

АКТИВАЦИОННЫЙ ХАРАКТЕР РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В КВАЗИОДНОМЕРНОМ СОЕДИНЕНИИ Mo_2S_3

А.И.Романенко, А.К.Джунусов, И.Н.Куропятник, Е.В.Холопов

Измерены времена релаксации τ электросопротивления монокристаллов Mo_2S_3 в интервале температур 0,98 – 145 К. Ниже 80 К обнаружен экспоненциальный рост τ с уменьшением температуры. Полученная зависимость объяснена в рамках модели газа доменных стенок, характерной для цепочек атомов Mo в структуре Mo_2S_3 .

В последнее время значительный интерес привлекают низкоразмерные неорганические системы (NbSe_3 , TaS_3 , Mo_2S_3), в которых обнаружены метастабильные состояния, — системы с "памятью"¹⁻³. Для выяснения природы релаксационных процессов в монокристаллах Mo_2S_3 в данной работе измерена температурная зависимость времени релаксации τ электросопротивления при малых отклонениях от равновесия.

Кристаллическая структура Mo_2S_3 изучалась в работе⁵. Атомы Mo в Mo_2S_3 образуют два вида кристаллографически независимых зигзагообразных цепочек со связью металл — металл внутри каждой цепочки. В работе⁵ показано, что ниже температуры 390 К на каждой из цепочек существует сверхструктура. В работе³ установлено, что ниже 180 К соединение Mo_2S_3 может легко переводиться в метастабильное состояние быстрым охлаждением.

Использувавшиеся в настоящей работе монокристаллы Mo_2S_3 приготавливались по методике описанной в работе³ и имели размеры $(5 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^{-3} \cdot 5 \text{ мм}^3$. Измерения электросопротивления проводились четырехконтактным потенциометрическим методом. Методика приготовления электрических контактов, позволяющих производить измерения электросопротивления с относительной точностью $10^{-4}\%$, также описана в³. Отличительной особенностью установки, которая использовалась для измерений температурной зависимости τ , было размещение термометра и нагревателя непосредственно на держателе образца. Это позволяло держатель вместе с образцом охлаждать и стабилизировать при температуре измерения τ менее чем за 20 с, и затем экспериментальные результаты измерения электросопротивления каждые 20 с выводить на регистрирующее устройство в течение времени $(3 \div 4) \tau$. Обработка экспериментальных результатов проводилась по методу наименьших квадратов. В предположении экспоненциального характера временной зависимости неравновесного электросопротивления, экспериментальные результаты аппроксимировались выражением:

$$\ln(dR/dt) = A - t/\tau, \quad (1)$$

где R — электросопротивление образца, A — константа, t — время, отсчитываемое от момента начала изменения температуры при переходе к новой температуре измерения величины τ .

Дифференцирование экспериментальных данных проводилось по разностной схеме. Типичная кривая (температура измерения 76 К) приведена на рис. 1. Полученные значения τ использовались для определения температурной зависимости времени релаксации $\tau(T)$. Ниже 80 К обнаружен резкий рост τ с понижением температуры (при уменьшении температуры от 78 до 71 К τ увеличивается в 40 раз) по экспоненциальному закону:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta/kT). \quad (2)$$

Оценка доверительного интервала изменения параметров уравнения (2) τ_0 и Δ/k по коэффициентам Стьюдента на уровне 0,9 с числом точек 6 дает ⁴:

$$\tau_0 = (2,9_{-1}^{+3}) \cdot 10^{-13} \text{ с}, \quad \Delta/k = (2,7_{-0,9}^{+2,7}) \cdot 10^3 \text{ К}. \quad (3)$$

Первые два значения τ при температурах 78 и 77 К (рис. 2) имели большой экспериментальный разброс и при обработке на функциональную зависимость вида (2) не использовались.

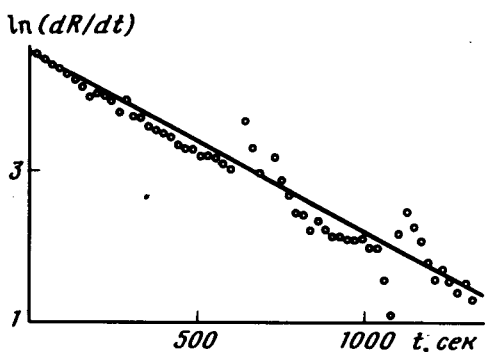


Рис. 1

Рис. 1. Временная зависимость неравновесного электросопротивления R (типичная зависимость, температура измерения 76 К). Непрерывной линией показана зависимость $\ln(dR/dt) = A - t/\tau$, где A — константа, t — время отсчитываемое от момента начала изменения температуры при переходе к новой температуре измерения в времени релаксации τ

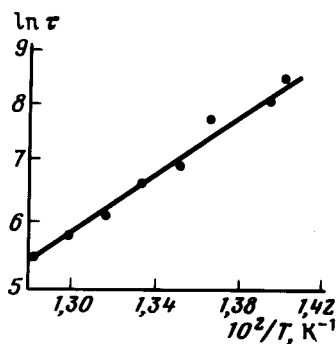


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации электросопротивления τ . Непрерывной линией показана зависимость $\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta/kT)$, где $\tau_0 = (2,9_{-1}^{+3}) \cdot 10^{-13} \text{ с}$, $\Delta/k = (2,7_{-0,9}^{+2,7}) \cdot 10^3 \text{ К}$

Согласно данным работы ⁵, в Mo_2S_3 период волны сверхструктуры вдоль каждой цепочки атомов Мо охватывает 4 атома, которые смещаются циклически в четырех направлениях в плоскости цепочки на расстоянии $\sim 0,16 \text{ \AA}$. Поскольку при низких температурах основным возбуждением, определяющим термодинамику одномерной системы, является газ доменных стенок ⁶, время релаксации которого возрастает по экспоненциальному закону с понижением температуры ⁷, естественно предположить, что соответствующее время релаксации проявляется и в прочих кинетических процессах. Отсюда можно оценить величину Δ/k в выражении (2). Исходя из указанной выше амплитуды смещения атомов Мо вдоль волны и полагая для модуля упругости вдоль цепочки характерное значение $\sim 10^{12} \text{ дин/см}^2$, получаем оценку $\Delta/k \sim 2 \cdot 10^3 \text{ К}$. Аналогичная оценка τ_0 , как характерной фоновой частоты вдоль цепочки, приводит к значению $\sim 3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Соответствие полученных оценок экспериментально полученным результатам (3) свидетельствует об ионном характере наблюдаемых нами релаксационных процессов. Вместе с тем, проявление структурных релаксационных процессов непосредственно в электросопротивлении Mo_2S_3 указывает на существенную перестройку зон проводимости вдоль цепочек атомов Мо при возникновении сверхструктуры. При этом, естественно предположить пайерлсовский характер возникающих искажений, когда когерент-

ное смещение узлов кристаллической решетки сопровождается образованием щели на поверхности Ферми электронов проводимости⁸, что подтверждается резким изменением величины электросопротивления при температурах образования сверхструктур вдоль цепочек атомов Mo^{3, 5}. Наличие доменных стенок, как центров случайного некогерентного рассеяния волновой функции электрона, приводит к конечной электронной плотности внутри щели, ведущей к уменьшению электросопротивления.

Таким образом, экспериментально обнаруженное в монокристаллах Mo₂S₃ экспоненциальное замедление релаксации электросопротивления может быть объяснено в рамках модели газа доменных стенок на одномерных цепочках атомов Mo, являющихся составной частью структуры Mo₂S₃.

Литература

1. *Fleming R.M.* Solid State Comm., 1982, 43, 167.
2. *Mihaly G., Mihaly L.* Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 149.
3. *Romanenko A.I., Rakhmenkulov F.S., Kuropyatnik I.N., Fedorov V.E., Mishchenko A.V.* Phys. Stat. Sol. (a), 1984, 84, K165.
4. *Румшанский Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971.
5. *Deblieck R. et al.* Phys. Stat. Sol. (a), 1983, 77, 249.
6. *Krumhansl J.A., Schrieffer J.R.* Phys. Rev., 1975, B11, 3535.
7. *Холопов Е.В.* Сб.: Всесоюзный симпозиум "Неоднородные электронные состояния", Тезисы докл., Новосибирск, 1984 г., с. 100.
8. *Пайерлс Р.* Квантовая теория твердых тел. М.: ИИЛ, 1956.

Институт неорганической химии
Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
17 января 1985 г