитного упорядочения в 2D слоях ниже T_0 .

Эксперимент. Монокристаллические вискеры TiS₃ были синтезированы в ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург) методами газотранспортных реакций [16]. Образцы представляют собой тонкие ограненные ленты с размерами вдоль направлений а, b и c, соответственно (10-200), (500-3000) и (1-20) мкм. Исследования методами электронной микроскопии [13] и рентгеновской дифракции [17, 18] показали высокое качество монокристаллов. Магнетосопротивление $\delta R \equiv [R(B) - R(0)]/R(0)$ измерялось 4-х-контактным методом на измерительном автоматизированном комплексе на базе установки PPMS-9 (Quantum Design). Методики изготовления низкоомных контактов к вискерам TiS₃, в том числе для измерения эффекта Холла, подробно описаны в [12-14]. Кристаллы монтировались на полированной подложке из Al₂O₃ так, чтобы самая широкая грань, параллельная плоскости ab, плотно прилегала к подложке, которая, в свою очередь, помещалась на поворотный держатель. Образцы могли вращаться в магнитном поле вокруг осей b или a. Измерения магнетосопротивления проводили при пропускании постоянного тока вдоль металлоцепочек $(I \| b)$, при направлениях магнитного поля В вдоль трех кристаллографических осей: (B||a), (B||b), (B||c) в полях 0 < B < 9 Тл. Для исключения вклада термоЭДС измерения каждой точки зависимостей R(B,T) выполняли при двух противоположных направлениях тока. Специальные исследования показали отсутствие

Письма в ЖЭТФ том 107 вып. 3-4 2018

вклада эффекта Холла из-за возможной неоднородности контактов. Особое внимание было уделено точности поддержания температуры образца в ходе развертки поля. При $T < 100 \,\mathrm{K}$ температура поддерживалась постоянной с точностью не хуже 0.01 K.

Результаты. Величина магнетосопротивления при всех ориентациях магнитного поля при комнатной температуре не превышает 0.1 % и возрастает с понижением температуры. Ниже 100К поперечное МС заметно больше продольного. На рис. 1а показаны измеренные при разных температурах (T << 100 К) зависимости сопротивления от магнитного поля. Измерения проведены при двух ориентациях поля: перпендикулярно слоям $(B \| c)$ и параллельно слоям и току (B||b||I). На некоторых зависимостях заметен разброс точек (см., например, кривые R(B)при 35 К, рис. 1а), связанный с шумами при измерениях. В этих случаях при проведении сплошных линий использовалось усреднение экспериментальных данных. Хорошо видно, что магнетосопротивление анизотропно в плоскости bc в этом диапазоне температур. При $T_0 < T < 100 \,\mathrm{K}$ поперечное магнетосопротивление δR_{\perp} положительно, квадратично по B и составляет вблизи T_0 около 1% при B = 9 Тл; при этом продольное магнетосопротивление δR_{\parallel} существенно меньше, порядка 0.1 %.

Ниже Т₀ продольное магнетосопротивление резко возрастает и достигает на некоторых образцах 30-40% при $T = 1.8 \,\mathrm{K}, B = 9 \,\mathrm{Tr}$ (см. рис. 7 из ссылки [14]). При этом оно положительно и квадратично по B в полях до 4 Тл; при B > 5 Тл наблюдается переход к линейной зависимости от поля (см. рис. 1а). Поперечное же магнетосопротивление меняет знак вблизи T_0 и при малых B остается отрицательным до 2К. Ниже 25К поперечное магнетосопротивление ведет себя немонотонно в зависимости от B, становясь положительным в сильных полях. Минимум δR_{\perp} смещается в сторону более высоких полей при возрастании температуры. Поле, соответствующее минимуму, $B_0 \equiv B(R_{\min})$, в зависимости от температуры показано на вставке к рис. 2. Минимумы наблюдаются также на зависимостях δR_{\perp} от температуры при фиксированных значениях B (рис. 2). На рис. 2 видно, что аномальное поведение МС при всех направлениях В появляется в области 40–50 К.

Рис. 1b иллюстрирует анизотропию магнетосопротивления в плоскости *ac*. Показаны кривые, аналогичные приведенным на рис. 1а. При этом образец вращался вокруг оси *b*, поэтому были получены зависимости при направлениях магнитного поля $B \| c$ и $B \| a$. Сравнение рис. 1a и рис. 1b показывает, что



Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость сопротивления от магнитного поля при разных температурах. (a) – $\circ - B \| c, \triangleright - B \| b$. (b) – $\circ - B \| c, \bigtriangleup - B \| a$. Схемы, показывающие ориентацию тока и магнитных полей расположены над рисунками. Пунктирная прямая (рис. 1a, T = 1.9 K) показывает, что при росте B зависимость R(B) становится линейной

зависимости R(B) для B||a и B||b практически одинаковы при тех же температурах, т.е. магнетосопротивление слабо зависит от направления поля в плоскости слоев ab. На рис. 3 показаны угловые зависимости магнетосопротивления при вращении магнитного поля вокруг осей *a* и *b* при $T > T_0$, $T \approx T_0$ и $T < T_0$. Видно, что характер кривых $R(\theta)$ и $R(\varphi)$ не зависит от оси



Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость $\delta R(T)$ при B = 4 Тл. $\circ - B \| c$, $\triangle - B \| a$, $\triangleright - B \| b$. Вставка: Температурная зависимость магнитного поля, при котором наблюдается минимум δR_{\perp}

вращения и при этом кардинально меняется в области T_0 (здесь θ и φ – углы между направлением поля B и осью c при вращении соответственно вокруг a и b).

При $T > T_0$ зависимости $R(\theta)$ и $R(\varphi)$ ведут себя как $\cos(2\theta)$ и $\cos(2\varphi)$, соответственно, отражая квадратичную зависимость магнетосопротивления от поперечной компоненты поля. Минимумы МС наблюдаются при B||a и B||b, т.е. для направлений поля в плоскости слоев. При (B||b||I) магнетосопротивление падает почти до нуля, а при $(B || a \perp I)$ наблюдается небольшое МС, порядка 10% от максимального. Очевидно, оно обусловлено силой Лоренца, вызывающей ток поперек слоев.

При $T < T_0$ минимумы MC в зависимости от θ и φ наблюдаются в поперечных полях ($\theta = \varphi = 0$, т.е. $B \| c$), так как вблизи T_0 появляется отрицательное δR_{\perp} , а также положительное δR для полей, направленных параллельно плоскости слоев. При этих температурах экспериментальные точки находятся между приближениями $\cos(2\theta)$ и $|\cos(\theta)|$ при вращении B вокруг a (соответственно, между $\cos(2\varphi)$ и $|\cos(\varphi)|$ при вращении B вокруг b). Это отражает появление нового, неквадратичного, вклада в MC ниже T_0 .

Обсуждение результатов. При T < 100 К, как выше так и ниже T_0 , зависимости R(T, B) для B||a и B||b, т.е. для поля в плоскости слоев, оказались практически одинаковыми, несмотря на то, что в одном случае B||I, а в другом $B \perp I$. Этот результат свидетельствует о двумерном характере проводимости в плоскости *ab*. Действительно, поскольку в одном

Письма в ЖЭТФ том 107 вып. 3-4 2018

случае сила Лоренца равна нулю, а в другом – нет, можно считать, что ее влияние на магнетосопротивление мало. Следовательно, движением электронов вдоль оси *с* можно пренебречь. Идентичность угловых зависимостей МС при вращении магнитного поля вокруг оси *a* и вокруг оси *b* также указывает на двумерный характер проводимости.

Двумерные каналы металлической проводимости могут возникать, например, из-за изгиба зон на поверхностях кристалла подобно тому, как это происходит при формировании 2D электронного газа в МОП-структурах на основе GaAs или Si ([19] и ссылки в ней). Если это так, усредненная по объему удельная проводимость образцов при низких температурах должна увеличиваться при уменьшении их толщины. Согласно нашим предварительным данным, в TiS₃ действительно наблюдается размерный эффект в проводимости, однако он имеет противоположный характер: чем тоньше вискер, тем ниже удельная проводимость при низких температурах, по крайней мере, в образцах толщиной менее 1 мкм. Логичнее предположить, что 2D проводимость TiS₃ обусловлена его слоистой структурой. С понижением температуры перекрытие волновых функций электронов в соседних проводящих слоях и вероятность прыжков уменьшаются. В результате, анизотропия проводимости возрастает, достигая $\sim 10^5$ при 50 K [12], и при достаточно низких температурах соединение ведет себя как набор отдельных слабо связанных 2D слоев.

В 2D МОП-структурах при концентрациях носителей $n \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ наблюдается положительное продольное MC [19], так же как и в TiS₃. Мы предполагаем, что в нашем случае оно также связано с изменением электронных состояний в магнитном поле, например, со спиновым расщеплением, как показано в [20]. Наши результаты указывают на то, что такое воздействие магнитного поля можно приблизительно считать изотропным в плоскости слоев, то есть B || (ab).

Перейдем к анализу поперечного МС. Наряду с отрицательным, на зависимостях R(B), $B \parallel c$, при T < 20 К виден и положительный вклад в δR_{\perp} (см. рис. 1). Их конкуренцией можно объяснить минимум R(B). Как видно из рис. 2, поле B_0 растет прямо пропорционально T. Интересно, что эту зависимость можно описать соотношением $\hbar e B_0/m^* = kT$, где e – заряд электрона, m^* – величина, близкая к массе электрона (точнее, $0.66m_e$). Учитывая, что $\omega_c = e B_0/m^*$ – циклотронная частота электрона с массой m^* , это соотношение можно записать также в виде $\hbar \omega_c = kT$.



Рис. 3. (Цветной онлайн) Угловые зависимости магнетосопротивления при вращении магнитного поля вокруг оси a(a) и вокруг оси b (b). Точки – экспериментальные данные. Сплошными линиями показаны зависимости $\cos(2\theta)$ или $\cos(2\varphi)$, пунктиром – $|\cos(\theta)|$ или $|\cos(\varphi)|$. Слева – схемы экспериментов. B = 9 Тл

Ниже 25 К зависимости $\delta R_{\perp}(B)$ могут быть представлены как сумма отрицательного линейного и положительного квадратичного вкладов. При этом отрицательный вклад слабо зависит от температуры, а положительный – падает с ростом T. Если объяснять положительное MC в рамках классической модели Друде, $\delta R_{\perp}/R = \mu^2 B^2$, его падение отражает снижение подвижности носителей μ . Оценка подвижности при гелиевой температуре (и ниже) дает значение 400 см²/Вс, что для $m^* = 0.66m_e$ соответствует времени упругого рассеяния $1.5 \cdot 10^{-13}$ с.

Приведенные оценки представляются вполне разумными. Так, значение подвижности, полученное из холловских измерений, составило 200 см²/Вс при 100 К [14]. Вместе с тем, если продольное МС связано с изменением электронных состояний в магнитном поле, можно ожидать аналогичного увеличения сопротивления и в магнитном поле, перпендикулярном слоям [20]. Считая этот эффект изотропным, мы вычитаем δR_{\parallel} из δR_{\perp} и получаем двумерный вклад в поперечное магнетосопротивление в чистом виде. При такой обработке экспериментальных данных минимум $\delta R_{\perp}(B)$ пропадает при всех температурах, и δR_{\perp} оказывается отрицательным при всех *B*, если $T < T_0$. На рис. 4 показаны зависимости от магнит-



Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости скорректированной поперечной магнетопроводимости $\delta \sigma_{\perp}(B)$ при двух температурах (см. рис. 1а), $\delta \sigma_{\perp} = 1/R_{\perp} - 1/R_{\parallel}$, где R_{\parallel} измерено при $B \parallel b$

ного поля скорректированной поперечной магнетопроводимости $\delta \sigma_{\perp} \equiv 1/R_{\perp} - 1/R_{\parallel}$, где R_{\perp} и R_{\parallel} – сопротивление в перпендикулярном и продольном поле соответственно.

Зависимости $\delta \sigma_{\perp}(B)$ при низких температурах описываются квадратичной зависимостью при В < < 2 Тл и логарифмической при B > 3-4 Тл (см. рис. 4), что согласуется с теорией квантовых поправок к проводимости в 2D случае [8]. Аналогичное поведение магнетосопротивления в поле, как перпендикулярном, так и параллельном слоям $(B \perp I)$, наблюдалось ранее в слоистых органических проводниках в условиях антиферромагнитного упорядочения [5]. При этом отрицательное магнетосопротивление было объяснено 2D слабой локализацией на дефектах анионной решетки. Мы также предполагаем, что отрицательное поперечное магнетосопротивление в TiS₃ обусловлено 2D слабой локализацией. В [3] показано, что этот механизм применим к слоистым полупроводникам с высоким удельным сопротивлением ($\sim 300 \, \text{Ом} \, \text{см}$). Модели, объясняющие отрицательное МС влиянием магнитного поля на электронные уровни в условиях прыжковой проводимости и андерсоновской локализации [2,9] в примесных полупроводниках [2] и дихальгенидах с ВЗП [6,7], вряд ли применимы к монокристаллам TiS₃, поскольку в их рамках трудно объяснить положительное δR_{\parallel} .

В зависимости от образца величина $\delta\sigma_{\perp}$ при B = const могла увеличиваться (как на рис. 4) или уменьшаться с повышением температуры. Уменьшение $\delta\sigma_{\perp}$ с ростом T наблюдалось в более низкоомных кристаллах, предположительно с большей концентрацией вакансий серы. В любом случае изменения были малыми по сравнению с изменением самой проводимости. Для количественного анализа $\delta\sigma_{\perp}(T)$ в TiS₃, возможно, следует учесть анизотропию положительного MC, например, g-фактора и друдевский вклад.

Интересно, что отрицательное МС появляется ниже температуры T_0 , которую мы связываем с фазовым переходом в состояние с зарядовым [12–14] или магнитным упорядочением. Если при Т₀ происходит конденсация электронов в коллективное состояние, ниже Т₀ снижается концентрация носителей, и могут появиться новые структурные дефекты. Дополнительные дефекты кристалла, связанные с возникновением ВЗП, наблюдались в квазиодномерном соединении NbS₃ с помощью ПЭМ [21]. Рассеяние на подобных дефектах, а также на дефектах электронного кристалла, может быть причиной слабой локализации в монокристаллических вискерах TiS_3 . Снижением концентрации квазичастиц мы можем объяснить резкий рост продольного положительного МС ниже T₀ (см. [19, 20]).

Таким образом, полевые и угловые зависимости магнетосопротивления в слоистом полупроводнике

TiS₃ свидетельствуют о двумерном характере проводимости при T < 100 K. Появление положительного продольного и отрицательного поперечного магнетосопротивлений ниже T₀ указывает на возникновение зарядового или магнитного упорядочения при этой температуре. Анизотропное поведение магнетосопротивления можно объяснить существованием двух разных вкладов в МС – объемного (изотропного) и двумерного. Объемный вклад связан с изменением электронной структуры в магнитном поле и приводит к положительному продольному МС. Наиболее вероятный механизм двумерного вклада – разрушение магнитным полем слабой 2D локализации, приводящее к отрицательному поперечному МС. При этом усиление рассеяния, возможно, связано с появлением дополнительных дефектов при возникновении электронного кристалла.

Авторы благодарны А.Н. Титову за предоставление образцов, В.А. Волкову, А.А. Синченко, С.Г. Зыбцеву и Н.П. Степиной за обсуждение результатов. Работа проводилась при поддержке РФФИ (гранты #16-02-01095 и 17-02-01343), Президиума РАН и ОФН РАН, а также Словенско-Российского проекта ARRS-MS-BI-RU-JR-Prijava/2016/51. Измерения угловых зависимостей магнетосопротивления выполнены в рамках проекта РНФ (17-12-01519). Магнитотранспортные измерения выполнены в Центре коллективного пользования ФИАН.

- Б. Л. Альтшулер, А. Г. Аронов, А. И. Ларкин, Д. Е. Хмельницкий, ЖЭТФ 81, 768 (1981).
- J.F. Woods and C.Y. Chen, Phys. Rev. 135, A1462 (1964).
- Н.Б. Брант, В.А. Кульбачинский, З.Д. Ковалюк, Г.В. Лашкарев, Физика и техника полупроводников 21, 1001 (1987).
- T. Ivek, M. Čulo, M. Kuveždić, E. Tutiš, M. Basletić, B. Mihaljević, E. Tafra, S. Tomić, A. Löhle, M. Dressel, D. Schweitzer, and B. Korin-Hamzić, Phys. Rev. B 96, 075141 (2017).
- J. P. Ulmet, L. Bachere, and S. Askenazy, Phys. Rev. B 38, 7782 (1988).
- N. Kobayashi and Y. Muto, Solid State Commun. 30, 337 (1979).
- S. Uchida, K. Tanabe, K. Okajima, and S. Tanaka, Physica B 99, 199 (1980).
- В. Ф. Гантмахер, Электроны в неупорядоченных средах, Физматлит, М. (2005).
- H. Fukuyama and K. Yoshida, J. Phys. Soc. Japan 46, 102 (1979).
- 10. P. Monceau, Adv. Phys. 61, 325 (2012).
- R. Yomo, K. Yamaya, M. Abliz, M. Hedo, and Y. Uwatoko, Phys. Rev. B **71**, 132508 (2005).

- И. Г. Горлова, С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, Письма в ЖЭТФ 100, 281 (2014).
- И.Г. Горлова, В.Я. Покровский, С.Г. Зыбцев, А.Н. Титов, В.Н. Тимофеев, ЖЭТФ 138, 335 (2010).
- I. G. Gorlova, S. G. Zybtsev, V. Ya. Pokrovskii, N. B. Bolotina, S. Yu. Gavrilkin, and A. Yu. Tsvetkov, Physica B 460, 11 (2015).
- J.O. Island, M. Barawi, R. Biele, A. Almazán, J.M. Clamagirand, J.R. Ares, C. Sánchez, H.S. van der Zant, J.V. Álvarez, R. D'Agosta, I.J. Ferrer, and A. Castellanos-Gomez, Adv. Mater. 27, 2595 (2015).
- А. С. Шкварин, Ю. М. Ярмошенко, М. В. Яблонских, А.И. Меренцов, А.Н. Титов, Журнал структурной химии 55, 1095 (2014).

- I.G. Gorlova, S.G. Zybtsev, V.Ya. Pokrovskii, N.B. Bolotina, I.A. Verin, and A.N. Titov, Physica B 407, 1707 (2012).
- Н. Б. Болотина, И. Г. Горлова, И. А. Верин, А. Н. Титов, А. В. Аракчеева, Кристаллография 61, 888 (2016).
- L. A. Morgun, A. Yu. Kuntsevich, and V. M. Pudalov, Phys. Rev. B 93, 235145 (2016).
- V. T. Dolgopolov and A. Gold, Pis'ma v ZhETF **71**, 42 (2000).
- С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, О. М. Жигалина, Д. Н. Хмеленин, Д. Старешинич, С. Штурм, Е. Чернышова, ЖЭТФ 151, 776 (2017).