

**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  $M = Ta, Nb$  и  $X = Se, Te, S$ . 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  $X = M = X$ , 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  $X$

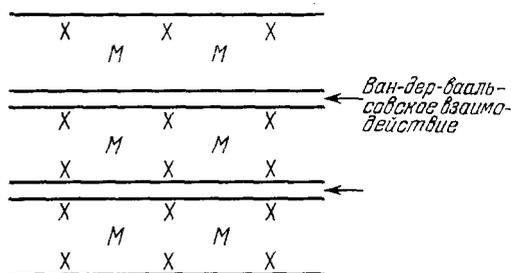


Рис. 1. Расположение слоев атомов металла ( $M$ ) и халькогенов ( $X$ ) в слоистых соединениях.

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 обзоре <sup>1-4</sup>.

### 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 <sup>3, 5, 6</sup> 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) <sup>7</sup>. В таблице на стр. 261 даны термодинамические характеристики переходов в точках  $T_0$  и  $T_d$  для ряда слоистых соединений (скачок энтальпии  $\Delta H$ , 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

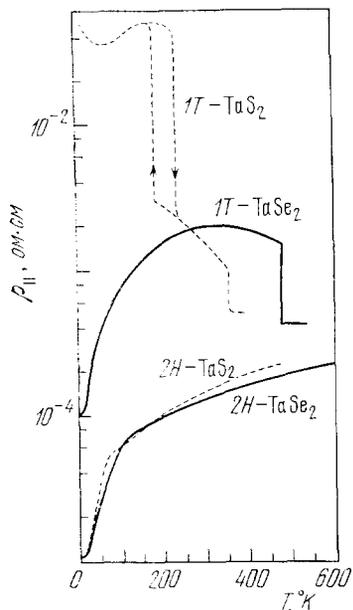


Рис. 2. Зависимость сопротивления вдоль слоев от температуры в  $1T$ - $TaS_2$ ,  $1T$ - $TaSe_2$ ,  $2H$ - $TaS_2$  и  $2H$ - $TaSe_2$ .

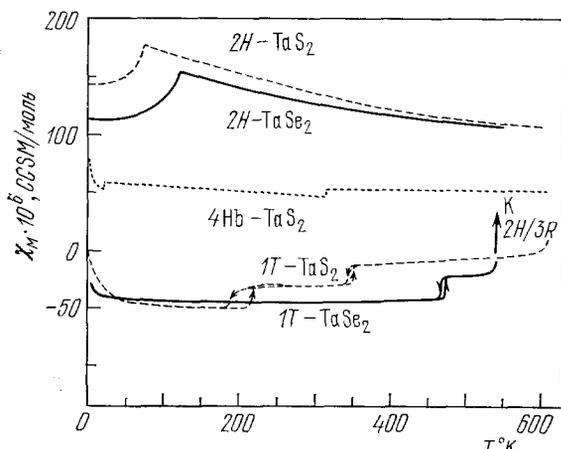


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры в  $1T$ - $TaS_2$ ,  $1T$ - $TaSe_2$ ,  $2H$ - $TaS_2$  и  $2H$ - $TaSe_2$ .

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

Соединение		$T_0$	$T'_d$	$T_d$	$\Delta H$ , кал/моль	$dT_0, d/dp$ , °К/кбар	Литература
2H	TaSe <sub>2</sub>	120			1,0		3, 5, 7, 8
				90		$\frac{1}{2}$	
	TaS <sub>2</sub>	80					
	NbSe <sub>2</sub>	35					
2T	TaSe <sub>2</sub>	600					3, 5-7
				473	374	-4,7	
	TaS <sub>2</sub>	600					
			352		123	-3,0	
			200	18			
4Hb-TaS <sub>2</sub> : 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<sup>3, 5, 7</sup>. Переходы в  $1T$ -модификациях исследованы также с помощью рентгеноструктурного анализа<sup>6</sup>. В последнее время для изучения сверхструктуры с большим успехом применяется методика упругого и неупругого рассеяния нейтронов<sup>8</sup>. 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

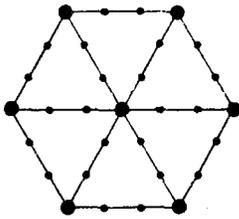


Рис. 4. Рефлексы от основной структуры и сверхструктуры<sup>3</sup> в  $2H$ -TaSe<sub>2</sub>.

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

где  $\mathbf{r}$  — координата в слое,  $\mathbf{Q}_{1i}$  — три обратных волновых вектора сверхрешеток, составляющие углы  $120^\circ$  друг с другом и равные по величине,  $\Phi_{1i}$  — фазы волн,  $\mathbf{K}_i$  — векторы обратной решетки исходной гексагональной структуры слоя, и непосредственно ниже  $T_0$  величина  $\delta = 0,025$  для TaSe<sub>2</sub> и NbSe<sub>2</sub><sup>8</sup>. Согласно экспериментальным данным максимумы

плотности сверхструктуры совпадают с линиями атомов. Поскольку максимумы смещений (1) повернуты на  $30^\circ$  по отношению к векторам  $\mathbf{Q}_{1i}$ , то тройка векторов  $\mathbf{Q}_{1i}$  повернута на  $30^\circ$  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  $\delta$  в NbSe<sub>2</sub> уменьшается непрерывным образом, достигая значения 0,013 при  $5^\circ\text{K}$ . В  $2H$ -TaSe<sub>2</sub> величина  $\delta$  уменьшается до 0,005 при  $90^\circ\text{K}$ , и в этой точке происходит переход первого рода в соизмеримую структуру с утроенным периодом внутри слоя ( $\delta$  скачком обращается в нуль).

Вместе с появлением сверхструктуры (1) в TaSe<sub>2</sub> и NbSe<sub>2</sub> 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  $\Phi_{2i}$ ). Отношение  $|X_2| / |X_1|$  растет по мере уменьшения температуры (в  $2H$ -TaSe<sub>2</sub> от 0 до 0,3 при изменении температуры от  $T_0$  до  $T_d = 90^\circ\text{K}$ ).

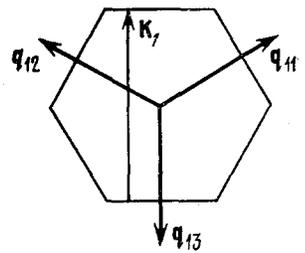


Рис. 5. Зона Бриллюэна слоистых металлов и ориентация волновых векторов сверхструктур в  $2H$ -модификациях.

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 данным<sup>8</sup>, а по косвенным данным<sup>9</sup> 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

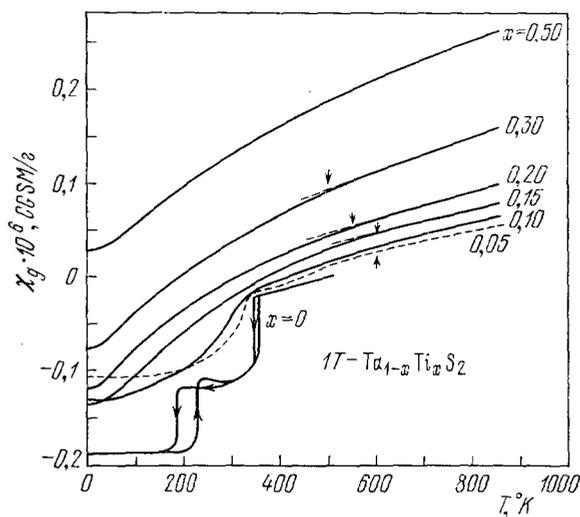


Рис. 6. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры<sup>7</sup> в порошковых образцах  $1T$ - $Ta_{0,96}Ti_{0,04}S_2$  и метод определения температуры появления сверхструктуры  $T_0$  (стрелки) и температуры изменения сверхструктуры  $T_d$  (петли гистерезиса).

( $2H$ ,  $4H$  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  $TaSe_2$ <sup>7</sup>. 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 ( $\alpha$ - и  $\beta$ -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  $12^\circ$ , а период вдоль оси остается утроенным. При 200 °К сверхрешетка

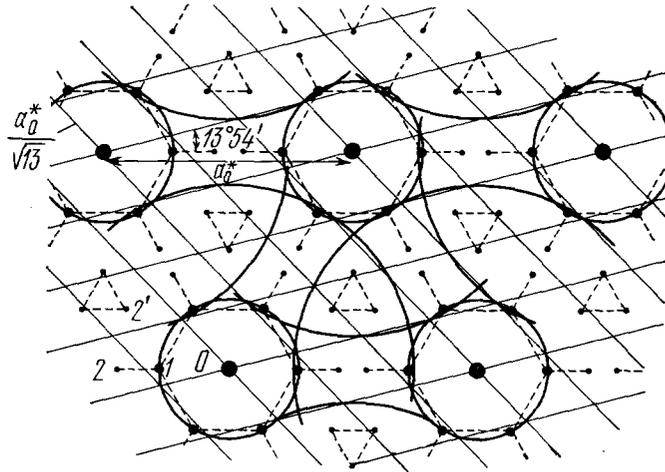


Рис. 7. Основные рефлексы в  $1T\text{-TaSe}_2$  выше и ниже температуры  $T_d$  в плоскости слоев. Темные кружки показывают рефлексы выше  $T_d$ , ниже  $T_d$  они располагаются в узлах ромбоэдрической сетки с  $\alpha$ -ориентацией\*.

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

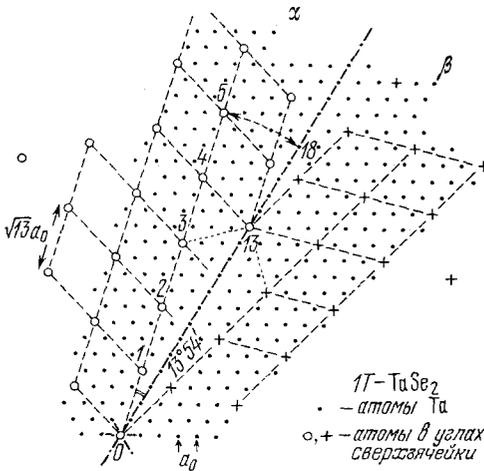


Рис. 8. Сверхрешетка в  $1T\text{-TaSe}_2$  ниже  $T_d$ . Показаны  $\alpha$ - и  $\beta$ -домены и элементарная ячейка соизмеримой фазы с периодом  $\sqrt{13} a_0$ .

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 фотоэлектронов<sup>10</sup> неэквивалентность атомов Ta по заряду в  $1T\text{-TaS}_2$  ниже 200 °К достигает величины порядка одного электрона на атом. По рентгеновским данным<sup>6</sup> 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  $2H\text{-NbSe}_2$ <sup>11</sup> 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 Хейне<sup>12</sup> (см. и<sup>13</sup>) 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 соотношения<sup>10</sup>

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

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

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)<sup>12</sup>. Оверхаузер<sup>14</sup> 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  $T \rightarrow 0$ <sup>15,16</sup>, где  $N(0)$  — плотность состояний на поверхности Ферми,  $\varepsilon_F$  — 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 Матхейсом<sup>17</sup>, 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

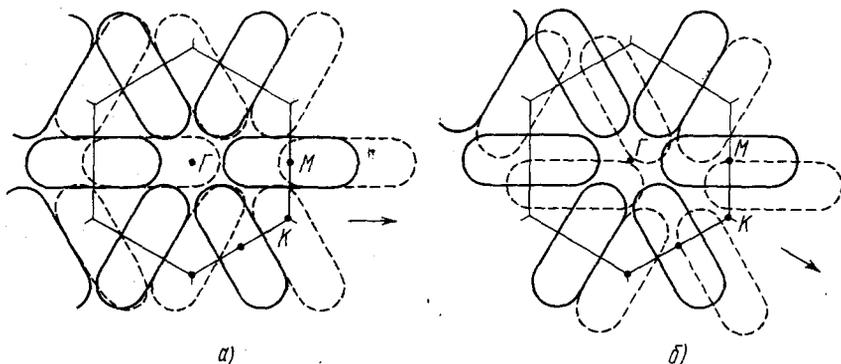


Рис. 9. Поверхность Ферми для волновых векторов, лежащих внутри слоя, и степень совмещения плоских участков при сдвиге на вектор, направленный параллельно линии ГМ (а), и вектор, параллельный линии ГК (б)<sup>3</sup>.

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

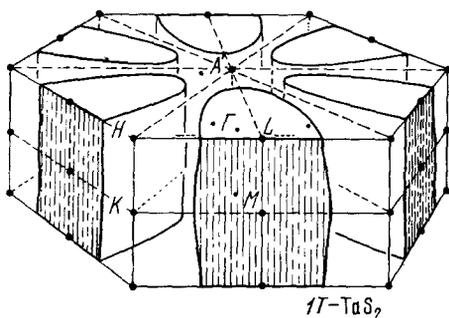


Рис. 10. Поверхность Ферми в  $1T$ - $TaS_2$  по расчетам Матхейса<sup>3, 17</sup>.

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 расчеты<sup>18</sup> 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 величины<sup>3</sup> 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  $Q_{11}(x)$ <sup>18</sup> 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 исследованиям<sup>19</sup> 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.

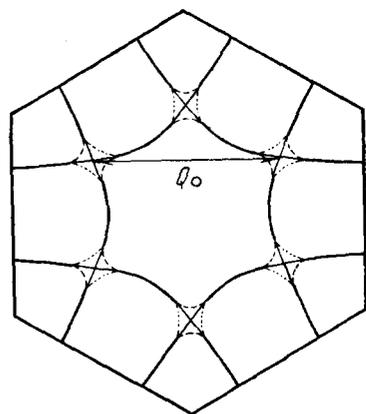


Рис. 12. Двумерная поверхность Ферми для  $2H-NbSe_2$  расчетам Матхейса (схематически).

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

Райс и Скотт<sup>20</sup> 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

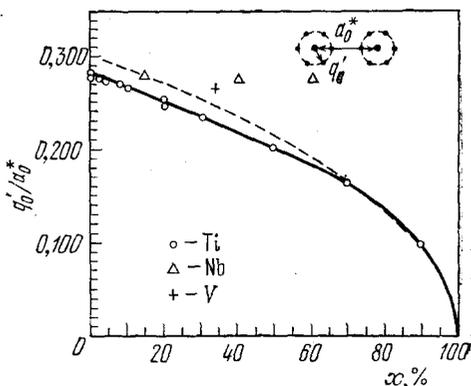


Рис. 11. Зависимость величины волнового вектора сверхструктуры<sup>3</sup>  $Q_{11}$  от доли атомов металла  $x$  в соединениях  $1T-Ta_{1-x}M_xS_2$  с  $M = Ti, Nb, V$ .

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 данным<sup>19</sup> 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  $\Delta/T_0$  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  $\varepsilon_F$  отсчитывается от седловой точки). Такая модель может объяснить качественно большую величину  $\Delta/T_0$ , 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<sup>8, 21, 22</sup> 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  $(\mathbf{Q}_i, p_i)$ ,  $\Phi_i$  — их фаза. Свободная энергия Гинзбурга — Ландау для параметра  $\alpha_n(\mathbf{r})$  имеет вид

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

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  $\alpha$ <sup>21</sup>. 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  $2H$ -TaSe<sub>2</sub> 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  $2H$ -NbSe<sub>2</sub> и  $2H$ -TaSe<sub>2</sub> вектора  $\mathbf{Q}_{1i}$  и  $\mathbf{Q}_{2i}$  приближаются к  $\mathbf{K}_i/3$ . В  $2H$ -TaSe<sub>2</sub> 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 работе<sup>8</sup>.

в) В  $1T$ -модификациях переход в соизмеримую сверхструктуру достигается не за счет кубических, а за счет членов четвертого порядка по  $\alpha$  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<sup>21, 22</sup>.

## 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 работе<sup>8</sup> для  $2H$ -TaSe<sub>2</sub>. Однако даже при температуре  $130^\circ\text{K}$  ( $T_0 = 120^\circ\text{K}$ ) провал в частоте фононов с импульсами  $\mathbf{Q}_i$  достигал всего  $0,0015$  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 <sup>23</sup>).

Специфика фононного спектра состояния ВЗП пока не исследована экспериментально. Согласно теоретическим представлениям <sup>21</sup>, <sup>24</sup> 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  $\Phi_i$ , поэтому без учета кулоновского взаимодействия электронов в слое частота двух фононных мод должна обращаться в нуль в пределе 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 <sup>25</sup> и в обзоре <sup>26</sup>, 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 <sup>21</sup> 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 <sup>7</sup>. 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  $473^\circ\text{K}$  ( $T_d$  для  $1T-TaSe_2$ ) до  $350^\circ\text{K}$  ( $1T-TaS_2$ ), и кривая зависимости  $T_d(x)$  проходит всюду ниже прямой линии, которая является экстраполяцией между точками  $473$  и  $350^\circ\text{K}$ .

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 <sup>2, 4</sup>). Влияние переходов на магнитные свойства слоистых сверхпроводников обсуждалось в работе <sup>4</sup>, и более подробные результаты содержатся в работе <sup>27</sup>.

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).