

Электрические свойства кристаллов $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ при высоком давлении до 20 GPa

© В.В. Щенников, А.Н. Титов, С.В. Попова, С.В. Овсянников

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: phisica@ifm.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 12 ноября 1999 г.

В окончательной редакции 16 декабря 1999 г.)

В камере высокого давления с пуансонами из синтетических алмазов при комнатной температуре исследовано электросопротивление ρ и термоэдс (S) монокристаллов соединения с несогласованными слоями $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ и кристаллов TiS_2 . Наблюдалось падение ρ и $|S|$ в $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ при давлении $P \approx 2$ GPa, которое связывается со структурным превращением PbS из кубической в орторомбическую фазу. Скачок ρ и $|S|$ предположительно обусловлен ростом электронной концентрации в слоях TiS_2 . При $P \geq 4$ GPa, где схлопывается щель в электронном спектре TiS_2 , у образцов $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ наблюдалось снижение $\rho(P)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 98-03-32656) и Программы государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант № 96-15-96515).

Слоистые дихалькогениды переходных металлов и их интеркалаты являются перспективными материалами для электроники, что объясняет интерес к исследованию их свойств [1–4]. Относящиеся к этим материалам кристаллы $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$, состоящие из чередующихся слоев PbS и $(\text{TiS}_2-\text{TiS}_2)$ (рис. 1), можно рассматривать как интеркаляцию PbS в TiS_2 [1,2]. В плоскости слоев решетка PbS искажена по сравнению с объемным кристаллом, имеющим структуру каменной соли ($a = 5.936$ Å), а TiS_2 практически сохраняет структуру объемного материала (рис. 1) [2]. В направлении b параметры решеток PbS и TiS_2 совпадают ($b = 5.783$ Å), а в перпендикулярном направлении a являются несоизмеримыми: у PbS $a = 5.761$, у TiS_2 — 3.390 Å [1,2]. Каждый слой TiS_2 имеет структуру "сэндвича", где атомы Ti заключены между двумя прослойками атомов серы (рис. 1); как и в кристалле TiS_2 , слои связаны между собой слабым вандер-ваальсовым взаимодействием [1–3].

В $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ наблюдается высокая анизотропия электрических и механических свойств в плоскости (a, b) и перпендикулярном направлении — c [1,2], а также в соразмерном b и несоизмерном a направлениях [4]. Вследствие того, что эти кристаллы состоят из несогласованных слоев, можно ожидать необычное поведение свойств при всестороннем сжатии. Цель работы — исследовать влияние давления P на электросопротивление ρ и термоэдс (S) кристаллов $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$. Для сравнения аналогичные исследования были проведены на кристаллах TiS_2 , имеющих при атмосферном давлении такие же температурные зависимости ρ и S вдоль плоскости слоев (a, b) [1,2].

Измерения проводились в камерах высокого давления с пуансонами, изготовленными из твердого сплава ВК6 (до 8 GPa) [5] и синтетических алмазов (до 30 GPa), при нескольких циклах повышения и снижения P [6–8]. Величины P в передающей давлении среде (пирофиллит, катлинит) оценивались из градуировочных зависимостей,

построенных по фазовым переходам в реперных веществах Bi, GaP и др. [6–8]. Монокристаллы $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ размером $\sim 15 \times 1.0 \times 0.01$ mm были выращены методом газотранспортных реакций с небольшим избытком серы в качестве носителя [4], параметры структуры образцов совпадали с приведенными в [2]. Исходная шихта содержала Pb (99.9%), S (99.99%) и порошок TiS_2 в соотношении 0.59:0.59:1 [4]. Концентрация электронов, определенная из эффекта Холла в интервале температур $T = 77-350$ K, составляла $n = 3 \cdot 10^{21}$ cm $^{-3}$.

Пластинки исследуемых образцов $\sim 0.5 \times 0.2 \times 0.01$ mm закладывались в отверстие диаметром 0.3 mm в контейнере из катлинита (алмазная камера) или пирофиллита (твердосплавная камера [5]) под углом к плоскости пуансонов, которые служили нагревателем и холодильником в термоэлектрических измерениях [6,7]. Прижимными электрическими зондами были Pt–Ag-ленты толщиной 5 μ m. Геометрия опытов фактически соответствовала измерениям ρ и S вдоль плоскости (a, b) . Относительные погрешности измерений ρ и S (без учета изменения формы образцов при сжатии) составляют ~ 5 и $\sim 20\%$ [4,5].

Барические зависимости ρ и S для каждого из исследованных материалов, снятые в алмазной и твердосплавной камерах, качественно совпадали (рис. 2, a, b , данные $\rho(P)$ приведены только для твердосплавной камеры). В образце $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ при $P \approx 2$ GPa наблюдалось падение ρ и $|S|$ и еще один спад ρ при $P \geq 4$ GPa. Зависимости $\rho(P)$ и $S(P)$ образцов TiS_2 не имели аномалий (рис. 2). В работе [9] на образцах TiS_2 с низкой концентрацией электронов $n < 10^{21}$ cm $^{-3}$ вблизи $P = 4-5$ GPa наблюдался такой же спад ρ , как в кристалле $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$.

Резкие изменения ρ и S у кристалла $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ могут быть вызваны фазовыми превращениями в слоях PbS и TiS_2 . В объемном TiS_2 при P до 9 GPa не установлено структурных превращений [9–11]; PbS под давлением 2.5 GPa переходит из фазы со структурой NaCl в орторомбическую фазу с параметрами $a = 11.28$,

$b = 3.98$, $c = 4.21$ Å [12–14], а при 21.5 GPa — в объемно-центрированную структуру CsCl [15]. Таким образом, скачки ρ и S в $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ при ~ 2 GPa можно связать с фазовым переходом в PbS. Одновременное падение ρ и S у кристалла $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ при структурном превращении в слоях PbS показывает, что растет концентрация электронов проводимости. К этому может привести рост содержания атомов Ti (поставляющих электроны в зону проводимости [1,2,9]) в вандер-ваальсовой щели между слоями TiS_2 . Так, при высоком давлении серы есть тенденция к переходу $\text{TiS}_2 \rightarrow \text{TiS}_3$ [16]. Концентрация электронов может измениться также из-за "подстраивания" решетки TiS_2 под PbS вследствие согласования слоев [1,2,15]. Отметим, что в работе [4] после индентирования таких же образцов $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ наблюдалась сильная остаточная деформация вдоль несоразмерного направления, которая могла быть следствием структурного перехода в слоях PbS при внедрении алмазного индентора [17,18].

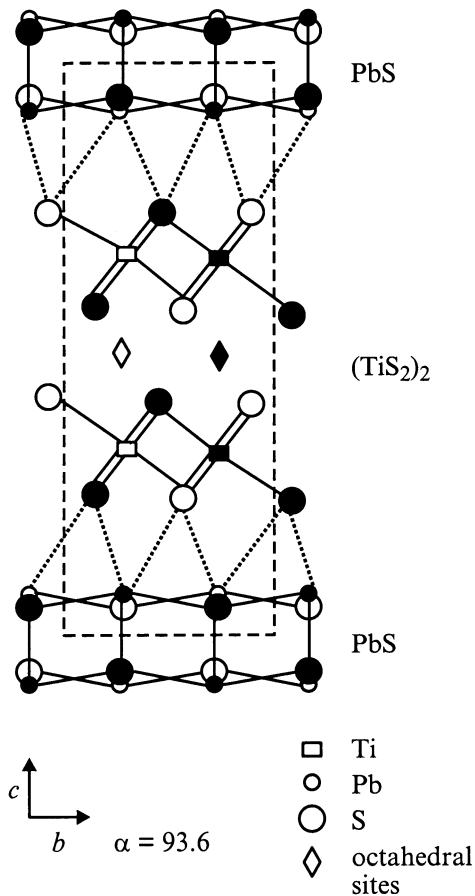


Рис. 1. Проекция структуры кристалла $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ вдоль [100] [2]. Элементарная ячейка показана штриховой линией. Сплошные линии — связи в слоях PbS и TiS_2 , пунктирные линии — связи между этими слоями. Ромбами обозначено положение октаэдрических пустот. Темные символы соответствуют положению атомов в плоскости рисунка, светлые — положению атомов в лежащей ниже плоскости.

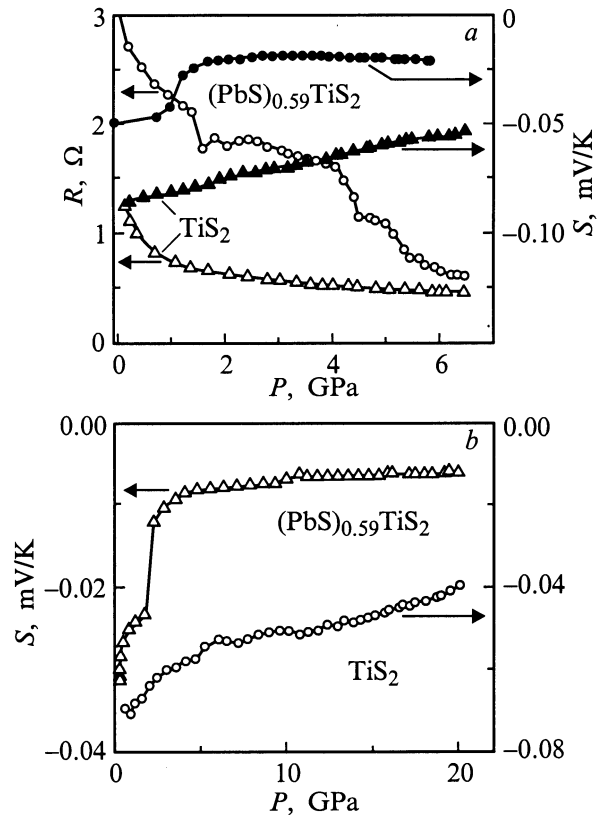


Рис. 2. Зависимости сопротивления (a) и термоэдс (a,b) от давления для кристаллов $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ и TiS_2 вдоль плоскости слоев при $T = 293$ K, снятые в камере из твердого сплава (a) и в алмазной камере (b).

Падение ρ в $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ при $P > 4$ GPa (рис. 2) естественно сопоставить с переходом полупроводник–полуметалл в слоях TiS_2 , предсказанным расчетами электронной структуры [10] и наблюдавшимся экспериментально на зависимостях $\rho(P)$ и $S(P)$ [9]. Согласно рентгеноструктурным данным [10], давление приводит к сжатию промежутков между слоями TiS_2 и утолщению самих слоев (рис. 1), что соответствует увеличению плотности заряда между ними и усилению связей между атомами серы [10]. По расчетам [10] при $P = 6\text{--}8$ GPa зона проводимости TiS_2 перекрывается с валентной зоной. Электронные структуры TiS_2 и $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ в модели слабо взаимодействующих слоев, по-видимому, сходны [19,20].

Авторы выражают благодарность Б.Н. Гощицкому за интерес к работе.

Список литературы

- [1] G.A. Wiegiers, A. Meerschaut. Mater. Sci. Forum **100 & 101**, 2, 1 (1992).
- [2] A. Meerschaut, C. Auriel, J. Rouxel. J. Alloys Comp. **183**, 129 (1992).

- [3] H. Negishi, S. Ohara, M. Inoue. *Phys. Stat. Sol. (b)* **151**, 2, 441 (1989).
- [4] P. Panfilov, Yu.L. Gagarin, A.N. Titov. *J. of Mater. Science Letters* **17**, 12, 1049 (1998).
- [5] L.G. Khvostantsev, L.F. Vereshchagin, N.M. Uliyanitskaya. *High Temp.-High Press* **5**, 3, 261 (1973).
- [6] И.М. Цидильковский, В.В. Щенников, Н.Г. Глузман. *ФТП* **17**, 5, 958 (1983).
- [7] V.V. Shchennikov, A.V. Bahzenov. *Rev. High Press. Sci. Technol.* **6**, 657 (1997).
- [8] V.V. Shchennikov, A.Yu. Derevskov, V.A. Smirnov. In: *Proc. 5 Intern. Symp. on Diamond Materials / Ed. by J.L. Davidson et al. The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, NJ (1998). Vol. 97–32, p. 597.*
- [9] P.C. Klipstein, R.H. Friend. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 15, 2713 (1984).
- [10] D.R. Allan, A.A. Kelsey, S.J. Clark, R.J. Angel, G.J. Ackland. *Phys. Rev.* **B57**, 9, 5106 (1998).
- [11] Г.В. Лашкарев, А.В. Бродовой, М.В. Радченко, И.П. Минтянский, А.Л. Мирец, М.В. Товарницкий. *ФТТ* **32**, 4, 980 (1990).
- [12] G.A. Samara, H.G. Drickamer. *J. Chem. Phys.* **37**, 5, 1159 (1962).
- [13] А.А. Семерчан, Н.Н. Кузин, Л.Н. Дроздова, Л.Ф. Верещагин. *ДАН СССР* **152**, 5, 1079 (1963).
- [14] Н.Б. Брандт, Д.В. Гицу, Н.С. Попович, В.И. Сидоров, С.М. Чудинов. *ФТП* **10**, 8, 194 (1976).
- [15] T. Chattopadhyay, A. Werner, H.G. Schnering. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **22**, 3, 93 (1984).
- [16] K. Oshima, M. Yokoyama, H. Hinode, M. Wakihara, M. Taniguchi. *J. Solid State Chem.* **65**, 3, 392 (1986).
- [17] I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, V.I. Trefilov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **14**, 1, 177 (1972).
- [18] G.M. Pharr, W.C. Oliver, D.S. Harding. *J. Mater. Res.* **6**, 6, 1129 (1991).
- [19] Yu.M. Yarmoshenko, V.A. Trofimova, S.N. Shamin, I.V. Solovuev, E.Z. Kurmaev, A.R.H.F. Ettema, C. Haas. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 21, 3993 (1994).
- [20] В.А. Кульбачинский. *Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. Изд-во МГУ, М. (1998). 164 с.*