

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Me_xV_{1-x}S$

© Г.А.Петраковский, Г.В.Лосева*, Г.М.Мукоед,
Н.И.Киселев*, А.В.Баранов**

Красноярский государственный университет,
660062 Красноярск, Россия

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения
Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

**Институт горного дела, 660036 Красноярск, Россия
(Поступила в Редакцию 25 июля 1995 г.)

Проведено экспериментальное исследование электрических и структурных свойств твердых растворов $Me_xV_{1-x}S$ ($Me - Ti, Cr, Mn$) с $x \leq 0.1$ в области 77–1300 К. Для всех исследованных сульфидов обнаружены переходы металл–диэлектрик в области обратимого высокотемпературного эндоэффекта ($T_c \sim 800-900$ К). Установлено, что в области низких температур ($T < 300$ К) эти твердые растворы имеют минимум сопротивления при температуре $T_{min} \sim 150-260$ К, зависящей от состава сульфида и его термической обработки.

Согласно теории пайерлсовского [1] и экситонного (ЭД) [2–4] диэлектриков, примеси и дефекты кристаллической решетки оказывают существенное влияние на физические свойства материалов с электрон-дырочным спариванием. В частности, было показано, что при малых концентрациях примеси внутри диэлектрической щели ЭД образуются электронные примесные уровни, соответствующие локализованным состояниям, которые определяют поведение электропроводности материала при низких температурах. При этом температура перехода в диэлектрическое состояние понижается [3,5]. Экспериментальная информация о влиянии примесей на физические свойства ЭД-состояния в основном проанализирована для сплавов хрома с различными металлами [2], для дихалькогенидов переходных металлов [5]. В обзоре [2] кроме сплавов хрома рассмотрены и другие системы, например сульфиды ванадия (VS, V_3S_4, V_5S_8), которые благодаря особенностям поверхности Ферми (наличие почти конгруэнтных участков для электронов и дырок) можно отнести к системам с межзонным электрон-дырочным спариванием.

В настоящей работе сообщаются экспериментальные результаты изучения электрических, тепловых (ДТА) и структурных свойств сульфидных систем на основе VS. Изучаются атомно-неупорядоченные твердые растворы $Me_xV_{1-x}S$ ($0 \leq x \leq 0.1$) со структурой VS, полученные при катионном замещении ванадия титаном, хромом и марганцем. Подобные исследования проводятся впервые.

Исследования выполнены на поликристаллических образцах систем $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} - \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}$) с составами $0 \leq x \leq 0.1$, синтезированных по методике получения VS [6]. Затем образцы были нагреты до 1373 К в вакуумированных кварцевых ампулах и охлаждены до 300 К со скоростью 40 К/ч. Рентгеноструктурный анализ образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении при 300 К и на высокотемпературной установке ГПТВ-1500 в CoK_α -излучении в интервале температур 300–900 К с температурным шагом 50–100 К. ДТА-кривые сняты на порошках, помещенных в специальные вакуумированные кварцевые ампулы, в интервале температур 300–1300 К на дериватографе фирмы МОМ. Электросопротивление измерено зондовым потенциометрическим методом на постоянном токе в интервале температур 77–1100 К с использованием вакуумной камеры термостата в области высоких (300–1100 К) температур на спрессованных из порошков и отожженных при 1300 К в вакууме образцах размером $10 \times 5 \times 3$ мм.

Результаты рентгенографического анализа показали, что все исследуемые образцы $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ ($\text{Me} - \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}$) с составами $x = 0.02, 0.05, 0.1$ при 300 К представляют собой твердые растворы со структурной низкотемпературной ($T < T_s = 850$ К) фазы моносulfида ванадия (MnP-тип). С возрастанием x наблюдалось уменьшение отношения a/b от 1.763 для $x = 0$ до 1.757 (Me–Cr) и 1.74 (Me–Ti) для $x = 0.1$. При этом температура структурного перехода MnP–NiAs T_s понижалась от 850 ($x = 0$) до 800 К ($x = 0.1, \text{Me} - \text{Cr}$) и 730 К ($x = 0.1, \text{Me} - \text{Ti}$). Подобные изменения в кристаллической структуре моносulfида ванадия наблюдались при изменении x в V_xS для $0.92 < x < 1.00$ [6].

Съемка кривых ДТА на каждом образце проводилась не менее пяти раз. Наиболее эффективной скоростью съемки для выявления тепловых эффектов оказалась скорость 10 К/мин. Ранее [6] и в настоящей работе у образцов VS в результате неоднократных измерений установлены два высокотемпературных эндотермических эффекта с температурами, соответствующими температурам электронного ($T_c = 920$ К) и структурного ($T_s = 850$ К) переходов [6]. Увеличение степени катионного замещения x в $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ сопровождалось понижением температур T_c и T_s . Для сульфидов системы $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.1$) обратимый эндотермический эффект, соответствующий T_c , наблюдался при 890 К. В случае $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ и $x = 0.1$ пик ДТА с $T_c = 890$ К вырождается в ступень. Второй обратимый эндоэффект в Cr- и Ti-замещенных образцах наблюдался в области температуры структурного перехода. Для Cr-замещенных образцов с составом $X = 0.1$ температура пика была равна 800 К, для Ti-замещенных образцов с $x = 0.1$ она составляла 730 К.

На рис. 1 представлены кривые ДТА (а) и температурные зависимости электросопротивления (б) в интервале температур 300–1100 К для сульфидов $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ ($x = 0.1$) в сравнении с данными для VS. Видно, что в области высокотемпературных ДТА-аномалий катионзамещенные образцы изучаемых систем аналогично моносulfиду ванадия имеют смену типа проводимости. Для образцов $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ кривые электросопротивления в интервале температур 300–1100 К подобны температурным зависимостям сопротивления $\rho(T)$ для VS и имеют двухступенчатую аномалию на кривых охлаждения. При этом для образца с $x = 0.1$ «скачок» сопротивления в области T_c при охлажде-

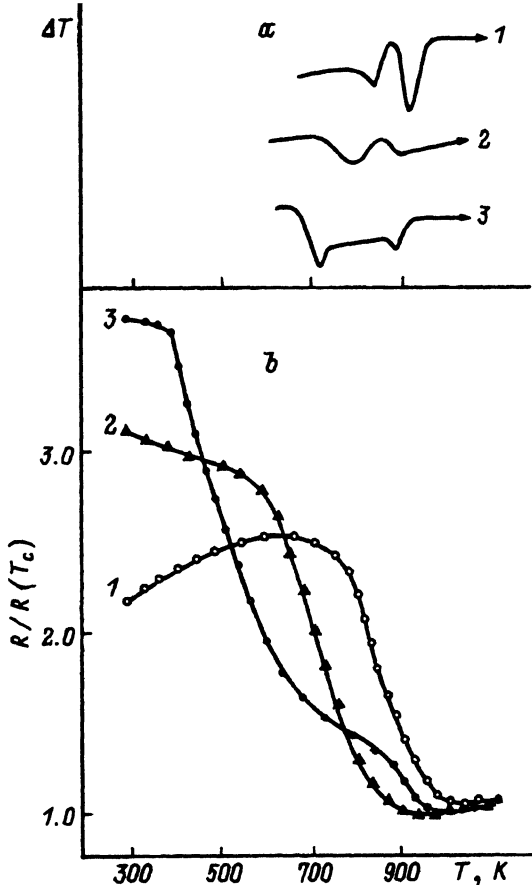


Рис. 1. Кривые ДТА (а) и температурные зависимости электросопротивления $Me_xV_{1-x}S$ (б) в области температур 300–1100 К.
 x : 1 — 0, 2, 3 — 0.1. Me: 2 — Cr, 3 — Ti.

нии вырождается в слабовыраженный излом. Это согласуется с данными ДТА, где эндопик при T_c вырождается в ступень (излом). В образцах $Ti_xV_{1-x}S$ ($x \leq 0.1$) двухступенчатая аномалия электросопротивления имеет место как при нагреве (рис. 1), так и при охлаждении с разницей между T_c и T_s до 160 К. Результаты измерения электросопротивления в интервале температур 300–1100 К свидетельствуют о том, что катионзамещенные твердые растворы систем $Me_xV_{1-x}S$ с составом $0 \leq x \leq 0.1$ (Me — Ti, Cr, Mn) подобно моносulfиду ванадия [6] в области обратимых высокотемпературных эндоэффектов претерпевают переход металл–диэлектрик. Обнаруженное для данных сульфидов понижение критических температур перехода металл-диэлектрик (T_c и T_s) не противоречит теории ЭД с примесями [2–4] и известным экспериментальным данным о примесных системах с электрон-дырочным спариванием (например, [2,5,7]).

На рис. 2 показаны температурные зависимости электросопротивления образцов изучаемых систем в интервале температур 77–300 К.

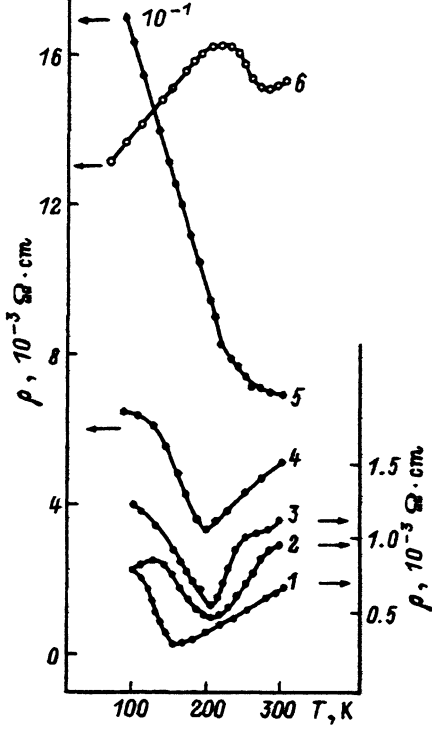


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления медленно охлажденных образцов систем $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ в области температур 77–300 К.

x : 1 — 0, 2, 6 — 0.02, 3–5 — 0.1. Me: 2, 3 — Ti, 4 — Cr, 5, 6 — Mn.

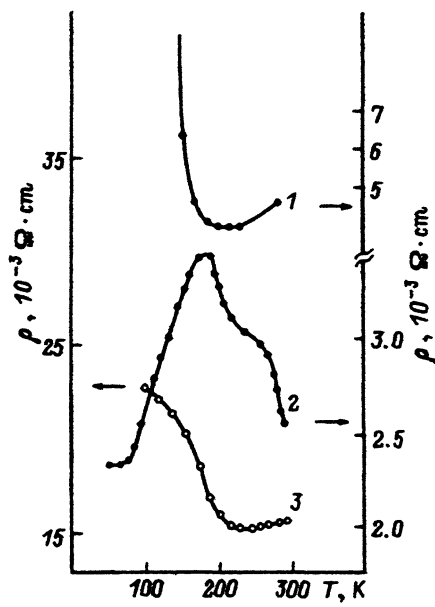


Рис. 3. Температурные зависимости закаленных образцов систем $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ в области температур 77–300 К.

x : 1 — 0, 2, 3 — 0.1. Me: 2 — Ti, 3 — Cr.

Величина электросопротивления образцов VS, полученных описанным выше методом, при 300 К составляла $0.65 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ и понижалась с уменьшением температуры. При $T_{\min} \sim 150$ К наблюдался минимум сопротивления, затем оно возрастало и при 77 К составляло $0.84 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Уменьшение концентрации ванадия x в образцах V_xS сопровождалось сдвигом кривой $\rho(T)$ вверх по оси сопротивления, увеличением величины сопротивления $\rho_{300\text{K}}$ до $10.5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ($x = 0.93$) и смещением T_{\min} в область 190 К. Из рис. 2 видно, что температурные зависимости электросопротивления в области низких температур для титанзамещенных образцов подобны VS со сдвигом T_{\min} в область 190 К и увеличением сопротивления $\rho_{300\text{K}}$ для $x = 0.1$ до $1.1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Температура минимума сопротивления для хромзамещенных образцов также сдвигалась в область 190–200 К с одновременным ростом величины сопротивления ($\rho_{77\text{K}}$ до $6.6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ и $\rho_{300\text{K}}$ до $4.8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ для $x = 0.1$). Наиболее существенное по сравнению с VS возрастание величины $\rho(T)$ имело место в марганецзамещенных образцах $\text{Mn}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$. Для $x = 0.02$ $\rho_{300\text{K}}$ составляло $15.4 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ и возрастало на два порядка для $x = 0.1$ до $\rho_{300\text{K}} = 7.1 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$. Температура минимума сопротивления для Mn-замещенных образцов составляла 260 К ($x = 0.1$).

Влияние закалки (нагрев образцов в вакуумированных кварцевых ампулах до 1300 К и охлаждение в лед) на низкотемпературные аномалии электрических свойств рассмотрено на образцах $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ с $\text{Me}=\text{Ti}$, Cr для составов $x = 0.1$. На рис. 3 показаны температурные зависимости электросопротивления для закаленных образцов VS и его твердых растворов. В закаленном VS ниже $T_{\min} \sim 200$ К наблюдается изменение типа проводимости от полуметаллического до полупроводникового с изменением величины сопротивления до трех порядков ($\rho_{4.2\text{K}} = 3.6 \Omega\text{-cm}$, $\rho_{300\text{K}} = 5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ [8]). Для титан- и хромзамещенных образцов сопротивление при 77 К падало относительно VS на три порядка до $24 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ для Cr и до $2.3 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ для Ti. При этом, если у образцов с хромом сопротивление ниже T_{\min} возрастало, как и у VS, то для образцов с титаном ниже T_{\min} сопротивление падало с понижением температуры.

Как показывает анализ известных экспериментальных данных (например, [1,5,7]), катионное замещение в системах с электрон-дырочным спариванием при малых концентрациях примеси приводит к росту величины сопротивления низкотемпературной фазы и в ряде случаев к минимуму на кривых $\rho(T)$ в области низких температур. В примесных слоистых дихалькогенидах на основе TaS_2 , TaSe_2 в области низких температур обнаружена зависимость типа $\rho \sim T^{-1}$ [5]. В сплавах хрома Cr-Co [7] сопротивление ниже T_{\min} возрастает по закону $\rho \sim -(T)^{1/2}$, тогда как у сплавов Cr-Fe [9] обнаружена зависимость $\sim -\ln T$, характерная для систем Кондо.

Так же как у сплавов хрома, у изучаемых сульфидов на основе VS с ростом концентрации примеси Me в $\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{S}$ ($x < 0.1$) величины $\Delta = \rho_{77\text{K}} - \rho_{\min}$, T_{\min} возрастают, а температуры перехода в состояние ЭД (T_c и T_s) понижаются. Анализ температурного поведения электросопротивления показал, что для медленно охлажденных образцов (рис. 2) поведение $\rho(T)$ ниже T_{\min} лучше описывается зависимостью $\rho \sim -(T)^{1/2}$. Принимая во внимание известные результаты (например, для сплавов хрома [7,9]), можно предположить, что механизм низкотемпературного изменения электросопротивления моносulfида ванадия и его катион-замещенных образцов, возможно, связан с примесными явлениями (например, локализацией Андерсона, эффектом Кондо). Однако для корректных выводов необходимы дополнительные экспериментальные исследования, например, магнитных свойств этих сульфидов.

Список литературы

- [1] Булаевский Л.П. УФН **115**, 2, 263 (1975).
- [2] Куликов Н.И., Тугушев В.В. УФН **144**, 4, 643 (1984).
- [3] Копаев Ю.В. Тр. ФИАН **86**, 3 (1975).
- [4] Волков Б.А. Тр. ФИАН **104**, 3 (1978).
- [5] Disalvo F.J., Wilson J.A. Phys. Rev. **B12**, 6, 2220 (1975).
- [6] Петраковский Г.А., Лосева Г.В., Мукоед Г.М. ФТТ **36**, 1, 112 (1994).
- [7] Кондорский Е.И., Костина Т.И., Трубицина Н.В. ЖЭТФ **85**, 1(7), 268 (1983).
- [8] Петраковский Г.А., Лосева Г.В., Мукоед Г.М., Киселев Н.И., Балаев А.Д. ФТТ **36**, 12, 3506 (1994).
- [9] Katano S., Mori N. Solid State Commun. **27**, 1013 (1978).