Физика низких температур, 1996, т. 22, № 10, с. 1200–1204

Пиннинг волн зарядовой плотности в монокристаллах $NbSe_3$

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

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

Статья поступила в редакцию 29 апреля 1996 г.

Экспериментально исследовано влияние одноосного сжатия вдоль кристаллографической оси *a* на ВАХ монокристаллов $NbSe_3$ в состоянии волн зарядовой плотности (ВЗП) в области температур возникновения второго фазового перехода при 59 К. Показано, что увеличение давления приводит к росту пороговых полей E_{th} срыва ВЗП и увеличению энергии пиннинга ε_g. Проведено сравнение с существующими моделями туннелирования ВЗП.

Експериментально досліджено вплив одновісного стиснення вздовж кристалографічної вісі *a* на ВАХ монокристалів $NbSe_3$ у стані хвиль зарядової густини (ХЗГ) в області температур виникнення другого фазового перехоДу при 59 К. Показано, що збільшення тиску приводить до зростання порогових полів E_{th} зриву ХЗГ та збільшенню енергії пінінга ε_g. Проведено порівняння з існуючими моделями тунелювання ХЗГ.

К настоящему времени синтезировано большое количество соединений, обладающих высокой степенью анизотропии физических храктеристик. Среди них имеются как слоистые, квазидвумерные, так и нитевидные, квазиодномерные, структуры. В подобных структурах часто наблюдаются фазовые переходы с образованием волн зарядовой плотности (ВЗП). Их возникновение обычно связывают с наличием совмещающихся участков на поверхности Ферми (ПФ) (нестинг) или седловых точек. При этом коновская особенность в поляризуемости системы электронов в периодическом поле решетки приводит к неустойчивости относительно появления статического искажения плотности распределения заряда с волновым вектором $\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F$ и, как следствие, к образованию на совмещающихся участках ПФ энергетической щели ниже температуры возникновения ВЗП-перехода – T_{CDW}. Если нестинг является полным, то происходит полная диэлектризация электронного спектра и материал претерпевает переход металл — диэлектрик. В случае частичного совмещения ПФ переход также возможен, однако в результате неполной диэлектризации часть носителей остается в нормальном состоянии и поведение электросопротивления материала продолжает быть характерным для металла.

Если период ВЗП соизмерим с периодом исходной кристаллической решетки, то говорят о соизмеримой ВЗП либо о несоизмеримой ВЗП, если ее период не совпадает с периодом исходной решетки.

В идеальном кристалле несоизмеримая ВЗП под действием электрического поля может двигаться бездиссипативно, так как ее основное состояние вырождено по фазе. Примеси фиксируют фазу ВЗП, при этом коллективная мода становиться запиннингованной и для ее срыва с центров пиннинга требуется конечное электрическое поле срыва E_{th}. Хотя изучению влияния температуры, концентрации примесей и давления на E_{th} посвящено большое число работ, многие вопросы требуют своего дальнейшего решения.

Триселенид ниобия $NbSe_3$ относится к квазиодномерным халькогенидам. В нем наблюдаются два ВЗП-перехода при температурах $T_1 = 145$ К и $T_2 = 59$ К. При температуре T_1 возникает несоизмеримая ВЗП вдоль кристаллографических осей *a*, *b* (вдоль цепочек) и *c*. При возникновении второго перехода при температуре T_2 ВЗП остается несоизмеримой вдоль оси *b* (но при этом скачком меняется параметр несоизмеримости) и становится соизмеримой вдоль осей *a* и *c*. При первом переходе диэлектрической щелью закрывается ~ 20% ПФ, а при втором ~ 60% [1] оставшейся площади ПФ, однако металлическое поведение $\rho(T)$ сохраняется вплоть до самых низких температур.

© Х. Б. Чашка, М. А. Оболенский, В. А. Бычко, В. И. Белецкий, 1996

Нелинейная проводимость, наблюдаемая в ВЗП-состоянии в монокристаллах $NbSe_3$, в последнее время активно исследуется. В ранних исследованиях установили полевую зависимость проводимости на постоянном токе [2], а в последующих экспериментах обнаружили существование порогового поля E_{th} возникновения нелинейной проводимости в ВЗП–состоянии [3]. В частности, эти исследования позволили установить, что в ВЗП-состоянии ток переносится волнами зарядовой плотности по механзму, предложенному Фрелихом [4]. В настоящее время существуют две модели для описания наблюдаемого поведения проводимости.

Классическая модель [5] представляет полевую зависимость проводимости $\sigma(E)$ как движение классической частицы в периодическом потенциале под влиянием электрического поля. В рамках этой модели для $\sigma(E)$ в случае сильно демпфированного отклика системы было получено

$$\sigma(E) = \frac{ne^2\tau}{m}\left[1 - \left(E_{th}/E\right)^2\right]^{1/2}, \qquad (1)$$

где m и e — масса и заряд частицы; $\tau \sim \Gamma$, Γ— сопротивление среды. Уравнение (1) получено для синусоидального потенциала, однако любой периодический потенциал ведет к зависимости типа $[1 - (E_{th}/E)^2]^{1/2}$ вблизи E_{th}.

Полупроводниковая модель, предложенная Бардиным [6,7], предполагает, что ВЗП может туннелировать через потенциальные барьеры и в области $E > E_{th}$ приводит к следующему выражению для проводимости:

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

σ_a — омическая проводимость, когда $E \to 0$; $(\sigma_a + \sigma_b)$ — проводимость в пределе, когда $E \to \infty$; E_0 — активационное поле, связанное с энергией пиннинга ε_g выражением

$$E_0 = \pi\varepsilon_g{}^2/4\hbar e^* v_F. \qquad (3)$$

Здесь $e^* = em^*/M_F$ — эффективный заряд; m^* — эффективная масса; M_F — фрелиховская масса, характеризующая перенос в ВЗП-состоянии; v_F — фермиевская скорость.

В рамках термофлуктуационной модели связь между E_0 и E_{th} дается соотношением [8]

$$E_{th}(T) = E_0(T)\exp(-k_BT/\Delta), \qquad (4)$$

где k_B — константа Больцмана; Δ — энергетическая щель пиннинга.

Во многих экспериментальных работах, посвященных измерениям пороговых полей (см., например, [9]), было показано, что E_{th} достигает минимума при температуре, которая соответствует максимуму электросопротивления, измеренному в малых электрических полях; E_{th} увеличивается при понижении температуры и резко возрастает с приближением температуры к точке фазового ВЗП-перехода. Подобный характер зависимости $E_{th}(T)$ пока не получил четкого теоретического объяснения.

Авторами [10] показано, что в ВЗП-состоянии ниже T_2 под действием продольной нагрузки (растяжение вдоль оси b) амплитуда резистивной аномалии на кривой $\rho(T)$ возрастает, а температура ВЗП-перехода падает. В работе [11] обнаружено, что в условиях гидростатического давления температуры обоих ВЗП-переходов падают, но при этом амплитуда резистивных аномалий уменьшается. Ранее нами было показано [12], что одноосное нагружение (сжатие вдоль оси a) не понижает температуру фазовых переходов и уменьшает амплитуду аномалий. Таким образом, данные о влиянии внешних механических воздействий на параметры ВЗП-переходов весьма противоречивы. Влияние давления на пороговые поля в этих работах не изучалось.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования влияния одноосного сжатия вдоль оси a на пороговые поля и пиннинг ВЗП в монокристаллах $NbSe_3$.

Методика эксперимента

Монокристаллы NbSe3 выращивали методом прямой химической газотранспортной реакции Nb и Se в стехиометрическом соотношении. Смесь нагревали в откачанных кварцевых ампулах в течение 15–20 суток при температуре ~ 750 °C и градиенте температуры 50 °C на длине 120 мм. Охлаждение до комнатной температуры проводили со скоростью 5 °C/ч. Полученные монокристаллы представляли собой вискеры размерами (6–12) × (0,02–0,05) × (0,01–0,005) мм. Большая ось образцов параллельна кристаллографической оси b (ось хорошей проводимости), а большая поверхность перпендикулярна оси a. Для измерения электросопротивления образцы размещали на подложках из слюды или сапфира с предварительно нанесенными тонкопленочными контактами в геометрии, показанной на рис. 1,*а*. Для более точного определения значения порогового поля, соответствующего появлению нелинейной вольт-амперной характеристики (ВАХ), была использована мостовая схема измерений, позволявшая компенсировать линей-

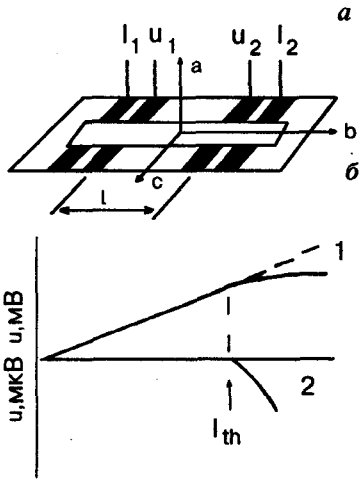

Рис. 1. Расположение образца на подложке относительно электрических контактов (*а*); ВАХ образцов при обычном (1) и мостовом (2) способе измерений (*б*). Стрелкой указан транспортный ток, соответствующий полю срыва ВЗП.

ный участок ВАХ. Сопоставление ВАХ, полученных в обычной и мостовой схемах измерений, приведено на рис. 1,*б*. Полю E_{th} соответствовал сигнал разбаланса моста $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ В. Поле E_{th} определялось как $(J_{th},R_X)/l$, где J_{th}— транспортный ток, соответствующий полю срыва; l — расстояние между потенциальными контактами; R_X — сопротивление образца, определяемое на начальном линейном участке ВАХ. Одноосная нагрузка создавалась с помощью низкотемпературного пресса, конструкция которого приведена в [13]. Точность поддержания температуры была не хуже 0,05 К.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Полученные результаты относятся к области второго ВЗП-перехода при температуре 59 К. На рис. 2 приведены температурные зависимости пороговых полей срыва ВЗП при различных давлениях. Под нагрузкой E_{th} имеет тенденцию к увеличению, а характерный минимум на зависимости $E_{th}(T)$ проявляется более отчетливо, что может свидетельствовать об усилении пиннинга ВЗП под нагрузкой. Один из наиболее вероятных механизмов пиннинга ВЗП, связанный с дефектами и примесями в кристаллической решетке, рассмотрен в работе [14], где показано, что пороговое поле ниже температуры, соответствующей минимуму E_{th}, не должно зависеть от температуры. Отметим, что электрофизические характеристики в диапазоне приложенных давлений являются обратимыми и, по-видимому, определяются не ростом числа дефектов, а уменьшением межцепочечных расстояний вдоль оси *a* кристалла.

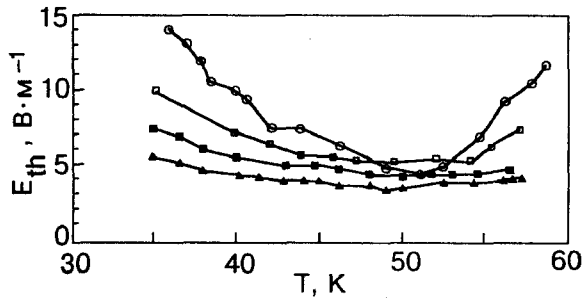

Рис. 2. Температурные зависимости пороговых полей при различных давлениях P, бар : 84 (○); 144 (□) ; 236 (■), 367 (▲).

Это, в свою очередь, должно усиливать межцепочечное взаимодействие, реализуя постепенный переход от квазиодномерной к почти трехмерной ситуации. Возникающая при этом деформация ПФ приводит к ухудшению условий «нестинга». Эти предположения хорошо согласуются с результатами работы [12].

Для оценки изменения энергии пиннинга ВЗП в условиях одноосного сжатия была использована модель Бардина [7], которая в пределах точности эксперимента удовлетворительно описывает соотношением (2) наблюдаемые ВАХ. Из семейства ВАХ было определено активационное поле E_0 и энергия пиннинга, используя соотношение (3). Рассчитанные зависимости $\varepsilon_g(P,T)$ представлены на рис. 3 и 4. Отметим, что сближение цепочек с ростом давления приводит к сужению температурной области минимума ε_g и смещению ее в область более высоких температур. Увеличение давления приводит к более резкому росту ε_g при понижении температуры относительно минимума T_{min} резистивной аномалии на кривой $\rho(T)$ и подавляет ε_g при температурах выше T_{min} . Механизм такого поведения ε_g остается неясным, поскольку отсутствуют теоретические модели влияния межцепочечного взаимодействия на пиннинг ВЗП.

На рис. 5 приведены рассчитанные, согласно соотношению (5), зависимости $\Delta(P)_T$. В области 40–55 К эти зависимости линейны. Абсолютные значения Δ в области малых давлений согласуются с полученными в работе [15] по данным магниторезистивных измерений.

Немонотонный характер температурной зависимости пороговых полей срыва ВЗП в $NbSe_3$ изучался в ряде теоретических и экспериментальных работ [16–18]. Модель пиннинга ВЗП на примесях, предложенная в [18], правильно описывает зависимость энергии пиннинга от концентрации примесей, порядок величины E_{th} и предсказывает тем-

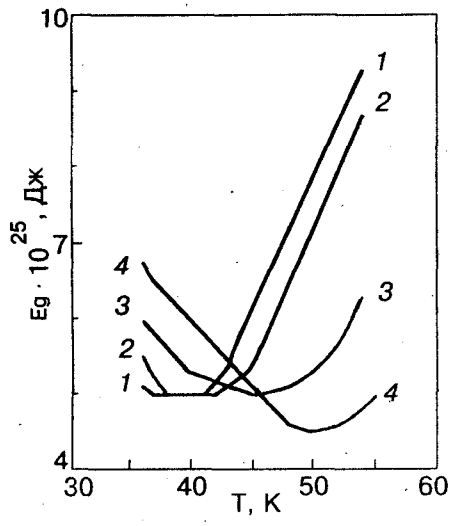

Рис. 3. Температурные зависимости энергии пиннинга для ряда давлений P, бар: 84 (*1*); 144 (*2*); 236 (*3*); 367 (*4*).

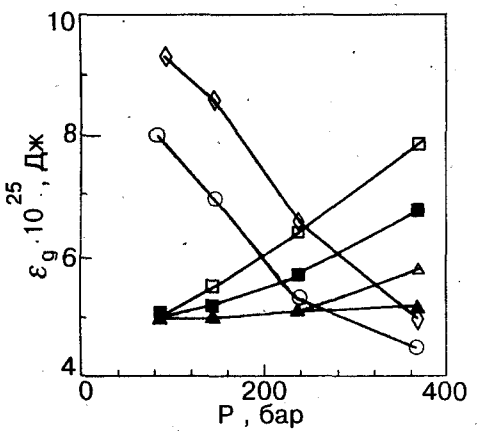

Рис. 4. Барические зависимости энергии пиннинга при температурах T, K: 34 (□); 35 (■); 40 (△); 45 (▲); 50 (○); 54 (◇).

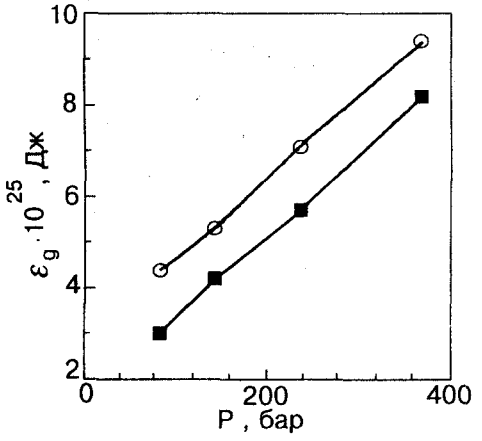

Рис. 5. Барические зависимости энергетической щели пиннинга при T = 45 (○) и 55 (■) K.

пературную зависимость E_{th} вблизи перехода $\sim\left(1 - T/T_{CDW}\right)^{1/2}$, что качественно согласуется с экспериментально наблюдаемой зависимостью в монокристаллах $NbSe_3$. При низких температурах, согласно этой модели, температурная зависимость E_{th} отсутствует, что противоречит экспериментальным результатам, причем, как это видно из рис. 3 и 4, с ростом давления отклонения от модели увеличиваются. Анализ поведения E_{th} для других квазиодномерных соединений, проведенный в [9], показал, что минимальная величина E_{th} тем больше, чем выше температура, при которой возникает пайерлсовский переход. Для исследованных соединений на основе трихалькогенидов переходных металлов характерна линейная зависимость , $\ln E_{th} \sim (T_{CDW} - T)$ что согласуется с термоактивационной природой динамики ВЗП. Хотя результаты настоящей работы не противоречат общей картине поведения E_{th}, более детальный анализ требует учета влияния анизотропии химической связи и сжимаемости кристалла $NbSe_3$ на пиннинг ВЗП.

Для NbSe3 получены следующие сжимаемости вдоль кристаллографических осей: $K_a = (13{,}7 \pm \pm 1{,}5)\cdot 10^{-4}$ кбар$^{-1}$, $K_b = (1{,}3 \pm 0{,}1)\cdot 10^{-4}$ кбар$^{-1}$ и $K_c = (5{,}85 \pm 0{,}3)\cdot 10^{-4}$ кбар$^{-1}$ [9]. Величины K_b и K_c характерны для обычных металлов, а большая величина K_a допускает существенное сближение цепочек и усиление их взаимодействия при относительно небольших нагрузках. Установить, что является определяющим в динамике пиннинга ВЗП (усиление межцепочечного взаимодействия или деформация ПФ при сжатии кристалла), могут эксперименты, связанные с интеркалированием. Подбором интеркалянта можно создать условия, когда будет изменяться только заполнение зоны проводимости NbSe3 вследствие переноса заряда, сохраняя взаимодействие цепочек неизменным.

Эта работа была частично поддержана Международной соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант N SPU062041.

1. P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meershaut, and J. Rouxel *Phys. Rev. Lett.* **30**, 602 (1976).
2. N. P. Ong and P. Monceau, *Phys. Rev.* **B16**, 3443, (1977).
3. J. Richard, P. Monceau, and M. Renard, *Phys. Rev.* **B25**, 948 (1982).
4. H. Frohlih, *Proc. Roy. Soc.* **A223**, 296 (1954).
5. G. Gruner, A. Zawadowski,and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **46**,511 (1981).
6. J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1498 (1979).
7. J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1979 (1980).

8. *Electronic Properties of Inorganic quasi-one-dimensional compaunds*, P. Monceau and D. Reidel (eds.), Publishing Co. Dordrecht, Boston, Lancaster (1985), part I.
9. *Electronic Properties of Inorganic quasi-one-dimensional Compaunds*, P. Monceau and D. Reidel (eds.) Publishing Co. Dordrecht, Boston, Lancaster (1985), part II.
10. P. Parilla, N. Carey, and A. Zettle, *Solid State Commun.* **64**, 417 (1987).
11. A. Briggs, P. Monceau, M. Nunez-Regueiro, M. Pibault, and J. Richard. *J. Phys.* **42**, 1453 (1981).
12. Kh. B. Chashka, V. I. Beletskii, and M. A. Obolenskii, *Physica* **B203**, 75 (1994).
13. М. А. Оболенский, Х. Б. Чашка, В. И. Белецкий, В. М. Гвоздиз, *ФНТ* **15**, 984 (1989).
14. H. Fukuyama and P. A. Lee, *Phys. Rev.* **B17**, 535 (1978).
15. R. V. Coleman, M. P. Everson, and A. Johnson. *Physica* **B143**, 33 (1986).
16. K. Maki and A. Virosztec, *Phys. Rev.* **B39**, 9640 (1989).
17. K. Maki and A. Virosztec, *Phys. Rev.* **B41**, 655 (1990).
18. V. T. Tseng, G. X. Tessema, and M. J. Skove, *Phys. Rev.* **B48**, 4871 (1993).

Pinning of charge density waves in $NbSe_3$ single crystals

Kh. B. Chashka, M. A. Obolenskii, V. A. Bychko, and V. I. Beletskii

The influence of uniaxial pressure along the crystallographic axis a on $I-V$ characteristics of $NbSe_3$ single crystals at CDW state has been studied experimentally over the temperature region wherein the second phase transition takes place at 59 K. It is shown that the increasing pressure causes the growth of the threshold fields E_{th} and pinning energy ε_g. Comparison between the results obtained and existing CDW tunneling models is made.