

Уникальные структурные особенности ленточных вискеро́в NbS₃В. П. Мартовицкий⁺¹⁾, А. Ю. Клоков⁺, В. Я. Покровский*⁺Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 июня 2023 г.

После переработки 29 июня 2023 г.

Принята к публикации 30 июня 2023 г.

Рентгенодифракционный анализ ленточных вискеро́в NbS₃ выявил в них три различных особенности структуры: 1) мелкокристаллическое строение по всему объему с преимущественной ориентацией вдоль направления [001], перпендикулярного к длинной оси вискера **b**; 2) сочетание кристаллических макроблоков длиной до 0.5 мм с мелкими кристаллитами различных ориентаций и 3) сочетание кристаллических макроблоков с закручиванием плоскостей вокруг оси **b** по левому винту с шагом 1.25° на каждые 0.2 мм и возвращением в следующем блоке к начальной ориентации. Структурные особенности 2) и 3) вискеро́в NbS₃ ранее не наблюдались, и авторам неизвестны кристаллы неорганических материалов с подобными свойствами. Все кристаллиты характеризуются практически прямыми углами элементарной ячейки с примерно одинаковым значением параметра решетки вдоль оси **c** (18.130 Å), в то время как постоянные решетки **a** и **b** заметно отличаются в одном и том же образце. При этом все кристаллиты можно отнести не к фазе I, как ожидалось, а к фазе IV. Прямой угол между осями **a** и **c** можно объяснить двойникованием фазы I вдоль оси **c**. Различия в параметрах решетки в макроблоках свидетельствуют о больших напряжениях структур. Подобные напряжения в области двойников (и/или дефектов упаковки) могут существенно влиять на концентрацию свободных электронов и играть ключевую роль в формировании волн зарядовой плотности в разных фазах NbS₃.

DOI: 10.31857/S1234567823150089, EDN: hxolmx

Соединение NbS₃ получено в виде многочисленных политипов [1–3] (табл. 1), еще ряд политипов предсказан теоретически [4]. Наиболее широко исследованы триклинная (NbS₃-I) [5] и моноклинная (NbS₃-II) [6] фазы. Моноклинная фаза интересна благодаря трем волнам зарядовой плотности (ВЗП), наблюдающимся в ней, две из которых формируются выше комнатной температуры. В этом смысле, соединение NbS₃-II уникально: в отличие от других родственных соединений, в которых тоже наблюдались ВЗП (NbSe₃, TaS₃), только в NbS₃ структурный переход с появлением ВЗП наблюдается выше комнатной температуры, что предполагает возможность практического применения этих вискеро́в. Первые результаты на фазе II были получены в 1980-х гг., однако интенсивное изучение NbS₃-II началось примерно с 2009 г., когда были установлены воспроизводимые условия синтеза этой фазы [7, 8]. Ранее, как правило, в выращенных “коконах” преобладала фаза I. В этой фазе отсутствуют ВЗП, которые могли бы переносить ток. Удвоение периода вдоль направления роста вискеро́в, оси **b**, можно рассматривать как

особый случай ВЗП, которая, в принципе, не может скользить. Тем не менее, в NbS₃-I наблюдалась нелинейная проводимость, вид которой зависел от условий синтеза [9, 10]. Природа этого явления до конца не выяснена.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек политипов NbS₃, известные из предыдущих экспериментов. Для фазы IV из [1] оси **a** и **b** переставлены местами²⁾

# фазы	a , Å	b , Å	c , Å	α , °	β , °	γ , °	Ссылка
I	4.963	6.730	9.144	90	97.17	90	[1]
II	9.6509	3.3459	19.850	90	110.695	90	[13]
IIa	8.6–8.8	3.3	21.7				[2]
IV	4.9736	6.7515	18.1312	90	90.116	90	[1]
V	4.950	3.358	9.079	90	97.35	90	[1]
VI	4.961	6.743	9.137	90	97.05	90	[3]

Среди известных политипов фаза I обладает самой простой структурой [11]. В элементарной ячей-

²⁾ Авторы [1] для фазы IV переставили местами оси **a** и **b**. Такую перестановку осей можно допустить при исследовании поликристаллов, но вискеры NbS₃ всех полиморфных структур с квазидноосной структурой всегда растут вдоль самой сильной связи, которая с первой работы [5] обозначена как ось **b**.

¹⁾ e-mail: victormart@yandex.ru

ке содержатся всего 2 цепочки Nb, поэтому ячейку данной фазы можно рассматривать как “кирпичик”. Комбинируя 4 таких “кирпичика”, можно составить элементарную ячейку фазы II, содержащую 8 цепочек [12, 13]. Перечисленные выше особенности NbS₃-I объясняют необходимость точного знания структурных свойств этой фазы. Тем более, с учетом недавних результатов [1–4], структура NbS₃-I требует, как минимум, уточнения. Также интересно было бы изучить дефектную структуру этой фазы.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании вискеро́в, выращенных в ИРЭ и, на основании их электрофизических свойств, номинально аттестованных как фаза I. Мы обнаружили, что вискеры этой фазы, согласно классификации [1], относятся к IV типу полиморфной структуры и могут кристаллизоваться как в виде мелких кристаллитов, так и в виде сочетания крупных и мелких кристаллитов, а также в виде только крупных макробо́лков до 0.5 мм в направлении длинной оси. В последнем случае наблюдается закручивание кристаллической решетки по левостороннему винту вокруг оси **b**, совпадающей с длинной осью вискера.

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert MRD с первичным гибридным монохроматором.

Все исследованные образцы были получены в одном цикле роста из газовой фазы. В ампулу загружались ниобий и сера (с небольшим избытком) и поддерживался градиент температуры 570–610 °С. Из семи ленточных вискеро́в, расположенных параллельно друг другу с расстоянием около 2 мм между ними, образец #1 был на 2 мм длиннее остальных, что позволило получить его структурные параметры. Однако, при попытке переместить его на отдельный кристаллодержатель для съемки дифрактограммы он превратился в клубок спутанных волокон. Остальные 6 образцов были близки по структуре к образцу #2, характеристики которого подробно представлены в данной статье, с различной концентрацией мелких кристаллитов. Попытки удалить эти вискеры для анализа лучшего по морфологии образца #2 также привели к превращению их в клубки волокон. Таким образом, всего было исследовано 3 образца, причем образец #3 был изначально отобран как наиболее совершенный по внешнему виду, не содержащий видимых дефектов – признаков мелких кристаллитов.

На рисунке 1 приведены дифрактограммы двух вискеро́в: #3, состоящего исключительно из крупных кристаллических бо́лков (верхняя кривая), и #2, содержащего также мелкие разориентированные

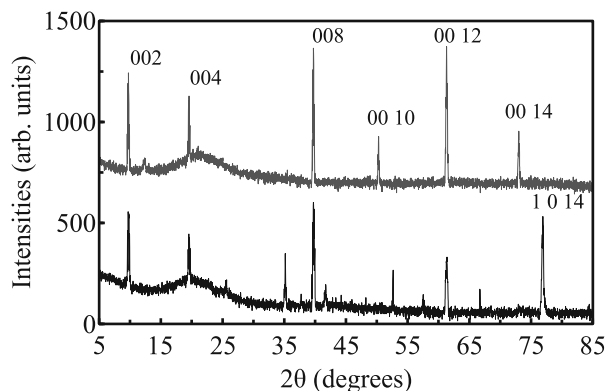


Рис. 1. (Цветной онлайн) Дифрактограммы образца #2 (внизу) и образца #3 (вверху). На верхней кривой присутствуют только рефлексы (00*l*) типа. На нижней кривой, помимо этих рефлексов, присутствует целый ряд рефлексов от разориентированных кристаллитов и сильный рефлекс (1 0 14) от бо́лка другой ориентации

кристаллиты (нижняя). Боковая поверхность обоих вискеро́в, представляющих собой слегка уплощенные ленты, совпадает с гранью (001). Эта грань перпендикулярна к слабой ван-дер-ваальсовой связи между двойными пакетами трехгранных призм. Именно от этой грани были записаны дифрактограммы. На верхней дифрактограмме (образец #3) видны только рефлексы серии (00*l*), тогда как на нижней дифрактограмме (образец #2), помимо этой же серии рефлексов, присутствуют более слабые рефлексы от мелких кристаллитов и сильный рефлекс (1 0 14) от бо́лка другой ориентации.

На рисунке 2 приведены кривые качания в диапазоне углов от $\omega - \theta = -4$ до 4 образца #2, где ω – угол падения рентгеновского луча на образец, θ – угол дифракции. На верхней кривой (008) присутствует пик только от монокристаллического бо́лка, тогда как на средней кривой (0012), помимо пика от того же монокристаллического бо́лка, видны слабые пики от мелких кристаллитов, которая полностью доминирует в образце #1 и не содержит рефлексов (002), (004) и (008). На вставке к рис. 2 приведены кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования с третьим кристаллом анализатором на рефлексе (0012) для основного бо́лка и одного из мелких кристаллитов. Полуширина рефлекса мелкого кристаллита уширена из-за малой толщины, его максимум сдвинут в сторону меньших углов по сравнению с максимумом пика от основного кристалла. При скользящем падении рентгеновских лучей на ленту после поворота образца на 88° вокруг горизонтальной оси интенсивность и число пиков от мелких кристаллитов возрастает (нижняя кривая на рис. 2).

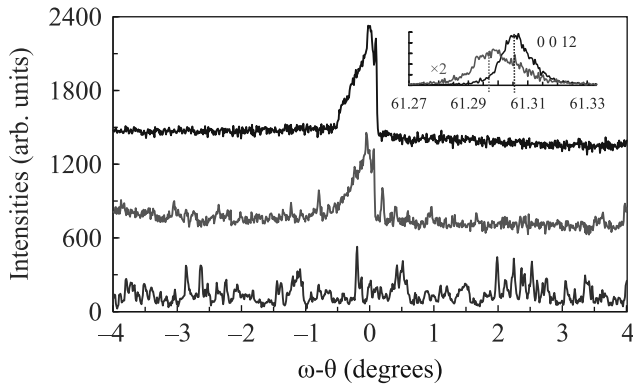


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кривые качания образца # 2 на рефлексах (008) (верхняя) и (0 0 12) (средняя), а также на рефлексе (0 2 12) после наклона образца от вертикали на 88° (нижняя). На вставке: кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования с третьим кристаллом-анализатором на рефлексе (0 0 12) для определения параметров решетки вдоль оси *c* крупных и мелких кристаллитов

Для определения параметров решетки вдоль осей **a** и **b**, а также углов между этими осями и осью **c**, нами использовались пары асимметричных рефлексов (1 0 12) – ($\bar{1}$ 0 12) и (028) – ($\bar{0}$ 28), соответственно.

На рисунке 3 приведены кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования с третьим кристаллом-анализатором

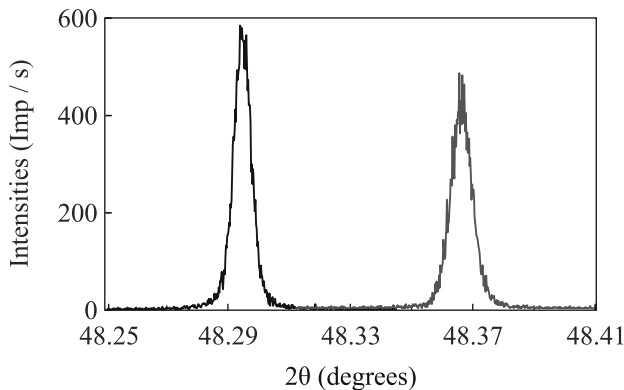


Рис. 3. (Цветной онлайн) Кривые $(2\theta - \omega)$ – сканирования с третьим кристаллом-анализатором на рефлексах ($\bar{0}$ 28) (черная) и (028) (красная) образца # 2. Присутствует небольшое моноклинное искажение угла α между осями **b** и **c**

на рефлексах ($\bar{0}$ 28) (черная) и (028) (красная) образца # 2. Присутствует небольшое моноклинное искажение угла между осями **b** и **c**. При известном значении $c_{M(004)} = 18.1312 \text{ \AA}$ находим по формулам кристаллографии для моноклинной решетки $b_M = 6.7518 \text{ \AA}$, $\alpha_M = 90.087^\circ$. На рисунке 4 для этого же образца приведены кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования

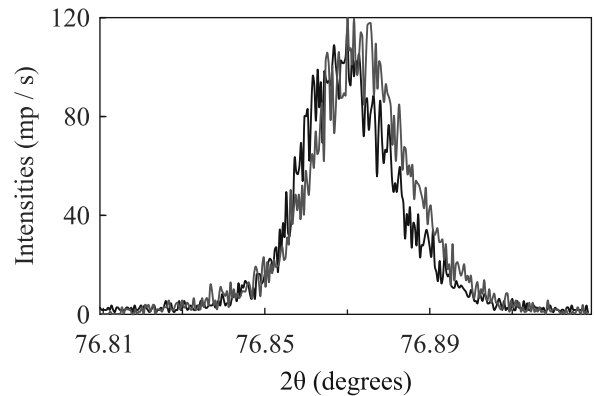


Рис. 4. (Цветной онлайн) Кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования с третьим кристаллом-анализатором со щелью 0.1 мм на асимметричных рефлексах ($\bar{1}$ 0 14) (черная) и (1 0 14) (красная) образца # 2. Угол β между осями **a** и **c** прямой

с третьим кристаллом-анализатором со щелью 0.1 мм на асимметричных рефлексах ($\bar{1}$ 0 14) с углом наклона $\psi_1 = -15.5^\circ$ (черная) и (1 0 14) с $\psi_2 = 18.4^\circ$ (красная). Для среднего значения $2\theta = 76.874^\circ$ находим по формулам кристаллографии $M = 4.260 \text{ \AA}$ с расчетным углом наклона $\psi_{(001)/(1\ 0\ 14)} = 16.9^\circ$ при допущении перпендикулярности осей **a** и **c**, что хорошо совпадает со средним экспериментальным значением угла наклона.

Полученные результаты собраны в таблицу³⁾. Все кристаллиты соответствуют IV типу структуры по классификации авторов работы [1]⁴⁾.

Как видно из табл. 2, для всех кристаллитов угол $\beta = 90^\circ$, в то время как фаза NbS₃-I предполагает между осями **a** и **c** угол $\beta = 97.17^\circ$ [5, 11]. Элементарную же ячейку фазы IV можно представить как комбинацию двух ячеек фазы I, находящихся в двойниковом положении по отношению друг к другу вдоль оси **c** (рис. 5)⁵⁾. В этом случае постоянная решетки вдоль оси **c** удваивается, а угол β становится прямым. Таким образом, хотя исследуемые образцы

³⁾ Наш эксперимент пока не позволил определить, есть ли удвоение параметров решетки вдоль осей **b** и **c**. Мы привели наши результаты в соответствие с известными данными для IV фазы. [1]. Об удвоении вдоль оси **b** также свидетельствует высокое удельное сопротивление образцов.

⁴⁾ К такому же выводу привел анализ наших образцов коллегами из университета Джорджии (США), авторами работы [1].

⁵⁾ В структуре, предложенной авторами [1] для фазы IV, одна пара треугольных призм также находится в двойниковом положении по отношению ко второй паре, однако со сдвигом вдоль оси **a** (в их обозначении – **b**). Большое значение R-фактора уточнения wR , 11.38 % [1], позволяет нам предложить альтернативный вариант, который представляется более естественным.

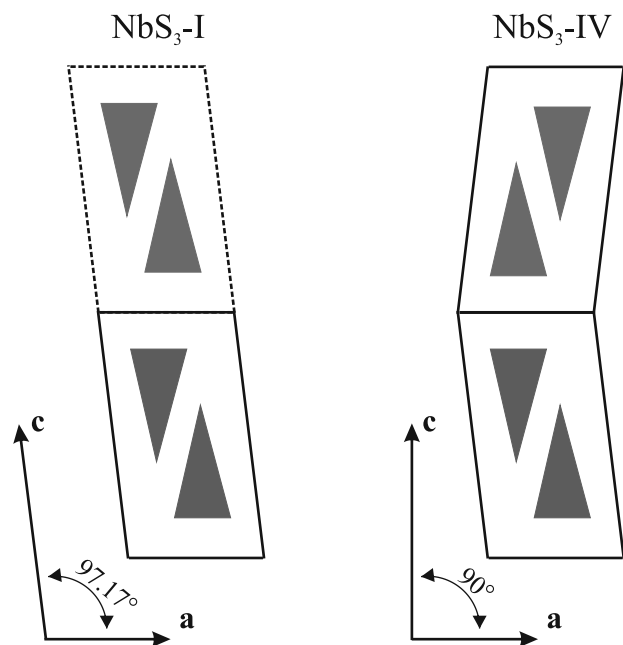


Рис. 5. (Цветной онлайн) Проекция элементарных ячеек $\text{NbS}_3\text{-I}$ и $\text{NbS}_3\text{-IV}$ вдоль цепочек ниобия, находящихся в центрах трехгранных призм. Вероятной причиной образования прямого угла между осями $\mathbf{a}$ и $\mathbf{c}$ в фазе IV является двойниковое положение второй пары цепочек при удвоении параметра решетки вдоль оси $\mathbf{c}$

не относятся к фазе I, фаза IV, по-видимому, составлена из двух ячеек фазы I, которую, как и ранее, можно рассматривать как “элементарный кирпичик” [12, 13].

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки вискеро NbS_3 . 2_M и 2_P – моно- и поликристаллическая части образца # 2

#	$\mathbf{a}$, Å	$\mathbf{b}$, Å	$\mathbf{c}$, Å	α , °	β , °	γ , °
1	3.806	6.594	18.1332	90	90	90
2_M	4.260	6.7518	18.1312	90.087	90	90
2_P	4.759	6.5964	18.1328	90.0	90	90
3	5.025	6.7662	18.1312	90.093	90	90

Подчеркнем, что среди всех известных политипов NbS_3 только в структуре фазы IV все три угла элементарной ячейки близки к 90° , тогда как для других фаз значение одного угла близко либо к 97° , либо к 110° [1].

Для мелких кристаллитов образца # 2 нами были использованы пары рефлексов $(1\ 0\ 12) - (\bar{1}\ 0\ 12)$ и $(0\ 2\ 12) - (0\ \bar{2}\ 12)$ для определения параметров решетки вдоль осей $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$, соответственно. Полученные значения соответствуют ромбической структуре $a_P = 4.759\text{ Å}$, $b_P = 6.5964\text{ Å}$ и заметно отличаются от параметров структуры основных кристаллических блоков этого образца.

На рисунке 6 приведены кривые X-сканирования со щелью 0.1 мм на рефлексе $(0\ 0\ 12)$ вдоль горизон-

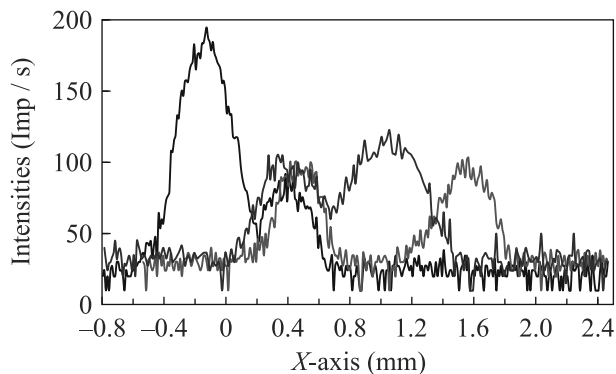


Рис. 6. (Цветной онлайн) Кривые X-сканирования со щелью 0.1 мм на рефлексе $(0\ 0\ 12)$ вискера 3, расположенного горизонтально, при углах отклонения образца вокруг горизонтальной оси на $\psi_1 = -3.5^\circ$ (черная тонкая), $\psi_2 = -5^\circ$ (синяя) и $\psi_3 = -2^\circ$ (красная)

тально расположенной длинной оси вискера образца # 3 при различных углах отклонения (ψ) кристаллодержателя от вертикали. Из рисунка 6 видно, что вискер состоит, по крайней мере, из четырех блоков. На самом деле, самый интенсивный пик в положении $X = -0.2\text{ мм}$ соответствует двум блокам с небольшой разориентацией между ними. Поэтому измерения проводились на отдельно стоящем, самом дальнем блоке с $X \approx 1.6\text{ мм}$. На рисунке 7 приведены кривые ψ -сканирования в локальных точках этого блока

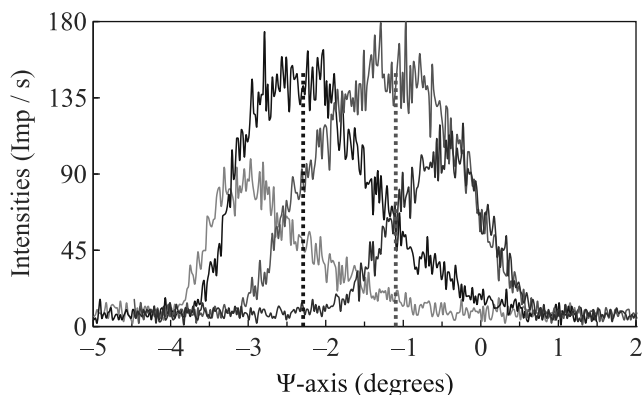


Рис. 7. (Цветной онлайн) Кривые ψ -сканирования на рефлексе $(0\ 0\ 12)$ со щелью 0.1 мм для самого правого блока в точках $X = 1.35\text{ мм}$ (зеленая), $X = 1.55\text{ мм}$ (черная), $X = 1.75\text{ мм}$ (красная), $X = 1.95\text{ мм}$ (синяя). По мере движения к концу вискера 3 плоскость (001) закручивается вокруг его оси по левому винту

со щелью 0.1 мм и шагом 0.2 мм по оси X . Несмотря на малую чувствительность интенсивности к углу поворота образца вокруг горизонтальной оси, хорошо видно возрастание среднего значения угла ψ при

сдвиге точки измерения в сторону больших значений по оси X . Это соответствует закручиванию кристаллических плоскостей (001) в измеряемом блоке по левостороннему винту вблизи центра блока в 1.25° на 0.2 мм. Закручивание наблюдается в каждом отдельном блоке исследованного образца, но в других блоках оно менее наглядно из-за частичного наложения одного блока на другой. Тем не менее, отчетливо видно, что блок с максимальной интенсивностью при $X = 1.0$ мм на рис. 6 имеет минимальное значение по оси $\psi = -5^\circ$, а в оптическом микроскопе по отблеску от грани видно, что среднее положение плоскости (001) этого вискера остается неизменным по всей его длине. Из этого можно предположить, что левостороннее закручивание периодически сбрасывается в противоположном направлении, что и может быть причиной разбиения вискера на блоки.

Закручивание кристаллических плоскостей вокруг оси вискера заметно понижает интенсивность асимметричных рефлексов, имеющих компоненту вдоль оси a , тогда как интенсивность других рефлексов практически не изменяется. Значит, слабой связью в структуре NbS₃ IV типа является связь между атомами ниобия и серы из соседних трехгранных призм. Поэтому для определения параметра решетки вдоль оси a нам пришлось использовать вместо третьего кристалла-анализатора параллельный анализатор, точность углового определения которого примерно на порядок ниже, зато интенсивность рефлекса на тот же порядок выше. Полученное значение ($= 5.025 \text{ \AA}$) заметно отличается от значения в кристалле # 2 ($4.260 \text{ \AA}$), тогда как другие параметры близки ($b = 6.7682 \text{ \AA}$, $c = 18.1312 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.093^\circ$).

Вариации значений параметров решетки вдоль оси b и, еще более существенные, — вдоль оси a (табл. 1), свидетельствуют о больших внутренних напряжениях в вискерах. Об этих напряжениях свидетельствует и превращение кристаллов в клубки волокон даже при легком прикосновении к ним. Вариации параметров решетки естественно связать с отклонениями от стехиометрии, приводящими к появлению двойников и дефектов упаковки. При этом моноклинная решетка способствует возникновению внутренних напряжений при столкновении растущих фрагментов двойников. Этот эффект может оказаться ключом для понимания физики образования ВЗП в разных фазах NbS₃. Так, значение параметра решетки вдоль оси a связано с расстоянием между атомами серы в соседних трехгранных призмах, и его возрастание повышает вероятность принадлежности к зоне проводимости одного электрона у каждого атома серы. Таким образом, концентрация свобод-

ных электронов может существенно варьироваться даже в пределах одного политипа. Этим, возможно, объясняется различие между низкоомными образцами NbS₃-II, в которых происходит образование ВЗП (ВЗП-2) при 150 К, и высокоомными образцами той же фазы, в которых ВЗП-2 не образуется [14, 15]. Наибольшие напряжения можно ожидать в области двойников или дефектов упаковки, что может стать причиной возникновения на них ВЗП толщиной в несколько атомных слоев [16].

В заключение, в настоящей работе установлено, что вискеры NbS₃, номинально относившиеся к фазе I, относятся к IV политипу с небольшой моноклинризацией (менее одной десятой градуса от прямого угла между осями b и c). Наиболее вероятно, элементарную ячейку этого политипа можно представить как комбинацию двух ячеек фазы I, находящихся одна по отношению к другой в двойниковом положении. При этом выявлено три разновидности вискеро:

- состоящие исключительно из мелких кристаллитов с преимущественной ориентацией вдоль оси c ;
- сочетающие крупные блоки размером до 0.5 мм с облепляющими их мелкими кристаллитами;
- состоящие исключительно из крупных блоков, кристаллические плоскости которых закручены относительно оси вискера по левостороннему винту.

И сочетание крупных кристаллических блоков с мелкими разориентированными кристаллитами в одном и том же вискере, и закручивание по левостороннему винту с периодическим возвратом к среднему азимутальному положению ранее не наблюдалось. Учитывая высокий уровень внутренних напряжений, на вискеры NbS₃-IV всех трех обнаруженных типов могла оказать влияние послеростовая трансформация структуры различной глубины, в зависимости от их стехиометрического состава. Внутренние напряжения, приводящие к огромным вариациям постоянной решетки в пределах одной фазы (вдоль оси a — более 30 %), а, значит, — и концентрации свободных электронов, могут играть ключевую роль в формировании волн зарядовой плотности в различных политипах NbS₃, в частности, — на двойниках и/или дефектах упаковки.

Авторы благодарны М. В. Никитину за помощь в подготовке образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда 22-12-00319.

1. M. A. Bloodgood, P. Wei, E. Aytan, K. N. Bozhilov, A. A. Balandin, and T. T. Salguero, APL. Mater. **6**, 026602 (2018).

2. С. Г. Зыбцев, Н. Ю. Табачкова, В. Я. Покровский, С. А. Никонов, А. А. Майзлах, С. В. Зайцев-Зотов, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 36 (2021).
3. M. A. Bloodgood, Y. Ghafouri, P. Wei, and T. T. Salguero, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 173103 (2022).
4. S. Conejeros, B. Guster, P. Alemany, J.-P. Pouget, and E. Canadell, *Chemistry of Materials* **33**, 5449 (2021).
5. J. Rijnsdorp and F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **25**, 32 (1978).
6. S. Kikkawa, N. Ogawa, and M. Kuizumi, *J. Solid State Chem.* **41**, 315 (1982).
7. S. G. Zybtssev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, and S. V. Zaitsev-Zotov, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 152112 (2009).
8. В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, М. В. Никитин, И. Г. Горлова, В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, *УФН* **183** 33 (2013).
9. M. E. Itkis, F. Ya. Nad', S. V. Zaitsev-Zotov, and F. Lévy, *Solid State Commun.* **71**, 895 (1989).
10. V. Nasretdinova and S. Zaitsev-Zotov, *Physica B* **407**, 1984 (2012).
11. P. Monceau, *Adv. Phys.* **61**, 325, (2012).
12. A. Prodan, A. Budkowski, S. W. Boswell, V. Marinkovic, J. C. Bennett, and J. M. Corbett, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 4171 (1988).
13. E. Zupanic, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Šturm, E. Tchernychova, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtssev, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, W. T. Chen, Woei Wu Pai, J. C. Bennett, and A. Prodan, *Phys. Rev. B* **98**, 174113 (2018).
14. M. Abdel-Hafiez, R. Thiyagarajan, A. Majumdar, R. Ahuja, W. Luo, A. N. Vasiliev, A. A. Maarouf, S. G. Zybtssev, V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov, V. V. Pavlovskiy, W. W. Pai, W. Yang, and L. V. Kulik, *Phys. Rev. B* **99**, 235126 (2019).
15. S. G. Zybtssev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **95**, 035110 (2017).
16. W. W. Pai, M. W. Chu, W. T. Chen, V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov, S. G. Zybtssev, V. F. Nasretdinova, M. D. Ustenko, E. Zupanič, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Šturm, A. Prodan, E. Tchernychova, and J. C. Bennett, *Труды XXII Международного симпозиума, Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н. И. Лобачевского, Н. Новгород* (2018).