

Спинодальный распад вискеро́в NbS_3 с волнами зарядовой плотности

В. П. Мартовицкий⁺, М. В. Никитин*, В. Я. Покровский^{*1)}

⁺Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 30 мая 2024 г.

После переработки 30 мая 2024 г.

Принята к публикации 30 мая 2024 г.

Рентгенодифракционное исследование в скользящей геометрии вискеро́в NbS_3 II фазы с волнами зарядовой плотности показало, что в них вместо одиночных пиков ($h0l$) присутствуют пары уширенных рефлексов от двух близких фаз с углами моноклинности β_1 и β_2 . Фаза с меньшим углом моноклинности $\beta_1 = 95.9 \div 97.2^\circ$ близка по структурным параметрам к фазе I без волн зарядовой плотности. Фаза II с $\beta_2 = 99.9 \div 100.0^\circ$ имеет пониженное значение параметра решетки вдоль сильнейшей связи (оси **b**), что предполагает повышенную концентрацию вакансий серы в этой фазе по сравнению с фазой I. Сделан вывод, что в исследованных вискеро́х произошел спинодальный распад с перераспределением вакансий серы, в результате которого наблюдается чередование фаз в направлении поперек слоев (001). В лучшем по структурному совершенству вискере II фазы наблюдается сателлитная структура, свидетельствующая об образовании сверхрешетки с периодом 35.2 нм в этом направлении. Спинодальный распад сочетается с высокими внутренними напряжениями, присутствующими в вискеро́х с моноклинной решеткой. Частичный спинодальный распад наблюдается и в некоторых вискеро́х I фазы без волн зарядовой плотности с появлением тонких прослоек фазы IV и фазы II с углом моноклинности $\beta = 104^\circ$. Существование тонких слоев фазы II в объеме фазы I таких образцов подтверждается наблюдением ступенек Шапиро на вольт-амперных характеристиках при подаче высокочастотного напряжения. Фактор спинодального распада необходимо учитывать при описании свойств вискеро́в NbS_3 , номинально относящихся к тому или иному полимиту.

DOI: 10.31857/S123456782413007X, EDN: CGTOAF

Вискеры NbS_3 в настоящее время являются единственным известным квазиодномерным материалом, в котором волны зарядовой плотности (ВЗП) наблюдаются при комнатной температуре: ВЗП-1 формируется ниже $T_{P1} = 360$ К, а точка формирования ВЗП-0 – $T_{P0} = 460$ К [1]. Это предполагает возможное практическое применение этого соединения. Еще одна ВЗП, ВЗП-2, образуется при $T_{P2} = 150$ К. Волны зарядовой плотности наблюдаются в моноклинной фазе, известной как фаза II. В ней, как и в других фазах NbS_3 [2–4], цепочки ниобия, окруженные трехгранными призмами серы, ориентированы вдоль сильнейшей связи (оси **b**). В этой системе известны также полимиту́ без ВЗП: триклинная фаза [2] (фаза I) и почти ромбическая фаза с отклонением менее чем на 0.1° от прямого угла α между осями **b** и **c** (фаза IV) [4]. К настоящему времени экспериментально обнаружено еще несколько полимитических структур NbS_3 [1, 5], а еще большее число полимитов

предсказано теоретически [6]. Хотя интенсивное изучение этого соединения началось около 2009 г., когда были установлены условия воспроизводимого получения вискеро́в с ВЗП [7, 8], до сих пор некоторые вопросы взаимосвязи структурных особенностей вискеро́в NbS_3 с наблюдаемыми в них ВЗП остаются нерешенными.

Основными методами исследования структурных особенностей монокристаллов являются электронная микроскопия и рентгеновская дифракция. Эти два метода не конкурируют между собой, у них практически непересекающиеся области исследований. Электронная микроскопия имеет беспрецедентно высокое пространственное разрешение, вплоть до визуализации отдельных атомов. При этом поле зрения электронной микроскопии составляет всего несколько десятков или сотен нанометров. Рентгеновская же дифракция отличается беспрецедентно высоким угловым разрешением: пики начинают уширяться при толщине областей когерентного рассеяния (ОКР) меньше 100 нм, при том что глубина

¹⁾e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

проникновения мягкого медного излучения достигает нескольких десятков микрон, а исследуемая область образца при освещении монохроматизированным пучком может составлять до 30 мм^2 . В то время как электронная микроскопия требует специально подготовленных для анализа утоненных шлифов образцов и может определить значение параметров решетки с точностью не выше 0.001 нм , рентгеновская дифракция является неразрушающим методом анализа и может достоверно определить пять-семь десятичных знаков, в зависимости от структурного совершенства кристаллов. Поэтому макрораспределение существующих фаз в вискерах и их параметры решетки предпочтительнее изучать рентгенодифракционными методами.

В настоящей работе методом скользящей рентгеновской дифракции по нескольким рефлексам ($h0l$) установлено, что вискеры, номинально относящиеся к фазе II, содержат две фазы с различными углами моноклинности, β_1 и β_2 . Фаза с меньшим углом моноклинности, β_1 , близка по структурным параметрам к фазе I без ВЗП. Фаза с большим углом моноклинности, β_2 , близка по параметрам к фазе II с ВЗП и отличается пониженным параметром решетки **b** вдоль сильнейшей связи, по сравнению с фазой I. Это указывает на повышенную концентрацию вакансий серы во второй фазе. Мы связываем изменение углов моноклинности двух фаз с перераспределением вакансий между ними при спинодальном распаде. В лучшем по структурному совершенству вискере II фазы наблюдается сателлитная структура, свидетельствующая о периодическом чередовании этих фаз вдоль оси **c**. Частичный спинодальный распад наблюдался нами и в вискере I фазы с образованием прослоек IV и II фаз. Ступеньки Шапиро на ВАХ этого образца при подаче на него высокочастотного (ВЧ) напряжения подтверждают присутствие прослоек II фазы.

Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Panalytical X'Pert MRD с первичным гибридным монохроматором или параболическим рентгеновским зеркалом (для менее совершенных образцов). В отличие от обычной, скользящая дифракция, в которой угол асимметрии отражающей плоскости к (001) выбирается за счет отклонения образца от вертикали на угол асимметрии, позволяет записать в псевдосимметричной геометрии сразу несколько рефлексов с близкими углами наклона к (001). Все 12 исследованных вискером были отобраны из одной ростовой партии. Они имели плоскую боковую грань (001), перпендикулярную к ван-дер-ваальсовой связи, с размерами $(1 \div 3 \text{ мм}) \times (30 \div 160 \text{ мкм})$.

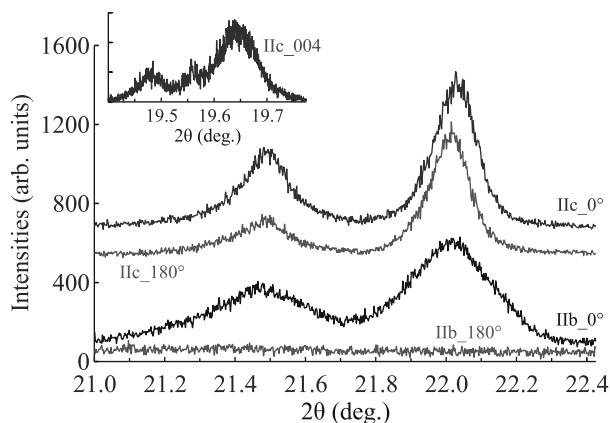


Рис. 1. (Цветной онлайн) Кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования на асимметричном рефлексе (202) с отклонением образцов от вертикали на угол $\psi_{(202)} = 55.7^\circ$ до и после поворота на 180° вокруг оси [001] образцов Pb и Ps. На вставке: кривая $(2\theta - \omega)$ -сканирования с кристаллоанализатором на рефлексе (004) образца Ps

На рисунке 1 приведены кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования на асимметричном рефлексе (202) со средним углом наклона к плоскости (001) $\psi = 55.7^\circ$ для двух вискером, Pb и Ps. Главное, на что следует обратить внимание, это то, что эти кривые, как и кривые других рефлексом ($h0l$), состоят из пары уширенных пиков, выявляющих две тесно сросшиеся фазы с малыми размерами ОКР ($35\text{--}60 \text{ нм}$) и различными углами моноклинности.

Из кривых, приведенных на рис. 1, также видно, что образец Pb – без двойников, а Ps – с двойниками. Присутствие двойников выявляется по ненулевым интенсивностям того же самого рефлекса (202) после поворота образца на 180° вокруг [001]. В образце Ps угловые положения пиков и интенсивности для двойников близки, но не совпадают с угловыми положениями основных индивидов, что предполагает небольшие отличия в их структурных параметрах. Вставка на рис. 1 получена на рефлексе (004) образца Ps с кристаллоанализатором, пропускающим в детектор дифрагированный луч в очень узком угловом диапазоне ($12''$). Кривая, приведенная на вставке, выявляет не только различные параметры решетки вдоль оси **c** для двух фаз, но и остаточную интенсивность от еще одной фазы. В образце Pb без двойников (рис. 1) соотношение интенсивностей двух фаз примерно такое же, как и в основном индивиде образца Ps.

Нужно отметить, что существуют вискеры NbS_3 -II, в которых наблюдается только одна фаза (образец Pm в табл. 1). В таких образцах параметры решетки примерно совпадают с параметрами фазы

с большим углом моноклинности. Это предполагает существование области стабильности II фазы с углом моноклинности $\beta = 99.5 \div 100^\circ$.

Параметры решетки исследованных вискеро с ВЗП приведены в табл. 1, в которую для сравнения добавлены два образца I типа. Для вискеро, в которых удалось получить параметры решеток для отдельных фаз, в табл. 1 отведено две или даже три строки с указанием типа образовавшейся фазы в подстрочном индексе. Отдельная строка отведена для частично отколовшейся пластины в образце Пд (Пд_p). Как видно из рефлектометрической кривой [9], приведенной на вставке к рис. 3, толщина этой пластины – 52 нм. Полуширина дифракционного рефлекса (008) этой пластины (0.176°), записанная с кристалло-анализатором, также соответствует толщине примерно 50 нм. Для вискеро с двойниками структурные параметры приведены для индивида с большей интенсивностью. При невозможности достоверно определить какой-либо из параметров решетки в табл. 1 поставлен прочерк.

Таблица 1. Параметры псевдоромбической решетки вискеро с ВЗП (II-типа), претерпевающих спинодальный распад на фазы I и II, и без ВЗП (I-типа) с частичным распадом на фазы IV и II

#	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β_1 (°)	β_2 (°)
Па _I	9.905	3.36477	18.183	96.25	
Па _{II}	9.941	3.3453	18.100		100.0
Пб _I	9.882	3.372	18.155	96.6	
Пб _{II}	9.912	3.3608	18.124		99.75
Пс _I	9.844	3.373	18.195	96.3	
Пс _{II}	9.950	3.363	18.074		99.9
Пд	–	3.348	18.090	–	–
Пд _p	9.689	3.447	17.212	96.6	
Пм	9.793	3.347	18.078		99.55
Пн _I	9.776	3.370	18.176	97.2	
Пн _{II}	9.851	3.361	18.070		99.9
Ia	9.853*	3.375*	18.132*	97.8	
Ic	9.816*	3.373*	18.143*	96.7	
Ис _{IV}	9.838	–	18.375	90	
Ис _{II}	9.807	–	18.067		104

*Для вискеро I типа приведены в два раза меньшие значения параметра решетки вдоль оси **b** и в два раза большие вдоль осей **a** и **c** для наглядного сравнения их со значениями параметров вискеро II типа.

Поясним, что для определения угла β моноклинной решетки сначала определяется параметр псевдоромбической решетки c_{rhom} по угловому положению симметричного рефлекса (00*l*), затем при горизонтальном расположении длинной оси вискера прописываются два асимметричных рефлекса ($h_1 0 l_1$) и

($h_2 0 l_2$), каждый со своим углом отклонения ψ образца от вертикали, и потом по формулам кристаллографии находятся параметры решетки вдоль оси **a** и угол β для каждой фазы. Из-за присутствия внутренних напряжений, приводящих к понижению интенсивностей и сдвигу рефлексов с возрастанием угла дифракции, лучше использовать рефлексы с малыми индексами, например, ($\bar{2}02$) и (202). Отметим, что при расчетах моноклинной решетки необходимо учитывать, что с изменением угла β изменяется длина оси **c** = $c_{\text{rhom}} / \cos \beta$. Параметр решетки вдоль оси **b** определяется по паре сильных рефлексов (014) и ($\bar{0}14$) при начальном вертикальном расположении длинной оси вискера и последующим отклонением гониометрической головки дифрактометра на угол асимметрии $\psi_{(014)} = 53.45^\circ$.

На рисунке 2 приведены кривые ($2\theta - \omega$)-сканирования асимметричных рефлексов (*h*0*l*) образцов Пн и Пб. На верхней кривой рефлекса

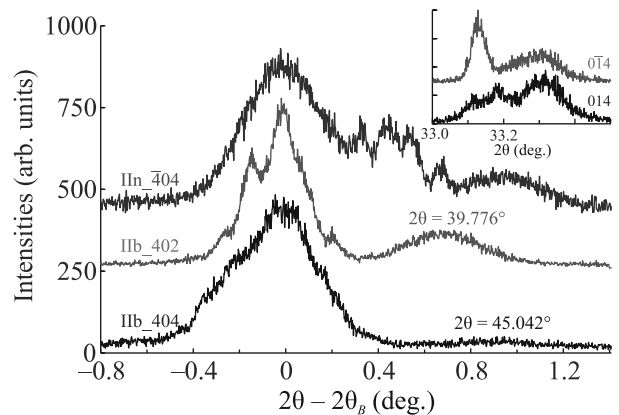


Рис. 2. (Цветной онлайн) Кривые ($2\theta - \omega$)-сканирования асимметричных рефлексов (*h*0*l*). Верхняя кривая: образец Пн. Видна сателлитная структура из-за сверхрешетки с периодом 35.2 нм на рефлексе ($\bar{4}04$). Нижние кривые: образец Пб. Видно понижение интенсивности пика фазы с большим углом моноклинности на рефлексе (404) при возрастании угла дифракции. На вставке: кривые ($2\theta - \omega$)-сканирования с кристалло-анализатором на рефлексах (014) и ($\bar{0}14$) образца Пн с одним узким и интенсивным пиком

($\bar{4}04$) образца Пн видна сателлитная структура, свидетельствующая об образовании почти регулярной сверхрешетки. По угловому расстоянию между первым и третьим сателлитами $\Delta(2\theta) = 0.208^\circ$ или $\Delta(\theta) = 0.104^\circ$ для симметричного рефлекса вычисляется период сверхрешетки [10] $L = \frac{(n_2 - n_1)\lambda}{2\Delta(\theta)\cos\theta} = 90$ нм, где n_2, n_1 – номера сателлитов, $\lambda = 1.540598$ Å – длина волны линии Cu K α_1 , $\theta = 19.566^\circ$ – средний угол дифракции

между сателлитами. Поскольку образец отклонен от плоскости (001) на $\psi = 67^\circ$, период $L_{[001]}$ вдоль направления [001] равен $L_{[001]} = L \times \cos \psi = 35.2$ нм.

На вставке к рис. 2 приведены кривые ($2\theta - \omega$)-сканирования с кристаллом-анализатором на рефлексах (014) и (0 $\bar{1}$ 4) образца Пн, из которых следует, что максимумы пиков с большим углом дифракции, т.е. принадлежащих фазе II, совпадают, тогда как для пиков с меньшими углами дифракции видны различные угловые положения и интенсивности пиков. Такие особенности характерны при небольшом отклонении от прямого угла между осями **b** и **c** в структурах без ВЗП, которые наблюдаются в IV [11] и I фазах.

Таким образом, в вискерах NbS₃, номинально относящихся к политутипу II, вдоль оси **c** наблюдается чередование фаз, среди которых появляется и фаза I. В некоторых кристаллах чередование фаз может быть периодическим. Однако прежде чем перейти к обсуждению происхождения наблюдаемой структуры фаз, необходимо отметить еще одно общее свойство изученных вискеро́в, а именно, – огромные внутренние напряжения в них.

Рассмотрим две нижних кривых на рис. 2, приведенных для образца Пв. На них можно заметить понижение интенсивности пика фазы с большим углом моноклинности при переходе от рефлекса (402) к рефлексу (404). На рефлексах (4012), (4018) и (4020) с еще большими углами дифракции второй пик вообще отсутствует. С другой стороны, на серии асимметричных рефлексов ($\bar{h}0l$) с возрастанием угла дифракции тоже сначала понижается, а затем и исчезает пик со стороны больших углов, принадлежащий уже политутипу с меньшим углом моноклинности. Это означает, что даже в самых совершенных из исследованных нами вискерах присутствуют внутренние напряжения.

В менее совершенных образцах понижение и исчезновение пиков с возрастанием угла дифракции наглядно видно на дифрактограммах (рис. 3). В образце Па интенсивность рефлексов с большими углами дифракции ниже, чем у аналогичных рефлексов образца Пв, а в образце Пд из-за внутренних напряжений присутствуют только два первых сильных рефлекса и очень слабый рефлекс с углом дифракции $2\theta \approx 39.8^\circ$. Все остальные рефлексы образца Пд видны только на частично отколовшейся от основного тела вискера и слегка разориентированной пластине, что подтверждается возрастанием интенсивности пиков при выставлении ее в точное отражающее положение. Фрагмент такой дифрактограммы приведен непосредственно выше дифрактограммы образца Пд.

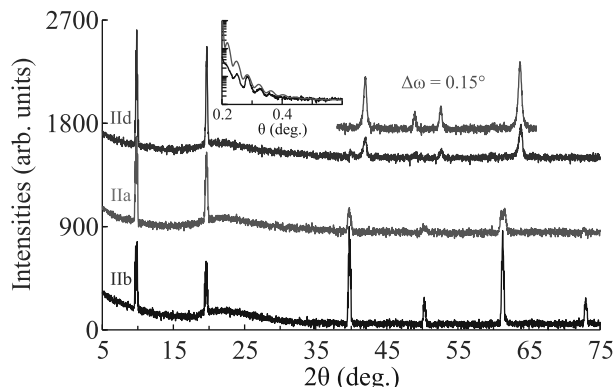


Рис. 3. (Цветной онлайн) Дифрактограммы вискеро́в NbS₃ с ВЗП. Сверху приведен фрагмент дифрактограммы пластинки, частично отщепившейся от основного вискера Пд. Вставка: рефлектометрические кривые образца Пд – измеренная (нижняя) и расчетная для слоя толщиной 52 нм (верхняя)

Все пики от отколовшейся пластины принадлежат серии (00 l), как и на всех других дифрактограммах, но они заметно сдвинуты в сторону больших углов. Таким образом, благодаря отсутствию большинства рефлексов от основного вискера, мы смогли определить все параметры решетки свободно висящей пластины. Они приведены в табл. 1 отдельной строкой.

Возрастание параметра **b**, длины сильнейшей связи, в отщепившейся пластине на 2.9 % по сравнению с основным телом кристалла можно связать с уменьшением в ней концентрации вакансий серы. Хорошо известно, что подвижность вакансий примерно на два порядка выше, чем атомов, и они имеют тенденцию выходить на внешние поверхности кристалла [12]. В тонкой пластине вакансий может остаться минимальное количество из-за их диффузии на обе поверхности пластины. На это указывает и рост сопротивления вискеро́в в процессе хранения при комнатной температуре в течение нескольких лет²⁾. С ростом параметра **b** можно связать и понижение параметра решетки отщепившейся пластины вдоль оси **c** на 4.85 %. Однако одним уменьшением концентрации вакансий невозможно объяснить такое возрастание длины сильнейшей связи в тонкой пластине. Колоссальный уровень внутренних неоднородных напряжений в вискерах NbS₃, приводящих к понижению или даже к исчезновению рефлексов с возрастанием угла дифракции, можно оценить по результатам работы [13], в которой было показано, что гидростатическое давление в 0.6 ГПа сжимает длину сильнейшей связи La-O(1) всего на 0.2 % в соединении

²⁾ С. Г. Зыбцев, частное сообщение

La_{2-x}Sr_xCuO₄. Можно предположить, что такие колоссальные напряжения возникают в NbS₃ в области фазовых границ.

Итак, наш эксперимент показал, что в вискерах NbS₃, чередование фаз вдоль оси *c* сочетается с огромными внутренними напряжениями. Эти свойства указывают на спинодальный распад наших кристаллов.

Тут необходимо пояснить, что спинодальный распад [14] представляет собой быстрый процесс распада термодинамически неустойчивой фазы, не требующий образования зародышей новых фаз, на тонкие прослойки двух более устойчивых фаз при перераспределении между ними либо точечных дефектов в двухкомпонентных системах, либо катионов в более сложных структурах. Например, в минералогии хорошо изучены калий-натриевые полевые шпаты, в которых оба катиона растворимы при высоких температурах, но совсем не растворимы ниже некоторой критической температуры. Эти минералы распадаются при охлаждении на тонкие прослойки силикатов калия и натрия [15]. На шлифах этой системы видно, что, чем больше скорость охлаждения породы, тем тоньше прослойки двух фаз. При тщательном рассмотрении таких шлифов видно, что толщины отдельных прослоек слегка различаются друг от друга из-за статистического характера процесса распада. Спинодальный распад используется для получения сверхрешеток при выращивании эпитаксиальных слоев Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} на подложках (001) GaAs [16] или Ga_xIn_{1-x}As на подложках (001) InP [17]. Ниже мы покажем, что спинодальный распад исходной II фазы NbS₃ должен приводить именно к такой структуре фаз, ключевой особенностью которой будет чередование углов моноклинности β .

Мы предполагаем, что в образцах NbS₃ спинодальный распад произошел в процессе охлаждения, завершающего ростовой цикл. Исходно однородный кристалл NbS₃-II из-за высокой концентрации вакансий серы в нем оказывается неустойчив относительно спинодального распада. Более устойчивым оказывается состояние, возникающее при самосогласованном процессе диффузии вакансий вдоль оси *c* с изменением β . Вискер оказывается разбитым на слои с меньшими и большими значениями β и, соответственно, с меньшей и большей концентрацией вакансий серы. Толщина слоев может определяться соотношением скорости охлаждения и скорости диффузии вакансий, а также возрастающими напряжениями при отклонении углов β_1 и β_2 от значения угла β_{m1} , который соответствует условию решеток совпадающих узлов [18, 19]. В процессе спино-

дального распада исходное значение β в части слоев увеличивается до β_2 , в части – уменьшается до β_1 . При частичном спинодальном распаде может остаться и исходная фаза. Теперь понятно, что вид кривой $(2\theta-\omega)$ -сканирования с кристаллом-анализатором на рефлексе (004), показанной на вставке к рис. 1, означает, что образец Пс претерпел частичный спинодальный распад: наблюдаемый слабый пик принадлежит исходной, нераспавшейся фазе, и расположен он между пиками фаз с меньшим и большим углом моноклинности.

Природу напряжений в кристаллах с моноклинной структурой, распавшихся на слои разных фаз, проще всего понять при рассмотрении решеток двойников, в которых ось *a* одного индивида параллельна оси $-\bar{a}$ другого индивида. В идеальном варианте, когда двойники расположены в различных слоях вдоль оси [001], напряжения не должны возникать. Однако в реальных кристаллах при одновременном зарождении нового слоя во многих центрах из-за моноклинности структуры в одном и том же направлении будут соседствовать более короткое расстояние $d'_{(h0l)}$ основного индивида с более длинным расстоянием $d'_{(\bar{h}0l)}$ двойника (вставка на рис. 4). Для рефлексов

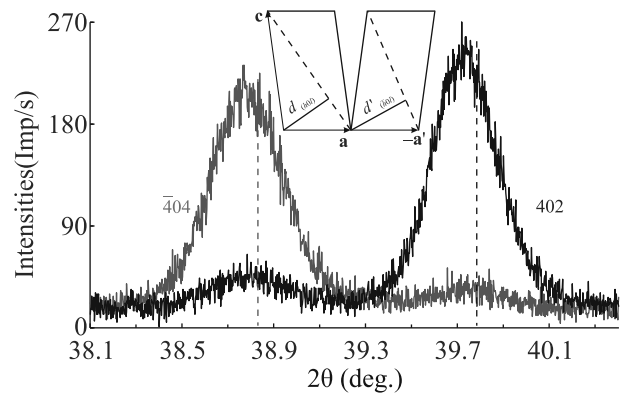


Рис. 4. (Цветной онлайн) Кривые $(2\theta-\omega)$ -сканирования на рефлекс (402) основного индивида и $(\bar{4}04)'$ двойника образца Пм (черная) и $(\bar{4}04)$ основного индивида и $(402)'$ двойника после поворота этого же образца на 180° вокруг нормали к плоскости (001) (красная). Вставка иллюстрирует возрастание $d'_{(\bar{h}0l)}$ двойника с моноклинной решеткой по сравнению с $d'_{(h0l)}$

$d'_{(\bar{h}0l)}$ и $d'_{(h0l)}$ возникает обратная ситуация. В процессе роста некоторые двойники будут “упираться” друг в друга, что и объясняет возникновение напряжений.

Чем больше угол моноклинности, тем большим будет расхождение между этими двумя расстояниями и тем большими будут напряжения между двой-

никами. Это будет наблюдаться вплоть до такого значения угла, при котором возникнет выполнение условия решеток совпадающих узлов [17, 18], т.е. две периодичности в наклонных направлениях к плоскости (001) будут относиться друг к другу как близкие натуральные числа, например, 1:2, 2:3, 3:4 и т.д. В этом случае напряжения резко понизятся.

Для иллюстрации рассмотрим образец Пс, предположив, что он возник в процессе распада на двойники некой исходной фазы, параметры которой зададим как усредненные по фазам I и II значения параметров псевдо ромбической решетки образца Пс: $a = 9.897 \text{ \AA}$, $c = 18.135 \text{ \AA}$. Можно найти такой угол моноклинности, для которого напряжения между двойниками будут минимальными. Для угла моноклинности $\beta_{m1} = 97.77^\circ$ углы дифракции и углы асимметрии к плоскости (001) для рефлексов (402) основного индивида и $(\bar{4}04)'$ двойника совпадают с точностью до трех десятичных знаков ($\theta_B = 19.657^\circ$, $\psi = 67.740^\circ$), т.е. практически выполняется условие решеток совпадающих узлов.

Точно такие же рассуждения применимы и для распада на две параллельные решетки с различными углами моноклинности с тем отличием, что уровень напряжений в этом случае будет меньшим. Если при отклонении от угла β_{m1} на один градус относительное изменение межплоскостного расстояния между двойниками равно $(d - d')/d = 1.26\%$, то при параллельном срастании двух фаз $(d_1 - d_2)/d_2 = 0.63\%$. Поэтому при спинодальном распаде вискеро́в без двойников величина расхождения углов β_1 и β_2 может быть вдвое большей, чем с двойниками.

Отдельно рассмотрим образец Пм, в котором спинодальный распад отсутствует, однако четко выражено двойникование. На рисунке 4 приведены кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования на рефлексе (402) основного индивида и $(\bar{4}04)'$ двойника (черная), а также $(\bar{4}04)$ основного индивида и $(402)'$ двойника после поворота образца Пм на 180° вокруг нормали к плоскости (001) (красная). Соотношение интенсивностей основного индивида и двойника на этих рефлексах 85:15, тогда как на рефлексах (202) и $(202)'$ соотношение 60:40. Это означает, что с возрастанием угла дифракции из-за напряжений интенсивность пиков двойника падает быстрее, чем пиков основного индивида. Это и понятно: одна и та же сила давления вызывает большую деформацию в более тонком слое. Угловые расстояния между пиками (402) и $(\bar{4}04)$ основного индивида и двойника $\Delta(2\theta) = 0.95^\circ$ соответствуют углу моноклинности $\beta = 99.55^\circ$. Это значение угла меньше, чем в вискерах II фазы без двойников ($99.9 \div 100^\circ$). Кроме того, для одного и того же

вискера значение угла β_2 фазы II, определенное на рефлексах (402) или (404), примерно на $0.05 \div 0.07^\circ$ меньше, чем на рефлексах (202) и $(\bar{2}02)$, из-за падения интенсивности от областей с самым большим углом моноклинности при возрастании угла дифракции.

Все приведенные выше результаты свидетельствуют о структурной неустойчивости большинства вискеро́в II фазы, претерпевающих спинодальный распад на две фазы с различными углами моноклинности β_1 и β_2 . Близкий пример подобного распада наблюдался при росте эпитаксиальных слоев гексагональных политипов карбида кремния на кубической подложке SiC [20, 21]. Авторы этих работ пришли к выводу, что каждый политип SiC стабилен при определенной концентрации вакансий в подрешетках углерода и кремния. Например, для кубического политипа 3C концентрация вакансий в углеродной подрешетке $N_C^{3C} = 23.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, тогда как для гексагонального политипа 4H $N_C^{4H} = 7.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Поэтому из-за диффузии вакансий из кубической подложки при эпитаксиальном росте слоя 4H образуется нестабильная переходная область толщиной 500–800 нм с промежуточной концентрацией вакансий, распадающаяся на чередующиеся прослойки фаз 4H и 3C.

Спинодальный распад иногда встречается и в образцах I фазы. На рисунке 5 приведены кривые

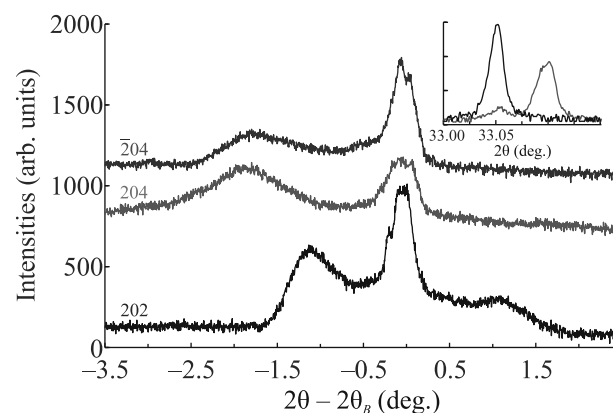


Рис. 5. (Цветной онлайн) Кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования на рефлексах (202) (черная), (204) (красная) и $(\bar{2}04)$ (синяя) образца Ic с частичным спинодальным распадом фазы I на тонкие прослойки фаз IV и II. На вставке: кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования на рефлексах (014) и $(\bar{0}14)$ образца Ic, свидетельствующие об искажении прямого угла между осями **b** и **c** в триклинной фазе

$(2\theta - \omega)$ -сканирования в квадратичном масштабе на рефлексах (202), (204) и $(\bar{2}04)$ образца NbS_3 -I с углом моноклинности $\beta = 96.7^\circ$, на которых присутствуют уширенные из-за малой толщины пики двух

фаз, свидетельствующие о частичном спинодальном распаде этого вискера. Отличительной структурной особенностью I фазы без ВЗП является отклонение от прямого угла α между осями **b** и **c**, превращающего моноклинную структуру в триклинную. На вставке к рис. 5 приведены кривые $(2\theta - \omega)$ -сканирования с кристаллоанализатором на рефлексах (014) и (0 $\bar{1}$ 4) образца Ic, выявляющие не только искажение угла ($\alpha = 90.093^\circ$), но и появление слабого пика от IV фазы без ВЗП, наблюдавшейся нами в наиболее крупных и совершенных по структуре вискерах NbS₃ [11]. Появившиеся при частичном спинодальном распаде тонкие прослойки фазы IV (структурные параметры которой вычисляются по рефлексам (202) и (204)) и фазы II (рефлексы (202) и (204)) быстро исчезают с возрастанием угла дифракции, будучи зажатыми толстыми прослойками основной фазы.

Появление тонких прослоек II фазы в вискерах I фазы, очевидно, вследствие спинодального распада, проявляется и в транспортных свойствах. На температурных зависимостях сопротивления, $R(T)$, заметны особенности при $T_{P1} = 360$ К и $T_{P2} = 150$ К. Кривые $R(T)$ таких образцов практически такие же, как у образцов II фазы [1], однако их удельное сопротивление на 3–4 порядка выше. Вклад II фазы еще более очевиден из ВАХ таких образцов. На зависимостях дифференциального сопротивления dV/dI от напряжения V , измеренных при наложении ВЧ напряжения, видны ступеньки Шапиро – максимумы dV/dI [22, 23]. Ступеньки Шапиро – явное свидетельство скольжения ВЗП. Более того, по отношению нелинейного тока – тока ВЗП, I_{CDW} – к частоте ВЧ напряжения можно определить число цепочек ВЗП, участвующих в проводимости. Из рисунка 6, на котором приведены зависимости dV/dI от V для образца Ic, видно, что пики расположены очень близко друг к другу, несмотря на относительно высокую частоту обучения, $f = 100$ МГц. Это означает, что число проводящих цепочек, n , дающих вклад в ток ВЗП, относительно мало. Действительно, поскольку за период ВЧ поля $1/f$ каждая цепочка ВЗП переносит заряд $2e$, находим $n = I_{CDW}/2ef = 19000$. В фазе II площадь сечения, приходящаяся на одну цепочку – $180 \text{ \AA}^2$ [22]. Из этого находим, что общая площадь II фазы в образце – 0.034 мкм^2 , что составляет 4.5×10^{-5} от общей площади образца, 760 мкм^2 .

Представление о спинодальном распаде позволяет нам сделать некоторые предположения о концентрации вакансий серы в вискерах. Перераспределение вакансий в результате их диффузии при спинодальном распаде вискеро II типа сопровождается изменением угла β моноклинной решетки. С возрастанием

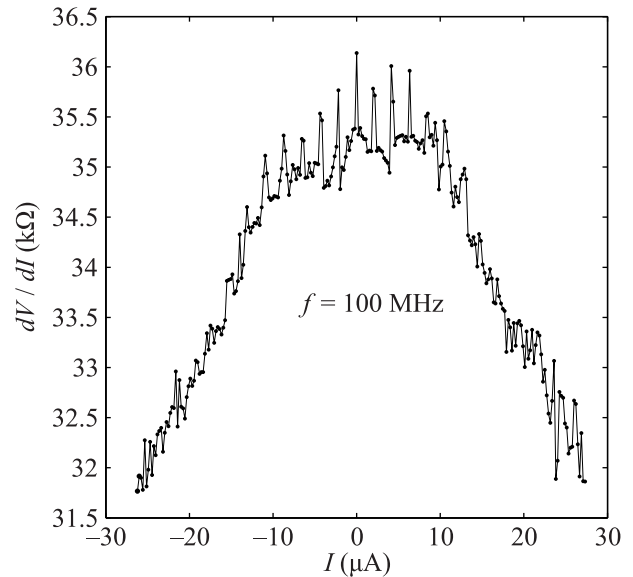


Рис. 6. Зависимость дифференциального сопротивления, dV/dI , образца Ic от тока. Пики dV/dI – ступеньки Шапиро. Измерения в 4-х-контактной конфигурации. Расстояние между потенциальными контактами – 220 мкм , площадь сечения – 760 мкм^2 . Температура 296 К

танием концентрации вакансий возрастает и величина угла моноклинности. Аналогично, частичный распад вискера I фазы на прослойки IV и II фаз позволяет нам предположить, что наименьшая концентрация вакансий должна быть в IV фазе с углом $\beta_{IV} = 90^\circ$, а наибольшая – во II фазе с углом моноклинности $\beta_{II} = 104^\circ$. Такое большое значение угла моноклинности прослоек второй фазы внутри вискера I фазы по сравнению с остальными вискерами II фазы связано, по нашему мнению, с минимизацией напряжений между основной и вновь образовавшейся фазами. Например, для псевдо ромбической решетки $a = 9.897 \text{ \AA}$, $c = 18.135 \text{ \AA}$ существует не только первый угол решеток совпадающих узлов $\beta_{m1} = 97.77^\circ$, но и второй угол $\beta_{m2} = 105.28^\circ$, к которому и стремится угол моноклинности II фазы для минимизации напряжений с основной фазой. Сам факт того, что фаза I может выделяться при распаде фазы II, а прослойки фазы II могут появляться при распаде фазы I, предполагает структурную близость этих двух фаз [24]. Тогда ключевым параметром, определяющим фазу NbS₃ – с ВЗП или без – может быть концентрация вакансий серы, а не особая решетка. При этом из-за спинодального распада фазы могут чередоваться и даже упорядочиваться с образованием сверхструктур.

В заключение, в вискерах NbS₃-II с ВЗП наблюдается чередование фаз, в некоторых случаях перио-

дическое, вызванное спинодальным распадом с перераспределением вакансий серы между фазами. Величина угла β моноклинной решетки возрастает с ростом концентрации вакансий. Частичный спинодальный распад наблюдается и в некоторых вискерах I фазы с появлением тонких прослоек IV и II фаз. Результат подтверждается транспортными свойствами этого вискера, номинально NbS_3 -I, свидетельствующими о тонких прослойках фазы II в нем. Таким образом, вискры NbS_3 во многих случаях нельзя рассматривать как однофазные образцы.

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

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. S. G. Zybtshev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, E. Zupanic, M. van Midden, W. W. Pai, J. Alloys Compd. **854**, 157098 (2021).
2. E. Zupanic, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Sturm, E. Tchernychova, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtshev, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, W. T. Chen, W. W. Pai, J. C. Bennett, and A. Prodan, Phys. Rev. B **98**, 174113 (2018).
3. J. Rijnsdorp and F. Jellinek, J. Solid State Chem. **25**, 32 (1978).
4. M. A. Bloodgood, P. Wei, E. Aytan, K. N. Bozhilov, A. A. Balandin, and T. T. Salguero, APL Materials **6**, 026602 (2018).
5. S. G. Zybtshev, N. Yu. Tabachkova, V. Ya. Pokrovskii, S. A. Nikonov, A. A. Maizlakh, and S. V. Zaitsev-Zotov, JETP Lett. **114**, 40 (2021).
6. S. Conejeros, B. Guster, P. Alemany, J.-P. Pouget, and E. Canadell, Chem. Mater. **33**, 5449 (2021).
7. S. G. Zybtshev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, and S. V. Zaitsev-Zotov, Appl. Phys. Lett. **94**, 152112 (2009).
8. В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, М. В. Никитин, И. Г. Горлова, В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, УФН **183**, 33 (2013).
9. I. Kojima and B. Li, The Rigaku J. **16**, 31 (1999).
10. P. F. Fewster, *X-ray scattering from Semiconductors*, Imperial College Press, London (2003), 299 p.
11. В. П. Мартовицкий, А. Ю. Клоков, В. Я. Покровский, Письма в ЖЭТФ **118**, 191 (2023).
12. P. M. Fahey, P. B. Griffin, and J. D. Plummer. Rev. Mod. Phys. **61**, 289 (1989).
13. H. Takahashi, H. Shaked, B. A. Hunter, P. G. Radaelli, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B **50**, 3221 (1994).
14. В. П. Скрипов, А. В. Скрипов, УФН **128**, 193 (1979).
15. К. Херлбат, К. Клейн, *Минералогия по системе Дэна*, Недра, М. (1982), 728 с.
16. П. В. Середин, А. В. Глотов, В. Е. Терновая, Э. П. Домашевская, И. Н. Арсентьев, Л. С. Вавилова, И. С. Тарасов, ФТП **45**, 1489 (2011).
17. P. Henoc, A. Izrael, M. Quillec, and H. L. Launois, Appl. Phys. Lett. **40**, 963 (1982).
18. S. Ranganathan, Acta Crystallogr. **21**, 197 (1966).
19. Р. З. Бахтизин, Ч.-Ж. Шье, Ч.-К. Шье, К.-Х. Ву, Т. Сакурай, УФН **174**, 383 (2004).
20. А. А. Лебедев, М. В. Заморянская, С. Ю. Давыдов, Д. А. Кириленко, С. П. Лебедев, Л. М. Сорокин, Д. Б. Шустов, М. П. Щеглов, ФТП **47**, 1554 (2013).
21. С. Ю. Давыдов, А. А. Лебедев, С. П. Лебедев, А. А. Ситникова, Л. М. Сорокин, Письма в ЖТФ **42**, 66 (2016).
22. P. Monceau, Adv. Phys. **61**, 325 (2012).
23. S. Brown and A. Zettl, in *Charge Density Wave Current Oscillations and Interference Effects, in Charge Density Waves in Solids*, ed. by L. P. Gor'kov and G. Gruner, Elsevier, Amsterdam, North-Holland (1989), v. 25, p. 223.
24. A. Prodan, A. Budkowski, S. W. Boswell, V. Marinkovic, J. C. Bennett, and J. M. Corbett, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 4171 (1988).