

## Влияние собственных точечных дефектов на электрофизические характеристики $\text{NbSe}_3$

А. А. Мамалуй, Т. Н. Шелест, Х. Б. Чашка

*Харьковский государственный политехнический университет, Украина, 310002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21*  
E-mail: krio@kpi.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 20 июля 1999 г., после переработки 19 августа 1999 г.

Исследованы температурные зависимости электросопротивления квазиодномерного  $\text{NbSe}_3$  в интервале 78–550 К в термодинамически равновесном и неравновесном состояниях. В области температур 300–550 К обнаружено экспоненциальное отклонение от линейной зависимости, связанное с образованием термодинамически равновесных вакансий Se. Для изучения влияния собственных точечных дефектов (вакансий) на свойства  $\text{NbSe}_3$  при 78–300 К использовался метод закалки. Для образцов с избыточными вакансиями обнаружено аномально большое отклонение от правила Маттиссена (до 150%).

Досліджено температурні залежності електроопору квазіодновимірного  $\text{NbSe}_3$  в інтервалі 78–550 К в термодинамічно рівноважному та нерівноважному станах. В області температур 300–550 К виявлено експоненціальне відхилення від лінійної залежності, пов'язане з утворенням термодинамічно рівноважних вакансій Se. Для вивчення впливу власних точкових дефектів (вакансій) на властивості  $\text{NbSe}_3$  при 78–300 К використовувався метод гарту. Для зразків з надлишковими вакансіями виявлено аномально велике відхилення від правила Маттиссена (до 150%).

PACS: 72.15.-v

### Введение

Экспериментальные и теоретические исследования термодинамически равновесных вакансий в кристаллах являются традиционными [1–4]. Однако, несмотря на большое число работ, выполненных в этом направлении, ряд представлений о поведении вакансий в различных условиях, влиянии вакансий на различные свойства кристаллов являются дискуссионными до настоящего времени.

Образование вакансий в состоянии термодинамического равновесия в высокосовершенной решетке реализуется преимущественно по механизму Шоттки [5] при перескоке атома из приповерхностного узла решетки термодинамически активным путем на поверхность и последующей миграции вакантного узла (вакансии) в объеме кристалла. Наряду с поверхностью источником и стоком для вакансий могут служить различные структурные макродефекты (дислокации, поры, границы зерен). Поскольку релаксация решетки заключается в дилатации атомов ближайших соседей в сторону вакансии («неоднородная» часть релаксации) и растяжения всей решетки («одно-

родная» часть), итоговое изменение объема металлического кристалла существенно зависит от характера источников и стоков. Но только в сравнительно небольшой части экспериментальных работ по изучению вакансий в кристаллах специально исследуется этот важнейший момент (см., например, [6,7]).

В случае металлов введение вакансий эквивалентно введению электроположительной примеси замещения с эффективной валентностью, учитывающей объемные изменения. Наличие вакансий приводит к соответствующему изменению числа носителей, приходящихся на узел решетки, и энергии Ферми, что отражается на кинетических, термодинамических и сверхпроводящих свойствах. Изменения в колебательном спектре кристаллов при наличии вакансий, по-видимому, сводятся к некоторому его «смягчению», т.е. увеличению низкочастотной плотности состояний из-за уменьшения плотности, что качественно согласуется с наблюдаемыми значениями энтропии образования вакансий и экспериментами по влиянию вакансий на  $T_c$  металлов [7–9].

В случае кристаллов с резкой анизотропией энергии связи, т.е. в кристаллах низкоразмерных систем (НРС), релаксация решетки с вакансиями также должна быть анизотропна. Для квазиодномерных кристаллов релаксация решетки, возможно, эквивалентна одноосному растяжению, что может привести к нарушению устойчивости решетки. К сожалению, нам неизвестны работы по исследованию поведения вакансий в НРС, хотя интерес к подобной тематике в связи с открытием ВТСП систем резко возрос.

В настоящей работе впервые проведено экспериментальное исследование температурной зависимости электросопротивления хорошо известной квазиодномерной системы [10] монокристаллов  $\text{NbSe}_3$  в области температур 78–550 К как в равновесном, так и в неравновесном (после быстрой закалки от высоких температур) состояниях.

### Методика эксперимента

Квазиодномерный  $\text{NbSe}_3$  [10] состоит из цепочек тригональных призм из атомов селена. В центре таких призм расположен атом ниобия. Связь между цепочками слабая, что и обуславливает квазиодномерность этого соединения. Объекты исследования — монокристаллы триселенида ниобия  $\text{NbSe}_3$  — были выращены методом химических газотранспортных реакций [11].

Для проведения измерений монокристаллические образцы  $\text{NbSe}_3$  ( $0,02\text{--}0,05 \times 0,01\text{--}0,005 \times 10$  мм) помещались на подложку из ситалла с нанесенными на нее токовыми и потенциальными подводами. Электрические контакты создавали с помощью проводящей серебряной пасты.

Для экспериментов в области низких температур (78–300 К) использовалась измерительная ячейка [12] и эталонный платиновый термометр сопротивления. Стабилизация температуры достигалась не хуже  $\pm 2 \cdot 10^{-2}$  К. При температурах 300–550 К подложка с образцом и хромель-алюмелевой термопарой помещалась в кварцевую ампулу, которая при необходимости наполнялась инертным газом (гелием) или вакуумировалась. Кварцевая ампула с образцом и термопарой загружалась в печь. В процессе измерений в интервале 300–550 К стабилизация температуры составляла  $\pm 5$  К.

Были получены температурные зависимости электросопротивления квазиодномерного монокристалла  $\text{NbSe}_3$  в интервале 78–550 К в термодинамически равновесном и неравновесном состояниях. Электросопротивление измеряли на постоянном токе по компенсационной схеме стандартным четырехзондовым методом вдоль оси  $b$ ,

т.е. вдоль цепочек  $\text{NbSe}_3$ . Величина транспортного тока  $I$  подбиралась из условия отсутствия срыва волн зарядовой плотности и составляла от 10 мкА до 2,6 мА.

Закалка осуществлялась как при быстром погружении в спирт при 293 К, так и на воздухе. Основное (исходное) отожженное состояние реализовалось при медленном  $dT/dt < 10^{-2}$  К/с охлаждении образцов от высоких температур. Процедура отжига после закалки проводилась в изотермическом и изохронном режимах при выдержках закаленного образца при 320–400 К.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Для выяснения вопроса о возможности образования термодинамически равновесной концентрации вакансий в низкоразмерных системах была произведена серия экспериментов с образцами  $\text{NbSe}_3$  по изучению температурной зависимости электросопротивления при повышении температуры от 300 до 550 К. Типичная температурная зависимость относительного электросопротивления при нагреве в воздухе представлена на рис. 1, *a*. В области 300–420 К наблюдается ли-

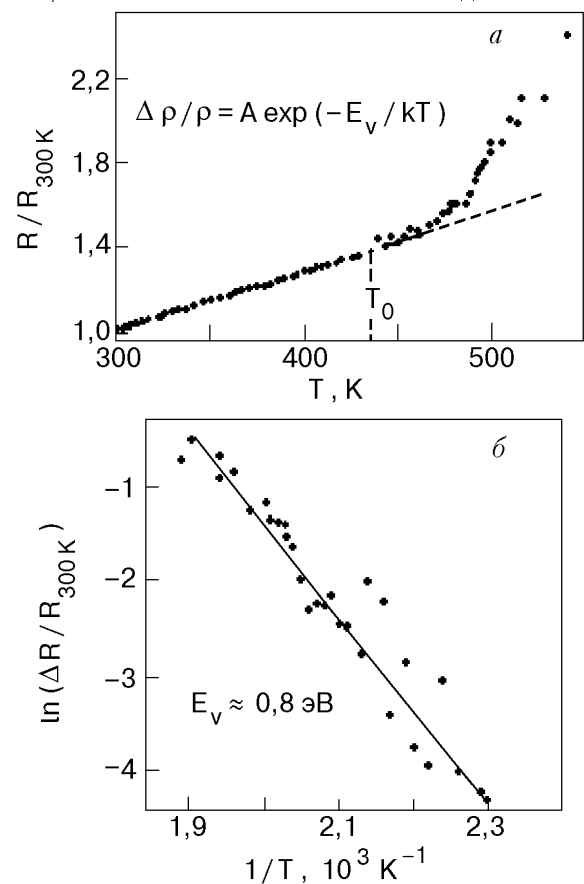


Рис. 1. Температурные зависимости приведенного электросопротивления (*a*) и относительного прироста электросопротивления в полулогарифмических координатах (*b*) образцов монокристалла  $\text{NbSe}_3$  в области 300–550 К.

нейная зависимость сопротивления, выше  $T_0$  ( $T_0 = 420$  К) — существенное экспоненциальное отклонение от линейной зависимости.

Необходимо отметить, что в ряде случаев величина и характер отклонений от линейной зависимости заметно изменились. Это наблюдалось обычно при температуре образца  $T_1 \geq 500$  К и проявлялось в весьма сильном разбросе значений электросопротивления. Варьирование состава среды нагрева (вакуум, воздух, газообразный гелий) слабо влияло на величину отклонения и значение температуры начала отклонения ( $T_0 = 420 \pm 10$  К). Также практически не изменялась температура  $T_1$ , после которой наблюдался разброс. Наличие разброса, по-видимому, обусловлено локальным плавлением кристалла или флуктуационным образованием больших коагулятов дефектов. Нельзя исключить образования нестехиометрических вакансий селена, обусловленных выходом атомов Se на поверхность и последующим их испарением. Принципиально возможен также некоторый вклад, обусловленный интеркаляцией газа из среды, в которой осуществлялся нагрев, однако при выдержке образцов в используемых средах в течение нескольких часов систематические изменения кривых  $R(T)$  выявить не удалось. Отметим, что при повышении температуры образца выше  $T > T_1$  поведение температурной зависимости электросопротивления при нагреве и охлаждении обычно было необратимым. В области  $T_0 < T < T_1$  температурная зависимость электросопротивления была обратимой.

Известно, что для трехмерных металлических систем при предплавильных температурах наблюдается экспоненциальное отклонение свойств от линейной температурной зависимости, связанное с образованием термодинамически равновесных вакансий [1–4]. Естественно предположить, что обнаруженное нами отклонение температурной зависимости электросопротивления от линейной в  $\text{NbSe}_3$  обусловлено образованием термодинамически равновесных вакансий.

На рис. 1, б в полулогарифмических координатах  $\ln(\Delta\rho/\rho) = f(1/T)$  представлена полученная температурная зависимость электросопротивления. Хорошо видно, что отклонение от линейной температурной зависимости имеет экспоненциальный характер, что характерно для термоактивационных процессов. Энергия активации составляет  $E_v = 1 \pm 0,2$  эВ. Погрешность определяли по разбросу данных различных экспериментов.

Оценка энергии образования вакансий  $E_v$  в простом приближении энергии связи показывает, что экспоненциальное отклонение от линейности

на температурных зависимостях электросопротивления квазиодномерного  $\text{NbSe}_3$  преимущественно связано с образованием термодинамически равновесных вакансий селена.

Для изучения влияния собственных точечных дефектов (вакансий) на свойства кристалла  $\text{NbSe}_3$  при сравнительно низких температурах использовали закалку, которая производилась следующим образом. Образец выдерживали в печи 1 ч при  $T_q = 323, 373$  и  $463$  К, извлекали затем на воздух или погружали в спирт. Скорость охлаждения составляла  $\leq 10^2$  К/с.

В экспериментах по закалке высокотемпературных, термодинамически равновесных дефектов решетки принципиальным является соблюдение корректных условий охлаждения. Скорость закалки не должна превышать предельную, при которой заметен вклад термонапряжений. Обычно в корректных экспериментах после фиксации высокотемпературной концентрации и распределения вакансий и последующего возврата (при отжиге в области повышенных температур  $T \approx T_D$ ) происходят обратимые изменения исследуемых физических свойств. В нашем случае явления обратимого возврата значений электросопротивления образцов  $\text{NbSe}_3$  наблюдались редко. Обычно остаток электросопротивления после возврата составлял до 10% закалочного прироста. В случае закалки от  $T_q > T_1$  обратимая часть электросопротивления составляла не более 60%, что согласуется с предположением об образовании стабильных макродефектов (коагулятов) в этой области температур или, возможно, локального плавления решетки, что соответствует результатам в [13].

На рис. 2 представлены температурные зависимости электросопротивления образцов в закаленном и отожженном состояниях в интервале 78–300 К. На всех полученных зависимостях в области температур 78–145 К имеется характерный фазовый переход типа волны зарядовой плотности (ВЗП). Для отожженных образцов ВЗП реализуется при  $T_{CDW} = 145$  К, что совпадает с известными значениями ( $T_{CDW} = 145$  К [10]).

Кривая 1 (рис. 2) получена для отожженного образца  $\text{NbSe}_3$  (○) и образцов, закаленных от 323 и 373 К. Эти температуры выбраны ниже температуры начала отклонения от линейной зависимости сопротивления (рис. 1), обусловленного дефектами. Видно хорошее совпадение результатов, что свидетельствует о корректности закалки (так как практически отсутствует вклад закалочных напряжений). Кривая 2 была получена

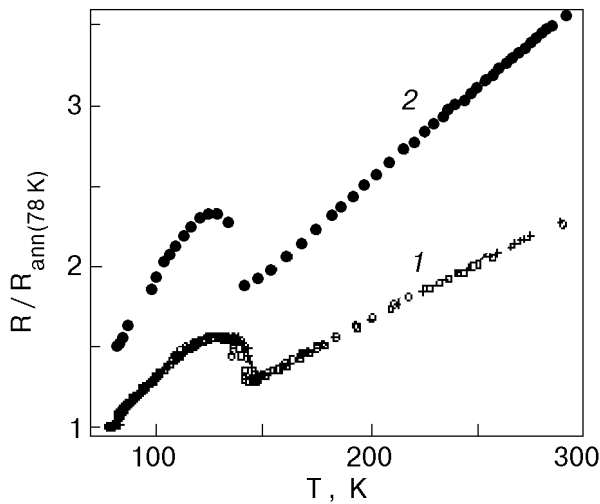


Рис. 2. Температурные зависимости в области 78–300 К приведенного электросопротивления образцов  $\text{NbSe}_3$  в термодинамически равновесном (2) и неравновесных (1) состояниях: отжиг ( $\circ$ ); закалка от температур  $T_q$ , К: 327 ( $+$ ), 373 ( $\square$ ), 463 ( $\bullet$ ).

на при закалке от  $T_q = 463$  К. Она характеризуется бóльшим значением сопротивления при  $T = 78$  К, бóльшим углом наклона прямолинейного участка, чем на кривой 1, заметно пониженным значением  $T_{CDW}$  ( $\Delta T = -2$  К) и большей величиной «амплитуды» изменения электросопротивления при ВЗП.

Анализировать вклад вакансий в температурную зависимость электросопротивления  $\rho(C, T)$  удобно в терминах отклонения от правила Маттиссена (см., например, [14]):

$$\rho(C, T) = \rho_{id}(T) + \rho_0(C) + \Delta(C, T), \quad (1)$$

где  $\rho_{id}(T)$  — сопротивление идеального образца;  $\rho_0(C)$  — остаточное сопротивление образца;  $\Delta(C, T)$  — функция, описывающая температурную и концентрационную зависимость отклонения от правила Маттиссена.

В случае проведения измерений на одном и том же образце можно с большой точностью (погрешность меньше 1%) пользоваться соотношением

$$\frac{\Delta(C, T)}{\Delta\rho_{78}} = \frac{\Delta R_T - \Delta R_{78}}{\Delta R_{78}}, \quad (2)$$

где  $\Delta R_T$  — разность сопротивлений закаленного и отожженного образца при температуре  $T$ ;  $\Delta R_{78}$  — при 78 К. Точность такого соотношения ограничивается тем, что мы пренебрегаем влиянием изменения размеров образца из-за наличия вакансий по сравнению с образцом без вакансий.

На рис. 3 представлена температурная зависимость функции  $\Delta(C, T)/\Delta\rho_{78}$  образца  $\text{NbSe}_3$  после

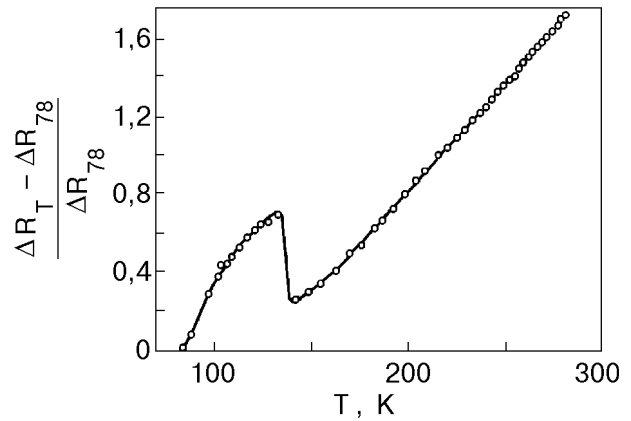


Рис. 3. Отклонение от правила Маттиссена в закаленных ( $T_q = 463$  К) образцах  $\text{NbSe}_3$ .

его закалки от 463 К. Обращает на себя внимание положительное значение  $\Delta(C, T)$  во всей области температур, наличие максимума при 130 К (максимум смещен по отношению к максимуму на кривых 1 и 2 (рис. 2)). При  $T > 140$  К величина отклонения от правила Маттиссена (ОПМ) практически линейно возрастает с температурой. Аномальной по отношению к обычно наблюдающимся значениям ОПМ в трехмерных металлах является большая величина отклонения, достигающая 150% при  $T_{293}$  К.

Поскольку электронный спектр квазиодномерного монокристаллического  $\text{NbSe}_3$  является анизотропным, можно предположить, что отклонение от правила Маттиссена преимущественно обусловлено снятием анизотропии функции электронного распределения при рассеянии электронов проводимости на вакансиях и валентным эффектом, возникающим вследствие разности валентностей атома «примеси» и атома матрицы, как это показано в [3,4].

### Заключение

В работе экспериментально изучены температурные зависимости (при 78–550 К) электросопротивления квазиодномерного монокристалла  $\text{NbSe}_3$  вдоль цепочек с термодинамически равновесной и неравновесной концентрациями вакансий. В области температур 300–550 К при  $T > T_0$  ( $T_0 = 420 \pm 10$  К) обнаружено экспоненциальное отклонение от линейной зависимости, связанное с образованием термодинамически равновесных вакансий Se. Величина энергии активации вакансий Se составила  $1 \pm 0,2$  эВ.

Установлено, что фиксация высокотемпературной концентрации вакансий приводит к существенному изменению зависимости электросопротивления  $\text{NbSe}_3$  от температуры, что проявляется

в аномально больших значениях отклонения от правила Маттиссена (до 150%). При закалке от  $T_q < T_0$  термообработка не влияет на температурную зависимость электросопротивления.

1. А. Дамаск, Дж. Динс, *Точечные дефекты в закаленных металлах*, Мир, Москва (1966).
2. Р. Ланно, Ж. Бургуен, *Точечные дефекты в полупроводниках*, Мир, Москва (1984).
3. У. Харрисон, *Псевдопотенциалы в теории металлов*, Мир, Москва (1968).
4. У. Харрисон, *УФН* **108**, 270 (1972).
5. G. Schottky, *Z. Phys.* **159**, 584 (1960).
6. R. O. Simmons and R. W. Balluffi, *Phys. Rev.* **129**, 1533 (1963).
7. А. А. Мамалуй, В. А. Пержаков, and В. У. Хоткевич, *Phys. Status Solidi*, **29**, 21 (1975).
8. А. А. Мамалуй, С. О. Овчаренко, *ФТТ* **31**, 171 (1989).
9. А. А. Мамалуй, В. А. Пержаков, В. И. Хоткевич, *ФНТ* **1**, 318 (1975).
10. *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Compounds*, Monceau P. (ed.), D. Reidel Publishing Company Dordrecht, Boston, Lancaster, (1985), V. 2.
11. Х. Б. Чашка, В. А. Бычко, М. А. Оболенский, Р. Хасан, В. И. Белецкий, *ФНТ* **24**, 47 (1998).

12. А. А. Мамалуй, А. Н. Медяник, *ИТЭ* **5**, 217 (1981).
13. K. Svoboda, A. Zettl, and M. S. Sherwin, *Solid State Commun.* **70**, 859 (1989).
14. Robert J. Berry, *Phys. Rev.* **6**, 2994 (1972).

### Influence of intrinsic point defects on electrophysical characteristics of NbSe<sub>3</sub>

A. A. Mamalui, T. N. Shelest, and Kh. B. Chashka

The temperature dependences of the electrical resistance of quasi-one-dimensional NbSe<sub>3</sub> single crystals in thermodynamical equilibrium and non-equilibrium states in the range of 78–550 K are measured. In the temperature range 300–550 K the exponential deviations from the linear dependences is observed which is connected with the formation of selenium equilibrium vacancies. The influence of the point defects (vacancies) on the properties of NbSe<sub>3</sub> in the range 78–300 K is studied by the method of quenching. For samples with excess vacancies the deviation from the Matthiessen rule is found to be abnormally high (up to 150%).