

**СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ВОЛНЫ
ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ***Л. Н. Булаевский*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	259
2. Общие сведения о структуре слоистых соединений	259
3. Изменение электронных свойств при переходах	260
4. Структурные данные о переходах	262
а) 2 <i>H</i> -модификации (262). б) 1 <i>T</i> -модификации (263).	
5. Причины появления ВЗП. Модель совмещающихся участков поверхности Ферми	265
6. Феноменологическая теория переходов ВЗП	268
7. Изменения в системе фононов при переходах ВЗП	269
8. Влияние примесей на переходы ВЗП	270
Цитированная литература	271

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет открыты и интенсивно исследуются структурные фазовые переходы в слоистых соединениях дихалькогенидов переходных элементов типа MX_2 , где $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ и $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}, \text{S}$. Во всех этих слоистых металлах ниже некоторой температуры T_0 появляется сверхструктура — смещения атомов из положений равновесия основной решетки. Период этой сверхструктуры, как правило, несоизмерим с периодом основной решетки (решетки выше T_0), и при дальнейшем понижении температуры сверхструктура непрерывным образом или скачками приближается к структуре, соизмеримой с исходной. Сейчас есть веские свидетельства в пользу того, что причина переходов связана с особыми геометрическими свойствами фермиевской поверхности электронов проводимости слоистых металлов. Ниже мы рассмотрим экспериментальные данные о структурных переходах, микроскопическую картину, позволяющую понять причину переходов и феноменологическое описание переходов на основе теории Гинзбурга — Ландау. Мы обсудим также особенности фононного спектра в точке перехода T_0 и в фазе с волной зарядовой плотности, а также влияние примесей на переходы.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРУКТУРЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Кристаллы слоистых соединений содержат повторяющиеся сэндвичи из трех слоев $\text{X} = \text{M} = \text{X}$, причем связь металлического слоя со слоями халькогенов в сэндвиче является сильной и преимущественно ковалентной, а связь между ближайшими сэндвичами в кристалле — ван-дер-ваальсовой (рис. 1). Характерные расстояния между атомами M и X внутри сэндвича — 1,5—2 Å, а между соседними слоями X разных сэндвичей

около 3 Å. Перекрывание электронных волновых функций металлических слоев мало, и движение электронов проводимости в слоистых соединениях близко к двумерному. По этой причине электронные свойства слоистых металлов определяются преимущественно структурой расположения атомов внутри сэндвича $X = M = X$. Структура слоев M и X является гексагональной. Слои атомов M и X

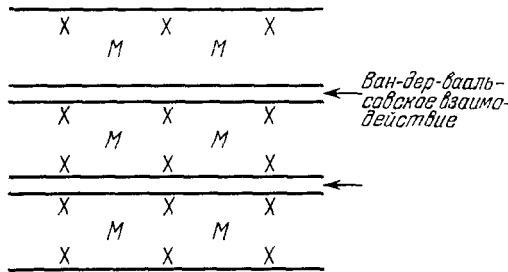


Рис. 1. Расположение слоев атомов металла (M) и халькогенов (X) в слоистых соединениях.

могут быть смещены относительно друг друга так, что реализуется тригональное ($2H$ -модификации) или октаэдрическое ($1T$ -модификации) окружение атомов M атомами X в сэндвиче. Соединения одного и того же состава с разной модификацией отличаются друг от друга очень сильно. Например, $2H$ -модификации $NbSe_2$, $TaSe_2$, TaS_2 остаются металлами после появления сверхструктуры и являются сверхпроводниками ($T_c =$

$= 7,4; 0,7$ и $0,15$ °К соответственно). Модификации $1T$ после появления сверхструктуры становятся полуметаллами. В модификации $4Hb$ чередуются тригональные и октаэдрические сэндвичи, и при низких температурах проводимость кристаллов $4Hb-TaS_2$ по своей температурной зависимости является металлической для движения электронов вдоль слоев и полуметаллической для движения носителей в направлении, перпендикулярном к слоям. Подробные сведения о структуре и электронных свойствах слоистых соединений даны в обзоре¹⁻⁴.

3. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ПРИ ПЕРЕХОДАХ

На рис. 2 показано изменение сопротивления вдоль слоев $\rho_{||}$ в зависимости от температуры в кристаллах $1T-TaS_2$, $1T-TaSe_2$, $2H-TaS_2$ и $2H-TaSe_2$. В $2H$ -модификациях структурный переход проявляется в изменении наклона в зависимости $\rho_{||}(T)$ (ниже T_0 величина $d\rho_{||}/dT$ увеличивается) и в изменении знака коэффициента Холла в окрестности точки T_0 . В $1T$ -модификациях сопротивление при 500 °К примерно на порядок больше, чем в $2H$ -кристаллах, и при понижении температуры наблюдаются переходы первого рода, при которых сопротивление увеличивается скачком (примерно в два раза в $1T-TaSe_2$ и на порядок в $1T-TaS_2$). На рис. 3 показано изменение магнитной восприимчивости при переходах. Подчеркнем, что все переходы ниже 500 °К в $1T$ -модификациях являются обратимыми переходами внутри одной и той же модификации — переходы между модификациями ($1T$, $2H$, $4Hb$ или $6R$) происходят выше 500 °К, и скачок энтальпии для них примерно на порядок больше, чем для переходов ниже 500 °К. В работах^{3, 5, 6} установлено, что переходы в $1T$ -модификациях ниже 500 °К являются переходами из несоизмеримой сверхструктуры в соизмеримую, и ниже температуру таких переходов мы будем обозначать через T_d . Сверхструктура в $1T$ -кристаллах появляется, по-видимому, при $T_0 \approx 600$ °К (по косвенным данным)⁷. В таблице на стр. 261 даны термодинамические характеристики переходов в точках T_0 и T_d для ряда слоистых соединений (скачок энтальпии ΔH , зависимости dT_0/dp и dT_d/dp). В $1T-TaS_2$ переход в соизмеримую сверхструктуру совершается в два этапа — первый скачок наблюдается при $T_d = 352$ °К, и сверхструктура ниже 352 °К лишь близка к соизмеримой, но, строго говоря, таковой

не является. При $T_d = 200$ °К происходит переход уже в строго соизмеримую структуру. В $4Hb$ - TaS_2 изменения структуры в тригональных слоях

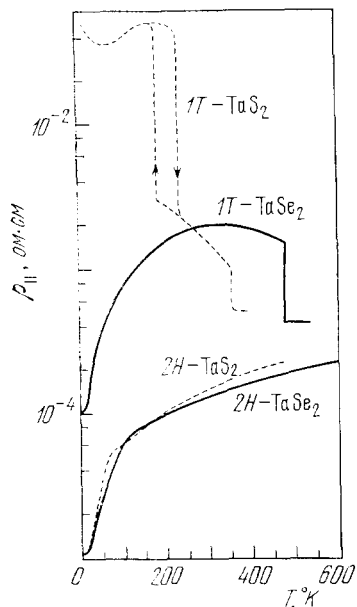


Рис. 2. Зависимость сопротивления вдоль слоев от температуры в $1T$ - TaS_2 , $1T$ - $TaSe_2$, $2H$ - TaS_2 и $2H$ - $TaSe_2$.

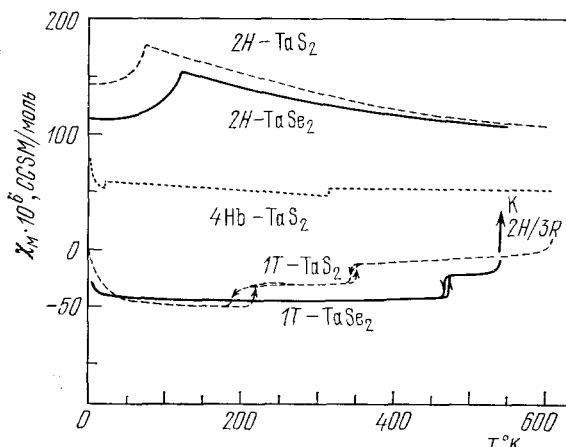


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в $1T$ - TaS_2 , $1T$ - $TaSe_2$, $2H$ - TaS_2 и $2H$ - $TaSe_2$.

качественно сходно с изменениями ее в $2H$ -модификациях, а в октаэдрических слоях — с изменениями в $1T$ -модификациях.

Соединение		T_0	T'_d	T_d	ΔH , кал/моль	$dT_0, d/dp$, °К/кбар	Литература
2H	TaSe ₂	120			1,0		3, 5, 7, 8
				90		$\frac{1}{2}$	
	TaS ₂	80					
	NbSe ₂	35					
2T	TaSe ₂	600					3, 5-7
				473	374	-4,7	
	TaS ₂	600					
			352		123	-3,0	
			200	18			
4Hb-TaS ₂ : Октаэдрические слои Тригональные слои				315	110	-5,5	3
		20					

4. СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ О ПЕРЕХОДАХ

Смещения атомов при появлении сверхструктуры довольно малы (несколько процентов от межатомного расстояния). Поэтому появление сверхструктуры было обнаружено лишь спустя пять лет после наблюдения самих переходов в точках T_0 и T_d . Большинство данных о сверхструктурах получено методом дифракции быстрых электронов^{3, 5, 7}. Переходы в $1T$ -модификациях исследованы также с помощью рентгеноструктурного анализа⁶. В последнее время для изучения сверхструктуры с большим успехом применяется методика упругого и неупругого рассеяния нейтронов⁸. Именно благодаря последнему методу очень детально исследована сверхструктура $2H$ -модификаций (она примерно на порядок слабее, чем сверхрешетка в $1T$ -модификациях).

а) $2H$ - м о д и ф и к а ц и и

При температуре T_0 в $2H$ -металлах появляется сверхструктура в плоскости слоев с примерно утроенным периодом (рис. 4), т. е. смещения атомов из положений равновесия, которые они занимали в высокотемпературной фазе, описываются зависимостью

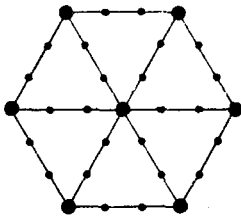


Рис. 4. Рефлексы от основной структуры и сверхструктуры³ в $2H$ -TaSe₂.

$$X(\mathbf{r}) = X_1 \sum_{i=1}^3 \exp [i(\mathbf{Q}_{1i}\mathbf{r} + \Phi_{1i})], \quad \mathbf{Q}_{1i} = \frac{\mathbf{K}_i}{3} (1 - \delta), \quad (1)$$

где \mathbf{r} — координата в слое, \mathbf{Q}_{1i} — три обратных волновых вектора сверхрешеток, составляющие углы 120° друг с другом и равные по величине, Φ_{1i} — фазы волн, \mathbf{K}_i — векторы обратной решетки исходной гексагональной структуры слоя, и непосредственно ниже T_0 величина $\delta = 0,025$ для TaSe₂ и NbSe₂⁸. Согласно экспериментальным данным максимумы

плотности сверхструктуры совпадают с линиями атомов. Поскольку максимумы смещений (1) повернуты на 30° по отношению к векторам \mathbf{Q}_{1i} , то тройка векторов \mathbf{Q}_{1i} повернута на 30° по отношению к линиям атомов. На рис. 5 показано направление векторов \mathbf{Q}_{1i} в зоне Бриллюэна исходной двумерной гексагональной решетки слоя, там же показан вектор обратной решетки слоя \mathbf{K}_1 (\mathbf{K}_2 и \mathbf{K}_3 повернуты относительно \mathbf{K}_1 на $\pm 120^\circ$). В направлении, перпендикулярном к слоям, период структуры в $2H$ -модификациях не меняется, т. е. сверхструктура одинакова по фазе во всех слоях.

С понижением температуры ниже точки T_0 наблюдаются изменения сверхструктуры. Величина δ в NbSe₂ уменьшается непрерывным образом, достигая значения 0,013 при 5°K . В $2H$ -TaSe₂ величина δ уменьшается до 0,005 при 90°K , и в этой точке происходит переход первого рода в соизмеримую структуру с утроенным периодом внутри слоя (δ скачком обращается в нуль).

Вместе с появлением сверхструктуры (1) в TaSe₂ и NbSe₂ обнаружены также волны смещений с векторами $\mathbf{Q}_{2i} = \mathbf{K}_i - 2\mathbf{Q}_{1i} = \mathbf{K}_i (1 + 2\delta)/3$ (амплитуды и фазы их мы будем обозначать через X_2 и Φ_{2i}). Отношение $|X_2| / |X_1|$ растет по мере уменьшения температуры (в $2H$ -TaSe₂ от 0 до 0,3 при изменении температуры от T_0 до $T_d = 90^\circ\text{K}$).

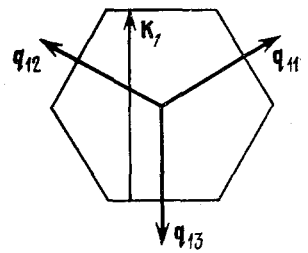


Рис. 5. Зона Бриллюэна слоистых металлов и ориентация волновых векторов сверхструктур в $2H$ -модификациях.

Таким образом, в $2H$ -металлах ниже T_0 появляется сверхструктура, несоизмеримая с исходной. В $2H$ - $NbSe_2$ несоизмеримость сохраняется, по крайней мере, до $5^\circ K$ по данным⁸, а по косвенным данным⁹ и до $1,3^\circ K$. В $2H$ - $TaSe_2$ в точке $T_d = 90^\circ K$ происходит переход в соизмеримую сверхструктуру с утроенным периодом ($a' = 3a$, $c' = c$).

б) $1T$ - модификации

В кристаллах $1T$ - TaS_2 , $1T$ - $TaSe_2$ сверхструктура существует во всей области температур, в которой эта модификация является стабильной, т. е. температура T_0 выше температуры перехода их в другие модификации

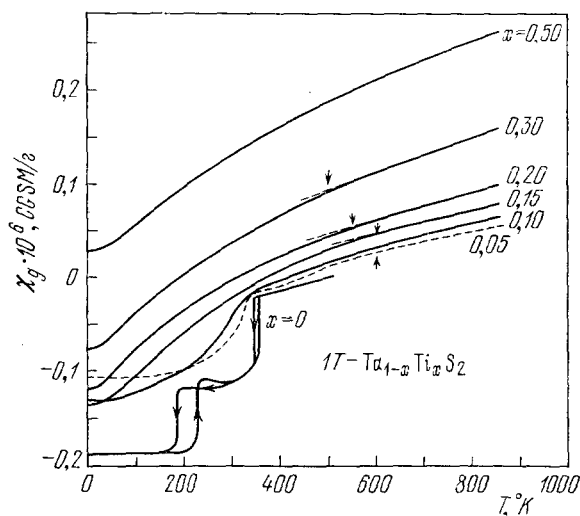


Рис. 6. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры⁷ в порошковых образцах $1T$ - $Ta_{0,96}Ti_{0,04}S_2$ и метод определения температуры появления сверхструктуры T_0 (стрелки) и температуры изменения сверхструктуры T_d (петли гистерезиса).

($2H$, $4H$ или $3R$). В кристаллах $1T$ - $Ta_{1-x}Ti_xS_2$ при $x > 0,1$ фаза $1T$ стабильна в более широком температурном интервале. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры сплава с $x = 0,04$ показана на рис. 6, на котором указан также метод идентификации T_d и T_0 . Эти температуры зависят от x (см. ниже гл. 8) и экстраполяция их к $x = 0$ дает $T_0 \approx 600^\circ K$ в TaS_2 и $TaSe_2$ ⁷. Ниже $500^\circ K$ расположение рефлексов от сверхструктуры аналогично показанному на рис. 4, но $Q_{1i} = 0,285 K_i$ ($a' = 3,5a$). Период сверхструктуры в перпендикулярном к слоям направлении (вдоль оси c) утроен, т. е. $c' = 3c$.

При температуре T_d в $1T$ - $TaSe_2$ векторы Q_{1i} сверхструктуры поворачиваются на $13^\circ 54'$. Новая решетка имеет период $\sqrt{13} a_0$ и она соизмерима с исходной гексагональной решеткой, причем в новой элементарной ячейке находится 13 атомов. На рис. 7 показано соотношение между рефлексами выше и ниже T_d и на рис. 8 показано расположение узлов новой ромбоэдрической решетки по отношению к старой гексагональной решетке. Из рис. 8 видно, почему поворот на $13^\circ 54'$ ($= \arctg(\sqrt{3/7})$) делает сверхструктуру соизмеримой. Отметим, что ниже T_d в $1T$ - $TaSe_2$ обнаружены домены с вращением сверхструктуры на $13^\circ 54'$ по и против часовой стрелки (α - и β -домены).

В $1T\text{-TaS}_2$ сверхструктура от 500 до 352 °К аналогична несоизмеримой сверхструктуре в $1T\text{-TaSe}_2$. При 352 °К сверхрешетка поворачивается на 12° , а период вдоль оси остается утроенным. При 200 °К сверхрешетка

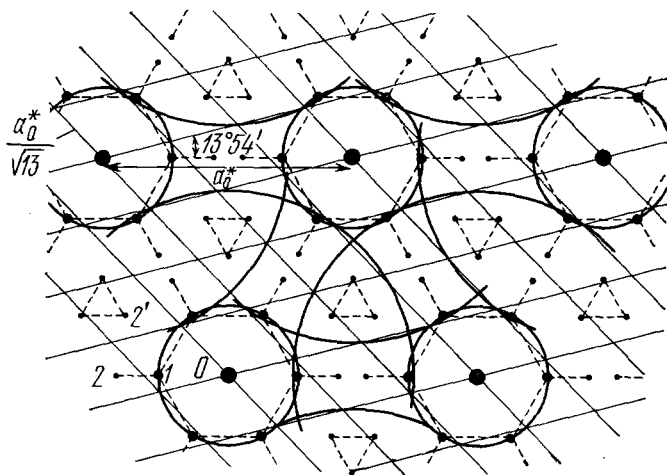


Рис. 7. Основные рефлексы в $1T\text{-TaSe}_2$ выше и ниже температуры T_d в плоскости слоев. Темные кружки показывают рефлексы выше T_d , ниже T_d они располагаются в узлах ромбоэдрической сетки с α -ориентацией*.

поворачивается до $13^\circ 54'$, и реализуется та же соизмеримая сверхструктура, что и в $1T\text{-TaSe}_2$.

Смещения атомов решетки в сверхструктуре приводят к появлению волны зарядовой плотности в кристалле (в гексагональной решетке

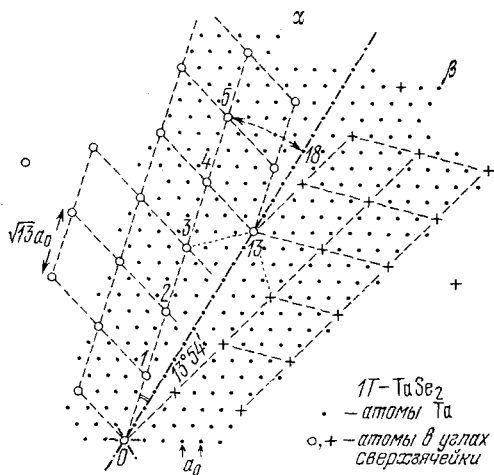


Рис. 8. Сверхрешетка в $1T\text{-TaSe}_2$ ниже T_d . Показаны α - и β -домены и элементарная ячейка соизмеримой фазы с периодом $\sqrt{13} a_0$.

электронный заряд на всех атомах одинаков, в сверхрешетке эквивалентность атомов теряется, и электронный заряд на них перераспределяется так, что на атомах, более близких друг к другу, появляется избыточный электронный заряд). По данным для спектров рентгеновских фотоэлектронов¹⁰ неэквивалентность атомов Ta по заряду в $1T\text{-TaS}_2$ ниже 200 °К достигает величины порядка одного электрона на атом. По рентгеновским данным⁶ при появлении ВЗП в $1T$ -модификациях смещаются не только атомы металлов, но и атомы халькогенов, причем смещение тех и других находятся в противофазе. По данным квадруольного расщепления линии ЯМР в $2H\text{-NbSe}_2$ ¹¹ неэквивалентность атомов Nb по

градиенту электрического поля составляет около 10%, т. е. сверхструктура $2H$ -модификаций примерно на порядок меньше, чем $1T$ -модификаций (в соответствии с величинами их температуры перехода T_0). Для соизмеримой и несоизмеримой ВЗП мы будем употреблять сокращения СВЗП и НВЗП соответственно.

5. ПРИЧИНЫ ПОЯВЛЕНИЯ ВЗП.

МОДЕЛЬ СОВМЕЩАЮЩИХСЯ УЧАСТКОВ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

Согласно результатам Чена и Хейне¹² (см. и¹³) появление ВЗП связано с сильным увеличением поляризуемости электронной системы при повышении температуры. Структурный переход происходит тогда, когда частота какой-либо фононной моды становится очень малой. В рамках электрон-ионного гамильтониана с кулоновским взаимодействием электронов и ионов частоты продольных фононов определяются соотношением

$$\omega^2(\mathbf{q}) = \omega_0^2 [1 - g_0^2(\mathbf{q}) \chi(\mathbf{q})], \quad \omega_0^2 = \frac{4\pi NZ^2 e^2}{M}, \quad g_0(\mathbf{q}) = i \sqrt{\frac{N}{M\omega_0^2}} q V_{le}(\mathbf{q}), \quad (2)$$

где N — плотность ионов, M — их масса, P — плазменная частота ионов, $g_0(\mathbf{q})$ — матричный элемент взаимодействия электронов с плазменными колебаниями ионов и $\chi(\mathbf{q})$ — статическая поляризуемость электронной системы. Поляризуемость электронной системы с учетом кулоновского отталкивания электронов выражается через поляризуемость невзаимодействующих электронов $\chi_0(\mathbf{q}, T)$ с помощью соотношения¹⁰

$$\chi(\mathbf{q}, T) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, T)}{1 - \left[V(\mathbf{q}) - \frac{1}{2} U \right] \chi_0(\mathbf{q}, T)},$$

$$\chi_0(\mathbf{q}, T) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}, \quad (3)$$

где $V(\mathbf{q})$ — прямое кулоновское взаимодействие электронов, U — их обменное взаимодействие, $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — энергии электронов, $f(\varepsilon)$ — фермиевская функция распределения. Система становится неустойчивой, если для нее становится большой поляризуемость $\chi_0(\mathbf{q}, T)$ и выполняется условие

$$\left| g_0^2(\mathbf{q}) + \frac{U}{2} - V(\mathbf{q}) \right| = \frac{1}{|\chi_0(\mathbf{q}, T)|}. \quad (4)$$

Уравнение (4) определяет температуру перехода и волновые векторы \mathbf{Q}_i сверхструктуры. Для появления ВЗП необходимо, чтобы электрон-фононное взаимодействие было бы больше кулоновского, т.е. необходимо выполнение условия $g_0^2(\mathbf{q}) > V(\mathbf{q})$. В противном случае (когда $g_0^2(\mathbf{q}) < V(\mathbf{q})$) система оказывается неустойчивой относительно образования волны спиновой плотности (этот переход реализуется в хrome)¹². Оверхаузер¹⁴ считал, что появление волны спиновой плотности (ВСП) выгодно, если очень велико кулоновское взаимодействие при обычной величине $\chi_0(\mathbf{q}, T)$. Однако в этом случае используемое им приближение, по-видимому, непригодно, и в ситуации, которую он рассматривал, более выгодной оказывается вигнеровская кристаллизация электронного газа. В тех системах, для которых применимы уравнения (2), (3), электрон-фононное и кулоновское взаимодействия не могут быть очень большими, и условие (4) достигается, когда становится большой электронная поляризуемость $\chi_0(\mathbf{q}, T)$. Для изотропной поверхности Ферми $\chi_0(\mathbf{q}, T)$ имеет коновскую особенность при $q = 2k_F$, но в этом случае велика производная $\partial \chi_0(\mathbf{q}, T) / \partial q$ при $q = 2k_F$, но не сама величина $\chi_0(\mathbf{q}, T)$. Если же фермиевская поверхность имеет участки, совмещающиеся при сдвиге на волновой вектор \mathbf{Q}_i , то $\chi(\mathbf{Q}_i) \sim N(0) \ln(\varepsilon_F/T)$ при $T \rightarrow 0$ ^{15,16}, где $N(0)$ — плотность состояний на поверхности Ферми, ε_F — фермиевская энергия.

В слоистых соединениях условия для появления ВЗП благоприятны из-за довольно сильного электрон-фононного взаимодействия, почти двумерного характера поверхности Ферми и присутствия на двумерной

поверхности Ферми плоских участков. Расчеты зонной структуры $1T$ - и $2H$ -модификаций выполнены Матхейсом¹⁷, и на рис. 9 представлена двумерная поверхность Ферми для $1T$ - $TaSe_2$. На этом рисунке видны плоские участки и степень их совмещения при сдвиге вдоль линий ГМ и ГК. Более выгодным оказывается сдвиг ГМ, так как в этом случае

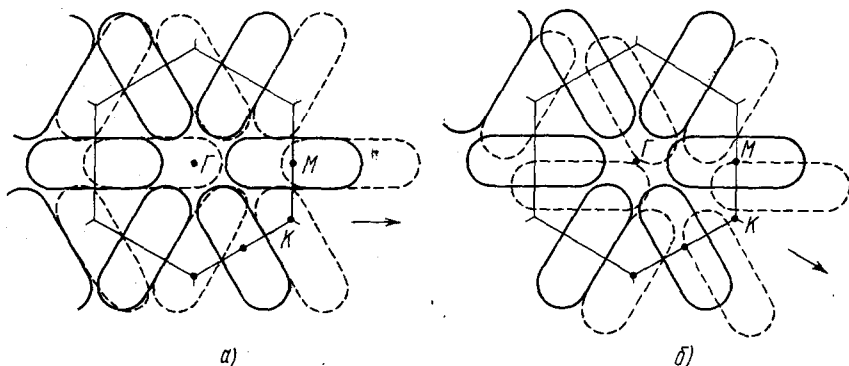


Рис. 9. Поверхность Ферми для волновых векторов, лежащих внутри слоя, и степень совмещения плоских участков при сдвиге на вектор, направленный параллельно линии ГМ (а), и вектор, параллельный линии ГК (б)³.

совмещаются плоские участки не на двух (как при сдвиге вдоль ГК), а на четырех сегментах поверхности Ферми, хотя длина совмещающихся участков на одном сегменте оказывается меньше. По экспериментальным данным вектор Q_{11} действительно направлен вдоль ГМ. Согласно расчету Матхейса поверхность Ферми пересекает линию МК, отсекая от нее

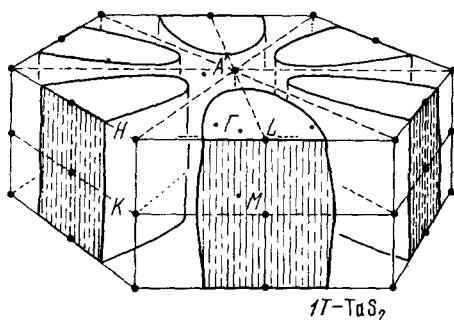


Рис. 10. Поверхность Ферми в $1T$ - TaS_2 по расчетам Матхейса^{3, 17}.

отрезок 0,59 МК, если двигаться от М к К. По экспериментальным данным величина Q_{11} дает для этого значения 0,43. Согласие можно признать вполне хорошим, если принять во внимание упрощения, сделанные Матхейсом. Согласно экспериментально определенным и теоретически вычисленным значениям Q_{11} оказалось еще более хорошим при расчетах по методу Корринги — Кона — Ростокера. Соответствующие расчеты¹⁸ дают для Q_{11}/K_1 ниже T_0 значения 0,34 для $1T$ - TaS_2 и 0,32 для $1T$ - $TaSe_2$. Экспериментальные данные для этой

же величины³ составляют $0,288 \pm 0,005$ и $0,285 \pm 0,006$ соответственно.

Отметим, что расчеты Матхейса подтвердили двумерный характер зонной структуры слоистых соединений. На рис. 10 показана полная трехмерная поверхность Ферми для $1T$ - TaS_2 . Видно, что энергия электрона очень слабо меняется при изменении волнового вектора вдоль линии LM , которая перпендикулярна к плоскости слоев.

Для подтверждения гипотезы о появлении волн ВЗП из-за присутствия на поверхности Ферми совмещающихся участков были измерены величины волновых векторов Q_i сверхструктуры сплавов $1T$ - $Ta_{1-x}M_xS_2$ с $M = Ti, Nb, V$. Замена Та на Тi уменьшает число электронов в зоне проводимости (атомы Та, Nb и V дают один электрон в зону проводимости, а атом Тi не дает ни одного). Выше T_d получена параболическая зависи-

мость Q_{11} от x в соединении с $M = Ti$ (рис. 11), и Q_{11} практически не зависит от x для $M = Nb, V$. Из сравнения данных для $M = Ti$ и $M = Nb, V$ следует, что уменьшение Q_{11} в сплаве с $M = Ti$ связано в основном с уменьшением концентрации электронов проводимости. По расчетам Матхейса, зависимость $\varepsilon(k)$ является параболической, если k меняется вдоль линии ГМ (при подходе к точке Г зависимость меняется — кривая становится более плоской). В этом случае зависимость Q_{11} от концентрации электронов, т. е. от $(1-x)$, действительно должна быть параболической, что и наблюдается экспериментально. Согласно теоретических расчетов величины $Q_{11}(x)$ ¹⁸ с экспериментальной зависимостью также является вполне хорошим.

Появление сверхструктуры ниже T_0 сопровождается появлением энергетической щели на совмещающихся участках поверхности Ферми. Поэтому модель совмещающихся участков поверхности Ферми объясняет уменьшение проводимости и магнитной восприимчивости в точке T_0 кристаллов $1T$ -модификации (см. рис. 6). По оптическим исследованиям¹⁹ в $1T-TaS_2$ ниже $380^\circ K$ в спектре поглощения на энергиях ниже $0,5 \text{ эВ}$ появляется слабая структура, не характерная для металлической системы электронов. При понижении температуры поглощение в области $0,04-0,5 \text{ эВ}$ уменьшается, но четких признаков щели не возникает.

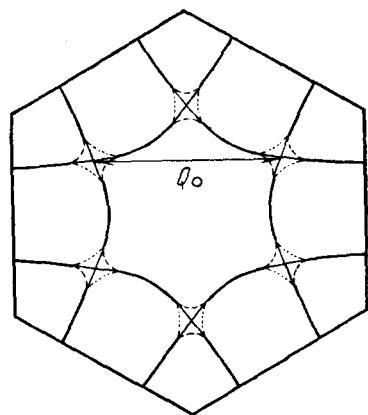


Рис. 12. Двумерная поверхность Ферми для $2H-NbSe_2$ расчетам Матхейса (схематически).

сказаниями этой модели не согласуется и увеличение $\partial\rho_{11}/\partial T$ ниже T_0 и характер изменения магнитной восприимчивости при переходе.

Райс и Скотт²⁰ предложили другую модель, объясняющую появление ВЗП в $2H$ -кристаллах. На рис. 12 показана поверхность Ферми $2H-NbSe_2$, полученная Матхейсом. Центральная часть зоны Бриллюэна соответствует дырочной проводимости, периферические части — электронной. Эти области соприкасаются в седловых точках, и если поверхность Ферми проходит

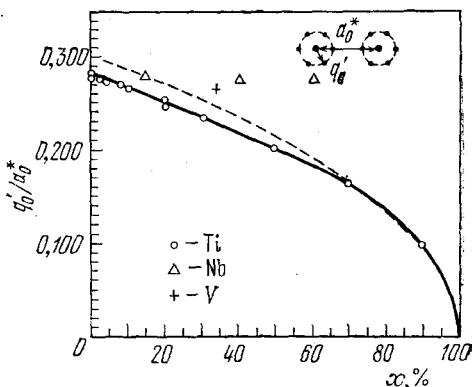


Рис. 11. Зависимость величины волнового вектора сверхструктуры³ Q_{11} от доли атомов металла x в соединениях $1T-Ta_{1-x}M_xS_2$ с $M = Ti, Nb, V$.

Таим образом, модель совмещающихся участков поверхности Ферми дает хорошее описание ситуации в $1T$ -модификациях. Эта модель позволяет объяснить величину и направление векторов Q_{1i} и она дает качественное объяснение изменения электронных свойств при переходах. Однако на основании этой модели трудно понять свойства $2H$ -кристаллов. По данным¹⁹ в $2H-TaSe_2$ ниже $80^\circ K$ появляется структура спектра поглощения, характерная для щели $0,25 \text{ эВ}$. Эта величина кажется слишком большой для температуры перехода $80^\circ K$ — столь большое отношение Δ/T_0 вряд ли может быть получено в модели совмещающихся участков. С пред-

близко от седловых точек, то электронная поляризуемость $\chi(\mathbf{Q})$ логарифмически растет с понижением температуры, если \mathbf{Q} — вектор, соединяющий седловые точки (при $kT \gg \varepsilon_F$, где ε_F отсчитывается от седловой точки). Такая модель может объяснить качественно большую величину Δ/T_0 , малое изменение плотности состояний при переходе, знак изменения $\partial\rho_{\parallel}/\partial T$, пик в магнитной восприимчивости вблизи точки перехода и изменение знака коэффициента Холла при переходе. Теория Райса и Скотта построена, однако, на основе очень сильного предположения о близости уровня Ферми к седловым точкам. Поэтому пока вопрос о ее применимости к $2H$ -кристаллам нельзя считать полностью решенным. В рамках этой модели изменение концентрации электронов (заменой Ta на Ti в сплавах $2H\text{-Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Se}_2$) должно приводить к очень сильному падению T_0 . Пока такие эксперименты не выполнены.

Таким образом, микроскопические модели переходов дают в основном лишь качественные предсказания об изменении решетки и электронных свойств в точке T_0 . Количественные расчеты изменения спектра электронов при переходе ВЗП пока отсутствуют. Микроскопические модели не в состоянии пока дать какие-либо сведения о переходах НВЗП-СВЗП. Однако многие качественные и количественные выводы о переходах нормальный металл-НВЗП и НВЗП-СВЗП можно сделать на основе макроскопической теории фазовых переходов Гинзбурга — Ландау. Эта теория, в частности, очень хорошо описывает переходы между сверхструктурами $1T$ - и $2H$ -модификаций и температурную зависимость векторов \mathbf{Q}_i в $2H\text{-NbSe}_2$ и $2H\text{-TaSe}_2$.

6. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕХОДОВ ВЗП

За параметр порядка перехода ВЗП можно взять смещение атомов из положений равновесия $\mathbf{X}(\mathbf{r})$ или изменение электронной плотности — эти две величины линейно зависят друг от друга. Описание на языке электронной плотности проще, но оно не дает информации о величине и направлении смещений атомов в сверхструктуре. Существующая сейчас феноменологическая теория^{8, 21, 22} использует в качестве параметра относительное изменение электронной плотности в слое $\alpha_n(\mathbf{r})$. Разложение ее по плоским волнам с волновыми векторами \mathbf{Q}_i в слое и волновым числом p_i вдоль оси c имеет вид

$$\alpha_n(\mathbf{r}) = \text{Re} \sum_i \psi_{in}(\mathbf{r}), \quad \psi_{in}(\mathbf{r}) = u_i \exp(i\mathbf{Q}_i \mathbf{r} + ip_i n + \Phi_i), \quad (5)$$

где u_i — амплитуда волн (\mathbf{Q}_i, p_i) , Φ_i — их фаза. Свободная энергия Гинзбурга — Ландау для параметра $\alpha_n(\mathbf{r})$ имеет вид

$$F = \sum_n \int d\mathbf{r} \left\{ a(\mathbf{r}) \alpha_n^2 - b(\mathbf{r}) \alpha_n^3 + c(\mathbf{r}) \alpha_n^4 + d(\mathbf{r}) [|\psi_{1n} \psi_{2n}|^2 + |\psi_{2n} \psi_{3n}|^2 + |\psi_{1n} \psi_{3n}|^2] + \sum_i [e(\mathbf{r}) |(\mathbf{Q}_i \nabla - i\mathbf{Q}_i^2) \psi_{in}|^2 + f(\mathbf{r}) |(\mathbf{Q}_i \nabla \psi_{in})|^2] + \sum_{n'} \int d\mathbf{r}' g_{nn'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \alpha_n(\mathbf{r}) \alpha_{n'}(\mathbf{r}') \right\}, \quad (6)$$

где коэффициенты a, b, c, d, e, f, g имеют периодическую зависимость от координат с периодом исходной решетки, т. е. например,

$$c(\mathbf{r}) = c_0 + c_1 \sum_i \cos \mathbf{K}_i \mathbf{r}. \quad (7)$$

Последний член в (7) описывает кулоновское взаимодействие ВЗП разных слоев. Это взаимодействие экспоненциально убывает с ростом расстояния между слоями и практически можно ограничиться учетом взаимодействия лишь соседних слоев. Как обычно, $a_0 = a' (T - T^*)$ и члены с градиентами определяют величину и направление волновых векторов ВЗП. Свободная энергия (6) с учетом зависимости коэффициентов от \mathbf{r} описывает следующие эффекты, обнаруженные экспериментально.

а) Переход первого рода в точке $T_0 (\neq T^*)$ из нормального состояния в состояние ВЗП с тремя волнами из-за кубического члена по α ²¹. Из микроскопической картины причин перехода ясно, что в общем случае векторы \mathbf{Q}_i несоизмеримы с векторами \mathbf{K}_i , и ниже T_0 сверхрешетка будет несоизмеримой, поскольку вблизи T_0 векторы \mathbf{Q}_{1i} должны быть равны \mathbf{Q}_i . Из-за того же кубического члена период несоизмеримой сверхструктуры вдоль оси c может быть либо утроенным, либо таким же, как в исходной решетке. В $1T$ -модификациях соседние слои исходной решетки эквивалентны, кулоновское взаимодействие минимально при $c' = 3c$, и реализуется утроенный период сверхрешетки. В $2H$ -модификациях соседние слои исходной решетки неэквивалентны, и экспериментально реализуется случай $c' = c$.

б) В случае несоизмеримой ВЗП появление волн \mathbf{Q}_{1i} из-за членов с коэффициентами b_1, c_1 и т. п. с неизбежностью влечет за собой появление гармоник сверхструктуры типа $\mathbf{Q}' = n\mathbf{Q}_{1i} + m\mathbf{K}_j$, где n, m — целые числа. Из-за градиентных членов велика амплитуда только таких гармоник, для которых $|\mathbf{Q}'| \approx |\mathbf{Q}_i|$. Такая ситуация реализуется в $2H$ -модификациях, поскольку в них $|\mathbf{Q}_i| \approx |\mathbf{K}_i/3|$, и гармоники с $\mathbf{Q}_{2i} = \mathbf{K}_i - 2\mathbf{Q}_{1i}$ также близки по величине $|\mathbf{Q}_{2i}|$ к $|\mathbf{K}_i/3|$ и тем самым, к $|\mathbf{Q}_i|$. Поэтому амплитуда гармоник \mathbf{Q}_{2i} в $2H$ -TaSe₂ довольно велика и она приближается по мере удаления от T_0 к амплитуде основной сверхструктуры. Присутствие гармоник \mathbf{Q}_{2i} приводит к отличию реальных волновых векторов сверхструктуры \mathbf{Q}_{1i} от \mathbf{Q}_i при удалении от точки T_0 — по мере понижения температуры в $2H$ -NbSe₂ и $2H$ -TaSe₂ вектора \mathbf{Q}_{1i} и \mathbf{Q}_{2i} приближаются к $\mathbf{K}_i/3$. В $2H$ -TaSe₂ при температуре T_d это изменение заканчивается переходом первого рода в соизмеримую сверхструктуру с $\mathbf{Q}_{1i} = \mathbf{K}_i/3$. Описание всех этих эффектов в рамках свободной энергии (6) и соответствующие измерения сверхструктуры даны в работе⁸.

в) В $1T$ -модификациях переход в соизмеримую сверхструктуру достигается не за счет кубических, а за счет членов четвертого порядка по α с коэффициентами c_1 . Поворот векторов \mathbf{Q}_i на $13^\circ 54'$ от направления ГМ приводит к тому, что новые векторы \mathbf{Q}_i удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} 3\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_{i+1} &= \mathbf{K}_i, & i &= 1, 2, 3, & \mathbf{Q}_4 &\equiv \mathbf{Q}_1; \\ 3p_i - p_{i+1} &= 2\pi m_i, & p_4 &\equiv p_1. \end{aligned} \quad (8)$$

Соотношения (9) дают для периода новой элементарной ячейки $\sqrt{13}a$ и приводят к тринадцатикратному периоду вдоль оси c в соизмеримой структуре^{21, 22}.

7. ИЗМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ ФОНОНОВ ПРИ ПЕРЕХОДАХ ВЗП

При подходе к точке T_0 должны смягчаться фононы с волновыми векторами \mathbf{Q}_i и той поляризацией, которая соответствует направлению статических смещений ионов в сверхструктуре. Смягчение фононов с импульсами \mathbf{Q}_i и поляризацией вдоль слоя наблюдалось с помощью неупругого рассеяния нейтронов в работе⁸ для $2H$ -TaSe₂. Однако даже при температуре 130°K ($T_0 = 120^\circ\text{K}$) провал в частоте фононов с импульсами \mathbf{Q}_i достигал всего $0,0015 \text{ эв}$ при исходной частоте фононов

0,007 эв. Пока причина неполного смягчения фононов в $2H-TaSe_2$ остается неясной. Не исключено, что мода, почти полностью смягчающаяся при переходе, представляет собой суперпозицию смещений атомов вдоль слоев и смещения в направлении, перпендикулярном к слоям (см. в связи с этим ²³).

Специфика фононного спектра состояния ВЗП пока не исследована экспериментально. Согласно теоретическим представлениям ²¹, ²⁴ самые низкочастотные ветви фононов в состоянии ВЗП связаны с колебаниями фаз сверхструктуры. Такие колебания соответствуют модуляции периода волны, и они связаны поэтому с локальными изменениями электронной плотности. В состоянии НВЗП свободная энергия (6) фиксирует лишь сумму фаз Φ_i , поэтому без учета кулоновского взаимодействия электронов в слое частота двух фононных мод должна обращаться в нуль в пределах длинноволновых колебаний (одна из этих мод является продольной, вторая — поперечной). Кулоновское взаимодействие приводит к тому, что частота продольной моды $\omega_L(\mathbf{q})$ при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ отлична от нуля, и в состоянии НВЗП должна существовать одна поперечная мода колебаний фазы сверхструктуры со звуковым спектром. Вопрос о взаимоотношениях этой моды с соответствующей звуковой модой основной решетки пока не исследован.

8. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ПЕРЕХОДЫ ВЗП

Примеси размывают совмещающиеся (в импульсном пространстве) участки поверхности Ферми, поэтому введение примесей или дефектов в кристаллы слоистых соединений должно приводить к снижению температуры перехода T_0 или полному подавлению переходов ВЗП. Результаты теоретических расчетов влияния неупорядоченности на температуру T_0 перехода ВЗП в квазиодномерных структурах (пайерлсовский переход изложены в ²⁵ и в обзоре ²⁶, для слоистых соединений соответствующие расчеты пока отсутствуют. Из общих соображений ясно, что влияние неупорядоченности на переходы НВЗП-СВЗП должно быть еще более сильным, но микроскопическая теория таких переходов, позволяющая вычислить T_d , пока не построена. В работе ²¹ для описания влияния примесей использована феноменологическая теория Гинзбурга — Ландау и к формуле (6) добавлен член

$$\int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) \alpha(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}), \quad (9)$$

в котором $\rho_0(\mathbf{r})$ — плотность заряда исходной решетки и $U(\mathbf{r})$ — хаотический потенциал примесей. В теории такого типа учитывается влияние примесей на упорядочение фазы ВЗП, однако полностью игнорируется эффект воздействия примесей на движение электронов и температурную зависимость поляризуемости электронной системы. Пока не существует теории, которая учитывала бы обе эти стороны влияния неупорядоченности на переходы ВЗП.

Экспериментально влияние примесей на точки T_0 и T_d исследовано для $1T$ -модификаций ⁷. В системе $1T-Ta_{1-x}Ti_xS_2$ получено $dT_0/dx = -3^\circ\text{K/ат.}\%$, и в $1T-Ta_{1-x}Na_xS_2$ величина $dT_d/dx = -12^\circ\text{K/ат.}\%$, а переход в точке T_d исчезает при $x > 0,005$. В этом сплаве концентрация электронов с ростом x не меняется, поэтому все изменение T_d и T'_d связано с неупорядоченностью решетки. Неупорядоченность по анионам в соединении $1T-TaS_{2-x}Se_x$ приводит к монотонному изменению T_d — по мере роста x величина T_d меняется от 473°K (T_d для $1T-TaSe_2$) до 350°K ($1T-TaS_2$), и кривая зависимости $T_d(x)$ проходит всюду ниже прямой линии, которая является экстраполяцией между точками 473 и 350°K .

Интеркалирование слоистых соединений $2H$ -модификации также приводит к снижению температуры T_0 или полному подавлению перехода ВЗП. По-видимому, это связано с тем, что интеркалированные молекулы имеют размеры, несоизмеримые с периодом элементарной ячейки слоев, и поэтому интеркалирование изменяет структуру слоев и приводит к появлению дефектов решетки.

В заключение отметим, что переходы ВЗП влияют, несомненно, на критическую температуру сверхпроводящего перехода $2H$ -металлов — подавление переходов приводит к росту T_c (см. обзоры ^{2, 4}). Влияние переходов на магнитные свойства слоистых сверхпроводников обсуждалось в работе ⁴, и более подробные результаты содержатся в работе ²⁷.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 493 (1969).
2. A. D. Yoffe, *Festkörperprobleme* **13**, 1 (1973); *Ann. Rev. Mater. Sci.* **3**, 147 (1973).
3. J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **24**, 117 (1975).
4. Л. Н. Булаевский, *УФН* **116**, 449 (1975).
5. J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, S. Mahajan, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 882 (1974).
6. P. M. Williams, G. S. Parry, C. B. Scruby, *Phil. Mag.* **29**, 695 (1973), C. Scruby, P. M. Williams, G. S. Parry, *ibid.* **31**, 225 (1975).
7. F. J. Di Salvo, J. A. Wilson, B. G. Bagley, J. V. Waszczak, *Phys. Rev.* **B12**, 2220 (1975).
8. D. E. Moncton, J. D. Axe, F. J. Di Salvo, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 734 (1975).
9. M. Barmatz, L. R. Testardi, F. J. Di Salvo, *Phys. Rev.* **B12**, 4367 (1975).
10. G. K. Wertheim, F. J. Di Salvo, S. Chiang, *Phys. Lett.* **A54**, 304 (1975).
11. E. Ehrenfreund, A. C. Gossard, F. R. Gamble, T. H. Geballe, *J. Appl. Phys.* **42**, 1491 (1971).
12. S.-K. Chan, V. Heine, *J. Phys.* **F3**, 795 (1973).
13. Е. Г. Максимов, *ЖЭТФ* **69**, 2236 (1975).
14. A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **128**, 1437 (1962); **167**, 691 (1968); **B8**, 5398 (1971).
15. W. M. Lomer, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 489 (1962).
16. А. М. Афанасьев, Ю. М. Раган, *ЖЭТФ* **43**, 1456 (1962).
17. L. F. Mattheis, *Phys. Rev.* **B8**, 3719 (1973).
18. H. W. Myron, A. J. Freeman, *ibid.* **B11**, 2735 (1975).
19. A. S. Barker, J. A. Ditzemberger, F. J. Di Salvo, *ibid.* **B12**, 2049.
20. T. M. Rice, G. K. Scott, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 120 (1975).
21. W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **B12**, 1187 (1975).
22. Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский, *Письма ЖЭТФ* **23**, 581 (1976).
23. M. J. Rice, C. B. Duke, N. O. Lipari, *Sol. State Comm.* **17**, 1089 (1975).
24. T. M. Rice, *ibid.* **17**, 1055 (1975).
25. Л. Н. Булаевский, М. В. Садовский, *ФТТ* **16**, 1159 (1974).
26. Л. Н. Булаевский, *УФН* **115**, 263 (1975).
27. Л. Н. Булаевский, А. А. Гусейнов, А. И. Русинов, *ЖЭТФ* **72(1)** (1976).