

Нестационарные эффекты в NbSe_3 , интеркалированном водородом

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.obolenskii@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 25 июня 1997 г., после переработки 5 сентября 1997 г.

Экспериментально исследованы температурные зависимости электросопротивления в области 90–300 К и вольт-амперные характеристики (ВАХ) в нормальном состоянии и в состоянии с волной зарядовой плотности вблизи первого фазового перехода при 145 К в монокристаллах NbSe_3 , интеркалированных водородом. Обнаружено состояние с нелинейной проводимостью при $T > 145$ К, ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением, а также низкочастотные осцилляции напряжения в состоянии с волной зарядовой плотности. Результаты интерпретируются на основе представлений о перераспределении интеркалированного водорода под действием температурной диффузии и электрического поля при движении волны зарядовой плотности.

Експериментально досліджено температурні залежності опору в температурному інтервалі 90–300 К та вольт-амперні характеристики (ВАХ) в нормальному стані та в стані з хвилею зарядової густини поблизу першого фазового переходу при 145 К в монокристалах NbSe_3 , інтеркальованих воднем. Виявлено стан з нелінійною провідністю при $T > 145$ К, ВАХ з від'ємним диференціальним опором, а також низькочастотні осциляції напруги в стані з хвилею зарядової густини. Результати інтерпретуються на основі уявлень про перерозподіл інтеркальованого водню під впливом температурної дифузії та електричного поля під час руху хвилі зарядової густини.

PACS: 71.45.Lr

Характерный для многих соединений с анизотропным электронным спектром переход в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП) наиболее отчетливо проявляется в квазиодномерных соединениях [1]. В частности, в триселениде ниобия NbSe_3 наблюдаются два перехода с образованием ВЗП — при 145 и 59 К. Плотность носителей заряда в ВЗП-состоянии в заданном направлении (x) можно представить в виде

$$\rho(x) = \rho_0 [1 + \alpha \cos(Qx + \varphi)], \quad (1)$$

где ρ_0 — однородная электронная плотность; $\alpha\rho_0$ — амплитуда зарядовой модуляции; $Q = 2k_F$ — волновой вектор модуляции; k_F — фермиевский волновой вектор; фаза φ характеризует положение ВЗП по отношению к решетке ионов.

Дополнительная информация о переходе и структуре состояния с ВЗП была получена при исследованиях монокристаллов NbSe_3 как под

воздействием внешних факторов (механической деформации [2], одноосного нагружения [3], гидростатического давления [4]), так и при внедрении примесей [1].

В работах [3, 4] показано, что под воздействием одноосного и гидростатического давлений возникают искажения поверхности Ферми (ПФ). Это, в свою очередь, приводит к уменьшению площади участков ПФ, совмещающихся при параллельном переносе на вектор $Q = 2k_F$, и, как следствие, к увеличению количества неконденсированных в ВЗП-состоянии носителей заряда и соответственно к частичному подавлению ВЗП. При допировании квазиодномерных структур (NbSe_3 , TaS_3) переходными металлами [1] также наблюдалось частичное подавление состояния с ВЗП и, кроме того, смещение температуры возникновения ВЗП-перехода. Однако известно [1], что при допировании довольно трудно добиться

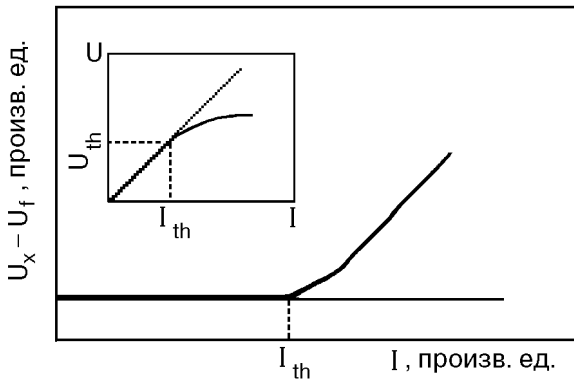


Рис. 1. Типичная ВАХ, записанная по мостовой схеме, для образца в ВЗП-состоянии. Вставка – та же ВАХ, записанная обычным методом.

однородного распределения примесей в образце. Кроме того, перечень элементов, которыми возможно осуществить допирование кристаллов на основе халькогенидов переходных металлов, весьма ограничен.

Значительно расширяет возможности исследований интеркалирование легкими примесями, в частности водородом. Большим преимуществом последнего является возможность варьировать его концентрацию, используя один образец. В силу малого атомного радиуса водород практически не вносит искажений в решетку матрицы. Вместе с тем, являясь зарядовой примесью, он должен вносить изменения в заполнение зоны проводимости матрицы [5].

Ранее [6] авторами настоящей работы было показано, что температура первого ВЗП-перехода (при 145 К) слабо и немонотонно зависит от количества внедренного водорода. При этом частично подавляется ВЗП-состояние, что выражается в уменьшении амплитуды резистивной аномалии при $T < 145$ К. При определенной концентрации водорода в NbSe_3 наблюдался переход металл–полупроводник.

Ниже приведены результаты исследования нестационарных эффектов при протекании электрического тока в интеркалированных водородом монокристаллах NbSe_3 в ВЗП-состоянии.

Методика эксперимента

Все измерения проведены на монокристаллических образцах NbSe_3 , полученных методом химической газотранспортной реакции. Насыщение монокристаллов водородом проводилось из газовой фазы при давлении 10 бар, после чего периодическим отжигом при давлении $P \approx 10^{-9}$ бар

часть водорода последовательно удалялась. Температура нагрева при отжиге не превышала 200 °С, и результаты масс-спектрометрического анализа свидетельствуют, что при таких условиях выделение водорода происходит без потери стехиометрии соединения NbSe_3 . Такая методика позволила получить все результаты практически на одном исходном образце NbSe_3 , а все изменения электрофизических характеристик, обнаруженные в экспериментах, связать только с изменением концентрации водорода в образце и с состоянием, в котором он находится в решетке.

Измерения температурной зависимости электросопротивления $R(T)$ проводились четырехконтактным методом на постоянном токе в интервале температур 90–300 К.

Дифференциальное сопротивление, пороговые поля срыва ВЗП E_{th} и соответствующие им транспортные токи I_{th} определялись из ВАХ. Установка позволяла с помощью двухкоординатного графопостроителя записывать как непосредственно зависимость $U(I)$, так и нелинейный вклад в ВАХ с помощью компенсирующей мостовой схемы. При этом записывалась зависимость $(U_x - U_f)$ от I , где U_x – напряжение на образце, определяемое наклоном ВАХ в состоянии с линейной «омической» проводимостью; U_f – текущее значение напряжения на образце. Такой метод записи ВАХ позволил повысить разрешение при регистрации появления нелинейного участка в 10^3 раз. Пороговое поле E_{th} из мостовых ВАХ определяли как $(I_{th}R_x)/L$, где R_x – омическое сопротивление образца на линейном участке ВАХ; L – расстояние между потенциальными контактами; I_{th} – ток, определенный из ВАХ, полученной по мостовой схеме (рис. 1), он соответствовал появлению напряжения разбаланса $1 \cdot 10^{-7}$ В. Время развертки постоянного тока при записи ВАХ можно было изменять в диапазоне 1–10² с.

Результаты измерений

Характерные зависимости $R(T)$ насыщенных водородом монокристаллов NbSe_3 в процессе последовательного отжига в вакууме показаны на рис. 2. Процессы отжига и термоциклирования образцов во время измерений приводили к изменению характера зависимости $R(T)$ и общему росту R .

На рис. 3 представлены примеры записи ВАХ образца NbSe_3 сразу после насыщения водородом; ВАХ, полученные в области температур $T > T_{CDW}$ обычным способом (рис. 3,а), описываются

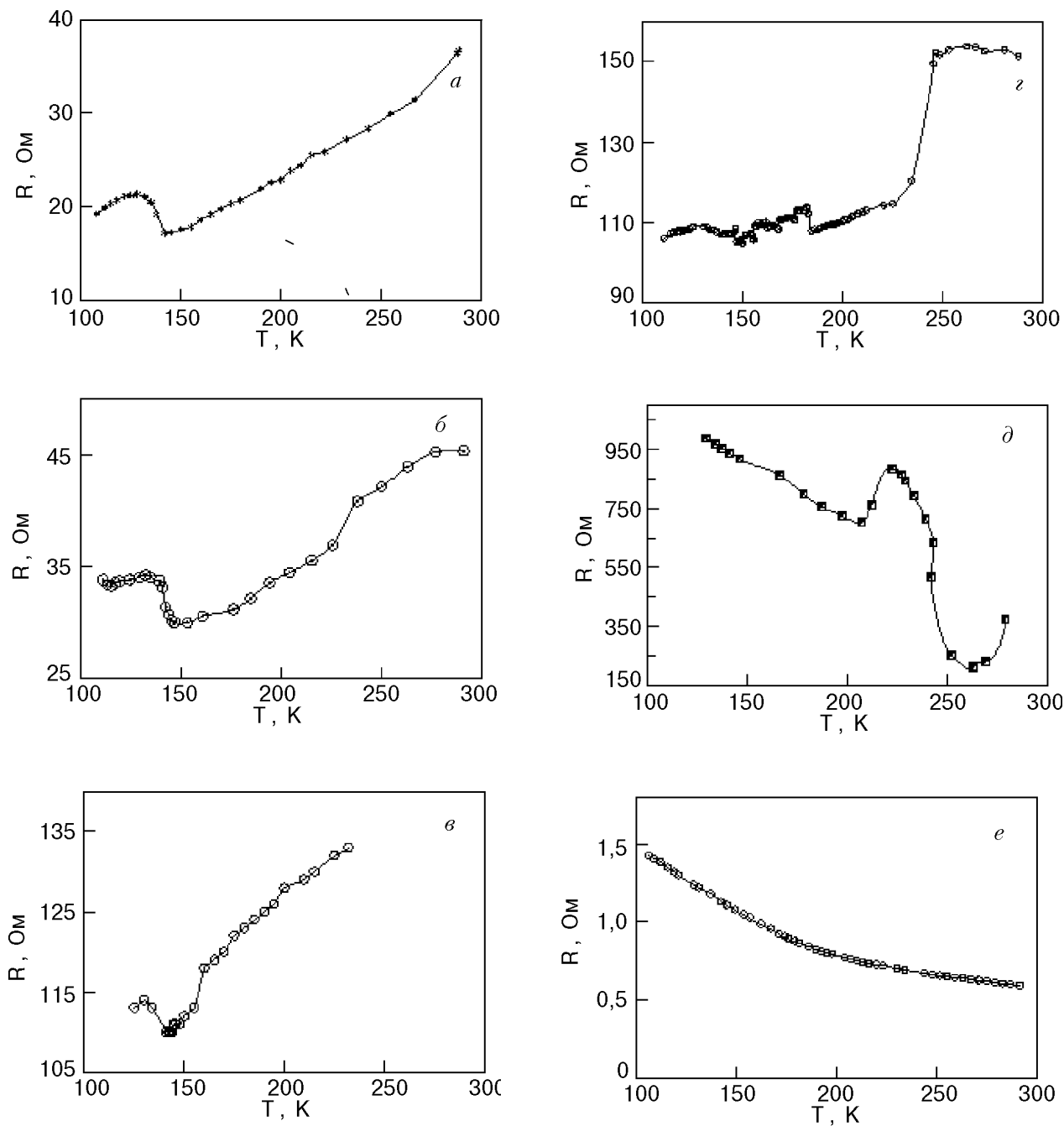


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления монокристаллического образца $NbSe_3$, насыщенного водородом при $P = 10$ бар (а); после первого отжига (б); непосредственно после второго отжига (в); через 48 ч (г); через 96 ч (д); через 144 ч (е).

законом Ома; ВАХ, полученные в области $T < T_{CDW}$ мостовым методом (рис. 3,б), отклоняются от линейной зависимости в сторону, соответствующую возрастанию дифференциального сопротивления образца, что не наблюдалось в чистых образцах. С увеличением транспортного тока это отклонение компенсировалось вкладом ВЗП в проводимость.

После первого отжига, когда образец находился в состоянии, соответствующем зависимости $R(T)$ на рис. 2, б, были записаны ВАХ, типичная форма которых представлена на рис. 4. Следует отметить, что такой вид ВАХ имела в интервале температур $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. При малых токах существует область высокой нелинейной проводимости σ_1 . Далее возникает

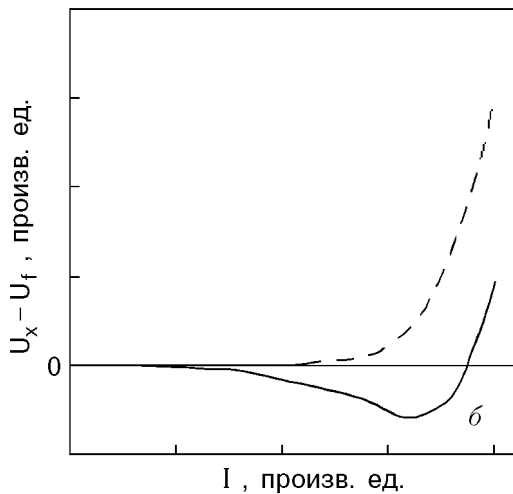
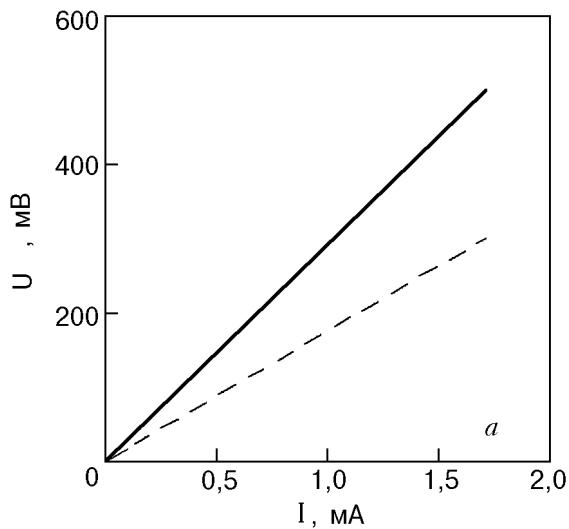


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики образца NbSe_3 , записанные обычным методом при $T_1 = 292 \text{ K}$ (----) и $T_2 = 150 \text{ K}$ (- - -) непосредственно после насыщения (а); записанные мостовым методом при $T < 145 \text{ K}$ для образца с водородом (----) и без него (- - -) (б). $(U_x - U_f)$ – нелинейный вклад в ВАХ.

ступенчатое увеличение напряжения (1), после которого начинается область проводимости σ_2 (причем $\sigma_1 \approx 7\sigma_2$), описываемая законом Ома. В этом состоянии обычно наблюдались два скачка напряжения (2, 3), которые возникали при одних и тех же полях, значения которых не зависели от температуры и составляли $E_1 = 55 \text{ В/м}$ и $E_2 = 200 \text{ В/м}$. Максимальные значения полей на участках ВАХ 2 и 3 равны $65 \pm 10\% \text{ В/м}$ и $370 \pm 10\% \text{ В/м}$ соответственно. Области скачков (2) и (3) представляют участки с отрицательным дифференциальным электросопротивлением (ОДЭС). Особенно отчетливо это видно в области 3, когда рост напряжения сопровождался уменьшением тока. Варьирование скорости развертки позволило оценить время пребывания

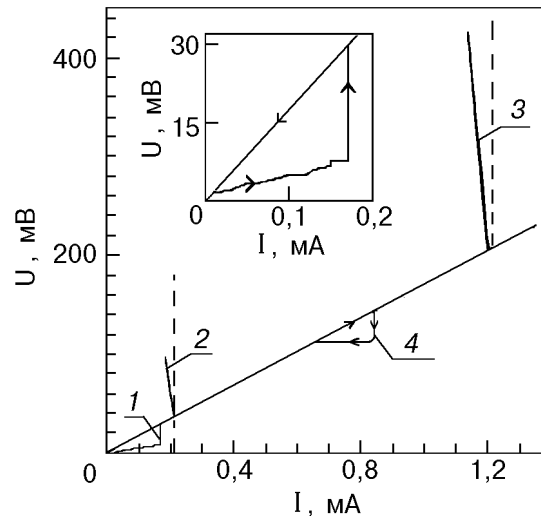


Рис. 4. Типичная форма ВАХ образцов NbSe_3 после первого отжига в области температур $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Вставка – гистерезис ВАХ на участке 1 в увеличенном масштабе.

образца в состоянии с ОДЭС ($t_{\text{NDER}} \approx 0,4 \text{ с}$). После каждого из этих скачков образец возвращался в состояние с омической проводимостью σ_2 .

Как видно на рис. 4, при обратном ходе ВАХ описывается законом Ома с проводимостью σ_2 и только один раз возникает ступенчатое уменьшение напряжения 4, обратное 1.

Когда образец находился в состоянии, соответствующем зависимости $R(T)$, показанной на рис. 2, в, в области температур $112 \text{ K} < T < 121 \text{ K}$ во время записи ВАХ мостовым способом в полях $E > E_{\text{th}}$ возникали осцилляции напряжения. Пример записи ВАХ с осцилляциями показан на рис. 5, а. Частота осцилляций не зависит от скорости развертки и величины транспортного тока и составляет $\sim 0,3 \text{ Гц}$. Амплитуда осцилляций ΔU , (рис. 5, б) линейно зависит от транспортного тока. При увеличении скорости развертки транспортного тока в области максимумов и минимумов напряжения на осцилляционной кривой обнаруживается тонкая структура, зависящая от величины транспортного тока (рис. 6). Структура при малых токах имеет форму неустойчивостей, которые приобретают с возрастанием тока форму, характерную для релаксационных процессов.

Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты показывают, что внедрение водорода в решетку NbSe_3 приводит к существенным изменениям температурных и полевых зависимостей

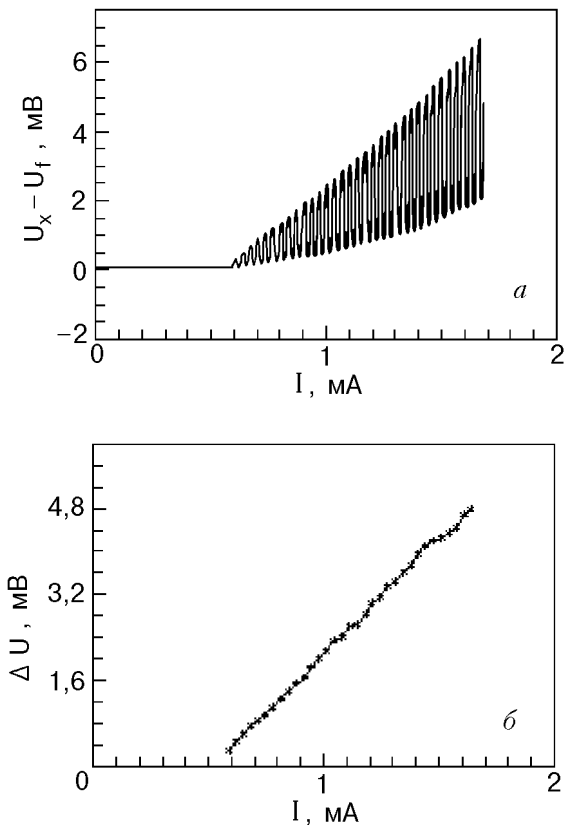


Рис. 5. Осцилляции напряжения на ВАХ образцов NbSe_3 после второго отжига, полученные при $T = 121$ К (а); зависимость амплитуды осцилляций от величины транспортного тока (б).

электропроводности как в нормальном, так и в ВЗП-состояниях. В обычных металлах атомы водорода представляют собой примеси внедрения, обладающие высокой подвижностью даже при низких температурах [5]. Это тем более справедливо для низкоразмерных проводников на основе халькогенидов переходных металлов, в которых атомы водорода частично располагаются в ван-дер-ваальсовой щели. При наличии подвижной примеси процессы термо- и электропереноса могут создавать в металлах атомные потоки и связанные с ними градиенты концентрации подвижных примесей.

При наличии электрического поля возникает сила $F = e^*E$, где e^* характеризует электрический заряд, на который при наличии только внешнего поля действовали бы те же силы, что и на атомы водорода, внедренные в металл. Под действием этой силы в образце происходит перераспределение и соответствующий рост концентрации водорода вблизи катода. При этом наряду с потоком, вызванным электрическим полем, возникает диффузионный поток,

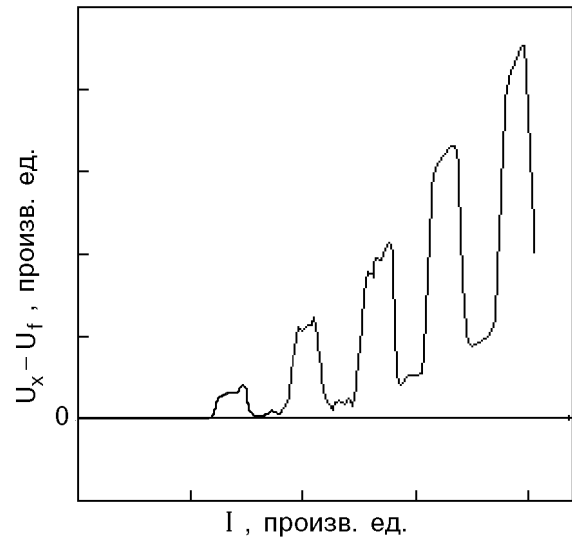


Рис. 6. Пример записи ВАХ, соответствующей рис. 5, при увеличенной скорости развертки транспортного тока.

вследствие наличия градиента концентрации. Тогда полный поток водорода можно представить в виде

$$J = -nD \text{grad } c + ncMF, \quad (2)$$

где c — концентрация водорода, т.е. отношение числа атомов водорода к числу атомов матрицы; n — число атомов решетки в единичном объеме; D — коэффициент диффузии; M — подвижность внедренных атомов водорода [5]. На участке 1 ВАХ (вставка на рис. 4), по-видимому, сначала превалирует второе слагаемое в соотношении (2) как результат высокой подвижности, малого градиента и в среднем высокой концентрации водорода в образце. С ростом электрического поля вследствие переноса градиент концентрации возрастает, средняя концентрация водорода в большей части объема падает и начинает превалировать первое слагаемое в (2).

Как видно на рис. 2, процессы перераспределения водорода в образце приводят к зависимости $R(T)$, характерной для полупроводников. Поэтому можно предположить, что и при исследовании ВАХ те же процессы вызывают появление у катода области с полупроводниковым характером поведения электросопротивления и высоким удельным сопротивлением. Этим процессам соответствуют участки 2 и 3 резкого возрастания электросопротивления на ВАХ (рис. 4). В этом состоянии происходит резкое уменьшение второго члена в соотношении (2) и полный поток водорода определяется первым членом, т.е. полупроводниковый слой рассасывается

диффузионным путем и водород перераспределяется по объему образца.

Характерное время, необходимое для затухания диффузионного процесса, приближенно определяется выражением

$$\tau_{\text{dif}} = l^2/D, \quad (3)$$

где l — расстояние, на котором происходит диффузия [5].

Полагая, что время, в течение которого напряжение на образце достигает значения, при котором происходит скачок и образование прослойки с высоким удельным ЭС, равно τ_{dr} , а время переключения в исходное состояние τ_{dif} , можно оценить характерные значения $D \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}$. Эта величина на несколько порядков превышает известные для трехмерных металлов значения коэффициента диффузии [5], что свидетельствует об исключительно высокой диффузионной подвижности водорода в NbSe_3 . По-видимому, такой процесс образования полупроводниковых областей должен наблюдаться и при больших токах, однако обнаружить это не удалось из-за перегревных (джоулевых) эффектов.

По мере удаления водорода, пока еще образец остается в металлическом состоянии с температурной зависимостью сопротивления, соответствующей изображенной на рис. 2, в, наблюдалась генерация периодических колебаний напряжения в области температур ниже T_{CDW} 1-го перехода. В настоящее время экспериментальные результаты не позволяют однозначно указать причину их возникновения, однако можно предположить, что в состоянии с ВЗП в полях $E > E_{\text{th}}$ движение ВЗП влияет на водородную подсистему. Отметим, что в состояниях, где наблюдается резистивная аномалия, связанная с ВЗП (рис. 2, а, б), а также при дальнейшем переходе образца в полупроводниковое состояние (рис. 2, з, д, е) генерация колебаний напряжения отсутствует. Природа такого поведения пока остается невыясненной.

Как показано в работе [7], в низкоразмерных системах, интеркалированных водородом, под влиянием ВЗП может возникать сверхструктура водородных кластеров. Под действием электрического и магнитного полей эта структура может двигаться. В квазиодномерном NbSe_3 ВЗП-переход выражен более ярко и вполне вероятно возникновение квазипериодической структуры водородных кластеров. С учетом обсуждения наблюдаемых ВАХ можно

предположить, что образец разбивается на чередующиеся области металл–полупроводник. К сожалению, пока мы не можем определить размеры этих областей. Перемещение таких областей под влиянием ВЗП должно характеризоваться большой эффективной массой, малой подвижностью, что может служить причиной низкочастотной генерации, в отличие от высокочастотной, наблюдавшейся при перемещении только ВЗП в NbSe_3 . Возможно, это явление подобно движению домена в диоде Ганна [8] с учетом того, что в последнем скорость домена зависит от дрейфовой скорости электронов, которая составляет 10^7 см/с , что и приводит к высокой частоте колебаний, а в нашем случае скорость движения сверхструктуры кластеров будет определяться скоростью диффузии водорода, которая на несколько порядков меньше. Открытым остается вопрос о линейном росте амплитуды осцилляций при увеличении тока (аналог закона Ома). Отметим, что временные низкочастотные осцилляции напряжения наблюдались авторами ранее при изучении сверхпроводящих мостиков из NbSe_2 [9], а также в ряде работ, посвященных изучению узких длинных сверхпроводящих пленок в резистивном состоянии [10]. Заметим, что резистивное состояние сверхпроводников и состояние с движущейся ВЗП вблизи пороговых полей срыва имеют много общих особенностей (см., например, [1]).

Эта работа была частично поддержана Международной соросовской программой поддержки образования в области точных наук (ISSEP), грант N SPUO62041.

1. *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Materials*, P. Monceau (ed), part I. D. Reidel Publishing Co. Dordrecht/Boston/Lancaster (1985).
2. R. S. Lear, M. J. Skove, E. P. Stillwell, and A. Brill, *Phys. Rev.* **B22**, 5656 (1984).
3. X. Б. Чашка, М. А. Оболенский, В. А. Бычко, В. И. Белецкий, *ФНТ* **22**, 1200 (1996).
4. J. Richard and P. Monceau, *Solid State Commun.* **63**, 635 (1980).
5. *Водород в металлах*, Г. Алефельд, И. Фелькль (ред.), Мир, Москва (1981).
6. X. Б. Чашка, В. А. Бычко, М. А. Оболенский, Раид Хасан, В. И. Белецкий, А. В. Бастеев, А. Н. Прогнимак, *ФНТ* **23**, 746 (1997).
7. М. А. Оболенский, В. И. Белецкий, X. Б. Чашка, А. В. Бастеев, Е. В. Миненко, *ФНТ* **10**, 590 (1984).
8. Дж. Ганн, *УФН* **89**, 147 (1966).
9. Д. Д. Балла, Г. А. Зайцев, М. А. Оболенский, X. Б. Чашка, *ФНТ* **3**, 438 (1977).
10. И. М. Дмитренко, *ФНТ* **22**, 849 (1996).

Nonstationary effects in NbSe_3 intercalated
with hydrogen

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

Temperature dependences of resistivity and I-V characteristics of NbSe_3 single crystals intercalated with hydrogen were investigated in the temperature

region 90–300 K. This temperature range includes a normal and CDW state of NbSe_3 . In the normal state above 145 K non-linear conductivity and I-V characteristic with negative differential resistance were observed. At CDW state low frequency voltage oscillations were discovered. The results are interpreted from the point of view that intercalated hydrogen redistributes under the influence of temperature diffusion and electric field at CDW motion.