

УДК 537.638.214

©1994

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФАЗА МОНОСУЛЬФИДА ВАНАДИЯ

Г.А.Петраковский, Г.В.Лосева, Г.М.Мукоед, Н.И.Киселев, А.Д.Балаев

Исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости моносulfида ванадия в области 4–300 К. Обнаружена резкая зависимость низкотемпературного поведения этих величин от режима термической обработки образцов.

Моносulfид ванадия VS, как FeS, CrS, NiS, претерпевает переход металл–диэлектрик (ПМД) и в высокотемпературной фазе ($T > 900$ К) является металлическим парамагнетиком с вакантной NiAs-структурой (структурный тип B8) [1,2]. Переход металл–диэлектрик в окислах и sulfидах переходных металлов часто сопровождается формированием сверхструктур в кристаллической или магнитной подрешетках, которые описываются как статическая пайерлсовская волна зарядовой плотности (ВЗП) или волна спиновой плотности (ВСП) соответственно. К образованию ВЗП и ВСП приводит также переход в фазу экситонного диэлектрика. В обеих моделях закон дисперсии взаимодействующих электронов и дырок удовлетворяет условию $E_1(\mathbf{k}) = -E_2(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ [3]. Основное отличие модели экситонного диэлектрика от пайерлсовской заключается в межзонном характере электрон-дырочного спаривания при снятии неустойчивости металлического состояния, например, при температуре ПМД T_c . Расчеты зонной структуры парамагнитной металлической фазы VS [4,5] показали, что поверхность Ферми высокотемпературной фазы VS содержит почти конгруэнтные электронный и дырочный участки, совмещаемые трансляцией на волновой вектор \mathbf{Q} , близкий половине вектора обратной решетки \mathbf{G} ($\mathbf{Q} = 0.88|\mathbf{G}/2|$). Благодаря данной особенности, поверхности Ферми VS относят к системам с электрон-дырочным спариванием подобным TaSe, Cr [5,6]. В последние годы интерес к этим системам возрос и связан с особенностью их физических свойств в фазе экситонного диэлектрика (за счет ВЗП и (или) ВСП).

В [3,7] теоретически было показано, что состояние экситонного диэлектрика при изменении температуры, состава и других внешних условий может иметь сложную фазовую диаграмму, включающую соразмерные и несоизмерные состояния с ВСП и ВЗП, состояния экситонного ферромагнетика и экситонного сверхпроводника.

Ранее обнаружено [8], что моносulfид ванадия претерпевает переход металл–неметалл в NiAs-фазе при $T_c = 920$ К и при $T_c = 850$ К, в парамагнитной полуметаллической фазе имеет структурный переход

NiAs-MnP с удвоением периода решетки в базисной плоскости. В низкотемпературной фазе ($T \ll T_s$) у VS выявлены аномалии удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости в области 8 и 16 К [9].

В настоящей работе сообщаются новые результаты исследования электрических и магнитных свойств низкотемпературной фазы моносulfида ванадия в области 4–300 К в зависимости от термической предыстории образцов (от температурно-временных режимов термообработки). Следует заметить, что информация о подобных экспериментальных исследованиях систем с электрон-дырочным спариванием практически отсутствует.

Исследуемые поликристаллические образцы моносulfида ванадия получены из чистых элементов ванадия и серы в вакуумированных кварцевых ампулах при 960 °С. Полученные образцы были отожжены при 1000 °С в течение часа с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100 °/h (образцы серии № 1). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, образцы серии № 1 при 300 К имели искаженную NiAs-структуру VS с осевым отношением $a/b = 1.763$, характерным для низкотемпературной ВЗП фазы VS ($T < T_s$).

С целью изучения влияния режимов термической обработки (РТО) на физические свойства низкотемпературной фазы VS образцы серии № 1 были подвергнуты дополнительной термической обработке. Часть образцов (серия № 1.1) в вакуумированных кварцевых ампулах нагревалась до 1000 °С и без изотермической выдержки охлаждалась до ком-

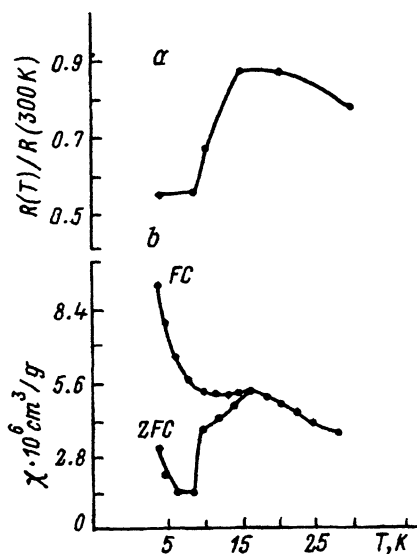


Рис. 1. Электросопротивление (а) и восприимчивость (b) отожженных свежеприготовленных образцов VS.

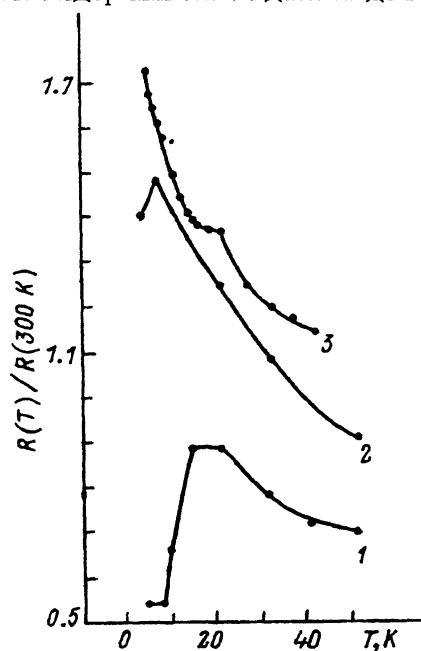


Рис. 2. Изменение температурной зависимости электросопротивления образцов VS при их «старении».

Номер у кривой соответствует последовательности измерений.

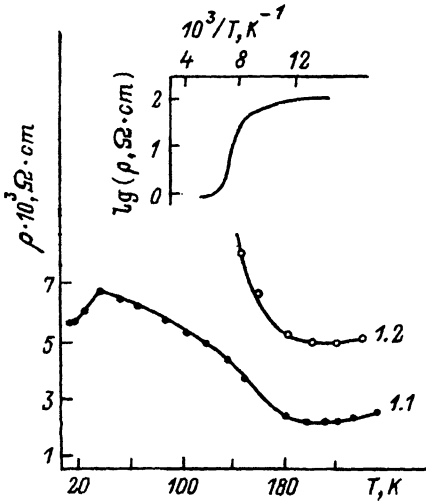


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления образцов моносulfида ванадия с различной термической обработкой. Врезка — зависимость $\lg \rho(1/T)$ для закаленного образца № 1.2.

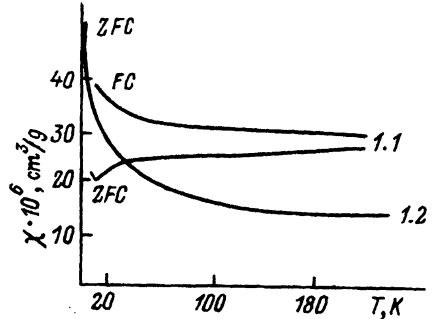


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов моносulfида ванадия с различной термической обработкой.

натной температуры со скоростью $100^\circ/\text{h}$. Другая часть образцов (серия № 1.2) после нагрева в вакууме до 1000°C также без изотермической выдержки подвергалась закалке в лед.

Из данных рентгеноструктурного анализа установлено, что образцы серии № 1.1 имели при 300 K структуру VS с отношением $a/b=1.745$. Для образцов серии № 1.2 была характерна структура VS с отношением $a/b=1.737$, близким к значению, которое VS имеет вблизи температуры структурного перехода T_s .

Измерения тепловых, структурных и электрических свойств образцов всех серий показали наличие высокотемпературного ПМД в области высоких температур. Изменение РТО образцов сопровождалось понижением температуры ПМД T_c (от 920 K для образцов № 1 до 890 K для закаленных образцов № 1.2) при качественном сохранении температурного хода сопротивления $\rho(T)$. Из измерений магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и удельного электросопротивления низкотемпературной фазы ($T < 300\text{ K}$) выявлено, что свежеприготовленные образцы серии № 1 в температурном интервале $50\text{--}300\text{ K}$ являются парамагнетиками с практически независимыми от температуры величинами сопротивления ($\rho \sim 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$) и магнитной восприимчивости ($\chi \sim 10^{-6}\ \text{cm}^3/\text{g}$). Вблизи температуры $T_m = 16\text{ K}$ сопротивление и ZFC-восприимчивость возрастает с последующим их падением в интервале $8\text{--}16\text{ K}$ (рис. 1) (ZFC-восприимчивость, измеренная охлаждением образцов от 300 до 4.2 K в отсутствие магнитного поля). При охлаждении в поле (FC-восприимчивость, рис. 1) эффект падения восприимчивости при 8 K исчезает. На рис. 2 представлены температурные зависимости электросопротивления, измеренные на образце № 1 с временным интервалом около 7 дней. По мере «старения» образцов падение сопротивления в области $8\text{--}16\text{ K}$ и частичный диамагнитный

эффект на зависимости ZFC -восприимчивости исчезают, однако максимумы $\rho(T)$ и $\chi(T)$ в области T_m сохраняются. В слабых полях (до 130 Ое) температура T_m имеет тенденцию к понижению.

Для образца № 1.1 аномалии $\rho(T)$ и $\chi(T)$ фиксируются при температуре ~ 40 К (рис. 3, 4). При этом падение ZFC -восприимчивости имеет место в области падения сопротивления и исчезает при охлаждении в магнитном поле. При температурах ниже 40 К FC -восприимчивость данного образца возрастает по степенному закону $\chi(T) - T^{-\alpha}$, $\alpha = 0.36$. Одновременно с изменением низкотемпературных свойств в интервале 4.2–50 К в образцах № 1.1 четко проявляется минимум сопротивления в области $T \sim 200$ К (рис. 3). Закаленные образцы № 1.2 имеют свойства, отличные от образцов № 1 и № 1.1. Данные образцы в области $T_{\min} \sim 200$ К претерпевают переход в полупроводниковое состояние (рис. 3, врезка) с изменением величины сопротивления на три порядка и одновременным плавным (рис. 4) изменением магнитной восприимчивости от температурно-независимой до степенной с $\alpha = 0.36$.

Подобное обнаруженному в VS явление резкой зависимости физических свойств от РТО экспериментально установлено в некоторых соединениях с электрон-дырочным спариванием. Так, образцы квазиодномерного проводника $(TNTSF)_2ClO_4$, медленно охлажденные от высоких температур, переходят в сверхпроводящее состояние при $T \sim 1$ К, тогда как в закаленных образцах реализуется диэлектрическая фаза типа ВСП [10]. Далее, в сплавах $Cr-Re$ [11] сверхпроводимость при $T \sim 3$ К ($Re > 17\%$) фиксируется в неотожженных образцах, тогда как отжиг приводит к образованию диэлектрической фазы ВСП.

Таким образом, экспериментально обнаружено, что если высокотемпературный ПМД в области 900 К устойчиво сохраняется независимо от термической предыстории образцов, то на низкотемпературные свойства моносulfида ванадия, относящегося к системам с электрон-дырочным спариванием, существенно влияет режим термической обработки образцов.

Список литературы

- [1] Лосева Г.В., Овчинников С.Г., Петраковский Г.А. Переход металл-диэлектрик в сульфиды $3d$ -металлов. Новосибирск: Наука, 1983. 143 с.
- [2] Лосева Г.В., Абрамова Г.М., Овчинников С.Г. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3165–3167.
- [3] Копаев Ю.В. // Труды ФИАН. 1975. Т. 86. С. 3–100.
- [4] Liu S.H. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 8. P. 3619–3625.
- [5] Motizuki K., Katoh K., Yanase A. // J. Phys. C:Sol. St. Phys., 1986. V. 19. N 4. P. 495–511.
- [6] Куликов Н.И., Тугушев В.В. // УФН. Т. 144. В. 4. С. 643–681.
- [7] Волков Б.А., Копаев Ю.В., Тугушев В.В. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 2(8). С. 735–747.
- [8] Лосева Г.В., Мукоед Г.М., Петраковский Г.А., Овчинников С.Г., Клименко А.Г., Киселев Н.И. // Цепринт ИФСО РАН. Красноярск, 1980. № 489Ф. 16 с.
- [9] Лосева Г.В., Мукоед Г.М., Клименко А.Г., Киселев Н.И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 288–289.
- [10] Буздин Ф.И., Булаевский Л.Н. // УФН. 1984. Т. 144. С. 415–439.
- [11] Wishihara Y., Yamauchi Y., Waki S., Kahara T. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 7. P. 2301–2303.