

Особенности влияния водорода на ВЗП-переход в NbSe_3

Х. Б. Чашка, В. А. Бычко, М. А. Оболенский,
Раид Хасан, В. И. Белецкий

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4
E-mail: mikhail.a.obolenski@univer.kharkov.ua

А. В. Бастеев, А. Н. Прогнимак

Харьковский институт проблем машиностроения, Украина, 310046, г. Харьков, ул. Пожарского, 2/10

Статья поступила в редакцию 5 декабря 1996 г., после переработки 31 января 1997 г.

Проведено исследование влияния концентрации интеркалированного водорода на ряд физических характеристик NbSe_3 . При масс-спектрометрических измерениях был обнаружен нелинейный характер выделения водорода из кристаллической структуры. Исследования электросопротивления позволили определить концентрационную зависимость температуры фазового перехода с образованием волны зарядовой плотности (ВЗП) и температурные зависимости пороговых полей пиннинга ВЗП. Обнаружен переход металл – полупроводник при определенных концентрациях внедренного водорода. Все исследования проводились в области существования первого ВЗП-перехода (90–300 К).

Проведено дослідження впливу концентрації інтеркальованого водню на ряд фізичних характеристик NbSe_3 . При мас-спектрометричних вимірюваннях було виявлено нелінійний характер виділення водню із кристалічної структури. Дослідження електроопору дозволили визначити концентраційну залежність температури фазового переходу з утворенням хвилі зарядової густини (ХЗГ) і температурні залежності порогових полів пінинга ХЗГ. Виявлено перехід метал – напівпровідник при визначених концентраціях впроваджененого водню. Усі дослідження проведено в області існування першого ХЗГ-переходу (90–300 К).

PACS: 71.45.Lr

Во многих слоистых и нитевидных металлических соединениях, в частности в NbSe_2 и NbSe_3 , обладающих высокой степенью анизотропии физических характеристик, наблюдаются фазовые переходы с образованием волны зарядовой плотности (ВЗП).

Нестабильность ВЗП была предсказана Пайерлсом [1], который показал, что для одномерной цепочки атомов минимальная свободная энергия достигается при формировании ВЗП, при этом электронная плотность в заданном направлении описывается соотношением

$$\rho(x) = \rho_0 [1 + \alpha \cos(\mathbf{Q}x + \varphi)], \quad (1)$$

где ρ_0 — однородная электронная плотность; $\alpha\rho_0$ — амплитуда зарядовой модуляции; $\mathbf{Q} = 2\mathbf{k}_F$ — волновой вектор модуляции; фаза φ характери-

зует положение ВЗП по отношению к решетке ионов.

Наличие ВЗП-переходов связано с возникновением участков поверхности Ферми, совмещающихся при параллельном переносе на вектор $\mathbf{Q} = 2\mathbf{k}_F$ (нестинг). В таких условиях поляризуемость системы электронов в периодическом электрическом поле решетки велика и решетка становится неустойчивой относительно периодического искажения с волновым вектором \mathbf{Q} . На совмещающихся участках ферми-поверхности в энергетическом спектре открывается щель, что понижает величину электронной энергии. Волна зарядовой плотности возникает, если выигрыш в электронной энергии больше, чем прирост

упругой энергии, связанный с искажением кристаллической решетки.

В идеальных системах искажение решетки может перемещаться бездиссипативно, как распространяющаяся волна, что является следствием трансляционной инвариантности. Энергия ВЗП не зависит от фазы ϕ . В реальных системах эта трансляционная инвариантность нарушается из-за пиннинга фазы на дефектах или на решетке.

Если в электрическом поле энергия ВЗП превышает энергию пиннинга, то ВЗП начинает скользить вдоль решетки, внося дополнительный вклад в проводимость.

Квантовая модель движения ВЗП, разработанная Бардиным [2], предполагает, что ВЗП может туннелировать через потенциальные барьеры в области $E > E_{th}$ (где E_{th} — пороговое поле срыва ВЗП).

В этой модели было получено следующее выражение для проводимости:

$$\sigma(E) = \sigma_a + \sigma_b(1 - E_{th}/E) \exp(-E_0/E), \quad (2)$$

где σ_a — омическая проводимость; E_0 — активационное поле, связанное с энергией пиннинга ϵ_g выражением

$$E_0 = \pi e_g^2 / 4\hbar e^* v_F. \quad (3)$$

Здесь $e^* = em^*/M_F$ — эффективный заряд; m^* — эффективная масса; M_F — фрелиховская масса носителей, характеризующая перенос в ВЗП-состоянии. Выражение (2) хорошо согласуется с экспериментальными данными для чистых образцов трихалькогенидов.

К настоящему времени было проведено много экспериментальных работ, посвященных изучению влияния примесей на ВЗП-состояние в $NbSe_3$. В основном эти работы были направлены на изучение влияния допирования. Допирование можно осуществлять замещением Nb атомами другого переходного металла, но при допировании сложно точно определить концентрацию примесей, полученную в процессе роста монокристаллов, причем допирование примесными атомами до высоких концентраций затруднительно и они неравномерно распределены по кристаллу [3].

Для низкоразмерных структур, таких как халькогениды переходных металлов, возможен отличный от допирования путь введения примесей — интеркалирование.

В результате интеркалирования, независимо от вида интеркалянта и положения примеси в

решетке, наблюдаются два эффекта: изменение параметров исходной решетки и концентрации носителей заряда вследствие переноса заряда от интеркалянта к матрице. С этой точки зрения, интеркалирование водородом особенно интересно. В силу малого размера атома водород можно интеркалировать до высоких концентраций без значительных искажений решетки, а простота его электронной структуры облегчает интерпретацию экспериментальных данных.

В настоящее время в литературе практически отсутствуют сведения о комплексном экспериментальном изучении влияния изменения зонной структуры квазиодномерных трихалькогенидов на термодинамические характеристики ВЗП-перехода и, в частности, на температуру ВЗП-перехода (T_{CDW}), а также на движение ВЗП в электрических полях, превышающих E_{th} . Кроме того, открытым остается вопрос о влиянии подвижной примеси, какой может быть водород, на механизмы пиннинга ВЗП.

Исходя из этих соображений в данной работе исследовано влияние примеси водорода на ВЗП-переход в $NbSe_3$.

Методика эксперимента

Монокристаллы триселенида ниобия были выращены методом химических газотранспортных реакций.

Насыщение образцов водородом проводилось из газовой фазы при постоянной температуре 350 °С и различных давлениях. Давление насыщения варьировалось от 2 до 10 бар.

Содержание водорода в образцах определялось масс-спектрометрически. Малая масса монокристалла не позволяла определять концентрацию водорода в одном монокристалле, поэтому применялась следующая методика. Из монокристаллов $NbSe_3$ прессовались таблетки диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Давление прессования не превышало $5 \cdot 10^2$ бар. Из таблеток вырезалась центральная часть в виде бруска размерами $1 \times 1 \times 5$ мм, которая впоследствии использовалась для резистивных измерений. Все три части таблетки и отдельный монокристалл $NbSe_3$ помещались в ячейку для наводороживания. Сегментообразные части таблеток использовались для масс-спектрометрического анализа. Образцы помещались на ситалловые подложки с нанесенными на них токовыми и потенциальными подводами. Электрические контакты создавались

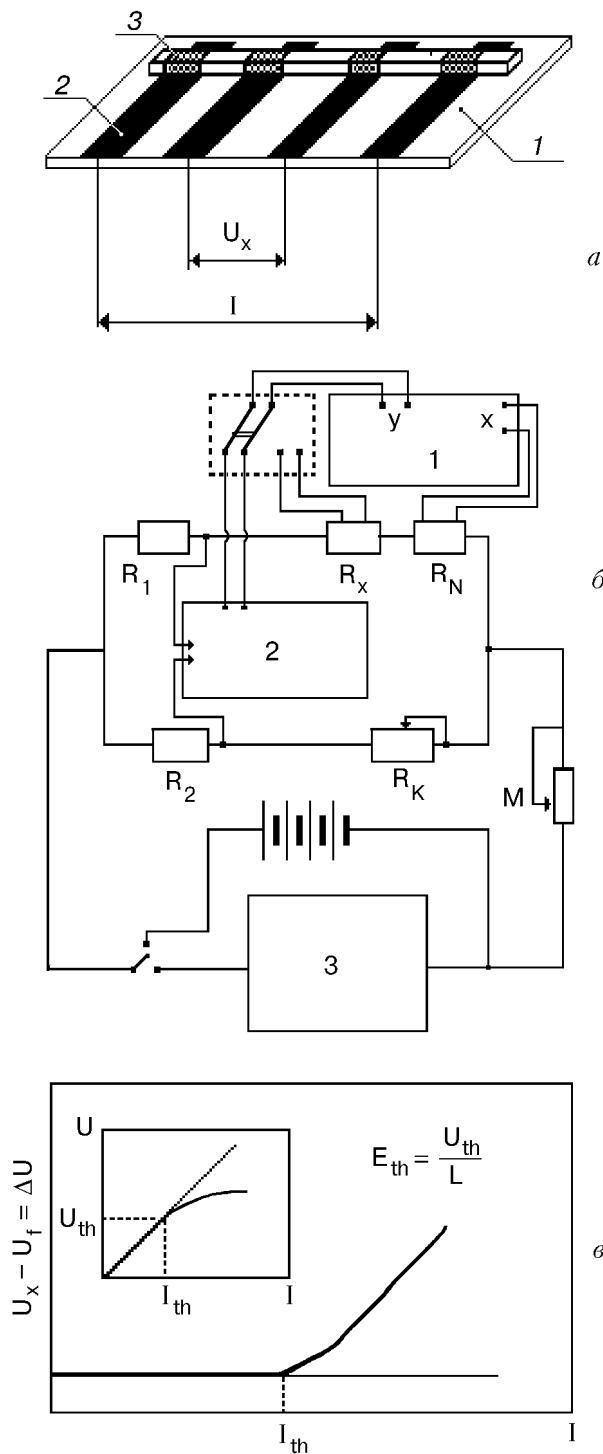


Рис. 1. а – Схема расположения образца на подложке: 1 – подложка, 2 – контактные площадки на подложке, 3 – образец; б – измерительная схема: 1 – самописец, 2 – фотоусилитель, 3 – генератор развертки постоянного тока; в – метод определения порогового поля срыва ВЗП по мостовой схеме. На вставке: пример записи ВАХ обычным способом.

с помощью проводящей серебряной пасты (рис. 1).

Было изучено влияние концентрации водорода на температурную зависимость

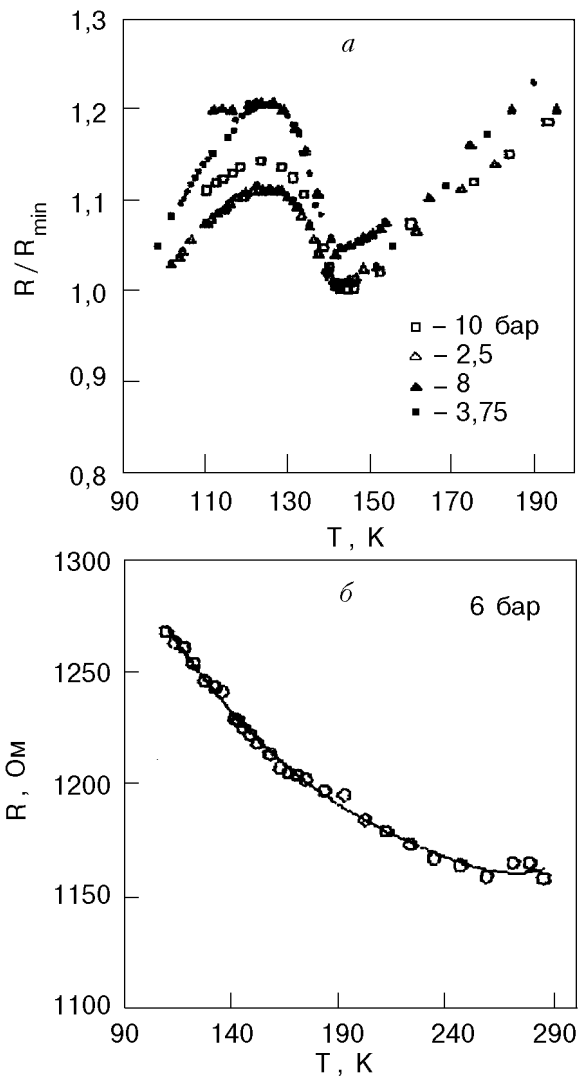


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления при различных давлениях насыщения водородом для образцов с металлическим (а) и полупроводниковым (б) характером электросопротивления.

электросопротивления (R) прессованных образцов. Результаты измерений представлены на рис. 2. Отметим, что при резистивных измерениях на приготовленных таким методом образцах, как показано в работе Монсо [3], отчетливо обнаруживаются все основные особенности поведения электросопротивления. В частности, таким методом можно надежно определить температуру ВЗП-перехода. Наряду с этим монокристаллический образец $NbSe_3$ был насыщен при давлении 10 бар, после чего с помощью последовательного его нагрева в вакууме $\sim 10^{-9}$ бар мы имели возможность уменьшать концентрацию водорода. Температура нагрева в таких экспериментах не превышала $200\text{ }^\circ\text{C}$, а результаты масс-спектрометрического анализа свидетельствуют, что при таких условиях

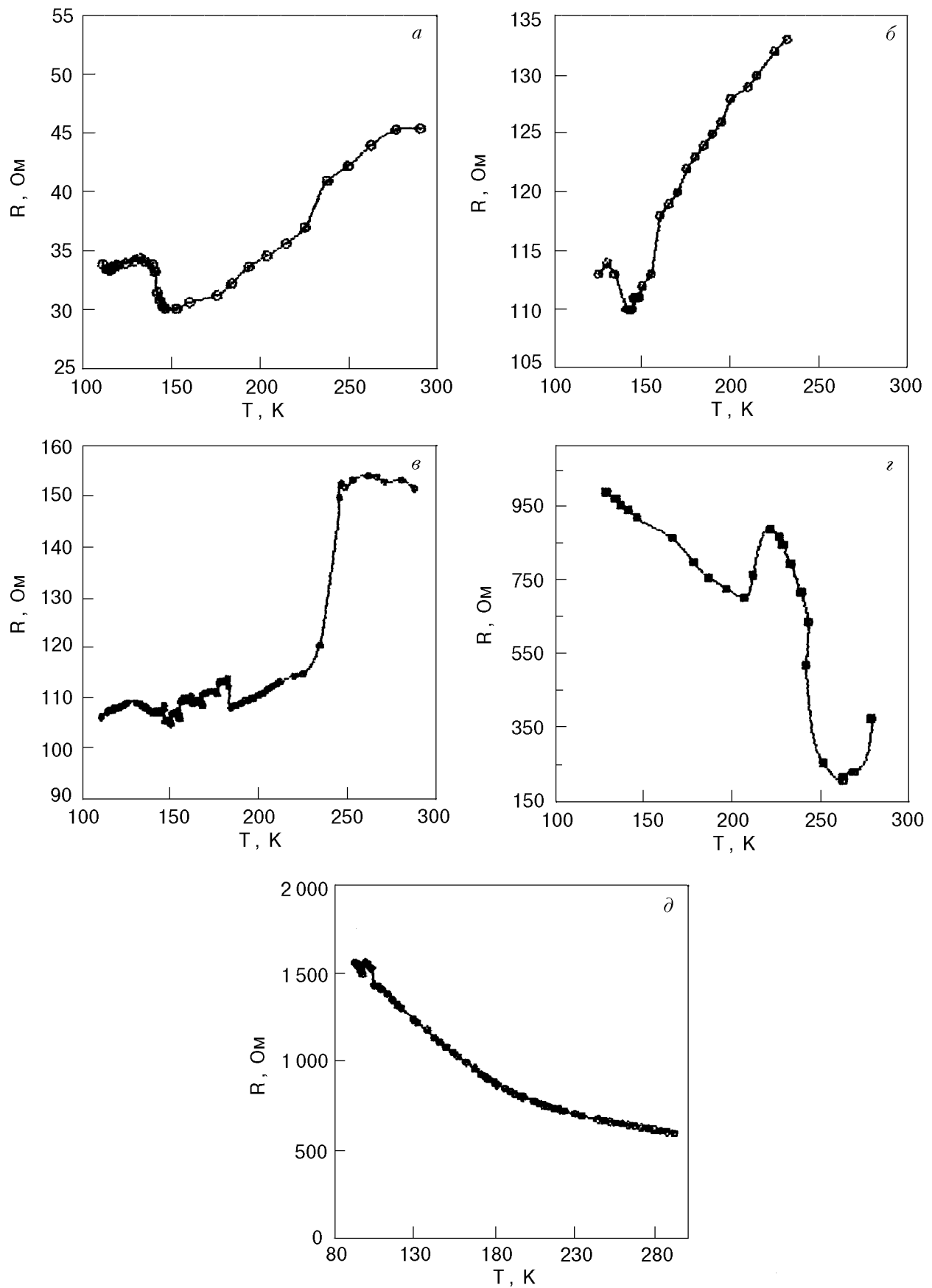


Рис. 3. Изменения температурной зависимости сопротивления монокристаллического образца в результате последовательного удаления водорода: после первого нагрева образца в вакууме (а), после второго нагрева в вакууме (б), через 48 (в), 96 (г) и 144 (д) часов.

происходит выделение водорода без потери стехиометрии соединения NbSe_3 . Такая методика давала возможность проследить изменение T_{CDW} , E_{th} , I_{th} и других характеристик соединения при неизменных размерах образца. Таким образом, все характерные особенности, обнаруженные в наших экспериментах, можно связать в основном с изменением концентрации водорода. Результаты этих измерений представлены на рис. 3.

Измерения R проводились в температурном интервале 90–300 К. В этой области возникает первый ВЗП-переход в NbSe_3 .

Для наблюдения нелинейной проводимости и определения пороговых значений напряженности электрического поля E_{th} и тока I_{th} измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ). Измерительная схема позволяла непосредственно записывать зависимость $U(I)$ и по мостовой схеме измерять зависимость $(U_x - U_p)$ от I , где U_x — напряжение на образце в состоянии с запиннигованной ВЗП; U_f — напряжение на образце в состоянии со скользящей ВЗП. Такой метод позволял увеличить на три порядка чувствительность измерительной схемы при определении I_{th} . Пороговое поле срыва E_{th} определялось как $(I_{th} R_x)/L$, где I_{th} — пороговое значение транспортного тока, определенное из измерений по мостовой схеме; R_x — сопротивление образца в запиннигованном состоянии, определенное на линейном участке ВАХ из зависимости $U(I)$ и равное U_x/I при $I < I_{th}$, L — расстояние между потенциальными контактами. Способы определения I_{th} , R_x , U_{th} показаны на рис. 1.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты масс-спектрометрических измерений количества выделенного из таблеток водорода представлены на рис. 4. По-видимому, необычный, немонотонный вид зависимости количества выделившегося из образца водорода от давления насыщения может быть связан с условием проведения наших экспериментов. Поскольку выделение водорода из образцов проводилось при температуре $T = 500$ °С, при анализе учитывался только тот водород, энергия связи которого меньше kT . Остальной водород при этой температуре может оставаться в решетке матрицы в связанном состоянии. Это предположение приводит к выводу о наличии по крайней мере двух неэквивалентных позиций водорода в решетке NbSe_3 , что может быть связано с наличием в решетке NbSe_3

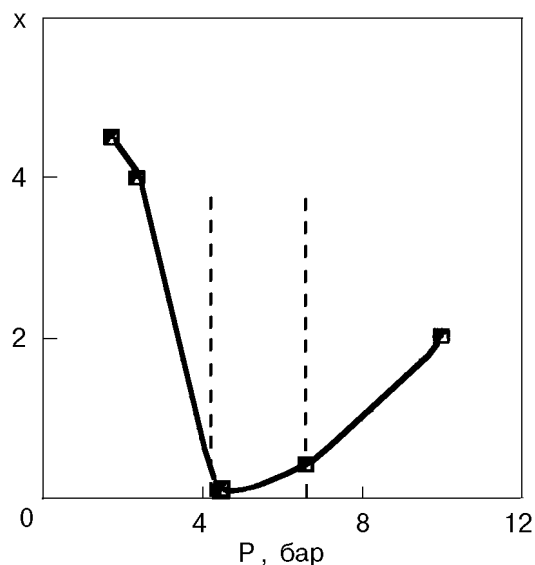


Рис. 4. Зависимость количества выделенного из образцов водорода от давления насыщения (x — число атомов на одну ячейку).

неэквивалентных цепочек, различающихся как межатомными расстояниями Nb–Se, Se–Se, Nb–Nb, так и энергией связи в цепочках [3]. Кроме того, это согласуется с результатами исследований системы NbSe_2 — водород, в которой авторами настоящей работы были обнаружены два неэквивалентных состояния водорода с различной энергией связи [4]. Следует учесть, что элементарная ячейка NbSe_2 близка по конфигурации к ячейке NbSe_3 , но они различаются способом упаковки в слой или цепочки соответственно. Таким образом, по-видимому, в масс-спектрометрических измерениях неточно определено количество водорода, но, с другой стороны, данные свидетельствуют о том, что увеличение давления насыщения приводит к перераспределению водорода внутри решетки и к увеличению относительного количества сильно связанного водорода.

Результаты измерений электросопротивления поликристаллических прессованных образцов приведены на рис. 2. На рис. 2,а значения сопротивления нормированы на минимальное значение R_{min} в области ВЗП-перехода. На рис. 2,б значения R даны в абсолютных единицах. Отметим, что металлический ход электросопротивления наблюдается при давлениях насыщения $8 \text{ бар} > P > 3,75 \text{ бар}$. Увеличение давления насыщения приводит к общему росту R . При этом, однако, как видно из рисунка, сохраняются все особенности, характерные для ВЗП-перехода. В образцах, насыщенных при давлениях 6 бар, наблюдался

полупроводниковый ход электросопротивления. Оценка ширины запрещенной зоны из резистивных измерений дает значение $\Delta/k_B = 17$ К (где Δ — энергетическая щель, а k_B — постоянная Больцмана). В работе Фаликова и Балсейро [5] показано, что температура ВЗП-перехода описывается соотношением

$$T_{CDW} = 1,14\hbar\omega_0 \exp[-1/(\lambda_{\text{eff}} N(\epsilon))], \quad (4)$$

где $N(\epsilon)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми; λ_{eff} — эффективная константа электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, температура ВЗП-перехода является функцией плотности состояний. В приближении жесткой зоны интеркалирование водородом должно приводить к смещению фермиевского уровня. Отметим, что в такой модели насыщение водородом может служить эффективным методом влияния на зонную структуру. Обычно водород, интеркалированный в решетку низкоразмерных структур, является донором, способствуя заполнению зоны проводимости и смещая фермиевский уровень так, что проводимость образцов возрастает. В работе Буллетта [6] проведены детальные расчеты зонной структуры и показано, что зона проводимости является достаточно узкой, а уровень Ферми расположен на достаточно плавном участке слева от пика зависимости $N(\epsilon)$. В этом случае насыщение водородом должно приводить к резкому росту плотности состояний, когда ϵ_F приближается к пику кривой $N(\epsilon)$, что, в свою очередь, должно отражаться и на соответствующем поведении T_{CDW} . Зависимость T_{CDW} от давления насыщения, показанная на рис. 5, качественно

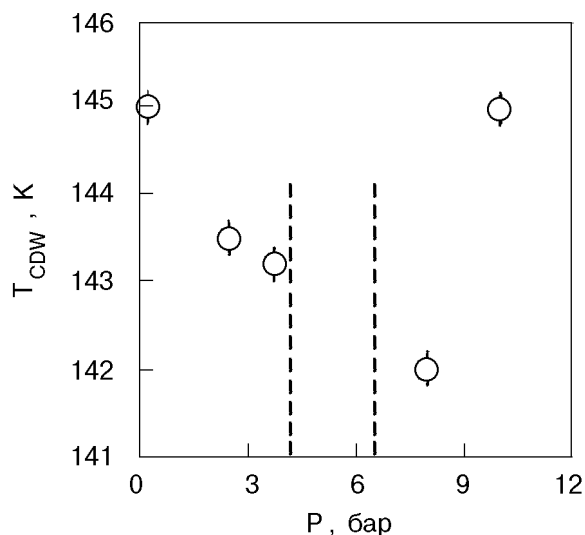


Рис. 5. Зависимость температуры ВЗП-перехода от давления насыщения водородом, измеренная для таблетированных образцов.

согласуется с предложенным механизмом. Полное заполнение зоны проводимости должно приводить к возникновению полупроводникового состояния, что и наблюдается в эксперименте. Открытым остается вопрос о природе металлического состояния при более высоких давлениях насыщения и соответственно при более высоких концентрациях водорода. С целью изучения этого состояния нами было исследовано электросопротивление монокристаллических образцов, насыщенных водородом при $P \sim 10$ бар с дальнейшим постепенным уменьшением его содержания. Эволюция температурного хода R исследуемого образца представлена на рис. 3. Как и на прессованных образцах, исходное поведение R этого образца имеет металлический характер. Последовательное удаление водорода

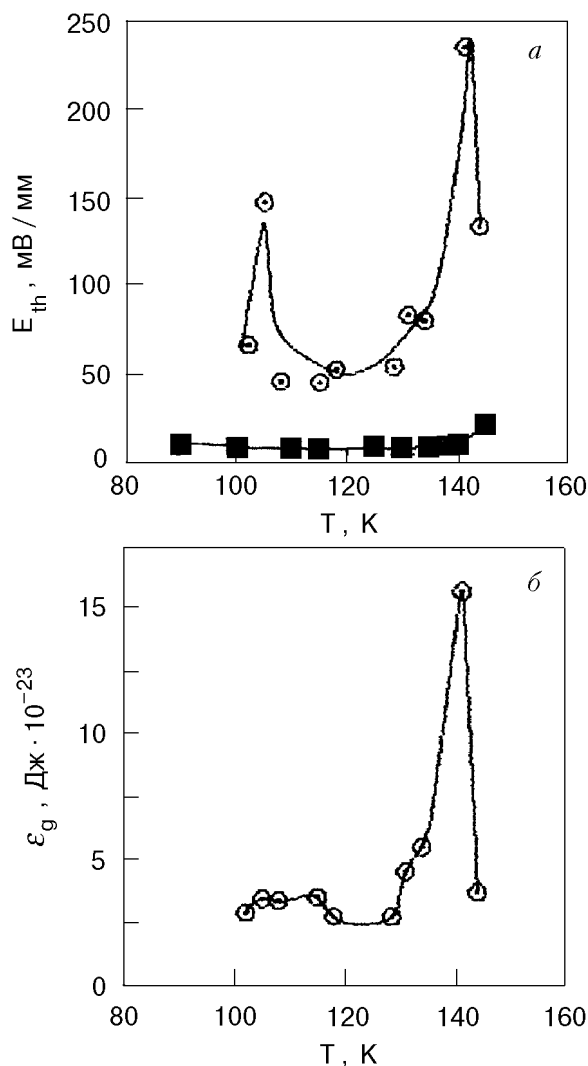


Рис. 6. Температурные зависимости порогового поля E_{th} для чистого (■) и насыщенного водородом (○) при давлении 10 бар образцов (а) и энергии пиннинга ϵ_g , рассчитанной из соотношения (3) для монокристаллического образца, насыщенного водородом при 10 бар (б).

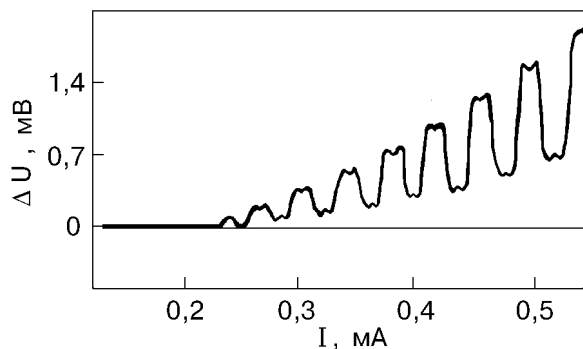


Рис. 7. Пример записи осцилляций напряжения на образце, находящемся в состоянии, соответствующем рис. 3,б.

из образца ведет к общему росту сопротивления и в конечном итоге к возникновению полупроводникового состояния. Оценка значения энергетической щели в этом случае дает $\Delta/k_B \sim 180$ К, что по порядку величины приближается к результатам, полученным Буллеттом [6]. Можно предположить, что увеличение давления насыщения ведет к частичному заполнению следующей энергетической зоны. Однако удивительно то, что при этом очень слабо изменяется значение T_{CDW} . К сожалению, в наших экспериментах отсутствуют данные по концентрационной зависимости T_{CDW} при малых концентрациях водорода, однако такие измерения планируются в ближайшем будущем.

Результаты исследований пороговых полей на монокристаллическом образце, насыщенном водородом при 10 бар, приведены на рис. 6,а. Как видно, значения E_{th} существенно отличаются от полученных для чистых образцов как по абсолютной величине пороговых полей, что согласуется с результатами работы [7], так и наличием спадающих участков для $E_{th}(T)$ при $T > 140$ К и $T < 104$ К, которые отсутствуют для чистых образцов [3]. Рассчитанная по соотношению (3) температурная зависимость энергии пиннинга показана на рис. 6,б. Она также имеет явно выраженный максимум при $T \sim 140$ К. Такие особенности поведения E_{th} , с нашей точки зрения, указывают на то, что атомы водорода являются эффективными центрами пиннинга, а наличие пика на кривой $\epsilon_g(T)$ свидетельствует об увеличении подвижности водорода при увеличении температуры в присутствии электрического поля. Вопрос о том, является пиннинг сильным или слабым, остается открытым и требует дальнейших исследований. В ходе экспериментов по мере приближения образца к полупроводниковому состоянию нами

было обнаружено, что в области электрических полей $E > E_{th}$ возникают низкочастотные колебания напряжения, один из примеров записи которых приведен на рис. 7. Детальное обсуждение результатов этих экспериментов будет подробно описано в следующем сообщении.

Выводы

1. Обнаружена слабая зависимость температуры первого ВЗП-перехода от концентрации интеркалированного водорода.

2. По сравнению с чистыми образцами значения порогового поля срыва ВЗП для наводороженных образцов возрастают и качественно меняется форма кривой температурной зависимости пороговых полей срыва ВЗП.

3. Результаты масс-спектрометрического анализа дают немонотонную зависимость количества выделяющегося водорода от давления насыщения с минимумом в области $P \sim 6$ бар.

4. Образцы, насыщенные при $P \sim 6$ бар, имеют полупроводниковый ход электросопротивления.

В заключение отметим, что система $NbSe_3$ – водород обнаруживает ряд интересных и необычных особенностей поведения. Безусловно, необходимы дальнейшие исследования для выяснения местоположения водорода в решетке, энергии связи и зарядового состояния атомов водорода, занимающих различные позиции. Интеркалирование водородом может быть информативным методом исследования формы кривой $N(\epsilon)$. Кроме того, если водород является подвижной примесью, то во внешнем электрическом поле он существенным образом должен влиять на нелинейное поведение электросопротивления в ВЗП-состоянии для обоих переходов в $NbSe_3$.

Эта работа частично выполнена в рамках Международной соросовской программы поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант № SPUO62041.

1. П. Пайерлс, *Квантовая теория твердых тел*. Изд-во иностр. лит., Москва (1956).
2. J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1498 (1979); *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1978 (1980); *Physica* **B14**, 143 (1986).
3. *Electronic properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Materials*, P. Monceau (ed.), v. 2, 139-263, D. Reidel Publishing Company Dordrecht, Boston, Lancaster (1986).
4. М. А. Оболенский, Х. Б. Чашка, В. И. Белецкий, А. В. Бастеев, *Экспериментальное исследование системы $NbSe_2$ – водород*, АН УССР ИП Маш., Препринт-227, 47 (1988).
5. С. А. Balseiro and L. M. Falikov, *Phys. Rev.* **B20**, 4457 (1979).

-
6. D. W. Bullett, *J. Phys.* **C15**, 3069 (1982).
7. R. E. Thorne, T. L. Adelman, J. Mc. Carten, M. Maher,
and A. Mc.Dowle, *Phys. Rev.* **B40**, 6 (1989).

The effect of hydrogen on CDW-transition in
 NbSe_3

Kh. B. Chashka, V. A. Bichko, M. A. Obolenskii,
Raid Hasan, V. A. Beletskii,
A. V. Basteev, and A. M. Prognimak

The influence of intercalated hydrogen concentration on physical properties of NbSe_3 has been

investigated. The mass-spectrometer analyses showed a non-linear character of the curves of hydrogen extraction versus pressure of saturation from the crystal structure. The resistive measurements made it possible to study concentration dependence of T_{CDW} and temperature dependences of CDW-pinning threshold fields. A metal-semiconductor transition was observed at certain concentrations of saturation hydrogen. The investigations were carried out in the first CDW-transition temperature region (90–300 K).