

Особенности низкотемпературной волны зарядовой плотности в моноклинной фазе NbS_3 , проявляющиеся в ЯМР и в транспортных свойствах

А. С. Семакин⁺, И. Р. Мухамедшин*, С. Г. Зыбцев[×], В. Я. Покровский^{×1)}

⁺ *Wihuri Physical Laboratory, Department of Physics and Astronomy, University of Turku, 20014 Turku, Finland*

^{*} *Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405 Orsay, France*

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

Поступила в редакцию 9 февраля 2024 г.

После переработки 9 февраля 2024 г.

Принята к публикации 15 февраля 2024 г.

Методом ядерного магнитного резонанса ^{93}Nb исследована релаксация поперечной ядерной намагниченности моноклинной фазы NbS_3 в области температуры $T_{P2} = 150$ К, при которой образуется низкотемпературная волна зарядовой плотности. Показано, что несколько ниже T_{P2} происходит критическое замедление одной из мод колебаний решетки, достаточно медленной даже выше T_{P2} . При этом переход при T_{P2} происходит не только в низкоомных образцах, как считалось ранее, но и в высокоомных, и затрагивает атомы Nb в объеме образца. Транспортные свойства высокоомных образцов, а именно, размытие порога депиннинга волны зарядовой плотности ниже T_{P2} , подтверждают, что при T_{P2} в них происходит фазовый переход. Сделан вывод, что искажение решетки при T_{P2} не определяется пайерлсовским механизмом и может быть связано с переходом Келдыша–Копалева. Другая возможность – возникновение выше T_{P2} флуктуационного искажения решетки, препятствующего скольжению волны зарядовой плотности.

DOI: 10.31857/S1234567824060053, EDN: ORYRXH

Моноклинная фаза NbS_3 ($\text{NbS}_3\text{-II}$) примечательна существованием в ней двух волн зарядовой плотности (ВЗП) при комнатной температуре – ВЗП-0 и ВЗП-1, а также третьей ВЗП, ВЗП-2, формирующейся при 150 К (работа [1] и ссылки в ней). Многообразие волн зарядовой плотности в $\text{NbS}_3\text{-II}$, очевидно, связано со сложной структурой элементарной ячейки. В сечении (010), параллельном осям **a** и **c**, элементарную ячейку этого политипа пересекает 8 цепочек атомов Nb, окруженных тригональными призмами из атомов S. При этом, как следует из структурных данных [2], площадь элементарной ячейки s_0 в сечении (010) равна 180 \AA^2 . Установлены температуры формирования волн зарядовой плотности: $T_{P0} \approx 470$ К (ВЗП-0) и $T_{P1} \approx 360$ К (ВЗП-1), а также – соответствующие волновые векторы: $\mathbf{q}_0 = (0, 0.352, 0)$ и $\mathbf{q}_1 = (0, 0.298, 0)$ [2–4].

ВЗП-2 образуется при $T_{P2} = 150$ К. В транспортных свойствах ВЗП-2 проявляется не во всех образцах, а только в низкоомных, с удельной проводимостью $\sigma_s(300 \text{ К})$ в диапазоне $10 - (3 \times 10^2) (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ [1]. Формирование “низкотемпературной” ВЗП-2 вид-

но по ступеньке удельной проводимости $\delta\sigma_{s2}$ вблизи T_{P2} . Ниже T_{P2} наблюдается нелинейная проводимость, связанная со скольжением ВЗП-2. В этом смысле переход при T_{P2} аналогичен переходам, наблюдаемым при T_{P1} и T_{P0} , однако искажения решетки ниже T_{P2} до сих пор наблюдать не удалось.

Особенность в области T_{P2} наблюдалась и при исследовании термо-ЭДС [5]. Если высокоомные образцы ниже T_{P1} проявляют свойства собственных полупроводников, низкоомные подобны легированным полупроводникам, в которых электроны, перешедшие с примесей (дефектов, вакансий) в зону проводимости, конденсируются в ВЗП-2 [5]. Соответственно, плотность заряда, переносимого ВЗП-2, меняется от образца к образцу. Зная отношение плотности тока ВЗП к фундаментальной частоте скольжения ВЗП, j_{CDW}/f [1], можно найти число цепочек в элементарной ячейке, дающих вклад в ток ВЗП: $N_{\text{ch}} \equiv s_0 j_{\text{CDW}} / (2ef)$. Если для ВЗП-1 и ВЗП-0 соответствующие значения N_{ch} порядка 1 [1, 3], что представляется разумным, для ВЗП-2 N_{ch} варьируется в диапазоне $1/3 - 10^{-3}$ [1], т.е., во всех случаях на элементарную ячейку приходится менее одной цепочки. Сравнение образцов с разной удельной проводимостью

¹⁾e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

стью привело нас к выводу, что N_{ch} оказывается пропорциональной скачку $\delta\sigma_{s2}$ [1]. Также установлено, что в низкоомных образцах наблюдается дефицит серы [1].

В числе аномальных свойств ВЗП-2 отметим также ее фотопроводимость. В отличие от волн зарядовой плотности в некоторых других материалах, а также от ВЗП-1 в NbS_3 -II, при воздействии излучения ближнего ИК диапазона наблюдается не повышение, а понижение порогового поля, $E = E_t$, депиннинга этой ВЗП [6].

Особенность вискероов NbS_3 – большое количество дефектов упаковки (ДУ). О ДУ в фазе I сообщалось в [7]. В фазе II ДУ наблюдались в сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) [4, 8, 9] в плоскости (100) в виде атомных рядов, параллельных оси **b**. Эти ряды отличаются, как правило, лишним периодом в направлении оси **c** [9]. Был сделан вывод, что ДУ представляют собой плоскости, параллельные (001), т.е. перпендикулярные направлению оси **c**, вдоль которой связь наиболее слабая [8]. В некоторых случаях на изображениях, полученных в СТМ ниже 150 К, в области ДУ наблюдалась модуляция структуры с периодом около $2.1 \mathbf{b}$ [9]. Высказано предположение, что это и есть ВЗП-2, однако проследить изменение структуры одного и того же участка ДУ при понижении температуры ниже T_{P2} не удалось.

В результате сложилась следующая гипотетическая картина: ВЗП-2 формируется на ДУ, на которых, по-видимому, собираются вакансии серы [4, 9]. Чем больше вакансий, тем выше концентрация дефектов и, соответственно, плотность заряда ВЗП-2 [1]. Таким образом, ВЗП-2 состоит из плоскостей атомной толщины, расположенных в объеме кристалла, т.е. представляет собой набор 2D слоев. Недавнее наблюдение ВЗП на монослоях дихалькогенидов [10–12] добавило правдоподобности этой картине.

Переходы при T_{P1} и T_{P2} удалось также наблюдать с применением методики ЯМР [1]. Спектры ЯМР ^{93}Nb измерялись в неориентированной “вате”, состоящей из высокоомных и низкоомных вискероов. Переход при T_{P1} четко виден по изменению величины найтовского сдвига центральной линии ЯМР на 0.05 % вблизи 360 К, что свидетельствует об изменении концентрации носителей на цепочках. В области же T_{P2} сдвига линий ЯМР не наблюдалось, однако несколько ниже перехода, вблизи 130 К, наблюдался максимум скорости релаксации поперечной ядерной намагниченности, T_2^{-1} . Особенность была объяснена замораживанием одной из фоновых мод, приво-

дящим к возникновению периодического искажения электронной плотности при охлаждении. Этот вывод подтверждается тем, что аналогичный максимум наблюдался в $NbSe_3$, также чуть ниже температуры формирования одной из волн зарядовой плотности (ВЗП-1) [13]. В то же время, в отличие от NbS_3 -II [1], в $NbSe_3$ при этой же температуре наблюдался еще и максимум скорости релаксации *продольной* ядерной намагниченности, T_1^{-1} .

Поскольку исследованный в работе [1] образец представлял смесь высокоомных и низкоомных вискероов, у нас не было возможности определить, в каком типе образцов происходит вымерзание фоновой моды. Кроме того, измерения ЯМР в неориентированных образцах не позволили определить, какие именно из неэквивалентных цепочек в NbS_3 -II затрагивает переход при T_{P2} .

В данной работе методом ЯМР исследованы образцы, набранные из вискероов, ориентированных вдоль оси **b**. Приготовлены два образца: преимущественно высокоомные и преимущественно низкоомные. На обоих образцах переход в области T_{P2} четко виден по максимуму на температурной зависимости скорости релаксации поперечной ядерной намагниченности ^{93}Nb , $T_2^{-1}(T)$. При этом в переходе участвуют атомы Nb во всех элементарных ячейках NbS_3 -II, а не только на ДУ. Результат объясняется в предположении, что ВЗП-2 существует и выше 150 К, однако находится в состоянии движения, связанного с одномерными флуктуациями. Результат подтверждается данными экспериментальных исследований транспортных свойств высокоомных образцов NbS_3 -II.

Развивая методику, примененную в [1], мы приготовили для измерений наборы ориентированных вискероов NbS_3 -II из двух разных ростовых партий, – с преобладанием низкоомных (образец P2a) и высокоомных кристаллов (образец P2b). Отобранные вискероы были аккуратно уложены параллельно друг другу на клейкой ленте (см. вставку к рис. 1с). Затем эта лента нарезалась на полоски шириной 3 мм, которые складывались в стопку, так чтобы оси **b** вискероов были параллельны. Это позволило проводить измерения как в ориентации магнитного поля **H** вдоль кристаллографической оси **b** вискероов (**H**||**b**), так и в перпендикулярной ориентации (**H** ⊥ **b**). Масса вискероов в получившихся образцах была немного меньше 30 мг. При проведении исследований использовался сверхпроводящий соленоид с постоянным магнитным полем величиной $B = 7.5535$ Тл и однородностью поля лучше, чем 10 ppm в объеме исследованных образцов (их размеры примерно $20 \times 3 \times 3$ мм³).

При измерениях спектров ЯМР использовалась стандартная двухимпульсная последовательность радиочастотных импульсов, с помощью которой в области центральной линии ЯМР ^{93}Nb измерялись сигналы спинового эхо с шагом по частоте в 100 кГц, а затем спектр ЯМР реконструировался с помощью преобразования Фурье [14].

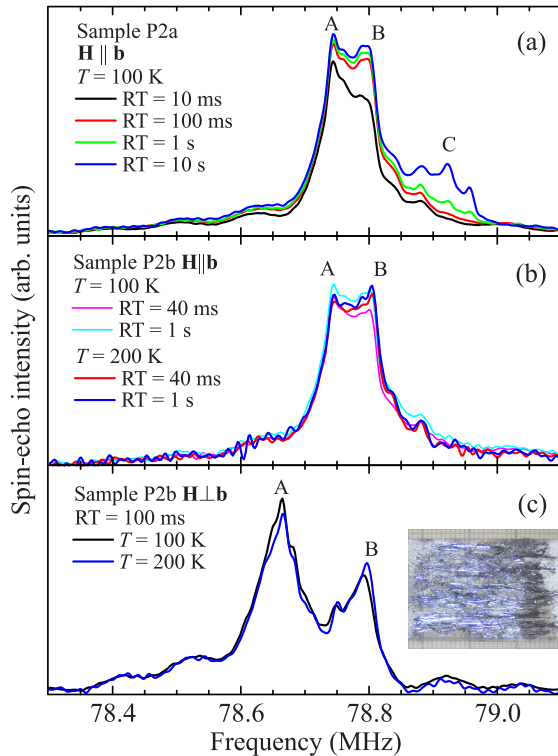


Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектры центральной линии ЯМР ^{93}Nb в образцах P2a (низкоомные вискеры) и P2b (высокоомные вискеры) при $T = 100$ и 200 К, различном времени повторения импульсной последовательности RT , различной ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$

На рисунке 1а приведены спектры центральной линии ЯМР ^{93}Nb , соответствующей переходу $-1/2 \rightarrow +1/2$, для образца P2a при температуре 100 К. В данном образце преобладают низкоомные вискеры. Измерения проводились при различном периоде повторения импульсной последовательности RT (repetition time). В спектрах можно выделить три неэквивалентные группы линий, которые обозначены на рис. 1а как А, В и С. Интенсивность линии А практически не зависит от времени RT , а линии В – немного уменьшается с уменьшением RT . Тем не менее, времена релаксации спинов на ядрах ^{93}Nb , соответствующих обеим линиям, можно считать малыми, если сравнивать с группой ли-

ний С: она практически полностью подавляется с уменьшением RT (рис. 1а).

Ядерная релаксация обусловлена флуктуирующими полями на ядрах ^{93}Nb , источником которых в соединении NbS_3 являются носители заряда. Поэтому сигналы ЯМР линий А и В соответствуют наиболее проводящим цепочкам в образце, в то время как атомы ^{93}Nb , ответственные за линию С, находятся в непроводящих областях, которыми, возможно, являются непроводящие цепочки.

На рисунке 1б, с приведены спектры центральной линии ЯМР ^{93}Nb в образце P2b, в котором преобладают высокоомные вискеры, при температурах 100 и 200 К. Представлены результаты измерений в ориентации \mathbf{H} как вдоль оси вискеров $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ – рис. 1б, так и перпендикулярно ей ($\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$) – рис. 1с. Сравнивая рис. 1а и б, мы видим, что, в отличие от образца P2a, в спектрах образца P2b практически отсутствует линия С. Такое качественное отличие спектров наблюдалось во всем температурном диапазоне исследований – от 5 до 400 К. Это указывает на то, что сигналы ЯМР группы линий С происходят от дефектных областей и не принадлежат собственно фазе $\text{NbS}_3\text{-II}$.

Отметим изменение вида спектра при изменении ориентации вискеров относительно направления \mathbf{H} (рис. 1б и с), что отражает квазиодномерный характер структуры NbS_3 [15, 16].

Если сравнить спектры ЯМР при температурах 100 и 200 К на рис. 1, хорошо видно, что они практически идентичны. Это указывает на то, что в области $T_{P2} = 150$ К не происходит перестройки электронного окружения ядер ^{93}Nb , а, значит, при этом переходе не происходит перестройки зарядового и спинового состояния цепочек.

Наиболее существенный прогресс в понимании перехода при T_{P2} был достигнут нами при исследовании температурной зависимости скорости релаксации поперечной ядерной намагниченности $T_2^{-1}(T)$. Были измерены величины T_2^{-1} на центральных линиях ЯМР в образцах P2a и P2b в диапазоне температур 100–200 К. В ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \perp \mathbf{b}$ удалось измерить величины T_2^{-1} отдельно на линиях А и В, а в ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{b}$ – усредненную величину T_2^{-1} . Времена релаксации поперечной ядерной намагниченности измерялись на резонансной частоте с применением стандартной двухимпульсной методики: регистрировалась интенсивность спинового эхо в зависимости от времени задержки τ между первым и вторым радиочастотными импульсами. Кривые спада поперечной компоненты намагниченности $M(\tau)$ аппроксимировались как $M(0) \exp(-2\tau/T_2)$.

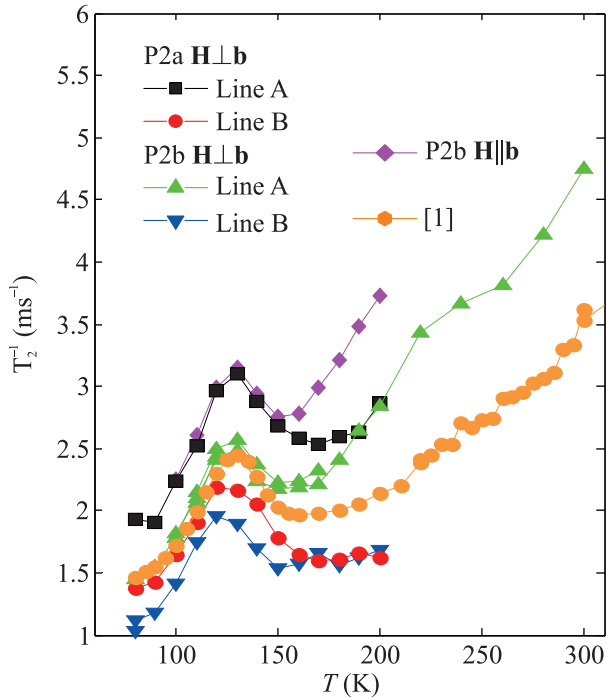


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости скорости релаксации поперечной ядерной намагниченности ^{93}Nb в образцах P2a и P2b при различной ориентации магнитного поля \mathbf{H} . Для образца P2b для случая $\mathbf{H}\parallel\mathbf{b}$ данные усреднены по линиям А и В, так как они плохо разрешены в спектре (см. рис. 1b). Также приведены ранее измеренные нами данные в неориентированном образце $\text{NbS}_3\text{-II}$ [1]

На рисунке 2 представлены результаты измерения температурной зависимости скорости релаксации T_2^{-1} линий А и В для обоих образцов. На всех температурных зависимостях наблюдается максимум T_2^{-1} . Максимум наблюдается на обеих группах линий и при двух ориентациях магнитного поля \mathbf{H} относительно кристаллографической оси \mathbf{b} . На этом же рисунке представлены ранее полученные нами результаты измерения T_2^{-1} в неориентированном образце $\text{NbS}_3\text{-II}$ [1]. Схожесть особенностей на всех кривых $T_2^{-1}(T)$ показывает высокую воспроизводимость экспериментальных данных. Как и в [13], в случае NbSe_3 , максимумы достигаются при температурах немного ниже температуры формирования ВЗП. Это подтверждает его связь с переходом при $T_{P2} = 150$ К.

Мы связываем максимум T_2^{-1} с замедлением флуктуаций, происходящим в области 150–110 К при понижении температуры. Релаксация поперечной ядерной намагниченности обусловлена флуктуирующими полями, время корреляции которых сравнимо с временем формирования сигнала спинового эхо,

что составляет примерно 10–1000 мкс. Таким образом, наблюдаемые на рис. 2 локальные максимумы на зависимостях $T_2^{-1}(T)$ соответствуют тому, что с понижением температуры, ниже перехода 110–150 К, происходит вымерзание одного из источников этих флуктуирующих полей: выше максимума T_2^{-1} характерные времена флуктуаций слишком малые, а ниже максимума – слишком высокие для ускорения поперечной релаксации.

Удивительно, что, как следует из рис. 2, переход при $T_{P2} = 150$ К происходит не только в низкоомных, но и в высокоомных образцах. При этом максимум T_2^{-1} наблюдается на линиях ЯМР ^{93}Nb , частоты которых соответствуют *проводящим цепочкам* Nb в элементарной ячейке (рис. 1). Это значит, что переход затрагивает, как минимум, две из 4-х пар цепочек Nb во *всех* элементарных ячейках NbS_3 , а не только атомы Nb вблизи дефектов кристалла [4].

Значения T_2^{-1} (рис. 2) подтверждают отличие составов образцов P2a и P2b: если сравнивать одни и те же линии, T_2^{-1} выше на P2a, чем на P2b. Это означает преобладание относительно низкоомных вискерсов в образце P2a.

Отметим и другие особенности кривых на рис. 2. Для линии А наблюдаемые скорости ядерной релаксации выше, чем для линии В, что, как мы отметили выше, соответствует более высокой концентрации свободных носителей на цепочках типа А. На обоих образцах максимум $T_2^{-1}(T)$ для линии В примерно на 10 К ниже, чем для линии А, что также можно объяснить большими временами релаксации на цепочках типа В: частота флуктуаций сравнивается с обратным временем релаксации этой линии при более низких температурах. Также можно отметить, что абсолютные величины T_2^{-1} в ориентации $\mathbf{H}\parallel\mathbf{b}$ выше, чем при $\mathbf{H}\perp\mathbf{b}$. Это можно интерпретировать как небольшую анизотропию флуктуирующих полей на ядрах ^{93}Nb : вдоль оси цепочек \mathbf{b} амплитуда флуктуирующих полей больше, чем поперек.

Были также проведены измерения температурной зависимости скорости релаксации продольной ядерной намагниченности $T_1^{-1}(T)$, однако в ней никаких локальных максимумов в области перехода $T_{P2} = 150$ К не наблюдалось. Вообще говоря, максимум скорости продольной релаксации должен наблюдаться при условии, что частота флуктуирующих полей совпадает с частотой ЯМР наблюдаемого сигнала, 79 МГц. В отличие от продольной, релаксация поперечной ядерной намагниченности обусловлена более медленными флуктуирующими полями, время корреляции которых порядка единиц микросекунд. Отсутствие максимума $T_1^{-1}(T)$ может озна-

чать, что колебания решетки, принадлежащие вымерзающей при T_{P2} моде, даже выше T_{P2} , достаточно медленные и не оказывают влияния на релаксацию продольной намагниченности ни при каких температурах. В этом – важное отличие перехода в NbS_3 -II при 150 К от перехода в NbSe_3 при 140 К [13].

Если в NbSe_3 [13] T_2^{-1} возрастает почти в 2 раза, в NbS_3 -II T_2^{-1} возрастает только на $\approx 30\%$. Это может означать, что источник флуктуаций второстепенный или удаленный. Кроме того, как видно из рис. 1, в диапазоне температур 100-200 К не происходит изменений положения линий в спектре ЯМР ^{93}Nb . Это означает, что величины магнитных полей на ядрах остаются неизменными. Следовательно, флуктуирующее поле, исчезающее около 130 К, является, скорее всего, электрическим.

Итак, наблюдение максимума T_2^{-1} на всех линиях ЯМР означает, что вблизи $T_{P2} = 150$ К в образцах NbS_3 -II, не только низкоомных, но и в высокоомных, происходит возникновение (или критическое замедление) некоего упорядочения, затрагивающего **все виды** проводящих цепочек. Это заключение стало для нас основанием для более тщательного анализа транспортных свойств высокоомных образцов NbS_3 -II. Зависимость $\sigma_s(T)$ таких образцов следует активационному закону от 330 К до, как минимум, 75 К. Максимальная величина энергии активации, $\Delta \approx 2000$ К, наблюдается в образцах без признаков перехода при T_{P2} [1, 5], в согласии с данными исследования фотопроводимости: $2\Delta = 430$ мэВ (2×2500 К) [17]. ВАХ высокоомных NbS_3 -II имеют нелинейный вид в диапазоне от T_{P1} до гелиевых температур [6], причем во всем этом диапазоне нелинейность связана со скольжением ВЗП-1. Это ясно, в частности, из температурной зависимости E_t : как видно из рис. 3, пороговое поле, которое мы определяли по началу нелинейности, растет по линейному закону с понижением температуры от 300 до примерно 30 К. Отметим, что в других квазиодномерных проводниках с ВЗП такая зависимость $E_t(T)$ не наблюдается. Ход $E_t(T)$, близкий к линейному, ранее наблюдался только в квазидвумерных соединениях, – трителлуридах редкоземельных металлов [18, 19].

Хотя на зависимостях $E_t(T)$ не видно существенных особенностей в области 150 К (рис. 3), ниже 150 К на ВАХ наблюдается размытие порога: срыв ВЗП-1 становится менее резким. Это видно из рис. 4, на котором приведены зависимости дифференциальной проводимости σ_d от напряжения V для одного из образцов. Для количественного описания раз-

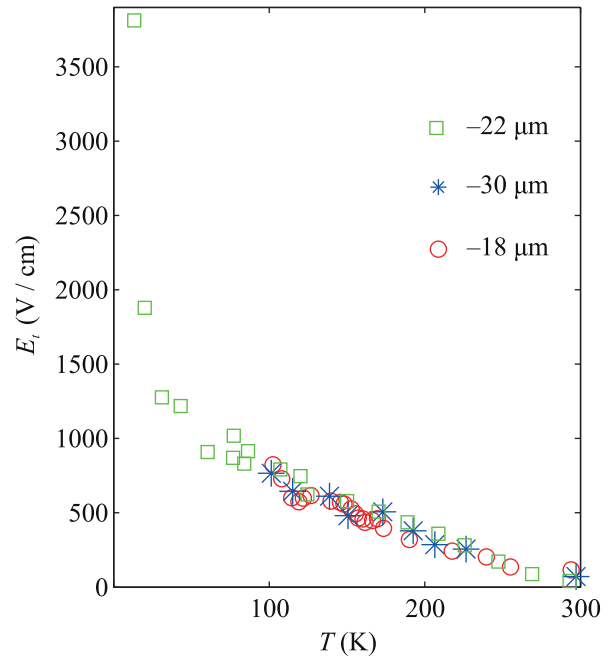


Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости порогового поля E_t для высокоомных образцов NbS_3 -II # 1 ($22 \text{ мкм} \times 0.01 \text{ мкм}^2$), # 2 ($18 \text{ мкм} \times 0.01 \text{ мкм}^2$) и # 3 ($30 \text{ мкм} \times 0.007 \text{ мкм}^2$)

мытия кривые $\sigma_d(E)$ в области полей ниже порогового были приближены квадратичным полиномом: $\sigma_d/\sigma_d(0) = 1 + kE^2$. Значения k в зависимости от T для двух высокоомных образцов показаны на вставке к рис. 4. Видно, что резкий рост размытия начинается именно вблизи 150 К. Это означает, что данная температура является особой и для высокоомных образцов.

В поисках непротиворечивого объяснения экспериментальных данных мы пришли к предположению, что во всех образцах NbS_3 -II при 150 К происходит фазовый переход с образованием сверхструктуры, механизм которого не является пайерлсовским. Одна из возможностей – переход Яна–Теллера (см., например, [20]). В высокоомных образцах искажение решетки оказывает слабое влияние на транспортные свойства. Так, размытие порогового поля ВЗП-1 ниже 150 К может быть связано с понижением симметрии решетки. В низкоомных же образцах волновой вектор искажения решетки \mathbf{q}_2 оказывается близким к удвоенному фермиевскому волновому числу для электронов, остающихся свободными ниже T_{P1} . Эти электроны могут быть связаны с вакансиями серы и находиться в минизонах (“карманах”), связанных с дефектами решетки. Таким образом, ниже T_{P2} эти электроны оказываются в диэлектрическом состоянии и формируют ВЗП-2.

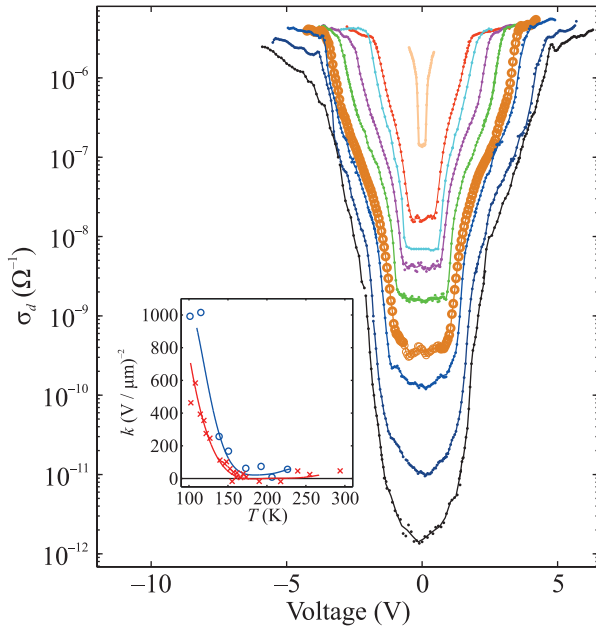


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости дифференциальной проводимости σ_d от напряжения V для образца # 2 при $T = 101$ (нижняя кривая), 115, 139, 151 (выделена кружками), 173, 193, 206, 226 247 и 297 К (верхняя). Вставка: температурные зависимости параметра k (см. текст), отражающего степень размытия ВАХ ниже E_t для образцов # 2 (\circ) и # 3 (\times). Сплошные линии проведены на глаз

Более вероятный механизм искажения решетки – переход Келдыша–Копаева [21], известный также как формирование экситонного диэлектрика [22]. В [1] было сделано предположение, что при T_{P2} реализуется механизм перехода, предложенный для случая узкозонного полупроводника, каковым может являться NbS_3 -II ниже двух пайерлсовских переходов (при T_{P0} и T_{P1}). Согласно статье Ю. В. Копаева в [23], данный переход, как и пайерлсовский, можно рассматривать как один из частных случаев формирования экситонного диэлектрика. В узкозонном полупроводнике переход возможен, если запрещенная зона меньше энергии связи экситона. В таком случае происходит спонтанное образование экситонов и развивается новое электронное состояние. Если максимум и минимум дырочной и электронной зон смещены в k -пространстве, вектор, соединяющий их, определяет волновой вектор возможной модуляции заряда, т.е. экситонную ВЗП. Если энергия Ферми находится вблизи середины запрещенной зоны, что соответствует случаю стехиометрического состава NbS_3 , образец находится в диэлектрическом состоянии еще выше T_{P2} , и переход в $\sigma_s(T)$ практически незаметен.

Хотя скольжение такой ВЗП не обсуждалось, можно предположить, что оно вполне возможно. В случае собственного полупроводника эта ВЗП не несет заряда, или, иными словами, содержит поровну электронов и дырок. Это понятно из электронно-дырочной симметрии системы. В образцах же с вакансиями серы возникает избыток электронов, и можно предположить, что ВЗП становится заряженной, причем плотность ее заряда будет пропорциональна степени легирования вакансиями S. Данный механизм объясняет объемный характер ВЗП-2, универсальность ее формирования в NbS_3 -II всех типов, и, в то же время, изменяющееся в широком диапазоне значение j_{CDW}/f [1].

Необходимо также упомянуть результаты недавней обработки рентгеноструктурных данных, полученных на кристаллах NbS_3 -II в синхротронном излучении. Дифрактограммы были сняты в широком диапазоне температур с шагом 10 К. Обнаружено, что, начиная со 150 К и выше, наблюдается диффузный сателлит, имеющий компоненты $n(4c^*) + m(a^* - c^*)$, где n и m – целые числа, а также компоненту $0.5b^*$. Появление рефлекса $4c^*$ соответствует уменьшению периода вдоль оси c в 4 раза. Таким образом, параметры флуктуационно возникающей структуры соответствуют элементарной ячейке фазы I NbS_3 [2]. Возможность непрерывного перехода к фазе I согласуется с моделью [24], согласно которой элементарную ячейку структуры фазы II можно приближенно получить четырехкратным повторением в направлении с элементарной ячейки базовой структуры NbS_3 фазы I. С учетом этих данных результаты ЯМР можно интерпретировать следующим образом: вымерзающая ниже 150 К мода соответствует флуктуационному приближению фазы II к фазе I. Удвоение по оси b выше 150 К подтверждает это предположение. Флуктуации подавляют ВЗП-2 выше 150 К; они также могут приводить к росту и размытию порогового поля депиннинга этой ВЗП. При этом данное объяснение оставляет открытым вопрос о природе самой ВЗП-2.

В заключение, в NbS_3 -II всех типов при $T_{P2} = 150$ К происходит вымерзание (критическое замедление частоты колебаний) некоторой второстепенной моды, равноудаленной от атомов Nb, находящихся во всех узлах решетки, причем – не принадлежащим дефектам кристалла. Данное искажение решетки объясняет появление ВЗП-2 в низкоомных образцах NbS_3 -II и размытие порогового поля депиннинга ВЗП-1 ниже T_{P2} – в высокоомных.

Авторы благодарны А. А. Босаку за помощь в измерениях и обработку экспериментальных данных.

Финансирование работы. Электрофизические исследования NbS₃ выполнены С. Г. Зыбцевым при поддержке Российского научного фонда, проект # 22-12-00319. Анализ полученных результатов выполнен В. Я. Покровским в рамках Госзадания.

Конфликт интересов. Отсутствует.

1. S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **95**, 035110 (2017).
2. P. Monceau, *Adv. Phys.* **61**, 325 (2012).
3. S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, E. Zupanic, M. van Midden, W. Wu. Pai, *J. Alloys Compd.* **854**, 157098 (2021).
4. E. Zupanic, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Sturm, E. Tchernychova, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtev, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, W. T. Chen, W. Wu. Pai, J. C. Bennett, and A. Prodan, *Phys. Rev. B* **98**, 174113 (2018).
5. S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, V. V. Pryadun, E. S. Kozlyakova, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, W. W. Pai, and D. Staresinic, *Phys. Rev. B* **99**, 235155 (2019).
6. С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, *Радиотехника и электроника* **63**, 992 (2018).
7. T. Iwazumi, M. Izumi, K. Uchinokura, R. Yoshizaki, and E. Matsuura, *Physica B* **143**, 255 (1986).
8. С. Г. Зыбцев, Н. Ю. Табачкова, В. Я. Покровский, С. А. Никонов, А. А. Майзлах, С. В. Зайцев-Зотов, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 36 (2021).
9. W. W. Pai, M. W. Chu, W. T. Chen, V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov, S. G. Zybtev, V. F. Nasretdinova, M. D. Ustenko, E. Zupanic, H. J. P. van Midden, M. van Midden, S. Sturm, A. Prodan, E. Tchernychova, and J. C. Bennett, *Труды XXII Международного симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника"* **1**, 285, издательство Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, Н. Новгород (2018); ISBN 978-5-91326-446-6.
10. X. Xi, L. Zhao, Z. Wang, H. Berger, L. Forro, J. Shan, and K. F. Mak, *Nature Nanotechnology* **10**, 765 (2015).
11. C. Sergio, M. R. Sinko, D. P. Gopalan, N. Sivadas, K. L. Seyler, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. W. Tsen, X. Xu, Di Xiao, and B. M. Hunt, *Nat. Commun.* **9**, 1 (2018).
12. E. Navarro-Moratalla, J. O. Island, S. Manas-Valero, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Castellanos-Gomez, J. Quereda, G. Rubio-Bollinger, L. Chirulli, J. A. Silva-Guillen, N. Agrait, G. A. Steele, F. Guinea, H. S. J. van der Zant, and E. Coronado, *Nat. Commun.* **7**, 1 (2016).
13. B. H. Suits and C. P. Slichter, *Phys. Rev. B* **29**, 41 (1984).
14. W. G. Clark, M. E. Hanson, F. Lefloch, and P. Segransan, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2453 (1995).
15. I. Mukhamedshin, Workshop on Magnetic Resonance of Correlated Electron Materials, 17–23 September 2023, Dresden, Germany. Abstracts, p. 82; https://www.ifw-dresden.de/uploads/users/155/uploads/abstracts_fin2.pdf.
16. А. С. Семакин, И. Р. Мухамедшин, С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, *Труды XXVIII Международного симпозиума, 11–15 марта 2024 г., издательство Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, Н. Новгород (2024)*.
17. V. Nasretdinova, V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov, and S. G. Zybtev, *Nonequilibrium Phenomena in Complex Matter: new observations and new theories, Ambrož, Krvavec, Slovenia, 13–16 December 2015, BOOK OF ABSTRACTS, Jožef Stefan Institute, Ljubljana*, p. 46.
18. A. A. Sinchenko, P. Lejay, O. Leynaud, and P. Monceau, *Phys. Rev. B* **93**, 235141 (2016).
19. А. В. Фролов, А. П. Орлов, А. А. Синченко, П. Монсо, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 196 (2019).
20. M. Holt, P. Zschack, H. Hong, M. Y. Chou, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3799 (2001).
21. Л. В. Келдыш, Ю. В. Копаев, *ФТТ* **6**, 2791 (1964).
22. W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 439 (1967).
23. *Физическая энциклопедия*, в 5 т., глав. ред. А. М. Прохоров, Советская энцикл. (1988); https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_physics/5271/ЭКСИТОННЫЙ.
24. A. Prodan, A. Budkowski, F. W. Boswell, V. Marinkovic, J. C. Bennett, and J. M. Corbett, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 4171 (1988).