

## 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  $\rho$  и термоэдс ( $S$ ) монокристаллов соединения с несогласованными слоями  $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$  и кристаллов  $\text{TiS}_2$ . Наблюдалось падение  $\rho$  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  $\rho$  и  $|S|$  предположительно обусловлен ростом электронной концентрации в слоях  $\text{TiS}_2$ . При  $P \geq 4$  GPa, где схлопывается щель в электронном спектре  $\text{TiS}_2$ , 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  $\text{TiS}_2$  [1,2]. В плоскости слоев решетка PbS искажена по сравнению с объемным кристаллом, имеющим структуру каменной соли ( $a = 5.936$  Å), а  $\text{TiS}_2$  практически сохраняет структуру объемного материала (рис. 1) [2]. В направлении  $b$  параметры решеток PbS и  $\text{TiS}_2$  совпадают ( $b = 5.783$  Å), а в перпендикулярном направлении  $a$  являются несоизмеримыми: у PbS  $a = 5.761$ , у  $\text{TiS}_2$  —  $3.390$  Å [1,2]. Каждый слой  $\text{TiS}_2$  имеет структуру "сэндвича", где атомы Ti заключены между двумя прослойками атомов серы (рис. 1); как и в кристалле  $\text{TiS}_2$ , слои связаны между собой слабым ван-дер-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  $\rho$  и термоэдс ( $S$ ) кристаллов  $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$ . Для сравнения аналогичные исследования были проведены на кристаллах  $\text{TiS}_2$ , имеющих при атмосферном давлении такие же температурные зависимости  $\rho$  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,

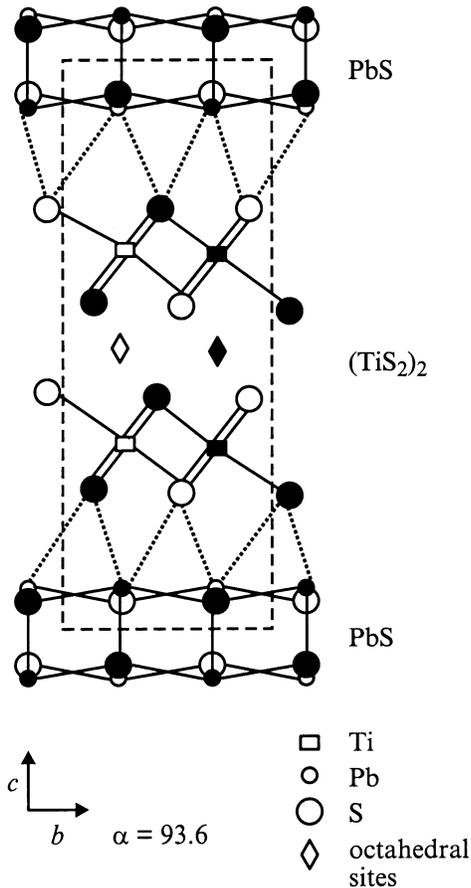
построенных по фазовым переходам в реперных веществах Bi, GaP и др. [6–8]. Монокристаллы  $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$  размером  $\sim 15 \times 1.0 \times 0.01$  mm были выращены методом газотранспортных реакций с небольшим избытком серы в качестве носителя [4], параметры структуры образцов совпадали с приведенными в [2]. Исходная шихта содержала Pb (99.9%), S (99.99%) и порошок  $\text{TiS}_2$  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<sup>-3</sup>.

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  $\mu$ m. Геометрия опытов фактически соответствовала измерениям  $\rho$  и  $S$  вдоль плоскости  $(a, b)$ . Относительные погрешности измерений  $\rho$  и  $S$  (без учета изменения формы образцов при сжатии) составляют  $\sim 5$  и  $\sim 20\%$  [4,5].

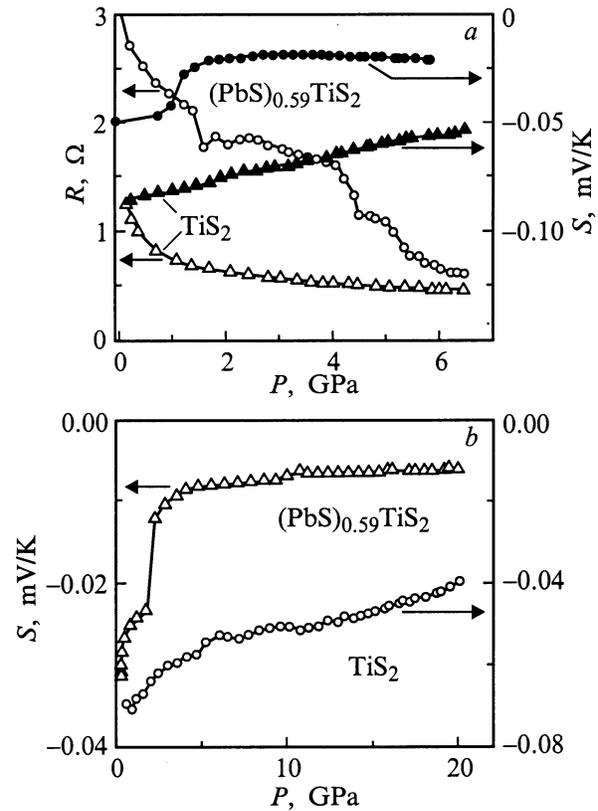
Барические зависимости  $\rho$  и  $S$  для каждого из исследованных материалов, снятые в алмазной и твердосплавной камерах, качественно совпадали (рис. 2,  $a, b$ , данные  $\rho(P)$  приведены только для твердосплавной камеры). В образце  $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$  при  $P \approx 2$  GPa наблюдалось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

Резкие изменения  $\rho$  и  $S$  у кристалла  $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$  могут быть вызваны фазовыми превращениями в слоях PbS и  $\text{TiS}_2$ . В объемном  $\text{TiS}_2$  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  $\rho$  и  $S$  в  $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$  при  $\sim 2$  GPa можно связать с фазовым переходом в PbS. Одновременное падение  $\rho$  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  $\text{TiS}_2$ . 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  $\text{TiS}_2$  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  $\text{TiS}_2$ , 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  $\text{TiS}_2$  вдоль плоскости слоев при  $T = 293$  K, снятые в камере из твердого сплава (a) и в алмазной камере (b).

Падение  $\rho$  в  $(\text{PbS})_{0.59}\text{TiS}_2$  при  $P > 4$  GPa (рис. 2) естественно сопоставить с переходом полупроводник–полуметалл в слоях  $\text{TiS}_2$ , 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  $\text{TiS}_2$  и утолщению самих слоев (рис. 1), что соответствует увеличению плотности заряда между ними и усилению связей между атомами серы [10]. По расчетам [10] при  $P = 6–8$  GPa зона проводимости  $\text{TiS}_2$  перекрывается с валентной зоной. Электронные структуры  $\text{TiS}_2$  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.*