НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Ш Е Л Е С Т Т Е Т Я Н А М И К О Л А Ї В Н А

УДК 537.312.6:544.022.342.2

ВПЛИВ ВАКАНСІЙ СЕЛЕНУ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІНИЗЬКОВИМІРНИХ СИСТЕМ $NbSe_2$ ТА $NbSe_2$

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2007

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Мамалуй Андрій Олександрович, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” МОН України, завідувач кафедри загальної та експериментальної фізики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Кошкін Володимир Мойсейович,
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” МОН України, завідувач кафедри фізичної хімії;

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
Феодосьєв Сергій Борисович,
Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Вєркіна НАН України, старший науковий співробітник

Захист відбудеться “15” жовтня 2007 р. о 14^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 у Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, вул. Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ “ХПІ”, ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м. Харків, вул. Гуданова, 13. **Відзив на автореферат дисертації надсилати на адресу: 61002, м. Харків, вул. Чернишевського, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий “05” вересня 2007 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 Пойда А.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Квазінизьковимірні системи до яких, зокрема, належать халькогеніди перехідних металів є одним із надзвичайно перспективних та важливих з практичної точки зору матеріалів. Вони мають унікальні електрофізичні, магнітні, оптичні і механічні властивості. Однією із характерних властивостей низьковимірних металічних систем є електронно-структурний перехід типу метал – діелектрик з утворенням хвилі зарядової густини (ХЗГ). Утворення ХЗГ, що беруть участь у процесах провідності, приводить до незвичайних властивостей квазінизьковимірних матеріалів – нелінійної (неомічної) провідності, когерентним токовим коливанням (вузькосмуговому шуму), ефектам метастабільності і пам'яті, та ін. Ці властивості з успіхом можуть бути використані у ряді нових областей техніки, таких, наприклад, як ХЗГ-електроніка, накопичувачі водню в мобільних пристроях перетворення енергії (паливних комірках) і т.д. Крім того, в останній час з'явилися повідомлення про одержання на основі халькогенідів перехідних металів низьковимірних кристалів у вигляді нанотрубок, що відкриває широкі перспективи їх застосування у наноелектроніці.

З теоретичної точки зору халькогеніди перехідних металів є придатними для вдалого використання в якості моделей для дослідження фізичних явищ притаманних системам зі зниженою кількістю вимірів. Так, наприклад, низьковимірні системи з точковими дефектами можуть бути модельними по відношенню до високотемпературних надпровідників (наприклад, $YBa_2Cu_3O_{7-x}$), для ґратки яких характерна наявність низьковимірних структурних елементів (квазіодновимірні Cu-O ланцюжки, квазідвовимірні CuO_2 площини), що містять значну кількість точкових дефектів (вакансій).

Встановлено, що на властивості низьковимірних систем суттєво впливають домішки, опромінювання високоенергетичними частинками, інтеркалювання. Вивченню цих питань присвячено значну кількість робіт. В той же час, питання пов'язані із утворенням і впливом власних точкових дефектів – вакансій на властивості низьковимірних систем до теперішнього часу залишаються відкритими.

Таким чином, дослідження впливу вакансій на електрофізичні властивості низьковимірних систем являє собою важливу і актуальну задачу сучасної фізики твердого тіла, а паралельне вивчення квазідвовимірних ($NbSe_2$) і квазіодновимірних ($NbSe_3$) систем з однаковим хімічним складом дає можливість проводити порівняльний аналіз одержаних результатів з метою виділення внеску у властивості, що обумовлені розмірністю просторового розподілу атомів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної та експериментальної фізики Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" відповідно до планів науково-дослідних робіт за темами: М0613 "Дослідження структури і фізичних властивостей складних напівпровідникових матеріалів та можливостей їхнього практичного використання", затвердженої Державним комітетом з науки й техніки України (номер державної реєстрації 0100U001692, термін виконання 1999-2002 р.); М0617 "Дослідження термодинамічних, кінетичних та оптичних властивостей дефектних кристалічних і аморфних систем різної вимірності та структурної стійкості", затвердженої Державним комітетом з науки й техніки України (номер державної реєстрації 0103U001485, строк виконання 2003-2005 р); М0620 "Дослідження фазових перетворень та властивостей кристалічних і аморфних систем різної вимірності та структурної досконалості", затвердженої Державним комітетом з науки й техніки України (номер державної реєстрації 0106U001466, строк виконання 2006-2008 р).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення процесів утворення вакансій селену в квазінизьковимірних системах $NbSe_2$ і $NbSe_3$ та з'ясування впливу вакансій на електрофізичні властивості цих систем.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі задачі:

1. Провести експериментальне дослідження температурної залежності електроопору монокристалів $NbSe_2$ і $NbSe_3$ в інтервалі температур 300 - 550 К з метою виявлення можливих ефектів, обумовлених утворенням точкових дефектів, та визначення ефективної енергії їх утворення.
2. Дослідити теплове розширення зразка $NbSe_2$ в інтервалі 300 – 550 К та провести рентгенодифрактометричні дослідження структури $NbSe_2$ після нагрівання до високих температур, з метою з'ясування природи дефектів та вивчення релаксації ґратки при утворенні вакансій.
3. Дослідити поведінку температурно-часових залежностей електроопору зразків $NbSe_2$ в інтервалі температур 350 – 500 К, з метою вивчення особливостей кінетики поведінки вакансій селену та їх характеристики.
4. Провести експериментальне дослідження впливу вакансій селену, зафіксованих у результаті швидкого охолодження, на температурну залежність електроопору зразків $NbSe_2$ і $NbSe_3$ в інтервалі температур 78 – 300 К, з метою встановлення характеру і виду температурної залежності вакансійного внеску в електроопір.
5. Провести теоретичний аналіз впливу вакансій селену на температурну залежність електроопору $NbSe_3$.

Об'єктом досліджень є процеси дефектоутворення в квазінизьковимірних системах.

Предметом досліджень є процеси утворення вакансій селену в квазінизьковимірних системах $NbSe_2$ та $NbSe_3$ та їх вплив на електрофізичні властивості цих систем.

Методами дослідження є вимірювання температурних і температурно-часових залежностей електроопору зразків $NbSe_2$ і $NbSe_3$, відносного видовження зразка $NbSe_2$, рентгенофлуорисцентний, рентгенодифрактометричний аналізи, теоретичний аналіз впливу вакансій на температурну залежність електроопору.

Наукова новизна одержаних результатів визначається нижчезазначеними положеннями, що мають пріоритетний характер.

1. Вперше на температурних залежностях електроопору монокристалів $NbSe_2$ і $NbSe_3$, досліджених у різних середовищах при $T \geq 400$ К, виявлено значне відхилення від лінійності. На підставі експериментів з теплового розширення та даних рентгенофлуоресцентного аналізу зразка $NbSe_2$ встановлено, що відхилення електроопору обумовлено утворенням вакансій селену.
2. Вперше на підставі вимірювань температурно-часових залежностей електроопору $NbSe_2$ встановлено залежність ефективної енергії утворення вакансій селену від часу витримки, тобто від концентрації вакансій селену, яка обумовлена перерозподілом носіїв заряду по мірі зростання концентрації вакансій і, як наслідок, послабленням зв'язків Nb-Se і посиленням зв'язків Nb-Nb.
3. Вперше на підставі експериментальних даних з вимірювання температурних залежностей електроопору $NbSe_2$ та $NbSe_3$ з вакансіями селену в інтервалі $78 – 300$ К виявлено аномально велике значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір, що, вірогідно, є характерним для низьковимірних систем.
4. Запропоновано пояснення аномально високого значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір для $NbSe_3$, яке ґрунтується на різному характері розсіювання електронів, які відносяться до різних структурних ланцюжків квазіодновимірного металу, на дефектах ґратки і на фононах.
5. Вперше експериментально встановлено, що утворення вакансій селену в монокристалах $NbSe_3$ приводить до слабкої зміни температури високотемпературного ХЗГ-переходу і не приводить до його стримування, що обумовлено переважним утворенням вакансій селену в ланцюжках, які не відповідають за утворення високотемпературного ХЗГ-переходу.

Наукове і практичне значення одержаних результатів. Проведені комплексні дослідження впливу вакансій селену на електрофізичні характеристики монокристалів $NbSe_2$ і $NbSe_3$ сприяють більш глибокому розумінню фізичних процесів, які відбуваються в низьковимірних системах й пов'язані з особливостями їх зонної структури та електронними властивостями. Одержані результати можуть бути використані при створенні електронних

приладів з хвилею зарядової густини, приладів, що експлуатують в умовах радіації, акумуляторів водню, а також при створенні таких елементів наноелектроніки, як нанотрубки.

Особистий внесок здобувача. Публікації, які містять основні результати даної роботи, виконані у співавторстві. Науковим керівником запропоновано постановку мети та задач дисертаційної роботи. Участь здобувачки полягала в проведенні експериментальних досліджень температурних залежностей електроопору у широкому інтервалі температур, обробці одержаних результатів [1, 4-7, 9-14]; в проведенні експериментальних досліджень температурно-часових залежностей електроопору, обробці експериментальних результатів і встановленні енергетичних параметрів утворення вакансій [3, 8]. Дисертант приймала участь в експериментальних дослідженнях теплового розширення [3]; в роботах [2, 14], дисертант приймала участь в теоретичних розрахунках, трактовці одержаних результатів і співставленні їх з експериментальними даними; дисертантом запропонована модель утворення вакансій селену в низьковимірних системах $NbSe_2$ та $NbSe_3$ [3, 8]. В усіх роботах автор приймала участь у обговоренні результатів і формулюванні висновків.

Таким чином, внесок дисертанта у виконану роботу є **визначальним.**

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на таких конференціях:

- Перша міська наук.-практ. конф. “Актуальні проблеми сучасної науки у дослідженнях молодих вчених м. Харкова” (Харків, Україна, грудень 19, 1997);
- IV Ukrainian-Polish Meeting “Phase transitions and ferroelectric physics” (Dnepropetrovsk, Ukraine, June 15-19, 1998);
- IX наук.-практ. конф. “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів” (Ужгород, Україна, жовтень 7-10, 1998);
- 18^{th} Gen. Conf. of the Condensed Matter Division (Monteux, Switzerland, March 13-17, 2000);
- Micro-CAD-2002, Micro-CAD-2003, Micro-CAD-2004 (Харків, Україна, 2002, 2003, 2004);
- 24th International Conf. on “Low Temperature Physics” (LT24), (Orlando, Florida, USA, August 10-17, 2005);
- 7-а Міжнародна конф. “Фізичні явища в твердих тілах” (Харків, Україна, грудень 14-15, 2005).
- Міжнародна конф. “Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах” (Харків, Україна, червень 20-22, 2006).

Публікації. Результати за темою дисертації опубліковано в 14 роботах, із них 4 статті у фахових журналах і 10 у матеріалах і тезах наукових конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел (141 джерело). Загальний об'єм дисертації 129 сторінок, в тому числі 37 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету і основні задачі досліджень, висвітлено наукову новизну одержаних результатів. Крім цього повідомлено про особистий внесок здобувачки, а також наведені дані про апробацію і публікацію матеріалів досліджень та структуру дисертації. У вступі відзначено зв'язок роботи з виконанням науково-дослідних робіт.

Перший розділ "Структура, енергетичний спектр і фізичні властивості $NbSe_2$ і $NbSe_3$" присвячено огляду літератури з тематики, що розглядається у дисертації. У розділі представлені дані про кристалічну й електронну структури квазідвовимірного монокристалу $NbSe_2$ і квазіодновимірного монокристалу $NbSe_3$, а також розглянуто деякі фізичні характеристики систем, що досліджуються. Детально розглянуто сучасний стан теоретичних та експериментальних досліджень транспортних процесів у стані хвилі зарядової густини в низьковимірних структурах.

Останній пункт присвячено аналізу впливу точкових дефектів структури, створених опроміненням високоенергетичними частинками, допіюванням, інтеркалюванням на електрофізичні характеристики квазінизьковимірних систем. Проведений аналіз літератури показав практично цілковиту відсутність даних про вплив власних точкових дефектів – вакансій на властивості квазінизьковимірних систем.

Наприкінці розділу на основі наведеного аналізу окреслено коло задач, які потребують вирішення, і сформульовано мотивацію виконання дисертаційної роботи.

Другий розділ "Вплив вакансій селену на електроопір $NbSe_3$ і $NbSe_2$ в інтервалі температур 300 - 550 К" присвячено експериментальному дослідженню температурних та температурно-часових залежностей електроопору монокристалів $NbSe_2$ і $NbSe_3$ і теплового розширення $NbSe_2$ в інтервалі температур 300 – 550 К, встановленню природи дефектів, що утворюються, визначенню їх енергетичних параметрів.

Дослідження температурних залежностей електроопору квазіодновимірних монокристалів $NbSe_3$ і квазідвовимірних монокристалів $NbSe_2$ в інтервалі температур 300 – 550 К проводили у різних середовищах: повітря, вакуум (10^{-4} Па), аргон із парами селену та на зразках різної якості. Вимірювання електроопору здійснювали на постійному струмі за компенсаційною схемою на потенціометрі Р-363 із чутливістю за напругою 2×10^{-8} В.

Температуру зразків в інтервалі 300 - 550 К контролювали термопарою хромель-алюмель. У процесі вимірювання стабілізація температури досягалася з точністю $\Delta T = \pm 5$ К. Встановлено, що при $T \geq 400$ К на усіх температурних залежностях електроопору зразків $NbSe_3$ і $NbSe_2$ спостерігається значне відхилення від лінійної залежності (рис. 1). Проведені дослідження дають можливість стверджувати, що відхилення електроопору не пов'язані з процесами окислення та інтеркалювання.

З метою перевірки припущення, що відхилення електроопору обумовлено утворенням вакансій у підґратці селену, було проведено низку досліджень. Для зразка $NbSe_2$ у вихідному стані і зразка, який піддавався термоциклюванню було проведено рентгенофлуоресцентний аналіз. Чутливість аналізу 0,003 - 0,0001 %. До початку термічної обробки масовий склад $NbSe_2$ був таким: Se – 65,931 мас.%, Nb – 34,069 мас.%, що свідчить про надлишок атомів селену в $NbSe_2$ у порівнянні із стехіометричним складом.

Рис. 1. Температурні залежності відносного електроопору квазіодновимірного монокристала $NbSe_3$ (а) і квазідвовимірного монокристала $NbSe_2$ (б) в інтервалі 300 – 550 К.

Після чотирьох послідовних витримок на повітрі при температурах 433, 463, 473 и 483 К протягом 20 хвилин при кожній температурі, зразок $NbSe_2$ мав такий масовий склад: Se – 53,107 мас.%, Nb – 46,893 мас.%. Тобто, термообробка монокристалів $NbSe_2$ приводить до значної втрати атомів селену.

Слід відзначити, що значне відхилення електроопору від лінійної залежності (рис. 1) спостерігалося для зразків $NbSe_2$ і $NbSe_3$ із складом близьким до стехіометричного або з надлишком селену. Для зразків із вмістом селену значно нижче стехіометричного складу відхилення електроопору від лінійної залежності не спостерігається.

Для вивчення релаксації ґратки при утворенні вакансій селену на зразку $NbSe_2$ довжиною 6 мм було проведено вивчення теплового розширення у процесі безперервного нагрівання від 300 до 550 К. Експеримент з вивчення теплового розширення $NbSe_2$ проведено за допомогою дилатометра Шевенара. Точність вимірювання відносного видовження зразка $\Delta l/l$ складала у всьому інтервалі температур 300 – 550 К величину меншу $2 \cdot 10^{-6}$. Нагрівання до 550 К проводилося протягом 2,5 годин. Вимірювання відносного видовження здійснювали вздовж шарів $NbSe_2$. Температурна залежність видовження відхиляється від лінійної залежності в область менших значень і виходить на насичення. Температура початку відхилення корелює з даними з електроопору. Встановлено, що середнє значення коефіцієнта лінійного розширення $NbSe_2$ дорівнює $3*10^{-6}$ K^{-1}. Відносна зміна довжини зразка при кімнатній температурі після високотемпературної витримки склала величину $\Delta l/l$ = - 0,4 %.

Зменшення $\Delta l/l$ добре погоджується з утворенням вакансій, за рахунок дегазації атомів селену, тобто обумовлено релаксацією системи на утворення вакансій. На даному зразку було проведено рентгенодифрактометричне дослідження. Дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН 3М у випромінені мідного анода ($\lambda_{к\alpha}$ = 1,54178 Е). Параметри ґратки визначалися з точністю ±0,01%. Встановлено, що структура зразка є гексагональною з параметрами ґратки a = 3,456 Е і c = 12,591 Е (до високотемпературної витримки a = 3,45 Е і c = 12,54 Е), зразок однофазний. Одержані значення параметрів ґратки дають можливість вважати, що у процесі дослідження після декількох високотемпературних витримок до температур 490 К зразки $NbSe_2$ зберігають шарувату гексагональну структуру і зміна їх властивостей обумовлена наявністю вакансій селену.

На підставі даних про відносну зміну довжини $\Delta l/l$ зразка вздовж шарів, та відносну зміну параметру ґратки $\Delta a/a$ було проведено оцінку концентрації вакансій селену, що утворилися в процесі безперервного нагрівання $NbSe_2$ до 550 К, яка склала величину 2,6 %.

Одержані температурні залежності електроопору (рис. 1) дали можливість оцінити ефективну енергію утворення вакансій селену. Для монокристалів $NbSe_2$ ця величина склала ≈ 1,2 эВ, для монокристалів $NbSe_3$ ≈ 1 эВ.

Кількісні відмінності значень електроопору при температурах вище 450 К та величин енергії утворення вакансій селену на зразках $NbSe_2$ і $NbSe_3$ в різних експериментальних серіях дали можливість зробити припущення, що утворення і еволюція вакансій селену у цих системах є складним процесом, а ефективна енергія активації може залежати від концентрації вакансій селену. У зв’язку з цим було проведено послідовне експериментальне вивчення поведінки електроопору $NbSe_2$ при варіації температурно-часових параметрів. Дослідний зразок піддавали чотирьом ідентичним серіям ізотермічних витримок у повітряному середовищі. Це дало можливість експериментально вивчати вплив процесу дифузійного перерозподілу вакансій селену та дегазації атомів селену із зразка на його електроопір. Контроль за станом дослідного зразка здійснювали шляхом вимірювання електроопору при заданій температурі в інтервалі 353 - 473 К протягом 45 хвилин витримки при кожній температурі. Немонотонний характер одержаних часових залежностей (рис. 2) підтверджує припущення про складність та багатоступінчастість процесу утворення і еволюції вакансій селену. Його можна пов’язати з утворенням вакансій селену, обумовленим розривом зв’язків, і подальшою міграцією атомів селену по міжшаровій області з наступним виходом цих атомів із зразка.

Часові перетини одержаних ізотермічних залежностей електроопору дали можливість встановити залежність енергії утворення вакансій селену від часу витримки. На рис. 3 представлено графік залежності енергії утворення вакансій селену від часу витримки для

першої серії ізотермічних витримок, який свідчить, що енергія утворення з часом витримки зменшується в межах 0,8 ÷ 0,3 эВ. Характер залежності ефективної енергії утворення вакансій від часу витримки в $NbSe_2$ від серії до серії якісно зберігається.

Рис. 2. Ізотермічні залежності електроопору $NbSe_2$: перша серія.

Рис. 3. Ефективна енергія утворення вакансій селену від часу витримки.

Зменшення ефективної енергії утворення вакансій селену від часу витримки можна пов'язати з залежністю енергії утворення вакансій селену від їх концентрації. Така залежність, напевно, обумовлена послабленням зв'язків Nb-Se та посиленням зв'язків Nb-Nb по мірі зростання концентрації вакансій селену за рахунок зростання концентрації носіїв заряду в шарах Nb при зміні концентрації носіїв в зоні провідності. Ще одним механізмом, який може сприяти зменшенню ефективної енергії утворення вакансій селену з ростом їх концентрації може бути утворення коагулятів вакансій.

Рис. 4. Температурні залежності часової частини електроопору $NbSe_2$ для першої серії ізотерм.

За результатами ізотермічних досліджень побудовані температурні залежності часової частини електроопору зразка $NbSe_2$ (рис. 4). Величина $\Delta R/R_0 = (R_t - R_0)/R_0$, (де R_t – значення електроопору зразка в момент часу t; R_0 – значення електроопору зразка в момент часу $t = 0$) являє собою температурну залежність часового внеску в електроопір зразка. Вона відображає дифузійні процеси, що спрямовані на встановлення рівноваги системи.

Усі одержані залежності мають нелінійний характер з особливостями у вигляді максимумів і мінімумів. Ці особливості відображають складний характер процесів утворення вакансій і виходу атомів селену із зразка.

Проведені експериментальні дослідження дають можливість запропонувати таку модель утворення і кінетики вакансій селену у квазінизьковимірних кристалах $NbSe_2$ і $NbSe_3$. Оскільки монокристали $NbSe_2$ і $NbSe_3$ мають шарувату і ланцюжкову структури, то процес виходу атомів селену із зразків полегшений за рахунок їх високої рухливості у міжшарових і міжланцюжкових просторах. Потрапляючи до міжшарової і міжланцюжкової області, де переважають ван-дер-ваальсові зв'язки, атоми селену можуть легко переміщуватися вздовж шарів і ланцюжків, виходити на торцеву поверхню і залишати зразок.

При утворенні вакансій селену відбувається збільшення числа носіїв у зоні провідності за рахунок електронів, які "звільнюються" від участі у зв'язках Nb-Se. Це повинно приводити

до зміщення енергії Фермі і до зміни густини електронних станів поблизу рівня Фермі, і, як наслідок, до зміни відповідних термодинамічних і кінетичних властивостей. Експериментальне зменшення ефективної енергії утворення вакансій селену в залежності від часу витримки можна пов'язати з перерозподілом носіїв заряду по мірі зростання концентрації вакансій і, як наслідок, послабленням зв'язків Nb-Se і посиленням зв'язків Nb-Nb.

В третьому розділі "Вплив вакансій селену на електроопір $NbSe_3$ і $NbSe_2$ в інтервалі температур 78 – 300 К" досліджено вплив вакансій селену на температурну залежність електроопору $NbSe_3$ і $NbSe_2$ в інтервалі 78 – 300 К з метою виділення температурної залежності вакансійного внеску в електроопір, а також визначення впливу вакансій селену на високотемпературний ХЗГ-перехід в $NbSe_3$.

Для вимірювання залежності електроопору від температури в інтервалі 78 – 300 К використовували азотний кріостат, в який занурювалася вимірювальна комірка. Стабілізація температури в процесі вимірювання була не гірше, ніж $2*10^{-1}$ К. Температуру вимірювали еталонним платиновим термометром опору, чутливість за температурою якого складала 10^{-5} К.

Створення нерівноважних вакансій в монокристалах $NbSe_3$ і $NbSe_2$ здійснювали за допомогою дегазації атомів селену при ізотермічній витримці в області підвищених температур і подальшим швидким охолодженням. Охолодження зразків здійснювалося як при швидкому зануренні у спирт при 293 К, так і загартуванням у повітрі. Швидкість охолодження складала $\leq 10^2$ К/с.

Зразок $NbSe_2$ із менш досконалої партії (R_{293}/R_{78} = 2,3) витримували в печі по 20 хвилин при температурі T_q (T_q = 433, 463, 473 і 483 К), та загартовували у повітрі при T = 293 К. Зразок $NbSe_2$ із більш досконалої партії (R_{293}/R_{78} = 3,6) витримували в печі по 20 хвилин при кожній температурі T_q (T_q = 443, 453 і 463 К), потім занурювали у спирт при T = 293 К. Після кожного загартовування знімали температурну залежність опору в інтервалі температур 78 – 250 К. Для одержаних залежностей було виділено температурну залежність внеску вакансій в електроопір ($\Delta R_T - \Delta R_{78}/\Delta R_{78}$, де ΔR_T – різниця опорів дефектного і бездефектного станів зразка при температурі T, ΔR_{78} – при 78 К) (рис. 5). Різниця ($\Delta R_T - \Delta R_{78}$) нормована на модуль ΔR_{78}, щоб підкреслити зміну розташування загартованих температурних залежностей опору відносно вихідної залежності.

Рис. 5. Температурні залежності вакансійного внеску в електроопір для різних температур загартовування зразків $NbSe_2$ різної якості: R_{293}/R_{78} = 2,3 (а); R_{293}/R_{78} = 3,6 (б).

Для менш досконалого зразка $NbSe_2$ температурна залежність вакансійного внеску в електроопір приймає як позитивне, так і негативне значення (рис. 5, *а*). Причому температура переходу в негативну область зменшується зі збільшенням температури загартовування, тобто зі збільшенням концентрації вакансій. Аномально великою по відношенню до тривимірних металів є величина температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір, яка досягає 150 %. Для менш досконалого зразка $NbSe_2$ нелінійний характер температурної залежності вакансійного внеску в електроопір можна пояснити зменшенням впливу анізотропії функції розподілу за рахунок пружного розсіювання електронів на дефектах. Крім того, додатковий внесок у розсіювання може давати надлишковий селен, який присутній у менш досконалому зразку.

На рис. 5, *б* наведені температурні залежності вакансійного внеску в електроопір для більш досконалого зразка $NbSe_2$ (R_{293}/R_{78} = 3,6). Із рис. 5, *б* видно, що при всіх концентраціях вакансій температурна залежність вакансійного внеску в електроопір має від'ємний знак в усьому інтервалі температур, і з ростом температури зростає по модулю практично лінійно. Це свідчить про те, що перехід у від'ємну область у менш досконалого зразка відбувається при більших концентраціях вакансій, ніж для більш досконалого зразка. Величина температурно-залежної частки вакансійного внеску в електроопір також досягає аномально великих значень ~ 150 % як і у випадку менш досконалого зразка. Від'ємне значення температурно-залежної частки вакансійного внеску в електроопір, що спостерігається для $NbSe_2$, може бути пов'язано із зменшенням величин, що визначають ефективність електрон-фононної взаємодії, а саме – густини електронних станів і матричного елементу електрон-фононної взаємодії.

Таким чином, характер поведінки температурної залежності вакансійного внеску в електроопір залежить від якості зразка, та умов загартування.

Зразок $NbSe_3$ витримувався в печі 1 годину при температурах T_q (T_q = 323, 373, 463 К), а потім швидко охолоджувався до кімнатної температури. Після кожного загартування знімалася температурна залежність електроопору. На рис. 6 представлені температурні залежності електроопору $NbSe_3$ у загартованому і вихідному станах в інтервалі 78 – 300 К. На усіх одержаних залежностях в інтервалі температур 78 – 145 К спостерігається фазовий перехід типу хвилі зарядової густини. Температурні залежності електроопору зразка $NbSe_3$ після загартування від 323, 373 К практично співпадають з температурною залежністю опору у вихідному стані. Тобто загартування від таких температур не призводить до утворення значної концентрації вакансій селену. Загартування $NbSe_3$ від температури T_q = 463 К приводить до зростання температурного коефіцієнту електроопору за рахунок утворення значної концентрації вакансій селену.

Температурна залежність вакансійного внеску в електроопір оцінювалася в області лінійного ходу температурної залежності електроопору, тобто вище температури ХЗГ-переходу. На рис. 7 представлена температурна залежність вакансійного внеску в електроопір для концентрації вакансій, яку одержано загартуванням зразка $NbSe_3$ від температури 463 К. Видно, що температурно-залежна частина вакансійного внеску в електроопір має позитивне значення у всьому інтервалі температур та досягає 120 % при T_{293K}. Велике значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір, вірогідно, є характерним для квазінизьковимірних систем.

Рис. 6. Температурні залежності відносного електроопору $NbSe_3$ у загартованому (від T_q = 323, 373, 463 К) і вихідному (T_q = 0) станах в інтервалі 78 - 300 К.

Рис. 7. Температурна залежність вакансійного внеску в електроопір для зразка $NbSe_3$ загартованого від T_q = 463 К.

Було досліджено вплив вакансій селену на високотемпературний ХЗГ – перехід в $NbSe_3$. Для монокристалів $NbSe_3$, в яких відсутня надмірна концентрація вакансій, температура високотемпературного ХЗГ-переходу становить T_{P1} = 145 К. Загартування $NbSe_3$ від T_q = 463 К, за рахунок утворення вакансій селену, призводить до зниження температури ХЗГ-переходу до 142 К. Крім того, слід зазначити, що утворення вакансій селену в $NbSe_3$ не приводить до зникнення або до значного призупинення високотемпературного ХЗГ-переходу.

Відомо, що за утворення двох ХЗГ – переходів в $NbSe_3$ відповідають різні структурні ланцюжки з різними відстанями (I – тип, Se-Se = 2,485 Е; II – тип, Se-Se = 2,909 Е; III – тип, Se-Se = 2,374 Е) і силою зв'язку атомів селену в дихалькогенідних групах Se_2, що знаходить відображення у ступені відхилення основи Se-Se-Se призми від рівнобічного трикутника. За утворення високотемпературного ХЗГ-переходу в $NbSe_3$ (T_{P1} = 145 К) відповідають ланцюжки типу III, за утворення низькотемпературного ХЗГ-переходу (T_{P2} = 59 К), відповідають ланцюжки типу I і II. Дані про структуру квазіодновимірного кристала $NbSe_3$ дають можливість зробити припущення про різну вірогідність виходу атомів селену із різних ланцюжків. У першу чергу селен залишає ланцюжки, в яких його атоми мають менш міцний зв'язок, це ланцюжки II – типу. Таким чином, слабкий вплив вакансій селену на високотемпературних ХЗГ-перехід $NbSe_3$ обумовлений утворенням вакансії селену переважно у ланцюжках одного типу, які не відповідають за утворення високотемпературного ХЗГ-переходу.

У четвертому розділі "Відхилення від правила Маттиссена у квазіодновимірному провіднику $NbSe_3$" запропоновано теоретичну модель, що пояснює велике позитивне

значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір, що спостерігається експериментально у квазіодновимірному $NbSe_3$.

У рамках квазікласичної теорії кінетичних явищ у провідниках потрібно розрізняти відхилення від правила Маттиссена (ВПМ) двох типів. Перший тип ВПМ пов'язаний з впливом дефектів на елементарні процеси електрон-фононного розсіювання у провіднику. Величина Δ, що характеризує ВПМ цього типу, як правило, є малою для гарних провідників, оскільки вплив дефектів на електрон-фононне розсіювання є пропорційним до концентрації дефектів, яка зазвичай мала. Крім того, при не дуже високих температурах малою також є імовірність розсіювання електрона на фононі при прольоті ним домішки. Другий тип ВПМ пов'язаний з інтерференцією елементарних процесів, неадитивністю їх впливу на функцію розподілу електронів. Для квазіодновимірного метала $NbSe_3$, поверхня Фермі (ПФ) якого складається із декількох листків, природно чекати великих ВПМ другого типу.

Кінетичне рівняння для нерівноважної добавки до функції розподілу електронів – $\partial f_0 / \partial \varepsilon \ \ \boldsymbol{\chi}_{\mathbf{p}}$ в стаціонарному випадку має вигляд:

$$\hat{\mathbf{I}}_d \boldsymbol{\chi}_{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{ph}} \boldsymbol{\chi}_{\mathbf{p}} = e\mathbf{E}\mathbf{v}_{\mathbf{p}} . \qquad (1)$$

де $f_0(\varepsilon)$ – рівноважна фермівська функція розподілу по енергії, $\mathbf{p}$ – квазіімпульс, $\boldsymbol{\chi}_{\mathbf{p}}$ – невідома функція, залежна від імпульсу електрона, $\hat{\mathbf{I}}_d$ и $\hat{\mathbf{I}}_{\mathrm{ph}}$ – оператори зіткнень електронів з дефектами і фононами відповідно, e – заряд електрона, $\mathbf{v}_{\mathbf{p}}$ – швидкість електрона, $\mathbf{E}$ – напруженість електричного поля.

У випадку одновимірного провідника з поверхнею Фермі у вигляді двох пар симетричних точок у просторі квазіімпульсів, рівняння (1) набуває вигляду:

$$\nu_1\chi_1 + \nu_{12}(\chi_1 - \chi_2) + \nu_{12}^{*}(\chi_1 + \chi_2) = eE\upsilon_1; \qquad (2)$$

$$\nu_2\chi_2 + \nu_{21}(\chi_2 - \chi_1) + \nu_{12}^{*}(\chi_2 + \chi_1) = eE\upsilon_2.$$

Тут матричні елементи оператора зіткнень ν_1 і ν_2 описують переходи електронів всередині кожної із пар симетричних точок (переходи між p_1 і $-p_1$), ν_{12} – між точками p_1 і p_2, ν_{12}^{*} – між точками p_1 і $-p_2$. Питома провідність одновимірного провідника може бути записана у вигляді:

$$\sigma = \sum_k \chi_{pFk}\, \upsilon_{Fk}\, \Pi_k / E, \qquad (3)$$

де підсумовування ведеться по парам симетричних точок, Π_k – внесок кожної такої пари у густину станів.

Якщо прийняти недіагональні матричні елементи інтеграла зіткнень рівними нулю, питомий опір, що відповідає правилу Маттиссена, можна представити у вигляді:

$$\rho_м=\rho_d+\rho_{ph} = C\left[\left(\frac{\upsilon_{\square}}{\nu_{d1}}+\frac{\upsilon_{\square}}{\nu_{d2}}\right)^{-1}+\left(\frac{\upsilon_{\square}}{\nu_{ph1}}+\frac{\upsilon_{\square}}{\nu_{ph2}}\right)^{-1}\right], \qquad (4)$$

де C – коефіцієнт не залежить від концентрації дефектів та температури і не входить у вираз для Δ.

Вже із (4) видно, що у випадку декількох пар точок принципово можливо максимально допустимі значення ВПМ Δ = 1. Дійсно, нехай, наприклад, $\nu_{d1}\to 0$ і $\nu_{ph2}\to 0$, величини же ν_{d2} і ν_{ph1} залишаються обмеженими. Іншими словами, дефекти взаємодіють тільки з електронами поблизу другої пари точок, фонони – поблизу першої. Тоді очевидно, що за наявності розсіювання тільки на дефектах, або тільки на фононах опір прямує до нуля, оскільки електрони поблизу точки, яка не взаємодіє з розсіювачем, необмежено прискорюються зовнішнім полем; при спільній дії дефектів і фононів опір відмінний від нуля. Таким чином, припущення про гранично велику різницю у впливі на електронну систему кожного із двох розсіювачів приводить до максимально можливих ВПМ, які перевищують спостережені експериментально для $NbSe_3$. Поверхня Фермі $NbSe_3$ складається з п’яти електронних груп, які можуть бути розбиті на два класи. Оскільки вакансії селену в $NbSe_3$ утворюються переважно в ланцюжках одного типу, то вони взаємодіють з електронами одного із двох класів.

Відповідно до результатів розділу 3, аномально велике значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір (≈ 120 %) було одержано для монокристала $NbSe_3$ в ході загартування від температури T_q = 463 К. Температурні залежності опору зразка $NbSe_3$ (рис. 8), одержані у результаті загартування від T_q = 463 К і у вихідному стані, в інтервалі температур вище ХЗГ-переходу близькі до лінійних.

Рис. 8. Температурні залежності електроопору зразка $NbSe_3$ у загартованому від T_q = 463 К (2) і у вихідному (1) станах.

Відмінністю цих залежностей від прямої пропорційності у межах точності експерименту і формули (4) можна знехтувати, тобто прийняти, що для зразка у вихідному стані $\rho_{ann} = aT$, для загартованого – $\rho_q = bT$, причому відношення електроопорів загартованого і відпаленого зразків b/a = 1,724. Відношення b/a при цьому характеризує величину ВПМ: $\Delta = 1 - a/b$. Відмітимо формальний характер введення для $NbSe_3$ величини Δ. Обумовлений дефектами електроопір ρ_d визначається екстраполяцією ρ_q до нульової температури, що позбавлено

прямого фізичного сенсу хоча б із-за наявності фазових переходів в області екстраполяції. Тому у даному випадку відношення *b/a* є більш адекватною характеристикою ВПМ, ніж Δ.

При температурах більших і порядку температури Дебая залежність $\rho \propto T$ для зразка без дефектів відповідає відомій асимптоті електроопору, пов'язаного із розсіюванням на фононах. У цьому інтервалі температур саме так ведуть себе частоти електрон-фононної релаксації: $\nu_{ph1} = A_1 T$ і $\nu_{ph2} = A_2 T$. Температурна залежність питомого опору зразка з дефектами, згідно (4), може наближатися до прямої пропорційності (з відмінним від випадку чистого зразка коефіцієнтом перед T) тільки в тому температурному інтервалі, в якому виконані такі нерівності:

$$\nu_{d2}\upsilon_1/\upsilon_2 >> \nu_{d1}. \qquad (5)$$

В цьому інтервалі температур відповідно до (4) маємо: $\rho_q \approx C(A_1/\upsilon_1)T$. Це означає, що при виконанні умови (5) внесок в струм вносять в основному електрони одного із двох класів, внесок другого стримується частими зіткненнями з дефектами. При цьому для ідеального зразка ($\nu_{d1}\to 0$ і $\nu_{d2}\to 0$) $\rho_{ann} = C(\upsilon_1/A_1 + \upsilon_2/A_2)^{-1}T$, тобто $b/a = 1 + A_1\upsilon_2/A_2\upsilon_1$ і внесок у струм вносять усі носії, що і приводить до значно меншого нахилу прямої $\rho(T)$ для зразка у вихідному стані, ніж для загартованого.

Таким чином, показано, що експериментальні залежності питомого електроопору $NbSe_3$ від температури можуть бути задовільно описані в рамках спрощеної моделі одновимірної ПФ, що являє собою дві пари симетричних точок в просторі квазіімпульсів. Аномально велике значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір для $NbSe_3$ обумовлено різним характером розсіювання електронів, які відносяться до різних структурних ланцюжків квазіодновимірного металу, на дефектах ґратки і на фононах.

ВИСНОВКИ

Основні результати дисертаційної роботи можна узагальнити у вигляді таких висновків.

1. Виявлено значне відхилення температурної залежності електроопору монокристалів $NbSe_3$ і $NbSe_2$ від лінійності при $T \geq 400$ К. За допомогою комплексного дослідження температурних залежностей опору $NbSe_3$ і $NbSe_2$ в різних середовищах (повітря, вакуум, аргон з парами селену) в інтервалі 300 – 550 К, досліджень відносної зміни лінійних розмірів $NbSe_2$, а також рентгеноструктурних досліджень показано, що при термічній обробці $NbSe_3$ і $NbSe_2$ утворюються вакансії селену, які обумовлюють відхилення електроопору від лінійної залежності. Наявність вакансій селену приводить до зменшення розмірів зразків $NbSe_2$ вздовж шарів та зростанню параметрів ґратки.

2. Досліджено зміну електроопору при варіаціях температурно-часових параметрів відпалів. Встановлено, що ефективна енергія утворення вакансій селену в квазідвовимірних монокристалах $NbSe_2$, зменшується в залежності від часу витримки, тобто із зростанням концентрації вакансій селену. Це дало можливість зробити припущення, що при утворенні вакансій селену відбувається перерозподіл носіїв заряду по мірі зростання концентрації вакансій і, як наслідок, послаблення зв'язків Nb-Se і посилення зв'язків Nb-Nb, що узгоджується з даними з теплового розширення та зміною параметрів ґратки.
3. Вперше на основі експериментальних даних з вимірювання температурних залежностей електроопору монокристалів $NbSe_2$ і $NbSe_3$ з вакансіями селену в інтервалі 78 – 300 К виявлено аномально велике значення (~ 150 %) температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір, що, вірогідно, є характерним для низьковимірних систем.
4. Запропоновано теоретична модель для пояснення великого позитивного значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір в $NbSe_3$, що ґрунтується на різному характері розсіювання електронів, які відносяться до різних структурних ланцюжків квазіодновимірного матеріалу, на дефектах ґратки і на фононах.
5. Встановлено, що утворення вакансій селену в квазіодновимірних монокристалах $NbSe_3$ приводить до слабкої зміни (≤ 2 %) температури високотемпературного ХЗГ-переходу, і не приводить до його призупинення. Це обумовлено переважним утворенням вакансій селену у ланцюжках, які не відповідають за утворення високотемпературного ХЗГ-переходу.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Мамалуй А.А, Шелест Т.Н., Чашка Х.Б. Влияние собственных точечных дефектов на электрофизические характеристики $NbSe_3$ // ФНТ.- 2000.- Т.26, №2.- С.176-180.

2. Копелиович А.И. Мамалуй А.А. Петренко Л.Г., Шелест Т.Н. Об отклонениях от правила Маттиссена в квазиодномерных проводниках // ФНТ.- 2002.- Т.28, №10.- С.1078-1082.

3. Mamalui A.A., Shelest T.N., Fatyanova N.B., Sirenko V.A. The influence of point defects on the temperature dependence of quasi-two-dimensional 2H-$NbSe_2$ resistivity // Functional Materials.- 2005.- V.12, №3.- P.521-525.

4. Мамалуй А.А., Шелест Т.Н., Фатьянова Н.Б. Влияние вакансий на свойства низкоразмерных систем $NbSe_2$ и $NbSe_3$. // Вісник ХНУ.- 2006.- №739.- серія "Фізика".- Вип.9.- С.94-97.

5. Mamalui A.A., Shelest T.N., Chashka H.B. Thermodynamically equilibrium point defect in the low-dimensional systems // Condensed Matter Physics.- 1999.- V.2, №4(20).- P.617-620.

6. Шелест Т.Н. Температурная зависимость электросопротивления одномерных монокристаллов $NbSe_3$ в области 78 – 600 К // Збірник доповідей першої науково-практичної конференції “Актуальні проблеми сучасної науки у дослідженнях молодих вчених м. Харкова” Харків (Україна).- 1997.- С.99-100.

7. Шелест Т.Н., Мамалуй А.А., Фатьянова Н.Б., Федорченко В.И., Чашка Х.Б. Температурная зависимость электросопротивления квазиодномерных систем с дефектами решетки // Труды международной научно-технич. конф. “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”.- Харьков (Украина).- 1997.- С.405-407.

8. Мамалуй А.А., Шелест Т.Н., Фатьянова Н.Б. Влияние вакансий на свойства низкоразмерных систем $NbSe_2$ и $NbSe_3$ // Матеріали 7-ї Міжнародної конф. “Фізичні явища в твердих тілах”.- Харків (Україна).- 2005.- С.117.

9. Mamalui A.A., Shelest T.N., Chashka H.B. Thermodynamically equilibrium point defect in the low-dimensional systems // Abstr. of the IV Ukrainian-Polish Meeting on “Phase Transitions and ferroelectric physics”.- Dnepropetrovsk (Ukraine).- 1998.- P.49.

10. Мамалуй А.А, Шелест Т.Н., Чашка Х.Б. Термодинамически равновесные точечные дефекты в низкоразмерных системах // Тез. IX науково-технічної конф. “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів”.- Ужгород (Україна).- 1998.- С.97.

11. Мамалуй А.А, Шелест Т.Н., Чашка Х.Б. Термодинамически равновесные дефекты и отклонение от правила Маттисена в $NbSe_3$ // Тез. IX науково-технічної конф. “Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів”.- Ужгород (Україна).- 1998.- С.104.

12. Shelest T.N., Mamalui A.A. Chashka H.B. Fomina L.P. Influence of Se vacancies on the electroresistance of $NbSe_2$ and $NbSe_3$ // Abstr. of the 18th General Conf. of the “Condensed Matter Division”.- Montreux (Switzerland).- 2000.- P.43.

13. Mamalui A.A. and Shelest T.N. Deviation from Matthiessen Rule in the $NbSe_3$ and $NbSe_2$ with Vacancies // Abstr. of the 24th Int. Conf. on “Low Temperature Physics” (LT24).- Orlando, Florida (USA).- 2005.- P.106.

14. Мамалуй А.А., Шелест Т.Н. Температурная зависимость электросопротивления квазиодномерных и квазидвумерных металлических систем // Тез. межд. конф. “Физика конденсированного состояния вещества при низких температурах”.- Харьков (Украина).- 2006.- С.174-176.

АНОТАЦІЯ

Шелест Т.М. **Вплив вакансій селену на електрофізичні властивості квазінизьковимірних систем $NbSe_2$ та $NbSe_3$.- Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового степеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.- Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, Харків, 2007.

Експериментально встановлено температурні і температурно-часові залежності електроопору у квазідвовимірних $NbSe_2$ і квазіодновимірних $NbSe_3$ монокристалах в широкому інтервалі температур. Комплексним дослідженням температурних залежностей електроопору $NbSe_3$ і $NbSe_2$ у різних середовищах (повітря, вакуум, аргон с парами селену), теплового розширення $NbSe_2$ в інтервалі 300 - 550 К, а також рентгенівськими дослідженнями показано, що при термічній обробці $NbSe_3$ і $NbSe_2$ утворюються вакансії селену. Встановлено, що ефективна енергія утворення вакансій селену в квазідвовимірних монокристалах $NbSe_2$, зменшується з ростом концентрації вакансій селену. Це дало можливість запропонувати модель утворення вакансій селену, яка передбачає перерозподіл носіїв заряду по мірі зростання концентрації вакансій і, як наслідок, послаблення зв'язків Nb-Se і посилення зв'язків Nb-Nb.

Вперше виявлено аномально велике значення (~ 150 %) температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір для $NbSe_2$ і $NbSe_3$ в інтервалі 78 - 300 К, що, вірогідно, є характерним для низьковимірних систем. Запропоновано теоретичну модель для пояснення великого позитивного значення температурно-залежної частини вакансійного внеску в електроопір в $NbSe_3$, що ґрунтується на різному характері розсіювання електронів, які відносяться до різних структурних ланцюжків квазіодновимірного матеріалу, на дефектах ґратки і на фононах. Встановлено, що утворення вакансій селену в квазіодновимірних монокристалах $NbSe_3$ приводить до слабкої зміни температури високотемпературного ХЗГ-переходу, і не приводить до його призупинення, що обумовлено утворенням вакансій селену переважно у ланцюжках тільки одного типу.

Ключові слова: квазінизьковимірні системи, вакансія, енергія утворення вакансій, електроопір, ХЗГ-перехід.

АННОТАЦИЯ

Шелест Т.Н. **Влияние вакансий селена на электрофизические свойства квазинизкоразмерных систем $NbSe_2$ и $NbSe_3$.- Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07- физика твердого тела.- Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины, Харьков, 2007.

Экспериментально исследованы температурные и температурно-временные зависимости электросопротивления в квазидвумерных монокристаллах $NbSe_2$ и

квазиодномерных монокристаллах $NbSe_3$ в широкой области температур. Комплексными исследованиями температурных зависимостей электросопротивления $NbSe_3$ и $NbSe_2$ в различных средах (воздух, вакуум, аргон с парами селена), теплового расширения $NbSe_2$ в области 300 - 550 К, а также рентгеновскими исследованиями показано, что при термической обработке $NbSe_3$ и $NbSe_2$ образуются вакансии селена. Определена энергия образования вакансий селена в квазиодномерных и квазадвумерных монокристаллах $NbSe_3$ и $NbSe_2$, произведена оценка концентрации вакансий селена в $NbSe_2$.

Изучено поведение электросопротивления $NbSe_2$ при вариации температурно-временных параметров. Временные сечения полученных изотермических зависимостей электросопротивления позволили оценить зависимость энергии образования вакансий селена от времени выдержки. Установлено, что эффективная энергия образования вакансий селена в квазидвумерных монокристаллах $NbSe_2$, уменьшается с ростом времени выдержки, то есть с ростом концентрации вакансий селена. Это позволило предложить модель образования вакансий селена, которая предполагает перераспределение носителей заряда по мере роста концентраций вакансий, и, как следствие ослабление связей Nb-Se и усиление связей Nb-Nb.

Изучено влияние вакансий селена, созданных дегазацией атомов селена при повышенных температурах и последующим быстрым охлаждением, на температурную зависимость электросопротивления монокристаллов $NbSe_3$ и $NbSe_2$ в области 78 - 300 К. Для полученных зависимостей выделена температурная зависимость вакансионного вклада в электросопротивление. Установлено, что температурно-зависящая часть вакансионного вклада в электросопротивление для $NbSe_3$ и $NbSe_2$ достигает аномально больших значений (~ 150 %), что, по-видимому, является характерным для низкоразмерных систем. Показано, что характер температурной зависимости вакансионного вклада в электросопротивление для $NbSe_2$ зависит от качества образца. Предложена теоретическая модель для объяснения большого положительного значения температурно-зависящей части вакансионного вклада в электросопротивление для $NbSe_3$, основанная на различном характере рассеяния электронов, локализованных на разных структурных цепочках квазиодномерного металла, на дефектах решетки и на фононах.

Установлено, что образование вакансий селена в квазиодномерных монокристаллах $NbSe_3$ приводит к слабому изменению температуры высокотемпературного ВЗП-перехода, и не приводит к его подавлению. Это обусловлено тем, что преимущественное образование вакансий селена, происходит в цепочках, которые не ответственны за образование высокотемпературной ВЗП.

Ключевые слова: квазинизкоразмерные системы, вакансия, энергия образования вакансий, электросопротивление, ВЗП-переход.

ABSTRACT

Shelest T.N. **Influence of selenium vacancies on electrophysical properties of quasi-low-dimensional systems $NbSe_2$ and $NbSe_3$.-** Manuscript.

Thesis for competition of a scientific degree of Candidate of physics-mathematical sciences in specialty 01.04.07 - solid state physics.- Institute of electrophysics and radiation technologies of the National academy of sciences of Ukraine. Kharkiv, 2007.

Temperature and temperature-time resistivity dependencies in quasi-two-dimensional $NbSe_2$ and quasi-one-dimensional $NbSe_3$ crystals were experimentally investigated in a wide range of temperatures. The formation of selenium vacancies during thermal treatment was shown by complex research of temperature resistivity dependencies $NbSe_3$ and $NbSe_2$ in various mediums (air, vacuum, and argon with selenium vapors), thermal expansion in a range of 300-550 K, and by x-ray investigations. Effective energy decrease of selenium vacancies formation in quasi-two-dimensional crystals with the growth of selenium vacancies concentration was established. It is proposed a model of selenium vacancies formation which provides for a redistribution of charge carriers with the increase of vacancies concentration causing attenuation of Nb-Se bonds and amplification of Nb-Nb bonds.

An anomalous large value (~150%) of temperature dependent part of vacancies contribution to electric resistivity for $NbSe_2$ and $NbSe_3$ in a range of 78-300 K was firstly discovered. It is assumed to be characteristic for low-dimensional systems. A theoretical model for explanation of a great positive value of temperature-depended part of vacancies contribution to electric resistivity in $NbSe_3$ was proposed. It is based on a different character of the scattering on lattice defects and phonons for electrons localized on different structural chains of the quasi-one-dimensional metal. It is established the formation of selenium vacancies in quasi-one-dimensional crystals $NbSe_3$ results in faint temperature change of high-temperature CDW-transition and it doesn't cause its suppress. It is attributed to formation of selenium vacancies predominantly in only one type chains.

Key words: quasi-low-dimensional systems, vacancies, energy of vacancies formation, resistivity, CDW-transition.

Підписано до друку 20.08.07. Формат 60x84/16.
Папір офсетний. Друк ризографія.
Ум. друк. арк. 0,9. Тир. 100 прим. Зам. № 210-07.

Надруковано СПД ФО Бровін О.В. Св-во 2708608999.
61022, м. Харків, майдан свободи, 7. Т. (057) 758-01-08