

# Новый политип $\text{NbS}_3$ , квазиодномерного проводника с высокотемпературной волной зарядовой плотности<sup>1)</sup>

С. Г. Зыбцев<sup>+</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>\*×</sup>, В. Я. Покровский<sup>+2)</sup>, С. А. Никонов<sup>+</sup>, А. А. Майзлах<sup>+</sup>,  
С. В. Зайцев-Зотов<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>×</sup>Национальный Исследовательский Технологический Университет (НИТУ), 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 июня 2021 г.

После переработки 2 июня 2021 г.

Принята к публикации 7 июня 2021 г.

Синтезирован новый политип  $\text{NbS}_3$ -квазиодномерного проводника с высокотемпературными волнами зарядовой плотности (ВЗП). Исследования в просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) при комнатной температуре показали, что из двух сверхструктур, существующих в изученной ранее моноклинной фазе, наблюдается лишь одна, с периодом вдоль цепочек, близким к  $(1/0.352)b$ . Помимо этого, наблюдается новое несоизмеримое искажение решетки с периодом, близким к  $2b$ . Транспортные свойства исследованных образцов неходятся в согласии с результатами исследования сверхструктуры. Постоянные основной решетки несколько отличаются от соответствующих параметров, установленных для изученной ранее моноклинной фазы. Предположительно, новую фазу можно считать промежуточной между двумя основными известными фазами  $\text{NbS}_3$  – моноклинной и триклинной. При этом ее свойства можно объяснить в рамках модели, согласно которой элементарную ячейку моноклинной фазы можно рассматривать как результат наложения ячеек триклинной фазы.

DOI: 10.31857/S1234567821130085

**Введение.** Трихалькогениды металлов V группы,  $\text{MX}_3$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ,  $X = \text{S}, \text{Se}$ ), интересны, прежде всего, тем, что являются квазиодномерными проводниками, в которых, в результате переходов Пайерлса, образуются волны зарядовой плотности (ВЗП) [1]. Волны зарядовой плотности возникают в результате конденсации свободных электронов в коллективное диэлектрическое состояние благодаря электрон-фононному взаимодействию. В одномерной модели Пайерлса период ВЗП определяется заполнением зоны проводимости и равен  $\pi/k_F$ , где  $k_F$  – фермиевский импульс. Образцы этих материалов представляют собой нитевидные кристаллы – вискеры, которые имеют цепочечную кристаллическую структуру, причем атомные цепочки связаны силами ван-дер-Ваальса и, как правило, образуют двумерные слои, между которыми межцепочечная связь еще слабее, чем внутри слоев (см., например, [2]).

Свойства соединений  $\text{MX}_3$  и волн зарядовой плотности в них весьма многообразны.  $\text{NbSe}_3$ , наиболее

исследованное соединение этого типа, известно тем, что в нем впервые наблюдалось скольжение ВЗП. В  $\text{NbSe}_3$  наблюдаются два фазовых перехода с образованием двух ВЗП, при  $T_{P1} = 145 \text{ K}$  и  $T_{P2} = 59 \text{ K}$ , причем, ниже  $T_{P2}$ , наряду с двумя ВЗП, остаются свободные электроны. Хорошо изучено и соединение  $\text{TaS}_3$ , имеющее два политипа. В моноклинной фазе этого соединения также образуются две ВЗП, при  $T_{P1} = 240 \text{ K}$  и  $T_{P2} = 160 \text{ K}$ , но ниже  $T_{P2}$ , свободных электронов не остается. В ромбической фазе  $\text{TaS}_3$  образуется единственная ВЗП при температуре  $220 \text{ K}$ , ниже которой электронный спектр также полностью диэлектризуется.

Свойства  $\text{NbS}_3$  отличаются особым многообразием. Во-первых,  $\text{NbS}_3$  кристаллизуется в двух фазах – триклинной ( $\text{NbS}_3\text{-I}$ ) и моноклинной ( $\text{NbS}_3\text{-II}$ ), причем обсуждается вопрос и о существовании и других фаз [3]. Во-вторых, в рамках каждой из фаз свойства варьируются, что обусловлено отклонением от стехиометрии, дефектной структурой, и, возможно, другими, еще не установленными параметрами. В-третьих, в одном образце могут сосуществовать несколько ВЗП. Так, в низкоомных образцах II фазы три ВЗП (ВЗП-0, ВЗП-1 и ВЗП-2) образуются

<sup>1)</sup>См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала.

<sup>2)</sup>e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

при  $T_{P0} = 460$  К,  $T_{P1} = 360$  К и  $T_{P2} = 150$  К, соответственно [4]. Все три ВЗП могут скользить в постоянном электрическом поле и синхронизироваться внешним ВЧ-СВЧ полем. Скольжение ВЗП-1 отличается высокой когерентностью [4], что является одной из отличительных характеристик  $NbS_3$ -II [1].

Еще одна особенность  $NbS_3$ -II заключается в том, что периоды ВЗП-0 и ВЗП-1 близки к утроенной постоянной решетки вдоль цепочек (период ВЗП-2 неизвестен), в то время как периоды ВЗП в других соединениях  $MX_3$  примерно соответствуют четырехкратной соизмеримости. По-видимому, столь существенные различия в свойствах этих, казалось бы, изоэлектронных соединений, коренятся во взаимном расположении атомов халькогена [5, 6]. В зависимости от межатомного расстояния атомы S или Se могут быть изолированы друг от друга или образовывать связанные пары. Соответственно, один валентный электрон атома халькогена может принадлежать либо зоне проводимости, либо локализованной связи.

Элементарная ячейка  $NbS_3$ -II содержит четыре пары тригональных призматических колонн (идентичных цепочек Nb, окруженных атомами серы) параллельных оси  $b$ , что и определяет возможность образования нескольких ВЗП в этой фазе [2]. Двумерные слои параллельны плоскости  $ab$ . В проекции на эту плоскость на каждый период решетки вдоль оси  $a$  приходится 2 цепочки Nb, что хорошо видно в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения в режиме сканирования [2]. Соответственно, в проекции на плоскость  $bc$  на каждый период решетки приходится 4 цепочки. Из-за многочисленных дефектов упаковки (ДУ) [2, 7–10] изображения в ПЭМ в плоскости  $bc$  могут быть сильно размыты, однако структура  $NbS_3$ -II в этой плоскости хорошо видна в сканирующем туннельном микроскопе [2, 10]<sup>3)</sup>.

Хотя связь ВЗП в  $NbS_3$ -II с электронными состояниями, из которых они образуются, качественно описана [11], существующая картина не охватывает всего многообразия свойств  $NbS_3$ -II. Например, в [4, 11] показано, что ВЗП-2 образуется только в низкоомных образцах из электронов, связанных с вакансиями серы, которые действуют как доноры. В то же время, образцы с таким же удельным сопротивлением можно получить отжигом в инертном газе, но ВЗП-2 в них при этом не образуется. Встречаются

и другие особенности, наблюдающиеся в отдельных образцах. Так, в [12] представлен образец  $NbS_3$ -II, на температурной зависимости проводимости которого наблюдается особенность вблизи 300 К, указывающая на еще один переход с образованием ВЗП.

Свойства образцов  $NbS_3$ -I также существенно зависят от условий синтеза, однако структура этого соединения практически не вызывает вопросов. Элементарная ячейка содержит всего две цепочки Nb, являющиеся структурно-эквивалентными [1].  $NbS_3$ -I при всех температурах остается в диэлектрическом состоянии, что связывают с удвоением периода решетки вдоль оси  $b$ , параллельной оси вискеро-в. Это удвоение понижает симметрию структуры с моноклинной сингонии до триклинной [13]. Такую сверхструктуру можно рассматривать как специальный случай ВЗП, скольжение которой принципиально невозможно из-за двукратной соизмеримости ВЗП с решеткой.

В данной работе сообщается о синтезе образцов  $NbS_3$  с ранее не наблюдавшимися свойствами. Транспортные исследования свидетельствуют об образовании в них ВЗП-0 и отсутствии ВЗП-1 при комнатной температуре. Электронограммы согласуются с этим заключением и, кроме того, выявляют новое структурное упорядочение, с периодом, примерно соответствующим удвоению вдоль оси  $b$ . По-видимому, синтезированные образцы, хотя и относятся к фазе II, можно рассматривать как переходные между фазами I и II.

**Синтез.** Широкомасштабные исследования  $NbS_3$ -II стали возможны сравнительно недавно благодаря определению условий роста этой фазы [14]. До этого в большинстве экспериментальных работ сообщалось о синтезе образцов триклинной фазы, среди которых в некоторых случаях встречались отдельные вискеры фазы II [15]. Согласно [14], кристаллы  $NbS_3$ -II вырастают из газовой фазы смеси Nb и S с небольшим избытком серы при  $T = 700–720$  °C и градиенте температуры  $\sim 2.5$  К/см. I фаза вырастает при более низкой температуре, 680 °C и ниже. Высокоомные  $NbS_3$ -II вырастали ближе к горячему концу ампулы, низкоомные – ближе к холодному. Данные работы [14] были использованы при синтезе образцов в американской группе [3]. Несмотря на расхождение в постоянных решетки поперек цепочек и в обозначении осей, авторы [3] также наблюдали удвоение периода решетки ( $6.75$  Å) вдоль цепочек в образцах, синтезированных при более низких температурах ( $NbS_3$ -IV). В образцах, выращенных при более высоких  $T$  ( $NbS_3$ -V), удвоения не наблюдалось (период  $3.36$  Å).

<sup>3)</sup> Нам удалось наблюдать изображения цепочек, в том числе, ДУ, в плоскости  $bc$  также и в ПЭМ, см. дополнительный материал.

С 2008 года в ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН было выращено более 10 партий  $\text{NbS}_3$  с целью получения образцов II фазы с контролируруемыми свойствами. Тем не менее, более точную по сравнению с [14] информацию о воспроизводимых условиях синтеза разных “подфаз” получить пока не удалось. Образцы, исследовавшиеся в настоящей работе, были обнаружены в двух ростовых партиях, в зонах ампул, где встречались как низкоомные, так и высокоомные образцы с обычными свойствами.

**Транспортные свойства.** Образцы, о структуре которых речь пойдет ниже, были отобраны по транспортным свойствам. На рисунке 1 представле-

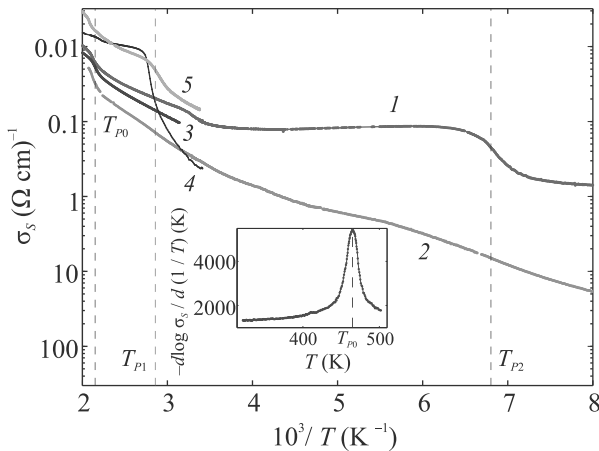


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости удельной проводимости трех аномальных образцов (# 1–3), обычного (# 4) и представляющего собой смесь фаз (# 5). На вставке – температурная зависимость логарифмической производной сопротивления образца # 3. Пунктирными линиями отмечены значения  $T_{P0} = 465$  K,  $T_{P1} = 350$  K и  $T_{P2} = 147$  K. Размеры образцов: # 1 –  $31 \text{ мкм} \times 0.011 \text{ мкм}^2$ ; # 2 –  $58 \text{ мкм} \times 0.12 \text{ мкм}^2$ ; # 3 –  $138 \text{ мкм} \times 0.1 \text{ мкм}^2$ ; # 4 –  $21 \text{ мкм} \times 0.01 \text{ мкм}^2$ ; # 5 –  $130 \text{ мкм} \times 0.05 \text{ мкм}^2$

ны температурные зависимости удельной проводимости  $\sigma_s$  пяти образцов. На всех образцах наблюдается выраженная особенность  $\sigma_s(T)$  при  $T_{P0} \approx 465$  K. Измерения ниже комнатной температуры показали, что на образце # 1 (низкоомном) при  $T_{P2} = 147$  K наблюдается переход с образованием ВЗП-2, а на образце # 2 (высокоомном) – нет, в согласии с [4].

Общее свойство образцов 1–3 – отсутствие перехода при  $T_{P1} \approx 360$  K с образованием ВЗП-1. На рисунке 1 его примерное положение обозначено пунктирной линией. Этот переход наблюдается на огромном большинстве исследованных образцов  $\text{NbS}_3$ -II, поэтому обнаружение образцов без ВЗП-1 явилось весьма неожиданным результатом. Исследование нели-

нейной проводимости таких аномальных образцов показало, что движение ВЗП-0 в них можно наблюдать от  $T_{P0}$  до комнатной температуры, как минимум [16].

На рисунке 1 в качестве примера приведена также зависимость  $\sigma_s(T)$  для одного из обычных образцов (# 4). В таких образцах скольжение ВЗП-0 можно наблюдать только выше  $T_{P1}$ , причем это достаточно сложно ввиду относительно небольшой величины проводимости ВЗП-0 [16]<sup>4</sup>. На зависимости  $\sigma_s(T)$  образца # 5 (рис. 1) особенность вблизи  $T_{P1}$  наблюдается, однако ее величина меньше, чем у образца # 4. Наблюдалось скольжение ВЗП-0 и ВЗП-1. Ниже будет показано, что образец № 5 является смесью обычной и аномальной фаз.

**Структурные свойства.** Фрагмент образца # 3 после окончания транспортных исследований был перенесен на сетку для структурных исследований в ПЭМ JEM-2100 при комнатной температуре. На рис. 2а представлено одно из изображений, на котором видны как структурные, так и сверхструктурные рефлексы. Период решетки вдоль цепочек,  $b = 3.3 \text{ \AA}$ , соответствует данным [1, 2, 7, 15, 17]. Однако период вдоль оси  $a$ ,  $8.6\text{--}8.8 \text{ \AA}$ , заметно меньше, чем в обычных кристаллах, с двумя ВЗП при комнатной температуре: согласно [1]  $a = 9.9 \text{ \AA}$ , согласно [2]  $9.65 \text{ \AA}$ <sup>5</sup>.

Продольная компонента сверхструктурных рефлексов близка к  $0.36b^*$ , а вдоль оси  $a^*$  рефлексы сдвинуты на полпериода обратной решетки, что соответствует известному значению волнового вектора ВЗП-0,  $q_0 = (0.5a^*, 0.352b^*, 0)$  [1, 2, 7, 15, 17]. В отличие от электронограмм обычных образцов, на которых волны зарядовой плотности проявляются в виде пар сателлитов с  $b^*$ -компонентами  $0.352b^*$  и  $0.298b^*$  (рис. 2b), рефлексы, соответствующие  $q_1 = (0.5a^*, 0.298b^*, 0)$ , не наблюдаются. Таким образом, ВЗП-1 отсутствует, что соответствует результатам транспортных исследований (рис. 1)<sup>6</sup>.

Кроме рефлексов  $q_0$ , на рис. 2 видны пары сверхструктурных рефлексов вблизи  $0.5b^*$ , которые соот-

<sup>4</sup>При этом особенность в области  $T_{P0}$  на  $\sigma_s(T)$  также не очень заметна (рис. 1), что можно объяснить шунтированием образца свободными электронами, конденсирующимися в ВЗП-1 при  $T_{P1}$  [16].

<sup>5</sup>Наши исследования в JEM-2100 дали значения а несколько ниже, но, во всех случаях, больше, чем в аномальном образце.

<sup>6</sup>В принципе, нельзя было исключить альтернативные варианты, например, отсутствия ВЗП-0, а не ВЗП-1 в аномальных образцах. Зависимости, представленные на рис. 2 можно было бы объяснить более высоким значением температуры перехода  $T_{P1}$  в аномальных образцах. Однако в этом случае на электронограммах были бы видны рефлексы, соответствующие  $q_1 = 0.298b^*$ .

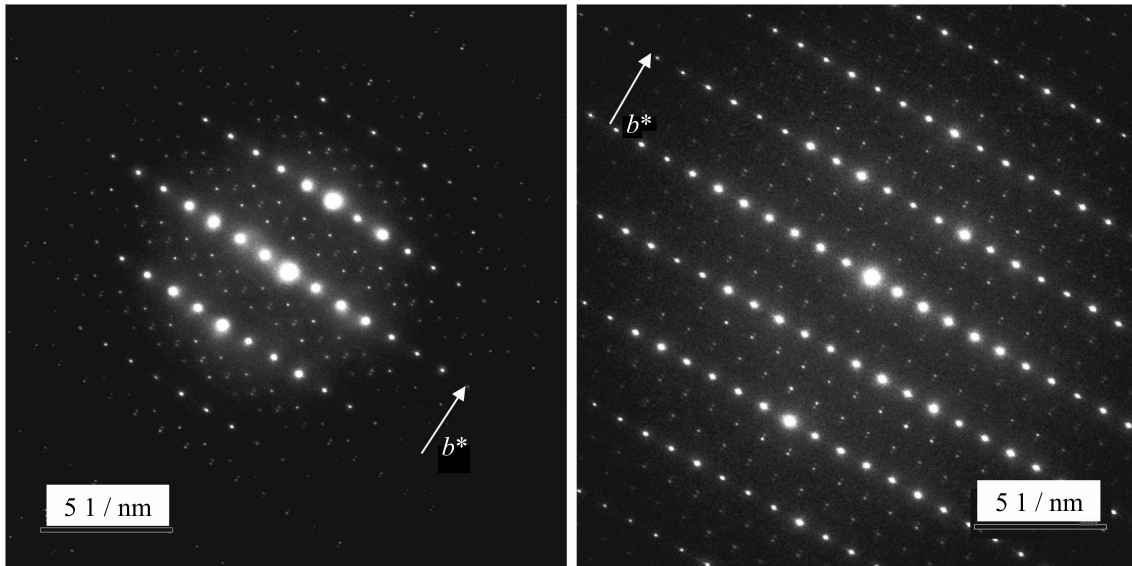


Рис. 2. Электронограммы в плоскости  $ab$ , полученные: (а) – на аномальном (#3) и (б) – обычном образце  $NbS_3$ -II

ветствуют новой несоизмеримой структуре  $0.477b^*$  и ранее не наблюдались в  $NbS_3$ . Близость соответствующего искажения решетки к удвоению вдоль оси  $b$  указывает на связь структур аномальной фазы и фазы I. Обращает также на себя внимание, что внутри “дублета” расстояние между рефлексами составляет около  $0.051b^*$ , примерно такое же, как между спутеллитами  $q_1$  и  $q_0$  в нормальных образцах фазы II.

Таким образом, исчезновение ВЗП-1 сопровождается появлением новой ВЗП, период которой примерно на 5% превышает  $2b$ . Хотя отклонение периода ВЗП от двукратной соизмеримости с решеткой снимает запрет на скольжение этой ВЗП, на образцах #1–3 (при комнатной температуре и выше) мы наблюдали нелинейную проводимость, связанную только со скольжением ВЗП-0 [16].

В одной из ростовых партий, где были найдены аномальные образцы, мы нашли вискер, на электронограммах которого видны рефлексы, соответствующие всем трем сверхструктурам: центральные пары  $0.477b^*$ , а также пары  $q_0$  и  $q_1$ . Изображения в ПЭМ показали, что этот образец состоит из доменов обычной и аномальной фаз (см. Дополнительный материал, рис. S3). Этим можно объяснить относительно малую величину особенности  $\sigma_s(T)$  в области  $T_{P1}$  (рис. 1).

**Обсуждение.** Для начала отметим, что аномальные свойства обнаруженных нами образцов нельзя объяснить отклонением состава от стехиометрического. Как показали транспортные исследования (рис. 1), среди аномальных могут встречаться как образцы с переходом при  $T_{P2}$ , так

и без него. Ранее было установлено, что переход при  $T_{P2}$  с образованием ВЗП-2 происходит в низкоомных образцах, отличающихся пониженным содержанием серы [4, 11]. Таким образом, среди аномальных могут быть образцы с разной концентрацией вакансий серы.

Отсутствие ВЗП-1 в аномальных образцах может быть связано с пониженной концентрацией в них свободных электронов. Период решетки вдоль оси  $a$  в этих образцах несколько меньше, чем в обычных, и, вероятно, атомы S расположены ближе друг к другу. Согласно [5, 6], число связанных друг с другом атомов оказывается больше, чем в обычных образцах  $NbS_3$ -II. Соответственно, свободных электронов может оказаться недостаточно для их конденсации в ВЗП-1 [11].

Сложнее объяснить появление нового упорядочения с  $q_b = 0.477b^*$ . Возможно, ключ к разгадке содержится в работе [9], где показано, что элементарную ячейку  $NbS_3$ -II, состоящую из 8 цепочек, можно представить как комбинацию четырех ячеек  $NbS_3$ -I, каждая из которых содержит 2 цепочки Nb. В результате такого наложения постоянная решетки оказывается примерно в 4 раза больше, чем у фазы I. Напомним, что в направлении  $c$  цепочки связаны слабее всего [2]. Можно предположить, что в аномальной фазе эти пары цепочек связаны друг с другом еще слабее, что приближает ее по свойствам к фазе I. Можно ожидать, что у аномальных образцов постоянная решетки  $c$  больше, чем у обычных. Данное предположение, по-видимому, подтверждается электронограммой в плоскости  $bc$ , получен-

ной на образце # 5 (рис. S3a). Полученное значение  $c = 21.7 \text{ \AA}$  почти на 20 % больше, чем в обычных образцах,  $c = 18.3 \text{ \AA}$  [1]<sup>7)</sup>. Таким образом, “аномальные” образцы NbS<sub>3</sub>-II, можно считать промежуточными по структуре между фазами I и II. (Пример электронограммы I фазы в плоскости  $ab$  приведен на рис. S4 дополнительного материала.).

Таким образом, в настоящей работе продемонстрировано существование новой фазы соединения NbS<sub>3</sub>, в которой при комнатной температуре отсутствует ВЗП-1, но есть упорядочение  $0.477b^*$ . Постоянная решетки новой фазы в направлении цепочек Nb  $b = 3.3 \text{ \AA}$  в пределах точности эксперимента не отличается от величины  $b$  для обычных образцов, но, по-видимому, значение  $a = 8.6\text{--}8.8 \text{ \AA}$ , заметно меньше, а  $c = 21.7 \text{ \AA}$  – заметно больше, чем для обычных кристаллов. При этом среди аномальных встречаются как образцы с переходом при  $T_{P2}$ , так и без него.

Авторы благодарят за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 20-02-00827 и 20-32-90231).

1. P. Monceau, Adv. Phys. **61**, 325 (2012).
2. E. Zupanic, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Sturm, E. Tchernychova, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtev, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, W. T. Chen, W. W. Pai, J. C. Bennett, and A. Prodan, Phys. Rev. B **98**, 174113 (2018).
3. M. A. Bloodgood, P. Wei, E. Aytan, K. N. Bozhilov, A. A. Balandin, and T. T. Salguero, APL Mater. **6**, 026602 (2018).
4. S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova et al. (Collaboration), Phys. Rev. B **95**, 035110 (2017).
5. A. Meerschaut, J. Phys. (France) **44**, C3-1615 (1983).
6. A. Meerschaut and J. Rouxel, in *Crystal Chemistry and*

*Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, ed. by J. Rouxel, by D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1986), p. 205.

7. T. Cornelissens, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, and S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. (a) **48**, K5 (1978).
8. T. Iwazumi, M. Izumi, K. Uchinokura, R. Yoshizaki, and E. Matsuura, Physica B **143**, 255 (1986).
9. A. Prodan, A. Budkowski, F. W. Boswell, V. Marinkovič, J. C. Bennett, and J. M. Corbett, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 4171 (1988).
10. W. Wu. Pai, M. W. Chu, W. T. Chen, V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov, S. G. Zybtev, V. F. Nasretdinova, M. D. Ustenko, E. Zupanič, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Sturm, A. Prodan, E. Tchernychova, and J. C. Bennett, *Труды XXII Международного симпозиума “Нанофизика и наноэлектроника”* **1**, 285, Нижний Новгород, Издательство Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (2018).
11. S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, V. V. Pryadun, E. S. Kozlyakova, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, W. W. Pai, and D. Starešinić, Phys. Rev. B **99**, 235155 (2019).
12. S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, and S. V. Zaitsev-Zotov, Appl. Phys. Lett. **94**, 152112 (2009).
13. J. Rijnsdorp and F. Jellinek, J. Solid State Chem. **25**, 325 (1978).
14. В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, М. В. Никитин, И. Г. Горлова, В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, УФН **183**, 33 (2013).
15. Z. Z. Wang, P. Monceau, H. Salva, C. Roucau, L. Guemas, and A. Meerschaut, Phys. Rev. B **40**, 11589 (1989).
16. S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, E. Zupanič, M. van Midden, and W. W. Pai, J. Alloys Compd. **854**, 157098 (2021).
17. F. W. Boswell and A. Prodan, Physica B **99**, 361 (1980).

<sup>7)</sup>Из электронограмм обычных образцов в плоскости  $bc$  нами получено значение  $c$ , такое же как приведено в [1].