## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Высокочастотные, "квантовые" и электромеханические эффекты в квазиодномерных кристаллах с волной зарядовой плотности

В.Я. Покровский, С.Г. Зыбцев, М.В. Никитин, И.Г. Горлова, В.Ф. Насретдинова, С.В. Зайцев-Зотов

Приводятся недавно полученные результаты в области физики волны зарядовой плотности (ВЗП). Описываются условия синтеза и исследования уникальных свойств квазиодномерного соединения NbS<sub>3</sub>, в котором ВЗП существует при комнатной температуре и обладает высокой когерентностью. Рассматривается своеобразное наблюдаемое в микро- и нанообразцах K<sub>0,3</sub>MoO<sub>3</sub> и NbSe<sub>3</sub> "квантование", связанное с дискретностью значений волнового вектора. Обсуждается кручение квазиодномерных проводников под действием электрического поля. Представлены результаты исследования вызванного движением ВЗП кручения, имеющего шумовой характер. Приведены результаты исследования обратного эффекта, т.е. модуляции напряжения при кручении образца с помощью внешнего привода. Описаны также результаты исследования нелинейной проводимости TiS<sub>3</sub> — квазиодномерного соединения, не относящегося к семейству классических пайерлсовских проводников.

PACS numbers: 61.44.Fw, 62.25.-g, 71.45.Lr, 72.20.Fr, 73.30.Mf, 78.70.Gq

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201301b.0033

## Содержание

- 1. Введение (33).
- 2. Синтез вискеров NbS<sub>3</sub> и динамические свойства волны зарядовой плотности в предельно тонких образцах NbS<sub>3</sub> (35).

2.1. Синтез. 2.2. Свойства синтезированных образцов: нелинейная проводимость при комнатной температуре и температурная зависимость проводимости. 2.3. Нелинейная проводимость при низких температурах. 2.4. Предельные токи и частоты синхронизации волны зарядовой плотности. 2.5. Уникальные свойства волны зарядовой плотности в NbS<sub>3</sub>.

- "Квантование" состояний волны зарядовой плотности в тонких образцах голубой бронзы и NbSe<sub>3</sub> (41).
- 4. Эффекты, связанные с деформацией квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности (44).

4.1. О природе деформации квазиодномерных проводников в электрическом поле.
4.2. Методики исследования кручения.
4.3. Основные результаты исследований кручения.
4.4. Эффекты в кручении, связанные с движением волны зарядовой плотности.
4.5. Вибрация образца при протекании постоянного тока волны

## В.Я. Покровский, С.Г. Зыбцев, М.В. Никитин, И.Г. Горлова, В.Ф. Насретдинова, С.В. Зайцев-Зотов. Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,

ул. Моховая 11, корп. 7, 125009 Москва, Российская Федерация Тел. (495) 629-34-59, (495) 629-36-56. Факс (495) 629-36-78 E-mail: pok@cplire.ru

Статья поступила 16 декабря 2011 г., после доработки 18 июля 2012 г.

зарядовой плотности. 4.6. О природе кручения. 4.7. Модуляция напряжения при деформации образцов.

- Нелинейная проводимость квазиодномерного проводника TiS<sub>3</sub> (50).
- 6. Заключение (52). Список литературы (53).

Список литературы (33).

## 1. Введение

Данный обзор, написанный главным образом на основе результатов, полученных авторами за последние 5–7 лет, посвящён исследованию электронного транспорта, а также его взаимосвязи с механическими свойствами квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности (ВЗП).

ВЗП — это периодическое самосогласованное искажение кристаллической решётки и электронной плотности, которое может наблюдаться при достаточно низких температурах в металлических соединениях, состоящих из слабо связанных проводящих цепочек. Интерес к исследованию квазиодномерных проводников с ВЗП не затухает уже на протяжении примерно 40 лет. Несмотря на то что квазиодномерные проводники с ВЗП до сих пор не нашли практического применения, многообразие и уникальность их свойств продолжают привлекать исследователей из разных стран.

История ВЗП начинается с предсказания Р. Пайерлсом неустойчивости кристаллической решётки одномерных металлов относительно периодического искажения, определяемого удвоенной величиной волнового вектора Ферми 2k<sub>F</sub>. Такое искажение — пайерлсовский переход можно описать как наложение поверхностей Ферми, соответствующих  $k_{\rm F}$  и  $-k_{\rm F}$ . Если при таком наложении поверхности хорошо совмещаются, то говорят, что они обладают свойством нестинга. Предсказание Пайерлса, сделанное ещё в довоенные годы, а опубликованное [1] в 1955 г., позволило Фрёлиху [2] в 1954 г. предложить новый коллективный механизм переноса электронного заряда. Тем самым Фрёлих предпринял попытку объяснить сверхпроводимость. Хотя это объяснение было ошибочным, сама фрёлиховская мода переноса заряда оказалась реальностью, и она была обнаружена спустя 20 лет, когда удалось синтезировать проводники с высокой анизотропией кристаллической и электронной структур [3-5]. В работе [5] наблюдалась, помимо нелинейной проводимости, аномально высокая проводимость в сверхвысокочастотном (СВЧ) диапазоне, что явилось прямым доказательством коллективного характера переноса заряда. Таким образом, хотя основные представления о пайерлсовском переходе (подтверждённые рядом экспериментальных данных) сформировались [6] до 1975 г., годом обнаружения скольжения ВЗП принято считать 1976 г. Описание основных свойств ВЗП можно найти в обзорах [7, 8], а последние достижения в этой области отражены в трудах недавних конференций [9-11].

Итак, в квазиодномерных металлах наблюдается слеующая характерная картина: при понижении температуры до точки пайерлсовского перехода происходит переход металл-диэлектрик с искажением решётки. Поскольку период искажения характеризуется величиной волнового вектора  $q = 2k_F$ , на уровне Ферми формируется диэлектрическая щель и металл становится полупроводником. При этом энергия электронной подсистемы уменьшается, что и объясняет причину перехода. Одновременно с искажением решётки происходит модуляция электронной плотности, т.е. формируется ВЗП.

Наряду с одномерностью, необходимой для нестинга поверхностей Ферми, важно и взаимодействие между цепочками, т.е. проводники должны быть именно *квазиодномерными*. Благодаря такому взаимодействию стабилизируется фазовый переход, невозможный в одномерных системах [12]. Однако вследствие одномерных флуктуаций температура пайерлсовского перехода оказывается существенно ниже, чем предсказываемая теорией среднего поля, и переход в состояние ВЗП правильнее называть переходом трёхмерного упорядочения.

При изменении фазы ВЗП во времени (скольжении) происходит перенос заряда электронов, сконденсированных под пайерлсовской щелью, т.е. всех электронов, относившихся к зоне проводимости в металлическом состоянии. Это и есть фрёлиховская мода. Со скольжением ВЗП связана генерация узкополосного и широкополосного шума. Частота узкополосного шума (её называют также фундаментальной частотой или частотой стиральной доски) равна обратному времени перемещения ВЗП на один период. Эта частота прямо пропорциональна скорости ВЗП, и по ней, в частности, можно определить (при известной плотности тока) плотность заряда, сконденсированного в ВЗП. Фундаментальную частоту можно установить также из экспериментов по синхронизации ВЗП внешним высокочастотным (ВЧ) полем — по так называемым ступенькам Шапиро. Ступеньки Шапиро наблюдаются, когда к образцу одновременно приложены постоянное смещение V и переменное ВЧ-напряжение [7, 8, 13]. Если при каком-то значении V частота переменного напряжения совпадает с фундаментальной частотой скольжения ВЗП или с частотой одной из её гармоник или субгармоник, то на зависимости I(V) наблюдается интервал напряжений, в котором ток ВЗП постоянен. Это и есть ступенька Шапиро. Соответственно, на зависимости  $R_d \equiv dV/dI$  от V появляется пик. Качественное объяснение эффекта состоит в том, что внешнее ВЧ-поле заставляет ВЗП скользить с заданной скоростью в некотором диапазоне напряжений (в определённом смысле происходит захват частоты) и её дифференциальное сопротивление возрастает, при полной синхронизации — до бесконечности.

Предсказанной в [2] бесконечной проводимости ВЗП не наблюдается из-за взаимодействия ВЗП с примесями. Это взаимодействие усиливается вследствие способности ВЗП к деформации: значение q меняется при изменении координаты так, что фаза ВЗП подстраивается под потенциал примесей. Воздействие примесей на ВЗП (пиннинг) характеризуется длинами когерентности, т.е. длинами, на которых набег фазы ВЗП из-за случайного сбоя составит  $2\pi$ .

Вследствие пиннинга скольжение ВЗП наблюдается только в таких электрических полях, величина которых выше порогового значения Et. В больших полях проводимость ВЗП приближается к значению, которого можно было бы ожидать для нормального (металлического) состояния. Причина того, что проводимость ВЗП не может превысить нормальной проводимости сконденсированных в ней электронов, не вполне понятна. Не выяснен до конца и вопрос о предельной скорости скольжения ВЗП — "критическом токе", — при превышении которой должен происходить переход из состояния ВЗП в нормальное состояние. Экспериментальные данные, указывающие на достижение критического тока, и возможные их объяснения приведены в работах [14, 15], однако эти результаты нельзя считать окончательными. Кроме того, отдельный вопрос представляет собой предельная частота генерации или синхронизации ВЗП, которая может соответствовать току, существенно меньшему "критического".

Вопрос об особенностях скольжения ВЗП на больших скоростях актуален для данного обзора, поскольку в разделе 2 мы приведём результаты исследований соединения NbS<sub>3</sub> (II фаза), на наноразмерных образцах которого получены рекордно высокие частоты синхронизации ВЗП.

Свойства квазиодномерных проводников малых размеров представляют собой предмет отдельного раздела физики ВЗП. В таких образцах наблюдается ряд размерных эффектов, т.е. эффектов, возникающих, когда какиелибо размеры образца становятся сравнимыми с характерными длинами ВЗП или меньшими их. Обзоры свойств малых образцов можно найти в работах [16, 17]. Один из наиболее интересных размерных эффектов это возникновение дискретных состояний ВЗП, т.е. своеобразное "квантование". Если поперечные размеры образца меньше соответствующих длин когерентности и образец является достаточно коротким, то рождение или уничтожение всего лишь одного периода ВЗП ( $\sim 10$  Å) может приводить к эффектам, доступным для экспериментального наблюдения. Так, в работе [18] наблюдались в нанообразцах TaS<sub>3</sub> ступеньки проводимости, связанные с изменением числа периодов ВЗП на  $\pm 1$  при единичных актах проскальзывания фазы ВЗП. Ступенчатое изменение величины вектора *q* наблюдалось и непосредственно в кристаллах хрома, где возникает двумерная волна спиновой плотности [19]. Подобное "квантование" волнового вектора ВЗП недавно наблюдалось нами также в нанообразцах  $K_{0,3}$ МоО<sub>3</sub> (голубой бронзы) и NbSe<sub>3</sub>, в которых ВЗП, как оказалось, обладает высокой когерентностью. Исследованию этого эффекта посвящён раздел 3.

С деформацией ВЗП тесно связано существование метастабильных состояний, т.е. неравновесных состояний, в которых деформация ВЗП может сохраняться очень долго. Известно, что метастабильные состояния во многих соединениях с ВЗП можно создавать термически, используя температурную зависимость волнового вектора. Например, набор дискретных метастабильных состояний ВЗП в нанообразцах  $TaS_3$  или голубой бронзы можно получить при одной и той же температуре, создавая такие состояния с помощью различной температурной предыстории (см. раздел 3). Метастабильные состояния можно создавать и электрическим полем. Структура такой, неоднородной по объёму образца, деформации достаточно широко исследована.

Помимо деформации самой ВЗП, наблюдается упругое взаимодействие ВЗП — электронного кристалла внутри основной решётки — с самим кристаллом. С таким взаимодействием можно связать снижение модуля Юнга при срыве ВЗП с примесей в полях выше порогового [20]. Позднее выяснилось, что при деформации ВЗП деформируется и сам кристалл [21, 22]. Наблюдались как однородная продольная деформация [21], так и неоднородная [22]. Эффектам, связанным с такими деформациями, прежде всего с кручением квазиодномерных проводников с ВЗП в электрическом поле, посвящён раздел 4. Там же рассмотрен и обратный эффект — модуляция напряжения на образце при деформации кручения.

В последние несколько лет возрос интерес к соединениям, в которых образование ВЗП (может быть) не связано с пайерлсовским переходом, т.е. с нестингом (см., например, [23, 24]). Любопытно, что под сомнением оказалась даже ВЗП в хорошо изученном квазидвумерном соединении NbSe2. Вопрос о природе ВЗП может быть актуальным и для соединения NbS<sub>3</sub> (II фаза): образование ВЗП при T = 150 К происходит при низкой концентрации электронов, которая, кроме того, зависит от образца (см. раздел 2). Указания на существование коллективных состояний, возможно ВЗП, получены для слоистого квазиодномерного соединения TiS<sub>3</sub>. Концентрация электронов при комнатной температуре в TiS<sub>3</sub> оценивается как 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, и если предположить, что в TiS<sub>3</sub> происходит искажение решётки, описываемое обычным нестингом, то период ВЗП оказывается неправдоподобно большим. Результатом исследований TiS<sub>3</sub> посвящён раздел 5.

Повторим, что данный обзор не претендует на полноту освещения исследований в области квазиодномерных проводников с ВЗП, поскольку в нём в основном обсуждаются недавние результаты, полученные авторами. Тем не менее рассмотренные в обзоре работы содержат, на наш взгляд, существенную часть результатов, полученных в области физики ВЗП за последние 5–7 лет. Объектами исследований, представленных в на-

стоящем обзоре, являются хорошо изученные соединения (TaS<sub>3</sub>, NbSe<sub>3</sub>,  $K_{0,3}MoO_3$ , (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I), редкое соединение NbS<sub>3</sub> (II фаза), которое удалось синтезировать авторам обзора, а также соединение TiS<sub>3</sub>, механизмы проводимости которого пока до конца не выяснены. В ходе работ получен ряд новых физических результатов, часть из них можно охарактеризовать ранее недостижимыми значениями параметров.

## 2. Синтез вискеров $NbS_3$

## и динамические свойства волны зарядовой плотности в предельно тонких образцах NbS<sub>3</sub>

Начнём рассмотрение с результатов исследований соединения NbS<sub>3</sub>, II фаза [7].

Известны две фазы квазиодномерного соединения NbS<sub>3</sub>. Фаза I NbS<sub>3</sub> обладает высоким сопротивлением и некоторыми полупроводниковыми свойствами; кристаллическая решётка вдоль цепочек Nb димеризована. Фаза II NbS<sub>3</sub> замечательна существованием несоизмеримой ВЗП при комнатной и более высоких температурах; причём ВЗП в этом соединении может скользить в электрическом поле. Помимо высокой температуры пайерлсовского перехода (330-370 К), отличительными особенностями этого соединения являются сильная анизотропия свойств (которая проявляется в очень слабой спаянности цепочек), а также сочетание высокочастотных свойств и высокой когерентности ВЗП [25-27]. Это соединение синтезировалось и ранее [28], однако найти вискеры (нитевидные кристаллы) II фазы было непросто: в выращенных партиях преобладали кристаллы I фазы. Лишь недавно удалось определить условия воспроизводимого получения кристаллов II фазы [25-27].

Когерентность ВЗП в NbS3 в сочетании с высокочастотными свойствами означает, что ВЗП может скользить с высокими скоростями. На тонких вискерах NbS<sub>3</sub> нам удалось получить рекордно высокие частоты синхронизации, т.е. рекордно большие скорости движения ВЗП. В большинстве соединений максимальная плотность тока в образце ограничена нагревом образца, а наблюдение генерации ВЧ-колебаний или их синхронизации ограничено ещё меньшими токами. Нагрев можно уменьшить, отбирая для исследований предельно тонкие образцы и помещая их на подложку с высокой теплопроводностью. Однако утончение образцов ограничено размерным эффектом: вначале возрастает пороговое напряжение V<sub>t</sub>, что, очевидно, приводит к уменьшению тока ВЗП при том же напряжении, а затем материал переходит из состояния ВЗП в другое диэлектрическое состояние [16]. Как выяснилось, II фаза NbS<sub>3</sub> оказалась идеальным соединением для исследования синхронизации на предельно высоких частотах. В частности, благодаря высокой анизотропии структуры характерные для ВЗП свойства сохраняются в образцах толщиной, как минимум, до 20 нм. Кроме того, поскольку основные исследования синхронизации ВЗП проводились при комнатной температуре, мы не использовали криостат, что облегчило согласование образцов с СВЧ-генераторами.

## 2.1. Синтез

Определение условий воспроизводимого роста вискеров II фазы  $NbS_3$  позволило начать систематическое изучение свойств этого соединения, которые во многом



Рис. 1. Два варианта распределения температуры по длине печи. (Измерения носят оценочный характер, так как проводились в отсутствие ампулы.) Стрелками обозначено положение концов ампулы. Указаны области, в которых вырастает каждая из двух фаз NbS<sub>3</sub>, а также область, в которой растут вискеры, проявляющие металлические свойства.

оказались уникальными. Поэтому вначале опишем условия синтеза II фазы NbS<sub>3</sub>.

Было проведено три эксперимента по синтезу вискеров NbS<sub>3</sub> из газовой фазы, в которых подбирались температура и её градиент, оптимальные для синтеза II фазы NbS<sub>3</sub>. Вискеры выращивались в трёхзонной печи "Gero" (производство ГДР) с программируемым контроллером температуры "Modcon". Температура задавалась по зонам: например, для получения распределения температур, показанного на рис. 1 нижней кривой, необходимо задать температуру по зонам соответственно 750, 700 и 650 °C.

Перед загрузкой реагентов ампула промывалась раствором NaOH, а затем дистиллированной водой и сушилась в печи при температуре 800-900 °C в течение двух суток. Затем в ампулу загружались реагенты и ампула запаивалась при непрерывной откачке безмасляным насосом. Срок пребывания открытой ампулы на воздухе после сушки не превышал одного часа. После загрузки ампулы в печь температура сначала плавно, со скоростью 20 °C в час, повышалась при заданном градиенте от 200 °C до требуемого значения, а затем оставалась неизменной в течение всего периода роста вискеров. Типичное время роста составляло 10 сут. Эксперименты с изменением времени роста не выявили разницы в соотношении количества фаз I и II в получаемом NbS<sub>3</sub>.

Неизменными во всех экспериментах оставались масса реагирующих компонентов Nb и S, которые брались в стехиометрическом соотношении с небольшим (10%) избытком серы из расчёта 0,08 г готового вещества на 1 см<sup>3</sup> ампулы, а также процедуры запаивания – отпаивания ампулы и загрузки её в печь.

Были проведены два цикла роста с градиентом температуры 50 °С на длину ампулы (20 см) — нижняя кривая на рис. 1. В одном цикле температуры были ниже 720 °С, в другом — выше. Ещё один цикл роста был проведён с температурным градиентом 25 °С — верхняя кривая на рис. 1. Несколько повторных циклов синтеза подтвердили воспроизводимость результатов.



**Рис. 2.** Изображение вискеров NbS<sub>3</sub> в ПЭМ. На вставке — электронограмма одного из образцов.



Рис. 3. Изображение вискера NbS<sub>3</sub> (образец 11 из таблицы в разделе 2.4), полученное с помощью атомно-силового микроскопа (ACM). Размер области сканирования 13,56×13,56 мкм<sup>2</sup>. Видны границы двух золотых контактов, полученных методом лазерного напыления.

После окончания роста ампула вскрывалась, из неё доставался "кокон" (вата из вискеров). Проводились измерения транспортных свойств вискеров (не менее 10 штук), извлечённых из кокона в определённых точках, т.е. на разных расстояниях от холодного конца ампулы. Таким образом была получена информация о физических свойствах кристаллов NbS<sub>3</sub> в зависимости от температуры и её градиента. Как видно из рис. 1, оптимальная температура для синтеза фазы II находится в области  $\approx 720-750$  °C.

Изображение полученных вискеров в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) приведено на рис. 2. На вставке показана электронно-дифракционная картина для одного из вискеров при комнатной температуре. Видны сверхструктурные рефлексы, возникающие при образовании двух ВЗП [26–28]. Для транспортных измерений были изготовлены мостиковые структуры (рис. 3) с помощью лазерного вакуумного напыления золота через микромаску.

## 2.2. Свойства синтезированных образцов: нелинейная проводимость при комнатной температуре и температурная зависимость проводимости

Детальные измерения образцов II фазы показали, что среди них можно выделить две группы. Образцы, синте-



Рис. 4. Температурные зависимости сопротивления для низкоомного (нижняя кривая) и высокоомного (верхняя кривая) вискеров NbS<sub>3</sub>.  $T_{P1}$  и  $T_{P2}$  — температуры пайерловских переходов. Размеры образцов 100 мкм × 0,13 мкм<sup>2</sup> и 90 мкм × 0,2 мкм<sup>2</sup> соответственно. Энергия активации для обоих вискеров  $\approx$  1200 К.



Рис. 5. Зависимости дифференциальной проводимости высокоомных образцов NbS<sub>3</sub> при комнатной температуре: (а) при облучении на частоте 50 и 600 Мгц и без облучения, размер образца 7,5 мкм ×  $\times(8 \times 10^{-2})$  мкм<sup>2</sup>; (б) при облучении на частотах 3874 и 400 МГц, размер образца 6,5 мкм  $\times(7,6 \times 10^{-3})$  мкм<sup>2</sup>.

зированные при температуре 670-700 °C, имеют меньшее удельное сопротивление, и на зависимостях сопротивления от температуры R(T) хорошо видны два



Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления для двух образцов, выращенных при температурах более 760 °C.

перехода: при  $T \approx 360$  К и  $T \approx 150$  К. При температуре синтеза 715-740 °С вырастали примерно на порядок более высокоомные (при комнатной температуре) образцы, на зависимостях R(T) которых практически не проявлялась особенность вблизи температуры 150 К. Это видно из рис. 4, на котором показаны характерные кривые R(T) для образцов из низкоомной и высокоомной групп. Тенденция к исчезновению особенности при T = 150 К заметна также для более тонких образцов.

В высокоомных образцах при комнатной температуре достигнута высокая (до 80%) степень синхронизации ВЗП при СВЧ-облучении (рис. 5). Это означает высокую степень когерентности ВЗП в объёме кристаллов, что указывает на их высокое качество. В низкоомных образцах также наблюдались ступеньки Шапиро, однако относительный спад дифференциальной проводимости (степень синхронизации) был меньше.

При температурах синтеза ниже 720 °С и температурном градиенте 50 °С на 20 см (нижняя кривая на рис. 1) в основном вырастает первая, полупроводниковая, фаза. Вискеры, синтезированные при T > 760 °С, проявляют металлические свойства (рис. 6). Их удельное сопротивление, как минимум, на порядок меньше, чем даже у низкоомных образцов фазы II. Некоторая диэлектризация наблюдалась лишь при температуре ниже 150 К (см. рис. 6), что можно связать с "остатками" нижнего перехода. Очевидна также тенденция к уменьшению поперечных размеров образцов с возрастанием температуры синтеза.

Исследования выращенных кристаллов методом просвечивающей электронной микроскопии при комнатной температуре подтвердили, что их можно отнести ко II фазе. Об этом свидетельствует и наблюдение двух пайерлсовских переходов вблизи температур 365 и 150 К. В то же время вариация свойств от образца к образцу свидетельствует о некотором структурном "скрытом параметре", который также изменяется в зависимости от температуры синтеза. Так, повышение температуры синтеза приводило к увеличению скачка сопротивления на верхнем переходе и к его уменьшению на низкотемпературном переходе. При этом удельное сопротивление при комнатной температуре могло воз-



Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения вискеров NbS<sub>3</sub>, синтезированных при температуре: (a) 670– 700 °C, расстояние между атомными слоями 9,9 Å; (б) 715–740 °C, расстояние между атомными слоями 19,8 Å. Масштабная метка соответствует 10 атомным слоям (масштаб изображений одинаковый). На вставках — микродифракционные изображения вдоль направления [001]. Видны две сверхструктуры:  $\mathbf{q}_1 = (1/2a^*, 0,297b^*, 0)$  и  $\mathbf{q}_2 = (1/2a^*, 0,353b^*, 0).$ 

расти на порядок и одновременно на порядок увеличивалась нелинейность ВАХ, т.е. падение сопротивления при больших напряжениях.

Структурные исследования позволяют предположить, что "скрытый параметр" связан с удвоением периода вдоль кристаллографического направления а в кристаллах, выращенных при более высокой температуре. На рисунке 7 приведены ПЭМ-снимки высокого разрешения образцов, взятых из разных групп. На обоих снимках видна структура атомных слоёв, вытянутых вдоль оси b. Для образца, выращенного при температуре 670-700°С (низкоомного) (рис. 7а), период этой структуры вдоль оси *а* равен примерно 10 Å, а для выращенного при температуре 715-740 °С (высокоомного) (рис. 7б), — в два раза больше. Это же видно и из дифракционных картин, показанных на вставках рис. 7: период дифракционных точек вдоль направления а на рис. 7а в два раза больше, чем на рис. 7б, что указывает на образование сверхрешётки с удвоением периода вдоль оси а в высокоомных образцах.

# 2.3. Нелинейная проводимость при низких температурах

Нелинейная проводимость вискеров NbS<sub>3</sub> была исследована в широком диапазоне температур. Зависимости дифференциального сопротивления от напряжения подтвердили образование двух ВЗП в "низкоомных" образцах: наблюдаются два диапазона температур, в которых зависимости имеют пороговый вид [25]. Минимальная величина порогового поля  $E_t$  составляет около 2 В см<sup>-1</sup> для верхней ВЗП и является несколько меньшей для нижней. Высокая анизотропия структуры NbS<sub>3</sub> проявляется в малой длине когерентности ВЗП в направлениях поперёк цепочек, о чём свидетельствует слабая зависимость  $E_t$  от поперечных размеров. Тем не менее в наиболее тонких образцах  $E_t$  превышает величину 100 В см<sup>-1</sup>, в соответствии с размерным эффектом, известным для других соединений с ВЗП [16, 17].

Следует отметить ещё одну особенность, наблюдавшуюся в некоторых образцах II фазы, а именно: резкое возрастание сопротивления при понижении температуры в области  $T < T_{P2}$ . Это возрастание можно охарактеризовать энергией активации, равной примерно 2000 К (рис. 8). Для большинства отобранных образцов нели-



**Рис. 8.** Пример зависимости сопротивления образца NbS<sub>3</sub>, выращенного при температуре 670-700 °C, от 1/T. Все точки получены из вольт-амперных характеристик (BAX), приведённых на рис. 96. При низких температурах энергия активации равна 2000 К (см. штриховую линию).

нейная проводимость при T < 150 К имеет пороговый вид (рис. 9а) [25], однако в некоторых случаях на зависимостях  $R_{d}(V)$  наблюдается острый максимум при V = 0 (рис. 96). При этом зависимости вблизи максимума можно приближённо описать степенным законом. Диэлектризация при понижении температуры и подобные зависимости  $R_{\rm d}(V)$  ранее наблюдались для очень тонких образцов квазиодномерного проводника NbSe<sub>3</sub> [29]: пик при V = 0 как бы накладывается на обычную, пороговую зависимость  $R_d(V)$ . Хотя авторы [29] отмечают, что такая особенность характерна для одномерных систем, однозначного вывода о её происхождении сделать не удалось. Отметим, что подобные зависимости наблюдались и в образцах NbSe3 с искусственно внесёнными дефектами [30, 31]. Поэтому наиболее вероятное объяснение диэлектризации тонких образцов связано с их дефектной структурой. Необходимо также упомянуть недавнюю работу [32], авторы которой объясняют степенные (точнее, псевдостепенные) зависимости R(V) и R(T) в квазиодномерных проводниках, в том числе в NbSe<sub>3</sub>, прыжковой проводимостью. На этом основании можно сделать вывод, что образцы NbS<sub>3</sub> с температурными зависимостями сопротивлений, подобными представленным на рис. 8 и 96, имеют больше структурных дефектов.

Мы вернёмся к вопросу о природе ВАХ такого вида в разделе 5, где речь пойдёт о соединении несколько другого типа — TiS<sub>3</sub>.

### 2.4. Предельные токи

#### и частоты синхронизации волны зарядовой плотности

Движение ВЗП в NbS<sub>3</sub> подтверждается наблюдением ступенек Шапиро (см. рис. 5) как для верхней, так и для нижней ВЗП [25]. Для получения предельных токов и, соответственно, частот синхронизации были приготовлены образцы с минимально возможными поперечными размерами. Для определения сечения таких образцов вначале использовался атомно-силовой микроскоп. Таким способом были определены поперечные размеры около 10 образцов. Исследование ступенек Шапиро *верхней* ВЗП для этих образцов показало, что отношение плотности тока ВЗП, соответствующего главной сту-



**Рис. 9.** Зависимости дифференциального сопротивления от напряжения для двух образцов, выращенных при  $T \approx 715$  °C: (а) образец с двумя переходами ("низкоомный") размером 50 мкм × 0,08 мкм<sup>2</sup>; (б) аномальный образец (см. рис. 8) размером 60 мкм × 0,07 мкм<sup>2</sup>.

**Таблица**. Размеры образцов (ширина  $w \times$ толщина  $t \times$ длина L), измеренные с помощью ACM или оптического микроскопа; температура T, при которой исследовалась синхронизация; величина  $I_{CDW}/(2ef_{ex})$ , т.е. число цепочек ВЗП в образце; площадь  $s_0$ , приходящаяся на одну цепочку ВЗП; число цепочек ВЗП N, приходящихся на одну элементарную ячейку, т.е. на площадь 180 Å<sup>2</sup> [7]

Образец	$w \times t \times L,$ $\mathrm{HM}^2 \times \mathrm{MKM}$	Т, К	$I_{\rm CDW}/(2ef_{\rm ex})$	<i>s</i> <sub>0</sub> , на одну цепочку, Å <sup>2</sup>	N, на одну элементарную ячейку
1	$140 \times 50 \times 3,3$	295	2,1623 × 10 <sup>3</sup> (< 1 ГГц)	322	0,56
2	$120 \times 50 \times 3,7$	326	$3,84 \times 10^{3}$	156	1,15
3	$150 \times 20 \times 3,2$	295	1,95 × 10 <sup>3</sup> 1,2806 × 10 <sup>3</sup> (4 ГГц)	154 234	1,2 0,78
4	$750 \times 23 \times 3,5$	295	104	171	1,06
5	$160 \times 40 \times 5,5$	295	1875	341	0,54
6	$470 \times 25 \times 42$	330 101	2250 1844	522 637	0,35 0,29
7	5000 × 1200	337	$2 \times 10^{6}$	300	0,61
8	$1000 \times 400 \times 500$	337 131	$1,64  imes 10^5 \\ 1,05  imes 10^4$	$244 \\ 3,8 \times 10^{3}$	0,75 0,0478
9	$90 \times 28 \times 3$	295	1367	184	1
10	$44 \times 14 \times 1$	295	304	202	0,9
11	$425 \times 180 \times 7,3$	295	$3,98  imes 10^4$	191	0,94
12	$430\times 26\times 8$	295	$6,585  imes 10^3$	169,8	1,06

пеньке, к частоте излучения примерно одинаково для всех образцов в пределах точности измерений (т.е. точности определения сечения) (см. таблицу). Это означает, что по ступенькам Шапиро, т.е. по отношению тока ВЗП *I*<sub>CDW</sub> к частоте облучения, можно определять площадь поперечного сечения образцов [29], что мы и делали в дальнейшем.

Площадь поперечного сечения самых тонких образцов составляла около 5  $\times$   $10^{-4}\,$  мкм² при расстоянии меж-

ду контактами  $\approx 1$  мкм. На таких образцах удалось наблюдать ступеньки Шапиро при частотах более 10 ГГц. Предельные токи были ограничены джоулевым разогревом образцов, а предельные частоты — СВЧмощностью, которую удавалось подвести к образцу. Для коротких образцов удалось достичь лучшего согласования образцов с СВЧ-излучением. На рисунке 10 показаны типичные зависимости  $R_d(I)$  при комнатной температуре при СВЧ-облучении (частоты облучения



**Рис. 10.** Зависимости дифференциального сопротивления от тока для нанообразца NbS<sub>3</sub> размером 4 мкм  $\times (1,5 \times 10^{-3})$  мкм<sup>2</sup> при разных частотах облучения, температура комнатная.



Рис. 11. Зависимости тока ВЗП, соответствующего первой ступеньке Шапиро, от частоты облучения для восьми образцов NbS<sub>3</sub> при комнатной температуре.

указаны на рисунке). На кривых хорошо видны ступеньки Шапиро, т.е. максимумы  $R_d$ , соответствующие наиболее полной синхронизации ВЗП. Зависимости тока ВЗП  $I_{CDW}$ , т.е. нелинейного тока на главной ступеньке, от частоты облучения  $f_{ex}$  практически линейны при частотах, меньших  $f_{ex} = 16 \Gamma \Gamma \eta$  (рис. 11).

Считая, что плотность заряда, переносимого ВЗП, составляет 2*e* на цепочку за один период, при известном отношении  $I_{CDW}$  к частоте облучения  $f_{ex}$  можно определить число цепочек, переносящих ток ВЗП (4-й столбец таблицы). Если измерена площадь сечения образа s = wt(2-й столбец таблицы), то известна и площадь  $s_0$ , приходящаяся на одну цепочку ВЗП (5-й столбец таблицы). Согласно [7], площадь элементарной ячейки NbS<sub>3</sub> 180 Å<sup>2</sup>, причём каждая ячейка включает в себя восемь неэквивалентных цепочек ниобия. Из этого можно заключить, что во всех образцах лишь одна из восьми цепочек участвует в проводимости верхней ВЗП (т.е. во фрёлиховской моде) (см. столбец 6 таблицы). Для верхней ВЗП "фундаментальное отношение", т.е.  $I_{\rm CDW}/(sf_{\rm ex})$ , составляет около 18 А МГц<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup>, что гораздо меньше, чем для известных квазиодномерных соединений. Например, для NbSe<sub>3</sub> это отношение равно 25 А МГц<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup> как для верхней, так и для нижней ВЗП, а для TaS<sub>3</sub> — 38 А МГц<sup>-1</sup> см<sup>-2</sup> [33]. Для нижней ВЗП в NbS<sub>3</sub> "фундаментальное отношение" оказывается ещё меньше [25–27] и оно меняется от образца к образцу, что также видно из таблицы. Это означает, что либо лишь часть элементарных ячеек вносит вклад в проводимость ВЗП, либо заряд, переносимый нижней ВЗП, существенно меньше 2*е* на один период. Таким образом, вопрос о природе пайерлсовского состояния при температурах ниже 150 К во многом остаётся неясным (см. также [27]).

Возвращаясь к верхней ВЗП, отметим, что 16 ГГц рекордно высокая частота, при которой когда-либо наблюдалась синхронизация ВЗП. Такая частота соответствует скорости скольжения ВЗП порядка 10 м с<sup>-1</sup>. При этом не видно признаков приближения к какомулибо пределу, связанному либо с разрушением ВЗП (т.е. достижением критического тока), либо с потерей её когерентности. Как отмечалось во введении, указания на достижение критического тока ВЗП в TaS<sub>3</sub>, NbSe<sub>3</sub> и голубой бронзе можно найти в работах [14, 15], однако прямых доказательств разрушения ВЗП при высоких скоростях скольжения пока не получено. Согласно [14, 15], критический ток соответствует фундаментальной частоте  $f_0 \sim 10^{13}$  Гц. До сих пор нам не удалось согласовать нанообразцы с СВЧ-излучением частотой выше 16 ГГц, т.е. подвести к ним мощность, достаточную для синхронизации ВЗП. Тем не менее оценены предельные токи, которые можно пропускать через мостики NbS<sub>3</sub>. Для этого мы измерили зависимости  $R_{d}(I)$  для нескольких образцов, увеличивая ток до тех пор, пока образец не сгорит или не начнётся его деградация — возрастание сопротивления.

На рисунке 12 показаны такие зависимости для двух образцов. Ступеньки Шапиро в них наблюдались при предельных частотах облучения, 12 и 15,3 ГГц (соответствующие пики  $R_d(I)$  видны на рисунке). Из этих зависимостей можно заключить, что максимальная плотность тока  $\approx 6 \times 10^6$  А см<sup>-2</sup>, соответствующая скорость ВЗП  $\approx 200$  м с<sup>-1</sup>, а фундаментальная частота  $\approx 200$  ГГц. Последнюю величину можно считать оценкой максимальной частоты, которую образцы могут принимать или генерировать. Вероятно, эти параметры можно повысить, отбирая ещё более тонкие образцы, т.е. толщиной менее 10 нм. Однако для этого нужны другие методики.

Можно задаться вопросом: какие особенности NbS<sub>3</sub> позволили получить рекордно высокие частоты синхронизации ВЗП? Рекордно высокие плотности тока объясняются причинами, о которых было сказано выше: сильная анизотропия структуры позволяет утончать образцы по крайней мере до 20 нм без подавления ВЗП. Такие образцы при хорошем прилегании к подложке выдерживают плотность тока до  $\approx 6 \times 10^6$  A см<sup>-2</sup> (см. рис. 12). Второй особенностью NbS<sub>3</sub> является низкая концентрация проводящих цепочек (одна цепочка из восьми), что означает и низкую объёмную плотность тепловыделения. Для синхронизации СВЧ-полем ВЗП должна обладать, помимо высокой скорости скольжения, "высокочастотными свойствами". Если воспользоваться моделью жёсткой ВЗП и приближением сильно демпфиро-



Рис. 12. Зависимости дифференциального сопротивления от тока для двух нанообразцов NbS<sub>3</sub> при предельных токах. Размеры образцов: 1мкм × (2 × 10<sup>-3</sup>) мкм<sup>2</sup> (верхняя кривая), 1 мкм × (8,3 × 10<sup>-4</sup>) мкм<sup>2</sup> (нижняя кривая). В области токов (5–10) × 10<sup>-5</sup> А образец деградирует (возрастает его сопротивление), а затем сгорает.

ванного осциллятора [34, 35], то такие свойства ВЗП в NbS<sub>3</sub> можно связать с высокими пороговыми полями ( $\approx 100$  В см<sup>-1</sup> для нанообразцов) и слабым трением ВЗП (1/ $\tau$ ). В этой модели частоту пиннинга, т.е. максимальную частоту отклика ВЗП на переменное напряжение, можно оценить как  $E_t e \tau / (\lambda m^*)$  [34, 35].

#### 2.5. Уникальные свойства

#### волны зарядовой плотности в NbS<sub>3</sub>

Необычность II фазы NbS3 состоит также в высокой температуре переходов. Собственно, в выращенных образцах NbS<sub>3</sub>, очевидно, происходят три пайерлсовских перехода. При комнатной температуре исследования в ПЭМ показали существование двух сверхрешёток (ВЗП) с компонентами вдоль направления  $b^* q_1 = 0,297b^*$ и  $q_2 = 0,352b^*$  [28] (данные, приведённые в [26], согласуются с результатами [28]). При *T* > *T*<sub>P1</sub> (т.е. начиная с температуры 360 К) заметно ослабление сателлитных рефлексов, соответствующих q1 [28]. Поскольку при приближении температуры к T<sub>P1</sub> исчезает и пороговая нелинейная проводимость, наблюдаемая при температурах, близких к комнатной [25], очевидно, что эта проводимость обусловлена скольжением ВЗП с  $q_1$ . С другой стороны, при  $T > T_{P1}$  остаётся ещё одна ВЗП. Исследование её свойств затруднено, так как при T > 400 К начинается быстрая деградация свойств NbS<sub>3</sub>. Тем не менее быстрые измерения в атмосфере аргона позволили оценить температуру самого верхнего перехода,  $T_{P0}$ , примерно в 620 К. Наблюдалась также пороговая нелинейная проводимость при температурах, близких к 475 К.

Не подлежит сомнению возникновение третьей ВЗП с  $T_{P2} = 150$  K, однако до сих пор не проводилось дифракционных исследований при низких температурах, которые позволили бы определить величину вектора q этой ВЗП. Такие исследования запланированы. Особый интерес к ним связан с тем, что плотность заряда, переносимого нижней ВЗП, по-видимому, является аномально малой и изменяется от образца к образцу.

## 3. "Квантование" состояний волны зарядовой плотности в тонких образцах голубой бронзы и NbSe<sub>3</sub>

Образцы квазиодномерных проводников субмикронных и нанометровых размеров проявляют не имеющие аналогов свойства и в полях, меньших порогового, т.е. в случае, когда ВЗП неподвижна. Как упоминалось во введении, в таких образцах можно наблюдать ступеньки проводимости, связанные с единичными актами проскальзывания фазы (ПФ) ВЗП, т.е. с изменением числа периодов ВЗП N на  $\pm 1$ . Если при этом контакты создают жёсткие граничные условия для фазы ВЗП, то число Nдолжно быть целым, а величина  $q = 2\pi N/L$  должна принимать дискретные значения. Такое "квантование" q возникает на стыке квантовой и классической физики: ВЗП является квантовым конденсатом, а период ВЗП равен половине де-бройлевской длины волны электрона на уровне Ферми  $\lambda = \pi/k_{\rm F}$ . В то же время дискретные состояния ВЗП подобны состояниям классической волны в резонаторе.

Во многих квазиодномерных проводниках q зависит от температуры. Следовательно, изменяя T, можно изменять период ВЗП. Поскольку проскальзывание фазы ВЗП требует преодоления некоторого энергетического барьера, связанного с необходимостью локального разрыва ВЗП, зависимости q(T) носят гистерезисный характер (впрочем, до сих пор гистерезис q наблюдали лишь косвенно, основываясь на зависимостях R(T)). Это означает, что мы можем получать состояния с разными значениями q при одной температуре и, наоборот, исследовать состояния с q = const в некотором интервале температур.

Непосредственно, т.е. с помощью дифракционных методик, дискретные состояния ВЗП пока наблюдать не удавалось. (В качестве единственного исключения можно привести работу [19], в которой рентгеновские исследования тонких монокристаллических плёнок хрома позволили наблюдать дискретные значения q волны спиновой плотности, определяемые толщиной плёнки). Однако "квантование" q можно увидеть, изучая зависимости проводимости  $\sigma$  от T в микро- или нанообразцах. В полях, меньших  $E_t$ , проводимость определяется квазичастицами, возбуждёнными через пайерлсовскую щель. При каждом проскальзывании фазы ВЗП изменяется её заряд, а значит, и заряд квазичастиц, и происходит сдвиг химического потенциала [18]. Таким образом, при скачкообразном изменении q должны наблюдаться и скачки  $\sigma$ .

Именно такие скачки наблюдались в работе [18] при исследовании субмикронных вискеров TaS<sub>3</sub>. Как показали результаты численного расчёта, величина скачков δσ в среднем соответствует рождению или уничтожению одного периода ВЗП на цепочку. Повторные измерения  $\sigma(T)$  подтвердили, что в некоторых случаях можно наблюдать воспроизводимые дискретные состояния. Однако регулярных по температуре переключений между состояниями наблюдать не удалось. Кроме того, величина скачков не была постоянной. Среди примерно одинаковых по высоте ступенек иногда встречались значительно меньшие, как бы дробные. Очевидно, эти отклонения от регулярной структуры состояний связаны с неполной когерентностью ВЗП как вдоль, так и поперёк образца, а также с отсутствием жёстких граничных условий на контактах [36].

Мы провели аналогичные исследования тонких образцов К<sub>0.3</sub>МоО<sub>3</sub> и NbSe<sub>3</sub>. В этих образцах наблюдались скачки проводимости между дискретными состояниями, соответствующими "квантованным" значениям величины волнового вектора. Помимо того, что были отобраны и приготовлены образцы с совершенной структурой, важным отличием от [18] являлась методика приготовления контактов. Контакты приготовлялись методом лазерного напыления золота. При такой методике высокоэнергетические ионы золота проникают в глубь материала на несколько сотен ангстремов, создавая радиационные дефекты на ещё большем расстоянии от поверхности. Очевидно, эти дефекты резко повышают величину Et, что препятствует распространению деформации ВЗП, связанной с проскальзыванием фазы, за пределы области контакта. Это означает, что контакты создают для ВЗП жёсткие граничные условия. Отметим также низкое сопротивление таких контактов — порядка 10<sup>-9</sup> Ом см<sup>-2</sup>, а также "металлическое" поведение их сопротивления, что свидетельствует об отсутствии контактного барьера [37].

Для эксперимента были отобраны вытянутые вдоль оси *b*, т.е. вдоль направления металлических цепочек, прозрачные ламели голубой бронзы толщиной несколько десятых долей микрометра. Длина образцов составляла несколько десятков микрометров, а ширина была в несколько раз меньше [36]. Толщина вискеров NbSe<sub>3</sub> составляла несколько десятых долей микрометра, а длина — несколько десятков микрометров. При таких поперечных размерах образцы голубой бронзы и NbSe<sub>3</sub> сохраняют свойства B3П, характерные для объёмного материала. Результаты исследования голубой бронзы подробно представлены в [36, 38], а NbSe<sub>3</sub> — в [37, 38].

На рисунке 13 показаны фрагменты температурных зависимостей проводимости  $\sigma(T)$  для трёх образцов голубой бронзы. Наиболее чёткую картину состояний и



Рис. 13. Фрагменты температурных зависимостей проводимости для трёх образцов голубой бронзы. Размеры образцов:  $21 \times 5 \times 0,3$  мкм<sup>3</sup>,  $50 \times 7 \times 0,3$  мкм<sup>3</sup> (проводимость на рисунке увеличена в 1,5 раза) и 10 мкм  $\times 2$  мкм (толщина не измерялась, проводимость разделена на 1,5). Стрелки указывают направление развёртки температуры. Штриховыми линиями показаны пропущенные обратимые участки зависимости.

переключений между ними удалось получить на образце с размерами  $21 \times 5 \times 0,3$  мкм<sup>3</sup> (в центре рисунка). Видна петля гистерезиса, характерная для голубой бронзы. На обеих ветвях петли наблюдаются регулярные по температуре скачки проводимости примерно одинаковой высоты. Величина скачков, а также её изменение при изменении температуры количественно описываются полупроводниковой моделью. Участки  $\sigma(T)$ , соединяющие верхнюю и нижнюю ветви, получены при изменении направления развёртки T. На этих кривых зависимости  $\sigma(T)$  обратимы, а между ними "разрешённых" состояний не существует.

Поскольку каждому скачку соответствует изменение *q* на  $\pm 2\pi/L$ , считая скачки в некотором диапазоне *T*, можно найти изменение величины вектора *q* в этом интервале. Таким способом удалось наблюдать изменение *q* при *T* < 130 К [36]. Результат согласовывался с данными рентгеновских исследований [39], причём чувствительность к изменению *q* в нашем случае оказалась гораздо выше (её можно оценить как  $\delta q/q \sim 10^{-4}$ ). В результате установлено, что *q* продолжает изменяться и при температурах ниже 70 К. Кроме того, обнаружен гистерезис зависимости  $\delta q(T)$ .

Поскольку при каждом скачке концентрация электронов (или дырок, в зависимости от того, какие носители являются основными) в каждой цепочке изменяется на  $\pm 2/L$ , при известной величине  $\delta\sigma$  можно найти подвижность  $\mu$  основных носителей:

$$\mu = \frac{\delta \sigma L^2 s_0}{2es} ,$$

где  $s_0$  — площадь, приходящаяся на одну цепочку ВЗП, s — площадь сечения образца. Для голубой бронзы величина  $\mu$  (в данном случае — подвижность электронов), найденная таким образом, оказалась равной 10 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что практически совпало с величиной холловской подвижности, 13 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [40].

Если в случае голубой бронзы подвижность можно определить из измерений эффекта Холла, то в случае полупроводников с более сложной зонной структурой, в которых сравнимый по величине вклад в проводимость дают носители разного типа, это сделать не так просто. Примером пайерлсовского полупроводника (точнее, полуметалла) со сложной структурой является NbSe<sub>3</sub>. В структуре этого соединения можно выделить три типа цепочек Nb. С каждым типом цепочек связаны разные квазичастичные носители. Изучение скачков проводимости, обусловленных проскальзыванием фазы ВЗП, даёт уникальную возможность найти подвижность именно тех носителей, которые связаны с данной ВЗП.

В соединении NbSe<sub>3</sub> наблюдается два пайерлсовских перехода: при  $T_{P1} = 144$  К и  $T_{P2} = 59$  К. Из-за неполной диэлектризации электронного спектра проводимость NbSe<sub>3</sub> резко возрастает при понижении *T*. Поэтому, чтобы выделить малые изменения проводимости, связанные с единичными актами проскальзывания фазы ВЗП, мы аппроксимировали измеренные кривые  $\sigma(T)$ для каждого из образцов многочленом. (Степень многочлена варьировалась от 6 до 15.) Затем это приближение вычиталось из зависимостей  $\sigma(T)$ . Результаты такой процедуры приведены на рис. 14. Зависимости  $\sigma(T)$  при  $T < T_{P2}$  для двух субмикронных образцов NbSe<sub>3</sub> были измерены при многократном термоциклировании. Как



Рис. 14. Зависимость  $\sigma(T)$ , полученная после вычитания полиномиального приближения для образца NbSe<sub>3</sub> длиной L = 33 мкм ( $R_{300} = 3,2$  кОм). Штриховыми линиями приблизительно показаны пропущенные обратимые фрагменты кривых. На вставке — аналогичная зависимость для другого образца (L = 35 мкм,  $R_{300} = 5,1$  кОм) в узком диапазоне температур.

видно из рисунка, полученные кривые представляют собой набор линий, расходящихся веером при понижении температуры. Каждой линии соответствует одно из дискретных состояний ВЗП. Штриховые линии помогают проследить состояния, в которые образец не попадал при измерениях. Наблюдаемые скачки между состояниями соответствуют единичным, а иногда двойным или тройным актам проскальзывания фазы.

Главное, что очевидно из рисунков, — это возрастание скачков  $\delta\sigma$  с понижением температуры, свидетельствующее об увеличении подвижности носителей. Из величины  $\delta\sigma$  [37] была определена температурная зависимость подвижности. Результат для пяти образцов приведён на рис. 15. При понижении *T* до 20 К подвижность возрастает, приближаясь к величине  $10^5 \text{ см}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Подчеркнём, что подвижность получена без каких-либо подгоночных параметров. Поскольку образование нижней ВЗП связывается с возникновением щели в спектре электронов на цепочках первого типа, ясно, что мы находим подвижности квазичастиц, связанных *именно с этими* цепочками.

Столь высокая подвижность, по-видимому, определяется "карманами" — частями поверхности Ферми, на которой остаются свободные дырки. Это необычное свойство квазичастиц привлекает особый интерес к NbSe<sub>3</sub>. Ранее подвижности носителей рассчитывались на основе измерений эффекта Холла, поперечного магнетосопротивления и анизотропии проводимости с использованием так называемой двухзонной модели Онга. Результат расчёта [41] для электронов и дырок (основных носителей) также показан на вставке рис. 15. Поскольку при расчёте использовались шесть подгоночных пара-



**Рис. 15.** Температурные зависимости подвижности, полученные в результате обработки кривых  $\sigma(T)$  для пяти образцов NbSe<sub>3</sub> длиной 29–62 мкм. Разные символы соответствуют разным образцам. Тёмными и светлыми кружками обозначены результаты модельного расчёта [41] соответственно для электронных и дырочных квазичастиц. На вставке приведён фрагмент зависимости q(T) для одного из образцов (см. вставку к рис. 14), полученный в предположении, что каждому скачку проводимости соответствует  $\delta q = \pm 2\pi/L$ .

метров и некоторые упрощения, его результаты нельзя считать надёжными. Полученное позднее указание на очень малую эффективную массу дырок при низкой температуре носит лишь качественный характер [42]. Поэтому примерное совпадение полученного результата (см. рис. 15) с результатами расчёта [41] важно и как результат первого непосредственного измерения, и как подтверждение модели [41]. Отметим, что подвижность дырок возрастает даже быстрее, чем ожидается согласно модели Онга (светлые кружки на рис. 15).

Наблюдались также ступеньки проводимости при  $T_{P2} < T < T_{P1}$ , т.е. связанные с "квантованием" состояний верхней ВЗП с  $T_P = 140$  К [37]. Определена подвижность носителей на цепочках третьего типа, которая при T = 85 - 135 К оказалась равной 400 - 600 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> [37], что является весьма большой величиной для подвижности квазичастичных возбуждений ВЗП. Ступеньки в этом температурном интервале можно связать с температурной зависимостью величины вектора q верхней ВЗП  $q_1(T)$ , наблюдавшейся ранее [43]. Зависимость  $q_2(T)$  ранее не наблюдалась, что и понятно: во всём диапазоне 20 К  $< T < T_{P2}$  изменение  $q_2$  составляет  $\sim 10^{-4}$  [37]. Такое изменение достаточно трудно наблюдать рентгеновскими методами.

Итак, наблюдение "квантования" не только оказалось интересным само по себе, но и позволило с высокой точностью определить подвижность квазичастичных носителей тока, а в случае NbSe<sub>3</sub> также обнаружить изменение величины вектора q и наблюдать её гистерезис. Используя "квантование" величины волнового вектора, можно исследовать тонкие эффекты, связанные с перестройкой сверхструктуры в различных материалах, а также определять подвижность носителей в пайерлсовских полупроводниках со сложной структурой проводящих зон.

# 4. Эффекты, связанные с деформацией квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности

# 4.1. О природе деформации квазиодномерных проводников в электрическом поле

Как отмечалось во введении, ВЗП можно рассматривать как электронный кристалл, образующийся внутри основной решётки и взаимодействующий с ней. Обнаружено, что при депиннинге ВЗП наблюдается уменьшение модуля Юнга Y на величину, достигающую (в TaS<sub>3</sub>) 4 % [20, 44–47], а модуля сдвига — на величину, достигающую 30 % [20, 48, 49]. Эти результаты удалось качественно объяснить, предположив, что при деформации кристалла из равновесия выводится также и ВЗП, т.е. возникает и её деформация [44].

Можно представить себе и такую ситуацию: допустим, ВЗП деформирована под действием внешней силы. В результате взаимодействия двух "пружин" — ВЗП и решётки — размеры кристалла изменяются так, чтобы ВЗП приблизилась к равновесию, т.е. чтобы суммарная упругая энергия ВЗП и решётки стала минимальной [22]. Впервые изменение длины квазиодномерных проводников, связанное с деформацией ВЗП, наблюдалось при воздействии электрического поля в работе [21], где показано, что длина образцов TaS<sub>3</sub> может быть различной даже в нулевом поле, в зависимости от приложенного ранее напряжения, что связано с остаточной (метастабильной) деформацией ВЗП. В работе [22] наблюдалось изменение длины на 1,5 порядка большее, чем в [21] (~  $5 \times 10^{-5}$ ); причём метастабильные состояния ВЗП в образце TaS<sub>3</sub> создавались термически. Эти состояния, как известно, характеризуются относительно однородными по длине образца растяжением или сжатием ВЗП.

В работе [52] предложена полуэмпирическая модель, объясняющая однородную деформацию образцов при термическом воздействии. Вообще говоря, изменение размеров образца в результате деформации ВЗП ожидается только в том случае, если равновесное значение периода ВЗП  $\lambda$  нетривиальным образом зависит от параметров решётки. Например, если изменение периода решётки а под действием внешней силы приводит к изменению  $\lambda/a$ , то можно ожидать изменения длины образца при деформации ВЗП. Так, деформация ТаS<sub>3</sub>, наблюдавшаяся в [22], связывается с уменьшением величины волнового вектора ВЗП q при растяжении образцов, на которое указывают результаты [50, 51]. Модель [52] предсказывает большую неоднородную продольную деформацию образца в электрическом поле. Показано, что величина такой деформации может в  $L_c/\lambda$  раз превышать деформацию пьезоэлектрических ионных кристаллов. Отношение длины когерентности ВЗП к её периоду  $L_c/\lambda$  может достигать 10<sup>6</sup>. Однако неоднородная продольная деформация квазиодномерных кристаллов до сих пор не наблюдалась, что, по-видимому, связано с экспериментальными трудностями. Возможный экспериментальный подход с применением АСМ, позволяющий исследовать такую деформацию, предложен в [53].

В то же время деформация кристалла может быть не только продольной. Предполагая зависимость  $\lambda$  не только от продольной, но и от других компонент деформации образца, можно ожидать и других видов неоднородной деформации кристалла в электрическом поле. Некоторые виды такой деформации наблюдались (см. разделы 4.2–4.7).

Наиболее подробно была исследована деформация кручения. Это связано отчасти с тем, что разработаны достаточно несложные методики измерения угла кручения, описанные в работах [54–63]. Указанные методики кратко рассмотрены в разделе 4.2.

## 4.2. Методики исследования кручения

Во-первых, для наблюдения кручения нужно закрепить кристаллы так, чтобы кручение было возможным. Для этого один из концов образца длиной 1-5 мм и шириной 10-30 мкм фиксировался на подложке с помощью прижимного индиевого контакта так, чтобы образец оказался приподнятым над подложкой. Ко второму концу образца подводился ток через тонкий проводок покрытый золотой плёнкой вискер высокотемпературного сверхпроводника (ВТСП)  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ , практически не ограничивающий кручение образца. Применялись схемы крепления образца и без использования проводка, что особенно важно в случае наиболее тонких образцов. В одной из схем использовалась связь кручения с наличием полярной оси в образце, определяющей направление кручения [54]. Образец разрезался пополам поперёк проводящих цепочек. Одна половина образца разворачивалась на 180°, а бывший свободный конец приклеивался к срезу другой его половины. В результате получалась структура из соединённых встык двух фрагментов одного образца с противоположно направленными полярными осями. При пропускании тока склеенные концы каждого из фрагментов поворачивались в одну и ту же сторону [62].

Другая конфигурация [58, 62] существенно проще с точки зрения технологии приготовления. Оба конца вискера фиксировались на подложке с помощью двух прижимных индиевых контактов, так что его середина оказывалась приподнятой над подложкой (см. рис. 196 в разделе 4.5). При этом половина подвешенной части, которая покрывалась шунтирующим слоем золота, играла роль пассивной растяжки, т.е. проводка в первом варианте. Упругость "растяжки", очевидно, уменьшала углы кручения примерно в два раза, что учитывалось при обработке результатов.

В большинстве экспериментов кручение исследовалось с помощью оптических методик, для чего к образцам приклеивались микрозеркала (также вискеры  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ , покрытые тонким слоем золота), на которые фокусировался лазерный луч. Американской группой для исследования кручения применялась ёмкостная методика [59–61, 63], основанная на измерении частоты спирального резонатора, которая изменялась при перемещении проволочки, наклеенной на образец.

## 4.3. Основные результаты исследований кручения

Кратко изложим основные результаты исследований кручения. Установлено, что в пайерлсовском состоянии при пропускании тока вдоль металлических цепочек свободный конец образца поворачивается, причём направление поворота определяется направлением тока [54]. Такой эффект наблюдается в ряде соединений с ВЗП: TaS<sub>3</sub>,  $(TaSe_4)_2I$ ,  $K_{0,3}MoO_3$  и NbS<sub>3</sub> (II фаза) [54, 56]. На зависимостях угла кручения от электрического поля  $\varphi(E)$ , измеренных при разных скоростях изменения E, можно различить два вклада [56]: 1) медленный — пороговый, гистерезисный (см. раздел 4.4, рис. 176, тёмная кривая); 2) быстрый — практически линейный по напряжению. Оба вклада связаны с деформацией ВЗП,

вероятно, обусловленной поверхностным пиннингом. В первом случае деформация вызвана образованием метастабильных состояний, во втором — это малая обратимая деформация вблизи равновесного или метастабильного состояний. В случае "медленного" кручения деформация сдвига, нормированная на электрическое поле, достигает значений, бо́льших, чем 10<sup>-6</sup> м В<sup>-1</sup>, что, как минимум, на три порядка превышает максимальные значения пьезомодулей в пьезоэлектриках. Для TaS<sub>3</sub> время переключения между метастабильными деформационными состояниями при приложении электрического поля, превышающего пороговое, оказывается в области 10<sup>-2</sup>-10<sup>-1</sup> с при температуре жидкого азота и изменяется примерно как  $\exp[900/(T[K])]$  в диапазоне 70 < T < 110 К [56]. Отметим, что энергия активации, равная 900 К, близка к полуширине пайерлсовской щели. Несколько бо́льшая энергия активации получена в [63], где также показано, что время релаксации уменьшается с возрастанием напряжения, но во всех случаях оказывается неожиданно большим по сравнению с известными временами релаксации ВЗП, определёнными из динамики электромодуляции коэффициента отражения TaS<sub>3</sub> [64].

Второй, быстрый, вклад [56] изучен менее детально. Этот вклад меньше первого примерно на 1–2 порядка, однако он доминирует в полях ниже порогового. В этом случае деформация ВЗП мала, метастабильные состояния не образуются и "медленной" деформации не возникает. Кроме того, быстрый вклад преобладает на сравнительно высоких частотах, выше 0,1–1 кГц для TaS<sub>3</sub> при  $T \approx 80$  К, что позволяет отличать его от медленного [56]. Верхняя частотная граница для такого отклика пока не установлена. По крайней мере, до наступления первого крутильного резонанса (1–10 кГц) амплитуда кручения TaS<sub>3</sub> в пределах точности измерений не зависит от частоты переменного тока.

Общий вид зависимости крутильного отклика от амплитуды и частоты приведён на рис. 16а [56], где амплитуда кручения образца TaS<sub>3</sub> показана как функция амплитуды переменного напряжения, имеющего вид



**Puc. 16.** Амплитуда δφ в зависимости от амплитуды *A* симметричного прямоугольного переменного напряжения: (a) для TaS<sub>3</sub> при частотах (сверху вниз)  $f = 1, 2, 4, 40, 110, 220, 440, 880, 2 \times 10^3, 9 \times 10^3, 15 \times 10^3, 30 \times 10^3, 60 \times 10^3$  Гц; (б) для голубой бронзы при частотах (сверху вниз) f = 3, 30 и 300,  $5 \times 10^3, 10^4, 3 \times 10^4$  Гц. Штриховыми кривыми показаны результаты сглаживания.  $T \approx 82$  К.

симметричного меандра, при разных частотах переменного напряжения. Аналогичный набор кривых для голубой бронзы [56] представлен на рис. 16б. Из этих зависимостей хорошо видно, что при низких частотах модуляции напряжения крутильный отклик пороговым образом зависит от амплитуды. С повышением частоты пороговая часть отклика уменьшается, а линейная почти не изменяется (в случае  $TaS_3$ ) или снижается гораздо слабее (в случае голубой бронзы).

С "быстрым" кручением связаны резонансные крутильные колебания под действием переменного поля на частотах до 200 кГц и добротностью, превышающей 10<sup>4</sup> [57]. В этом случае предельная частота, при которой наблюдалось кручение, была ограничена возможностями измерительной методики. Связь этого вклада с существованием ВЗП очевидна из поведения температурной зависимости — резкого спада амплитуды в области пайерлсовского перехода [56].

## 4.4. Эффекты в кручении,

## связанные с движением волны зарядовой плотности

Проявление деформации ВЗП в механических свойствах образцов позволило поставить вопрос о возможном наблюдении в кручении также эффектов, связанных с движением ВЗП. К таким эффектам относятся синхронизация скольжения ВЗП в электрическом поле (ступеньки Шапиро) и пространственно-временная неоднородность движения ВЗП. Последняя, как известно, проявляется в широкополосных и узкополосных флуктуациях напряжения при постоянном токе, превышающем пороговый.

Начнём со ступенек Шапиро. Наблюдение ступенек Шапиро на ВАХ свидетельствует о возрастании временной когерентности движения ВЗП: в разных точках образца ВЗП преодолевает периодический потенциал пиннинга синфазно. В то же время мы ничего не можем сказать о пространственной когерентности ВЗП при синхронизации, т.е. о влиянии облучения на пространственно неоднородную деформацию ВЗП. Известно, что ВЗП может скользить в образце непрерывно, без образования в объёме центров проскальзывания фазы. Об этом свидетельствуют области приконтактной деформации ВЗП, которые могут простираться на несколько миллиметров от контактов [65]. Эта протяжённая деформация, так же как и неоднородная деформация ВЗП, связанная с примесями, в принципе не исключает синхронного преодоления барьеров пиннинга в разных точках образца: непрерывность движения ВЗП означает, что её фазовая скорость, а значит, и фундаментальная частота во всех точках одинаковы. Поэтому даже полная синхронизация движения ВЗП при ВЧ-облучении не обязательно означает возрастание её пространственной когерентности. Поскольку кручение связано с пространственно неоднородной деформацией ВЗП, проявление ступенек Шапиро в кручении может дать информацию о пространственной когерентности ВЗП в условиях синхронизации.

В [58] приведены результаты исследования "медленного" кручения образцов TaS<sub>3</sub> при воздействии ВЧ-излучения. Одновременно с деформацией кручения измерялись зависимости  $R_d(I)$ , на которых наблюдались ступеньки Шапиро, т.е. пики  $R_d(I)$ . На зависимостях  $\varphi(I)$  также обнаружены особенности, причём при тех же значениях тока, что и ступеньки Шапиро. Непосредственное измерение зависимостей  $\varphi(I)$  (рис. 176, светлая кри-



Рис. 17. (а) Дифференциальный сигнал с фотодиода (действующее значение), измеренный с помощью синхронного детектора при ВЧоблучении частотой 500 кГц. Частота модуляции 333 Гц (в 20 раз ниже частоты первого крутильного резонанса), амплитуда  $\delta I =$ = 0,6 мкА, T = 121 К. (б) Зависимости  $\varphi(I)$  без облучения (тёмная кривая) и при облучении на частоте 500 кГц (светлая кривая с точками). Тонкой кривой показан результат интегрирования  $d\varphi/dI$ , штриховой кривой показаны примерные результаты экстраполяции  $\varphi(I)$  в области ступенек Шапиро при отсутствии синхронизации [58].

вая) не позволило определить деталей этих особенностей из-за низкочастотных шумов фотодиода и усилителя. Поэтому, по аналогии с методикой измерения ВАХ, методом синхронного детектирования были измерены производные  $d\phi/dI$  в зависимости от *I*. Частота модуляции тока при этом была намного ниже частоты первого крутильного резонанса (1-10 кГц). На зависимостях  $d\phi/dI$  от I наблюдались узкие пики, пересекающие уровень  $d\phi/dI = 0$  (рис. 17а). Это означает, что в условиях наиболее полной синхронизации ВЗП образец начинает поворачиваться в обратную сторону, что видно и из рис. 176, на котором вместе с результатом непосредственного измерения  $\varphi(I)$  тонкой кривой показан результат интегрирования  $d\phi/dI$ . Видно приблизительное совпадение зависимостей  $\varphi(I)$ , измеренных двумя способами, за исключением гистерезисного (медленного) вклада, который практически полностью исчезает при измерении методом дифференцирования [58]. Штриховой линией на рис. 176 показаны примерные результаты экстраполяции  $\varphi(I)$  в области ступенек Шапиро при отсутствии синхронизации. Видно, что изменение угла поворота вследствие синхронизации ВЗП достигает для данного образца  $10^{-2^{\circ}}$ . По зависимости  $R_{\rm d}(I)$  степень синхронизации можно оценить в 10 % [58], что является хорошим показателем для TaS3. Значит, при полной синхронизации можно ожидать отклонения угла кручения на 0,1°, т.е. практически нулевого отклонения (если не считать гистерезисного вклада). Уменьшение угла кручения образца означает, что снижается неоднородная деформация ВЗП. Следовательно, при полной синхронизации должна полностью исчезать неоднородная деформация ВЗП, по крайней мере та её часть, с которой связано кручение (скорее всего, сдвиговая [54, 56]). Данный результат свидетельствует о возрастании пространственной когерентности ВЗП при наличии ступенек Шапиро. Этот вывод согласуется и с результатом работы [66], авторы которой наблюдали на образцах TaS<sub>3</sub> и NbSe<sub>3</sub> максимумы модуля Юнга и минимумы внутреннего трения в условиях синхронизации.

В [58] отмечается также, что исследование кручения можно рассматривать как высокочувствительный метод изучения синхронизации ВЗП. Это особенно хорошо видно из сравнения особенностей на зависимостях  $d\varphi/dI$  и  $R_d$  от I для одного из образцов TaS<sub>3</sub>, отличающегося большей хаотичностью движения ВЗП. Пики, соответствующие ступенькам Шапиро, для этого образца менее выражены, но проявляются пики, соответствующие гармоникам и субгармоникам фундаментальной частоты. Оказалось, что тонкая структура гармоник и субгармоник лучше видна из зависимости  $d\varphi/dI$  от I, чем из зависимости  $R_d$  от I.

## 4.5. Вибрация образца при протекании постоянного тока волны зарядовой плотности

Исследование ступенек Шапиро можно рассматривать как способ изучения скольжения ВЗП в периодическом потенциале пиннинга. Непосредственное проявление этого потенциала — генерация узкополосного электрического шума при скольжении ВЗП. С пиннингом, а также непосредственно с узкополосным шумом [67–69] связана и генерация широкополосного низкочастотного шума. Можно ожидать, что движение в потенциале пиннинга должно вызывать неоднородную динамическую, т.е. зависящую от времени, деформацию ВЗП.

Ниже приводятся результаты исследования динамической деформации образца при пропускании через него постоянного тока ВЗП. Идея эксперимента такова: если деформация ВЗП приводит к деформации (крутильной) образца, то логично предположить, что динамическая неоднородная деформация ВЗП при скольжении может проявляться в шумовых (крутильных) колебаниях образца. Можно ожидать как стохастических, так и периодических колебаний образца.

Первые эксперименты проводились на соединении  $(TaSe_4)_2I$ . Скольжение ВЗП в этом соединении отличается очень низкой когерентностью, что проявляется в сильном размытии пика узкополосного шума  $(\delta f/f \ge 1/10)$  [70, 71] и относительно большой величине широкополосного шума. Соответственно оказалось, что амплитуда стохастических колебаний угла при скольжении ВЗП в этом соединении выше, чем в TaS<sub>3</sub>. Однако трудность приготовления крутильных структур на основе  $(TaSe_4)_2I$ , связанная с хрупкостью образцов, не позволила завершить эти исследования. Усовершенствование измерительной схемы дало возможность уменьшить уровень вибраций образца и шумов усилителя. В результате крутильные шумы были исследованы также и в образцах TaS<sub>3</sub>.

Для измерения шумов мы пропускали постоянный ток *I* через образец и записывали осциллограмму колебаний угла  $\varphi(t)$ , как правило, с частотой дискретизации 400 Гц в течение 40 с (16000 точек). Одновременно во второй канал осциллографа записывалось переменное (шумовое) напряжение на образце. С помощью дискретного преобразования Фурье были найдены частотные зависимости спектральной плотности шумов угла  $S_{\varphi}(f)$  и напряжения  $S_V(f)$  в диапазоне 0,025–200 Гц. Измерения повторялись при различных значениях тока. В результате были получены зависимости спектральной плотности шумов  $\varphi$  и V от частоты и тока через образец.

Набор зависимостей  $S_{\varphi}(f)$  для одного из образцов  $(TaSe_4)_2I$  представлен на рис. 18. Аналогичный набор спектров шума для  $TaS_3$  приведён на рис. 196 при токах как ниже, так и выше порогового. На рисунке 19а показаны одновременно измеренные зависимости для флуктуаций напряжения  $S_V(f)$ . Для обоих квазиодномерных материалов можно сделать следующие качест-



Рис. 18. Спектральная плотность флуктуаций угла кручения вискера  $(TaSe_4)_2I$  при пропускании через него постоянного тока, превышающего пороговый. T = 147 К, частота дискретизации 200 Гц. Наблюдается возрастание флуктуаций над уровнем фонового шума (V = 0) с увеличением тока. Пороговое напряжение 0,5 В, длина образца 1,5 мм, его ширина 15 мкм.



**Рис. 19.** Спектральная плотность флуктуаций напряжения (а) и угла кручения (б) вискера TaS<sub>3</sub> при значениях постоянного тока: 0 (\*), 1,20 мкА ( $\odot$ ), 2,24 мкА ( $\bigtriangledown$ ), 2,68 мкА (+), 2,93 мкА ( $\square$ ), 3,17 мкА ( $\times$ ) и 3,41 мкА ( $\diamondsuit$ ). Величина порогового тока  $I_t = 2,8$  мкА. Длина незапылённой части 3,5 мм, ширина 17 мкм, толщина 7 мкм. T = 83 К.

венные заключения: 1) при пропускании тока возникают флуктуации угла кручения, превышающие фоновые вибрации (при нулевом поле); 2) эти флуктуации заметны только при напряжении, близком к пороговому или превышающем его; 3) в среднем шум "белеет" с повышением V: если разность  $S_{\omega}(f, V) - S_{\omega}(f, 0)$  аппроксимировать зависимостью  $1/f^{\alpha}$ , то можно увидеть, что при возрастании V показатель степени α уменьшается от 2 до 1 для (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I и от 1,5 до 0,5 для TaS<sub>3</sub>. Эти заключения свидетельствуют о том, что вибрации качественно повторяют основные черты низкочастотного шума, возникающего при движении ВЗП [72]. "Беление" шума с увеличением тока ВЗП означает, что вначале шум возрастает на низких частотах, а затем — на высоких. Если упрощённо представить шум как результат суперпозиции двухуровневых флуктуирующих систем ("флуктуаторов"), то изменение спектров с возрастанием тока означает повышение средней частоты переключений этих систем [73, 74].

Детальное сопоставление спектров флуктуаций угла и напряжения для  $TaS_3$  (см. рис. 19) позволяет заметить и некоторые различия в их эволюции при возрастании тока. Так, увеличение  $S_V$  начинается постепенно и при токах, заметно меньших порогового, в то время как  $S_{\varphi}$ увеличивается скачкообразно и при несколько большем токе. В обоих случаях возрастание спектральной плотности насыщается при токах, примерно в два раза превышающих пороговый.

Особенности на кривых  $S_{\varphi}(f, V)$ , наблюдаемые для (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I (см. рис. 18), требуют дальнейшего изучения.

Подробно результаты исследования вибраций, в том числе связанных с узкополосным шумом, приведены в [75], где также показано, что причину вибраций нельзя свести к воздействию на образец шумового напряжения, возникающего при скольжении ВЗП: наблюдаемые флуктуации угла кручения на 2–3 порядка превышают углы, обусловленные воздействием электрического шума.

Итак, можно сделать вывод, что движение ВЗП приводит к двум независимым друг от друга явлениям: генерации шумового напряжения и возникновению шумовых крутильных колебаний. Иными словами, механические колебания связаны с "прямым" механическим воздействием скользящей ВЗП.

Отметим, что связь флуктуаций угла и напряжения не является тривиальной: флуктуации угла определяются неоднородной деформацией ВЗП. Между тем флуктуации напряжения возможны и без деформации ВЗП, например, в модели жёсткой ВЗП [13]. Мы не наблюдали значимой корреляции осциллограмм V(t) и  $\varphi(t)$ , измеренных одновременно.

#### 4.6. О природе кручения

Все основные черты кручения позволяют сделать вывод, что кручение связано с деформацией ВЗП. Однако вид этой деформации остаётся неясным. В [54] показано, что кручение не может быть вызвано однородной по объёму продольной деформацией ВЗП. Об этом свидетельствует относительно малая величина температурного гистерезиса угла кручения [54]. Наиболее детально изученный вид неоднородной деформации ВЗП в электрическом поле — сжатие у одного контакта и растяжение у другого — также не может объяснить наблюдавшееся кручение: угол кручения возрастает монотонно, приблизительно линейно [54], при удалении от неподвижного контакта. Поэтому мы пришли к выводу, что искомая деформация ВЗП примерно однородна по длине образца, но неоднородна по его сечению.

В [54, 56] приводятся аргументы, что такая деформация может быть связана с поверхностным пиннингом ВЗП и она выражается в сдвиге ВЗП вблизи поверхности. При кручении, как известно, наибольшая деформация кристалла, причём сдвиговая, возникает на поверхности. Её величина линейно спадает до нуля при удалении от поверхности; на оси кручения сдвиг равен нулю. Поэтому логично предположить, что кручение связано именно с деформацией ВЗП вблизи поверхности. С точки зрения симметрии, кручение может возникнуть при наличии полярной оси в кристалле. В случае TaS<sub>3</sub> (ромбическая сингония, точечная группа 222 [7]) полярная ось, определяющая направление кручения, отсутствует. В принципе симметрия может понизиться при пайерлсовском переходе, например в результате превращения сечения образца (и элементарной ячейки) из прямоугольника в параллелограмм. Такое искажение означало бы неэквивалентность смежных рёбер монокристалла, параллельных проводящим цепочкам, и неэквивалентность двух направлений вдоль цепочек. В этой ситуации, если сила пиннинга у смежных рёбер неодинакова, может возникнуть "закручивающий" поверхностный пиннинг.

Кручение также может быть каким-то образом связано с дефектной структурой образцов. В [54] для трёх образцов, разрезанных поперёк цепочек на две части, экспериментально показано, что направления кручения для их разных фрагментов совпадают при сохранении направления цепочек. Это означает, что даже если кручение связано с дефектной структурой, то такая структура простирается на всю длину образца. На связь кручения с дефектной структурой указывает и результат работы [63], в которой показано, что приложение внешнего крутящего момента влияет на угол кручения и может даже привести к перевороту петли гистерезиса (рис. 17а), т.е. к изменению направления кручения при том же знаке напряжения.

Подчеркнём, что наблюдение кручения не означает, что в образце не возникает других деформаций, сравнимых по величине. Один из видов деформации, изгиб, удалось наблюдать с помощью ПЭМ [56]. Однако полная картина деформации образца при приложении электрического поля пока не выяснена. В частности, как отмечалось в разделе 4.1, не исследована продольная неоднородная деформация, которой можно ожидать исходя из результатов [22, 52]. Поэтому пока нельзя утверждать, что сдвиговая деформация, проявляющаяся в кручении, существенно превышает деформации других видов.

#### 4.7. Модуляция напряжения при деформации образцов

Наблюдение деформации образца в электрическом поле, т.е. некоего аналога обратного пьезоэффекта, наводит на мысль: нельзя ли при деформации получить сигнал, аналогичный прямому пьезоэффекту, т.е. электродвижущую силу (эдс) при деформации образца? Для наблюдения эдс образец должен быть диэлектриком. Сопротивление квазиодномерных проводников в области температур жидкого азота (при меньших температурах кручение почти не исследовано), как правило, не превышает  $\rho = 1$  Ом см. Значит, время релаксации заряда, т.е. максвелловское время релаксации  $\tau = \varepsilon \varepsilon_0 \rho$ , оказывается очень малым (при  $\varepsilon = 1$  — не более  $10^{-13}$  с), что



Рис. 20. Варианты расположения образца, позволяющие детектировать резонансное кручение без оптической схемы. (а) Образец  $TaS_3$  приподнят на двух индиевых контактах [57]. (б) Образец без подвешенных контактных соединений. 1-3 — напылённые золотые контакты [76]. В обоих случаях на контакты 1, 2 подаётся переменное напряжение  $V_{AC}$ , возбуждающее колебания, а через контакты 3, 2 протекает постоянный ток (DC). При резонансах синхронный детектор (СД) регистрирует крутильную модуляцию напряжения между контактами 3 и 2. (ОС — опорный сигнал.)

исключает наблюдение эдс, вызванной деформацией образца. Однако имеет смысл провести поиск аналога прямого пьезоэффекта при температуре жидкого гелия. Удельное сопротивление  $TaS_3$  в этих условиях может быть порядка  $10^{10}$  Ом см и выше.

В то же время при кручении (или деформации другого вида) можно ожидать сигнала обратной связи при пропускании тока, т.е. сигнала, связанного с модуляцией сопротивления при кручении. Предварительные исследования показали, что такой сигнал действительно наблюдается при токах, превышающих пороговый. В [57] сообщается о детектировании резонансов в кручении без использования оптической или ёмкостной методики. Приёмником служил сам вискер TaS<sub>3</sub>. Переменный ток подавался на одну часть образца, игравшую роль актуатора, а сигнал снимался с другой его части, служившей приёмником (рис. 20а). При совпадении частоты переменного тока с резонансной на частотной зависимости сигнала наблюдался максимум, свидетельствующий о возрастании амплитуды крутильных колебаний. Аналогичный "самочувствительный" актуатор удалось изготовить без подвешенных контактных соединений (рис. 20б) [76]. В этом случае использовалась модуляция сопротивления неподвижной части образца, очевидно, связанная с распространением деформации ВЗП за область контакта.

Сигнал обратной связи можно было наблюдать лишь при пропускании через "приёмник" постоянного тока, существенно (примерно на порядок) превышающего пороговый. Согласно грубой оценке, относительное изменение напряжения на образце в резонансе сравнимо со сдвиговой деформацией TaS<sub>3</sub> на поверхности:  $(\delta V/V)/G \sim 1$ . Этот результат означает, что по крайней мере при температуре жидкого азота TaS<sub>3</sub> не является тензодатчиком с незаурядной чувствительностью.

Более детально тензоэлектрический отклик  $TaS_3$ исследован в [59, 60] также при температуре жидкого азота. Преимущество установки, созданной авторами [59, 60], состоит в возможности возбуждения крутильных колебаний с помощью переменного магнитного поля, хотя, к сожалению, ёмкостная методика не позволила точно откалибровать угол кручения в абсолютных единицах (этот недостаток устранён в работе [63]). Оказалось, что, действительно, переменное напряжение при кручении возникает только при превышении током некоторого порогового значения, которое оказалось больше тока депиннинга ВЗП. При превышении этого порога напряжение обратной связи резко возрастает с увеличением напряжения. На основании данных [59, 60] можно приблизительно оценить максимальный сдвиг на поверхности образцов:  $G \sim 2 \times 10^{-4}$ . При этом  $\delta V/V \sim \sim 10^{-3}$ , отсюда получаем оценку  $(\delta V/V)/G \sim 5$ , близкую к приведённой выше.

Нами проведены также исследования тензорезистивного отклика образцов TaS<sub>3</sub> при разных температурах, результаты которых приводятся ниже. Идея эксперимента такова: один из контактов образца размещается на неподвижной подложке, а другой — на площадке, которая может поворачиваться вокруг оси, примерно совпадающей с осью образца. Площадка приводится в движение с помощью жёстко соединённого с ней рычага, выведенного из криостата наружу через резиновое уплотнение. Рычаг присоединяется к измерительному механизму двухкоординатного самописца, играющего роль привода кручения. Угол кручения образца при этом равен смещению измерительного механизма, делённому на длину рычага, что, как правило, составляет порядка 1/10 рад. Через образец пропускался электрический ток, бо́льший порогового, а на самописец подавалось переменное напряжение с частотой 2-20 Гц. Переменный сигнал с образца, измеренный методом синхронного детектирования, представлял собой искомый тензорезистивный, или "торсиорезистивный", отклик.

На рисунке 21а приведён пример зависимости отклика образца от тока. Видно, что отклик появляется при токе, превышающем пороговый ток It. Вид зависимости аналогичен полученным в [59, 60], но видно насыщение сигнала при токах выше  $\approx 2I_t$ . Кроме того, пороги срыва ВЗП (рис. 21б) и появления крутильного отклика, в отличие от таковых в [59, 60], существенно не различаются. При частоте модуляции 3 Гц фаза отклика практически не зависит от тока, т.е. отклик не отстаёт от кручения. С возрастанием частоты наблюдается запаздывание отклика (т.е. появляется сигнал в квадратуре) вблизи порогового поля Et, уменьшающееся с увеличением тока. Такой же вывод можно сделать из рис. 3 работы [59, 60], из которого видно, что сигнал в квадратуре на частоте 10 Гц вначале возрастает с увеличением V, а затем происходит его насыщение.

На основании данных, приведённых на рис. 21а, можно оценить отношение  $(\delta V/V)/G$ . Величина  $\delta V/V$  достигает 5 × 10<sup>-4</sup>, а  $G = \delta \varphi w/2L \approx 0,07$  рад × 5 мкм/3 мм ~  $\sim 10^{-4}$ , и мы получаем то же отношение  $(\delta V/V)/G \approx 5$ , т.е. такую же величину, как и в [59, 60]. Вместе с тем, как и в [59, 60], величина отклика сильно изменялась от образца к образцу, так же как и характер зависимости отклика от тока. Иногда вместо насыщения наблюдался максимум  $\delta V(I)$  (рис. 22). Характер зависимости изменялся, если к переменной величине  $\delta \varphi$  добавлялся постоянный угол кручения  $\approx 1$  рад ( $G \sim 10^{-3}$ ).

Не всегда зависимость была симметричной относительно обращения тока. Как правило, с понижением



**Рис. 21.** (а) Переменное напряжение на образце  $TaS_3$ , снятое при модуляции угла кручения в зависимости от тока; f = 3 Гц, амплитуда модуляции 4°, длина образца 3 мм. (б) Зависимость дифференциального сопротивления от тока в тех же условиях.



Рис. 22. Переменное напряжение на образце  $TaS_3$ , снятое при модуляции угла кручения в зависимости от тока при T = 89 К (тёмная кривая) и T = 78 К (светлая кривая); f = 7 Гц, амплитуда модуляции 3,5°, длина образца 3 мм.

температуры до температуры жидкого азота и меньшей симметрия нарушалась. Это иллюстрирует рис. 22, на котором приведены зависимости  $\delta V(I)$  при двух температурах (для того же образца, что и на рис. 21, но снятые в другой день).

Подводя итог тензорезистивным измерениям, можно сказать, что отношения  $(\delta V/V)/G$  для TaS<sub>3</sub> может достигать 5–10 в случае крутильной деформации. Это достаточно большая величина, если учесть, что при кручении возникает лишь сдвиговая деформация, при которой в первом приближении объём элементарной ячейки не меняется. Публикации [77–80] позволяют (с учётом величины модуля Юнга 350 ГПа [20]) оценить для TaS<sub>3</sub> отношение  $\delta V/V$  к малой *продольной* деформации (тензорезистивный коэффициент) величиной не менее 100 в режиме линейной проводимости (в нелинейном режиме — несколько меньше). Это сравнимо с соответствующим параметром р-кремния [81], традиционно используемого в качестве тензорезистивного датчика.

Исследование резистивной обратной связи интересно также с научной точки зрения. Ясно, что оно даёт информацию о воздействии деформации образца на динамику ВЗП. При температурах, превышающих температуру жидкого азота, одна и та же деформация образца примерно одинаково изменяет ток ВЗП, вне зависимости от его направления. В [59, 60] предлагается модель, описывающая модуляцию тока ВЗП изменением порогового поля при кручении. При более низких температурах возрастает модуль упругости ВЗП (а вместе с ним и длина когерентности [82-84]) и динамика ВЗП описывается движением больших доменов. При этом пиннинг отдельных доменов может приводить к некоторой асимметрии ВАХ. Соответственно, симметрию теряют и кривые  $\delta V(I)$ : одна и та же крутильная деформация может совершенно по-разному воздействовать на домены ВЗП при *I* и –*I*, поскольку их размеры сравнимы с размерами образца. Невыясненным остаётся вопрос о связи между направлением кручения и знаком  $\delta V$ . В принципе такая связь возможна при наличии винтовой оси симметрии, которая может иметься у ромбического TaS<sub>3</sub>, относящегося к точечной группе 222 [7].

# 5. Нелинейная проводимость квазиодномерного проводника TiS<sub>3</sub>

В разделах 2-4 речь шла о трихалькогенидах переходных металлов V группы: TaS<sub>3</sub>, NbSe<sub>3</sub>, NbS<sub>3</sub> типичных квазиодномерных проводниках с ВЗП. В этом разделе приведём данные исследований иного квазиодномерного соединения, TiS<sub>3</sub>. Ti — переходный металл IV группы. Трихалькогениды таких металлов ( $M^{IV}X_3^{VI}$ ), как правило, являются диамагнитными полупроводниками. Слоистые квазиодномерные соединения  $M^{IV}X_3^{VI}$  кристаллизуются в моноклинной фазе. Металлические цепочки, параллельные оси b, образуют в плоскости ab слои, разделённые двойными слоями атомов халькогена. До настоящего времени среди представителей этой группы пайерлсовский переход обнаружен только в ZrTe<sub>3</sub>. При этом удивительно, что ВЗП образуется в направлениях а и с, перпендикулярных цепочкам [85], а не вдоль них, как обычно.

Концентрация электронов в TiS<sub>3</sub> при комнатной температуре, определённая из измерения эффекта Холла [86], составляет  $\sim 2 \times 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, что на 3–4 порядка меньше, чем в известных пайерлсовских проводниках. Это может означать, что TiS<sub>3</sub> является полупроводником или полуметаллом. В то же время при высоких температурах трисульфид титана, так же как и ZrTe<sub>3</sub>, проявляет металлические свойства: сопротивление TiS<sub>3</sub> в направлении вдоль проводящих цепочек уменьшается с понижением температуры. Вблизи  $T \approx 250$  К наблюдается минимум на температурной зависимости сопротивления R(T). При температуре T < 250 К поведение сопротивления становится диэлектрическим [87, 88] и сопротивление начинает зависеть от частоты [87]. Это можно было бы связать с образованием ВЗП, однако до сих пор структурного фазового перехода в TiS<sub>3</sub> наблюдать не удавалось [88] и эти результаты объяснялись эффектами беспорядка. Вместе с тем недавно в TiS<sub>3</sub> при температуре ниже 60 К обнаружена нелинейная проводимость, причём нелинейность усиливается с понижением температуры: при  $T \approx 4,2$  К в поле  $\sim 30$  В см<sup>-1</sup>  $R_{\rm d}$  уменьшается более чем на порядок [89, 90].

В работах [89, 90] измерены ВАХ вдоль цепочек и приведены аргументы в пользу коллективного механизма нелинейной проводимости TiS<sub>3</sub>. Особенности R(T) при значениях температуры 120, 59 и 17 К — максимумы производных  $|d \ln R/dT|$ , наблюдающиеся в направлениях *a* и *b*, указывают на наличие фазовых переходов в конденсированное состояние, возможно, с образованием ВЗП. На температурных зависимостях нелинейной проводимости (при фиксированных значения напряжения) наблюдаются особенности, причём при тех же температурах, что и в линейной проводимости. Возрастание анизотропии проводимости при понижении температуры — в случае TiS<sub>3</sub> на два порядка при охлаждении до  $T \approx 50$  К — также характерно для пайерлсовских квазиодномерных проводников [91, 92].

Сообщалось и о пороговом виде нелинейности, характерном для депиннинга ВЗП [89, 90]. Более точные исследования показали, что при малых токах зависимость  $R_d(I)$  также нелинейна. Установлено, что возрастание проводимости начинается практически при нулевом напряжении, т.е. порог отсутствует (рис. 23). С понижением температуры на зависимости  $R_d(I)$  появляется пик при  $I \rightarrow 0$ , который становится всё более острым. При низких температурах ВАХ имеют степенной вид (рис. 24).

Как отмечалось в разделе 2.3, пики  $R_d(I)$  наблюдались в некоторых образцах NbS<sub>3</sub> (рис. 96), по-видимому наиболее дефектных, а также в тонких образцах NbSe<sub>3</sub> с погонным сопротивлением выше 1 кОм мкм<sup>-1</sup>, т.е. с площадью сечения менее  $3 \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> [29], и в толстых образцах NbSe<sub>3</sub> после внесения в них дефектов [30, 31]. ВАХ без порога наблюдались и в TaS<sub>3</sub> при низких температурах [92].

Особый интерес к такого рода зависимостям связан с поиском одномерных состояний электронов типа жидкости Латтинджера [29]. В этом случае сопротивление степенным образом должно зависеть от температуры и приложенного напряжения. В квазиодномерных системах с некоторой степенью беспорядка также может наблюдаться максимум  $R_{\rm d}(I)$  в нуле. Теоретические исследования [32] показали, что в неупорядоченных квазиодномерных соединениях прыжковая проводимость может приводить к степенным зависимостям сопротивления:  $R \propto T^{-\alpha}$ ,  $R \propto V^{-\beta}$ . Для латтинджеровской жидкости <br/>  $\alpha=\beta\approx 2.$ Для наших образцов, вискеров TiS3, <br/>  $\beta\approx 1$ вблизи температуры жидкого гелия (рис. 24). Значение показателя степени α, определённое из наклона кривых R(T) в области температур 10 < T < 40 К на разных образцах, оказалось близким к значению  $\beta$ , а именно:  $\alpha \approx 1,0-1,5$  [93]. Вероятнее всего, наблюдаемые зависимости связаны не с переходом к одномерной проводимости, а с квазиодномерным характером проводимости в сочетании с локализацией электронов [32]. Это тем более разумно предположить для случая TiS<sub>3</sub>, который не отличается высокой анизотропией проводимости и одномерностью кристаллической структуры (параметры кристаллической решётки: a = 0,50 нм, b = 0,34 нм, *c* = 0,88 нм) [90].

В рассмотренных выше случаях форма нелинейных ВАХ без порога определяется пространственно неодно-



Рис. 23. Зависимости продольного дифференциального сопротивления от напряжения для вискера  $TiS_3$  при разных температурах. Расстояние между потенциальными контактами 40 мкм, площадь сечения образца  $60 \times 2$  мкм<sup>2</sup>.



**Рис. 24.** ВАХ вискера TiS<sub>3</sub>, измеренная в продольном направлении при T = 6,4 K (соответствует верхней кривой на рис. 23). При V > 100 мВ зависимость имеет степенной вид:  $I \propto V^{\beta+1}$ . Наклон штриховой прямой соответствует показателю степени  $\beta + 1 = 2$ .

родным потенциалом для движения носителей. При этом ток могут переносить как одноэлектронные возбуждения [29–32], так и ВЗП в том случае, если ВЗП движется неоднородно (происходит крип ВЗП или движение солитонов [91, 92, 94]). В случае TiS<sub>3</sub> нелинейная проводимость наблюдается при T < 60 К и, скорее всего, она связана с фазовым переходом при  $T \approx 59$  К, который виден из зависимостей R(T) [89, 90]. Поэтому можно предположить, что в TiS<sub>3</sub> наблюдается неоднородное движение

электронов, находящихся в коллективном состоянии, возможно в состоянии ВЗП.

Согласно последним исследованиям, нелинейная проводимость в TiS<sub>3</sub> наблюдается и в поперечном направлении (вдоль оси *a*) при температурах ниже 120 К [93]. Повидимому, эта нелинейность связана с образованием ВЗП поперёк цепочек, подобно тому как это происходит в ZrTe<sub>3</sub> [85].

## 6. Заключение

Подведём итоги результатов описанных исследований. Основные результаты, приведённые в обзоре, удалось получить благодаря новым подходам к постановке экспериментов, синтезу структурно совершенных соединений с когерентной ВЗП (в том числе новых), а также применению оригинальных методик приготовления микро- и наноструктур на основе этих соединений.

Определение условий синтеза совершенных образцов NbS<sub>3</sub> II фазы позволило наблюдать когерентное движение ВЗП. Наблюдалась синхронизация движения ВЗП (ступеньки Шапиро) в NbS3 как при комнатной температуре, так и при Т ниже 150 К. При комнатной температуре на образцах нанометровой толщины получена рекордно высокая для ВЗП частота "стиральной доски": частота синхронизации ВЗП до 16 ГГц. Предельная плотность тока, достигнутая в таких образцах, соответствует фундаментальной частоте 100-200 ГГц. Анализ ступенек Шапиро позволил сделать вывод о том, что при комнатной температуре ток ВЗП переносится одной цепочкой из восьми содержащихся в элементарной ячейке. Низкая плотность цепочек, переносящих ток ВЗП, очевидно, одна из причин, объясняющих возможность достижения в NbS<sub>3</sub> рекордно высоких скоростей ВЗП без перегрева образцов.

Измерения проводимости в сочетании с исследованиями NbS<sub>3</sub> в электронном микроскопе привели нас к заключению, что в пределах фазы II можно выделить две группы образцов с разными свойствами, определяемыми температурой роста: вискеры, выращенные при более высокой температуре, имеют более высокое сопротивление при комнатной температуре. В них наблюдается удвоение периода вдоль кристаллографического направления *a*.

Неясной остаётся природа нижней ВЗП (T < 150 K) в NbS<sub>3</sub>. Плотность тока, переносимого этой ВЗП, оказывается гораздо меньшей и сильно зависит от образца. Это означает, что либо лишь часть элементарных ячеек вносит вклад в проводимость ВЗП, либо заряд, переносимый нижней ВЗП, оказывается существенно меньше 2e на период. Для прояснения этого вопроса, в первую очередь, следует провести структурные исследования NbS<sub>3</sub> при T < 150 K, которые, как ожидается, позволят определить её период, после чего можно будет думать, что делать дальше.

Проведены детальные исследования проводимости наноразмерных образцов квазиодномерных проводников с ВЗП — голубой бронзы и NbSe<sub>3</sub>. Как ранее в TaS<sub>3</sub> [18], в этих образцах наблюдались скачкообразные изменения сопротивления, указывающие на своеобразное "квантование" величины волнового вектора ВЗП. Высокая когерентность ВЗП в этих соединениях позволила впервые получить набор дискретных состояний, эквидистантных по проводимости. Переход между соседними состояниями означает изменение числа периодов ВЗП между контактами на единицу. Переходы между состояниями происходят в виде регулярных по температуре скачков проводимости. Из распределения скачков по температуре определена температурная зависимость величины волнового вектора ВЗП q(T), причём чувствительность к изменению q в нашем случае оказалась существенно выше, чем достигнутая рентгеновскими методами. По величине скачков определена подвижность квазичастиц, что особенно актуально для NbSe<sub>3</sub> ввиду сложной зонной структуры этого соединения: впервые непосредственно продемонстрирована аномально высокая подвижность остаточных носителей при низких температурах, указывающая на уникальность природы этого соединения. Таким образом, "квантование" q позволяет определять некоторые микроскопические характеристики соединений с внутренней сверхструктурой. В некоторых случаях этот подход может быть безальтернативным.

Одна из недавно возникших областей исследования квазиодномерных проводников — это изучение аномально большой деформации образцов, определяемой свойствами ВЗП. Помимо прочих видов деформации, наблюдается огромная деформация кручения при приложении электрического поля. Кручение можно рассматривать как передачу деформации ВЗП решётке кристалла, хотя вид деформации ВЗП и механизм её передачи кристаллу до сих пор неясны.

Показано, что кручение содержит два вклада: пороговый гистерезисный и линейный. При этом самый большой вклад в кручение вносит статическая гистерезисная деформация ВЗП, т.е. деформация, которая в основном сохраняется и после обращения в нуль приложенного к образцу электрического напряжения. Вместе с тем на зависимостях  $\varphi(I)$  и  $\varphi(t)$  можно наблюдать особенности, в которых проявляются свойства именно скользящей ВЗП. Во-первых, при подаче ВЧ-напряжения на зависимостях  $\varphi(I)$  возникают особенности, аналогичные ступенькам Шапиро. Анализ этих особенностей позволил сделать вывод о возрастании пространственной когерентности ВЗП в условиях синхронизации. Вовторых, при протекании постоянного тока ВЗП наблюдаются крутильные вибрации образца, отражающие динамическую деформацию ВЗП.

Проведены также исследования воздействия кручения образцов TaS<sub>3</sub> с помощью внешнего привода на измеряемое на нём напряжение. Аналога прямого пьезоэлектрического эффекта не наблюдалось и не могло наблюдаться, так как образцы известных квазиодномерных проводников с ВЗП имеют слишком низкое сопротивление при температурах, бо́льших температуры жидкого азота. Имеет, однако, смысл провести поиск аналога прямого пьезоэффекта при температуре жидкого гелия, при которой удельное сопротивление соединений, таких как TaS<sub>3</sub>, (TaSe<sub>4</sub>)<sub>2</sub>I и K<sub>0,3</sub>MoO<sub>3</sub>, достаточно высоко. В то же время при температуре, превышающей температуру жидкого азота, крутильная деформация приводит к модуляции напряжения на образцах TaS<sub>3</sub>, если через образец пропускается постоянный ток, превышающий пороговый. Максимальная относительная величина модуляции  $\delta V/V$ , нормированная на поверхностный сдвиг, оценивается в 1-10. Это достаточно большая величина, если учесть, что при кручении (сдвиговой деформации) объём элементарной ячейки в линейном приближении не изменяется. Эффект объясняется воздействием деформации образца на диссипацию ВЗП. При  $T \leq 90$  К зависимость  $\delta V(I)$  становится асимметричной, что можно связать с возрастанием объёма когерентности ВЗП до величины, сравнимой с объёмом образца.

Проведены детальные исследования транспортных свойств  $TiS_3$  — соединения, свойства которого пока мало изучены. При низких температурах обнаружены особенности на температурной зависимости сопротивления и нелинейная проводимость. Результаты объясняются фазовыми переходами в коллективное электронное состояние. Выяснение природы этих переходов (как и перехода в NbS<sub>3</sub> при  $T \approx 150$  K) представляет особый интерес, поскольку они происходят в квазиодномерном соединении с относительно малой концентрацией электронов. Этот вопрос могли бы прояснить структурные исследования при низких температурах.

Авторы благодарны С.С. Абрамчуку за исследование образцов NbS<sub>3</sub> в ПЭМ, Р.Е. Торну (R.E. Thorne) и Ф. Леви (F. Levý) за предоставление высококачественных образцов. Работа поддержана грантом 08-02-01303-а РФФИ, фондом "Научный потенциал", Программой Президиума РАН № 27 "Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов", Программой РАН "Новые материалы и структуры", Министерством образования и науки РФ (соглашение 8571). Работа проводилась в рамках Международной европейской лаборатории "Физические свойства когерентных электронных состояний в твёрдых телах" (включающей в себя ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и Департамент низкотемпературных свойств твёрдого тела (МСВТ)), поддерживаемой Национальным центром научных исследований Франции (CNRS), РАН и РФФИ.

## Список литературы

- Peierls R E Quantum Theory of Solids (Oxford: Clarendon Press, 1955) [Пайерлс Р Квантовая теория твердых тел (М.: ИЛ, 1956)]
- 2. Fröhlich H Proc. R. Soc. Lond. A 223 296 (1954)
- 3. Devreese J T, Evrard R P, van Doren V E (Eds) *Highly Conducting One-Dimensional Solids* (New York: Plenum Press, 1979)
- 4. Fogle W, Perlstein J H Phys. Rev. B 6 1402 (1972)
- 5. Monceau P et al. Phys. Rev. Lett. 37 602 (1976)
- Булаевский Л Н УФН 115 263 (1975) [Bulaevskii L N Sov. Phys. Usp. 18 131 (1975)]
- Monceau P, in *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimen*sional Compounds Vol. 2 (Physics and Chemistry of Materials with Low-dimensional Structures, Ser. B, Ed. P Monceau) (Dordrecht: D. Reidel, 1985) p. 139
- Grüner G Density Waves in Solids (Frontiers in Physics, Vol. 89) (Reading, Mass.: Addison-Wesley Publ. Co., 1994)
- Brazovskii S, Kirova N, Monceau P (Eds) Proc. of the Intern. Workshops on Electronic Crystals, ECRYS 2008, Cargèse, France, 24-30 August 2008 (Physica B, Vol. 404, No. 3-4) (Amsterdam: Elsevier, 2009); Proc. of the Intern. Workshops on Electronic Crystals, ECRYS 2011, Cargèse, France, 15-27 August 2011 (Physica B, Vol. 407, No. 11) (Amsterdam: Elsevier, 2012)
- 10. Brazovskii S A, Kirova N N, Monceau P Physica B 404 xi (2009)
- 11. Brazovskii S A, Kirova N N, Monceau P Physica B 407 1683 (2012)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М Статистическая физика Ч. 1 (М.: Hayka, 1976) [Landau L D, Lifshitz E M Statistical Physics Vol. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)]
- Brown S, Zettl A, in *Charge Density Waves in Solids* (Modern Problems in Condensed Matter Science, Vol. 25, Eds L P Gor'kov, G Grüner) (Amsterdam: Elsevier, 1989) p. 223

- Sinchenko A A et al. J. Phys. IV France 12 Pr9-127 (2002); condmat/0101124
- 15. Синченко А А, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: МФТИ, 2010)
- Зайцев-Зотов С В УФН 174 585 (2004) [Zaitsev-Zotov S V Phys. Usp. 47 533 (2004)]
- 17. McCarten J et al. *Phys. Rev. B* **46** 4456 (1992)
- Бородин Д В, Зайцев-Зотов С В, Надь Ф Я ЖЭТФ 93 1394 (1987)
   [Borodin D V, Zaitsev-Zotov S V, Nad' F Ya Sov. Phys. JETP 66 793 (1987)]
- 19. Kummamuru R K, Soh Y-A Nature 452 859 (2008)
- Brill J W, in *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases* (Eds-in-Chief M Levy, H E Bass, R R Stern) Vol. 2 (Ed. M Levy) (San Diego: Academic Press, 2001) p. 143
- 21. Hoen S et al. *Phys. Rev. B* **46** 1874 (1992)
- Golovnya A V, Pokrovskii V Ya, Shadrin P M Phys. Rev. Lett. 88 246401 (2002)
- 23. Weber F et al. Phys. Rev. Lett. 107 107403 (2011)
- 24. Gor'kov L P Phys. Rev. B 85 165142 (2012)
- Zybtsev S G, Pokrovskii V Ya, Nasretdinova V F, Zaitsev-Zotov S V Appl. Phys. Lett. 94 152112 (2009)
- Зыбцев С Г, Покровский В Я, Насретдинова В Ф, Зайцев-Зотов С В, в сб. VII Конф. "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", 18 июня 2009 г., г. Трощк, Московская обл., Тезисы докладов (Троицк: ИФВД РАН, 2009) с. 16
- Zybtsev S G, Pokrovskii V Ya, Nasretdinova V F, Zaitsev-Zotov S V Physica B 407 1696 (2012)
- 28. Wang Z Z et al. Phys. Rev. B 40 11589 (1989)
- 29. Slot E, Holst M A, van der Zant H S J, Zaitsev-Zotov S V Phys. Rev. Lett. 93 176602 (2004)
- 30. Zaitsev-Zotov S V *Microelectron. Eng.* **69** 549 (2003)
- 31. Зайцев-Зотов С В *Письма в ЖЭТФ* **80** 503 (2004) [Zaitsev-Zotov S V JETP Lett. **80** 445 (2004)]
- 32. Rodin A S, Fogler M M Phys. Rev. Lett. 105 106801 (2010)
- 33. Monceau P et al. Phys. Rev. B 28 1646 (1983)
- Grüner G, Zawadowski A, Chaikin P M Phys. Rev. Lett. 46 511 (1981)
- 35. Monceau P, Richard J, Renard M Phys. Rev. B 25 931 (1982)
- Zybtsev S G, Pokrovskii V Ya, Zaitsev-Zotov S V Nature Commun. 1 85 (2010)
- 37. Zybtsev S G, Pokrovskii V Ya Phys. Rev. B 84 085139 (2011)
- Zybtsev S G, Pokrovskii V Ya, Zaitsev-Zotov S V Physica B 407 1810 (2012)
- 39. Girault S et al. Phys. Rev. B 38 7980 (1988)
- 40. Forró L et al. Phys. Rev. B 34 9047 (1986)
- 41. Ong N P Phys. Rev. B 18 5272 (1978)
- 42. Sinchenko A A et al. J. Phys. Condens. Matter 21 435601 (2009)
- 43. Moudden A H et al. Phys. Rev. Lett. 65 223 (1990)
- 44. Mozurkewich G Phys. Rev. B 42 11183 (1990)
- 45. Brill J W, Roark W Phys. Rev. Lett. 53 846 (1984)
- 46. Jacobsen R L, Mozurkewich G Phys. Rev. B 42 2778 (1990)
- 47. Xu Z G, Brill J W Phys. Rev. B 45 3953 (1992)
- 48. Xiang X-D, Brill J W Phys. Rev. B 36 2969 (1987)
- 49. Rivero A J et al. Solid State Commun. 106 13 (1998)
- Преображенский В Б, Талденков А Н, Кальнова И Ю Письма в ЖЭТФ 40 183 (1984) [Preobrazhenskii V B, Taldenkov A N, Kal'nova I Yu JETP Lett. 40 944 (1984)]
- Preobrazhensky V B, Taldenkov A N, Shabanov S Yu Solid State Commun. 54 399 (1985)
- Покровский В Я Письма в ЖЭТФ 86 290 (2007) [Pokrovskii V Ya JETP Lett. 86 260 (2007)]
- Pokrovskii V Ya et al., in Workshop on Recent Developments in Low Dimensional Charge Density Wave Conductors, Skradin, Croatia, June 29–July 3, 2006, p. 28
- Pokrovskii V Ya, Zybtsev S G, Gorlova I G Phys. Rev. Lett. 98 206404 (2007)
- 55. Горлова И Г, Зыбцев С Г, Покровский В Я "Актюатор", Патент РФ № 2375688. Заявка 2007141861 с приоритетом от 14.11.2007. Зарег. 10.12.2009
- 56. Pokrovskii V Ya et al. Physica B 404 437 (2009)
- 57. Pokrovskii V Ya, Zybtsev S G, arXiv:0708.2694

- 59 Nichols J et al. Phys. Rev. B 79 241110(R) (2009)
- Nichols J et al. Phys. Rev. B 80 039903(E) (2009) 60
- Nichols J, Sandamali Weerasooriya C, Brill J W J. Phys. Condens. 61. Matter 22 334224 (2010)
- Покровский В Я, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: Институт 62. радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 2009)
- Zhang H, Nichols J, Brill J W Phys. Rev. B 84 125134 (2011) 63.
- Rai R C, Brill J W Phys. Rev. B 70 235126 (2004) 64.
- 65. Иткис М Е, Надь Ф Я, Покровский В Я ЖЭТФ 90 307 (1986) [Itkis M E, Nad' F Ya, Pokrovskii V Ya JETP 63 177 (1986)]
- Bourne L C, Sherwin M S, Zettl A Phys. Rev. Lett. 56 1952 (1986) 66.
- Bhattacharya S et al. Phys. Rev. Lett. 54 2453 (1985) 67.
- 68. Bhattacharya S et al. Phys. Rev. Lett. 59 1849 (1987)
- Bloom I, Marley A C, Weissman M B Phys. Rev. B 50 12218 (1994) 69.
- 70. Wang Z Z et al. Solid State Commun. 46 325 (1983)
- 71. Mozurkewich G, Maki M, Grüner G Solid State Commun. 48 453 (1983)
- Bhattacharya S et al. Phys. Rev. B 40 5826(R) (1989) 72.
- Pokrovskii V Ya, Zaitsev-Zotov S V, Monceau P, Nad' F Ya 73 J. Phys. IV France 3 C2-189 (1993)
- Bloom I, Marley A C, Weissman M B Phys. Rev. B 50 5081 (1994) 74
- Nikitin M V, Zybtsev S G, Pokrovskii V Ya Phys. Rev. B 86 045104 75. (2012)
- 76. Зыбцев С Г, Покровский В Я, в сб. INTERMATIC-2008, Материалы Международ. научно-технической конф. "Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения", 21-23 октября 2008 г. (Под ред. А С Сигова) (М.: Энергоатомиздат. 2008) с. 18

- Lear R S et al. Phys. Rev. B 29 5656 (1984) 77.
- 78. Preobrazhensky V B, Taldenkov A N, Kalnova I Ju, in Charge Density Waves in Solids. Proc. of the Intern. Conf., Budapest, Hungary, September 3-7, 1984 (Lecture Notes in Physics, Vol. 217, Eds G Hutiray, J Sólyom) (Berlin: Springer, 1985) p. 357
- Preobrazhensky V B, Taldenkov A N Synthetic Met. 19 837 (1987) 79.
- 80. Das K et al. Phys. Rev. B 52 7915 (1995)
- Клокова Н П Тензорезисторы (М.: Машиностроение, 1990); 81. Лабораторная работа "Применение тензорезисторов для измерения усилий", http://www.masters.donntu.edu.ua/2002/ kita/gerchikov/lib/lib5.htm
- 82 Артеменко С Н, Волков А Ф, Круглов А Н ФНТ 14 356 (1988)
- 83. Pokrovskii V Ya, Zaitsev-Zotov S V Synthetic Met. 32 321 (1989)
- Hennion B, Pouget J P, Sato M Phys. Rev. Lett. 68 2374 (1992) 84
- Yomo R et al. Phys. Rev. B 71 132508 (2005) 85.
- Gorochov O et al. MRS Bull. 18 111 (1983) 86.
- 87. Hsieh P-L, Jackson C M, Grüner G Solid State Commun. 46 505 (1983)
- 88. Kikkawa S et al. Phys. Status Solidi A 61 K55 (1980)
- Горлова И Г, Покровский В Я Письма ЖЭТФ 90 320 (2009) 89. [Gorlova IG, Pokrovskii V Ya JETP Lett. 90 295 (2009)]
- 90. Горлова И Г, Покровский В Я, Зыбцев С Г ЖЭТФ 138 335 (2010) [Gorlova I G, Pokrovskii V Ya, Zybtsev S G JETP 111 298 (2010)]
- Takoshima T et al. Solid State Commun. 35 911 (1980) 91
- Жилинский С К и др. ЖЭТФ 85 362 (1983) [Zhilinskii S K et al. 92. Sov. Phys. JETP 58 211 (1983)]
- Gorlova I G et al. Physica B 407 1707 (2012) 93.
- 94. Nattermann T, Giamarchi T, Le Doussal P Phys. Rev. Lett. 91 056603 (2003)

## High-frequency, "quantum" and electromechanical effects in quasi-one-dimensional charge density wave conductors

V.Ya. Pokrovskii, S.G. Zybtsev, M.V. Nikitin, I.G. Gorlova, V.F. Nasretdinova, S.V. Zaitsev-Zotov Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, ul. Mokhovaya 11, korpus 7, 125009 Moscow, Russian Federation Tel. +7 (495) 629 34 59, +7 (495) 629 36 56. Fax +7 (495) 629 36 78 E-mail: pok@cplire.ru

Recent results (some previously unpublished) on the physics of charge-density waves (CDWs) are reviewed. The synthesis conditions and unique properties of the quasi-one-dimensional compound NbS3, with highly coherent room temperature CDWs, are described. A peculiar type of "quantization" is discussed which is observed in micro- and nanosamples of K<sub>0,3</sub>MoO<sub>3</sub> and NbSe<sub>3</sub> due to the discrete nature of CDW wave vector values. The electrical-field-induced torsional strain (TS) in quasi-one-dimensional conductors is considered. Research results on TS of noise character induced by sliding CDWs are presented along with those on the inverse effect, the modulation of the voltage induced by externally driven TS. Results on the non-linear conduction of TiS<sub>3</sub>, a quasi-one-dimensional compound not belonging to the family of classical Peierls conductors, are also described.

PACS numbers: 61.44.Fw, 62.25.-g, 71.45.Lr, 72.20.Fr, 73.30.Mf, 78.70.Gq

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201301b.0033

Received 16 December 2011, revised 18 July 2012

Bibliography - 94 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk 183 (1) 33-54 (2013)

Physics-Uspekhi 56 (1) (2013)

[УФН 2013