

## ТРЕХМЕРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ВОЛН ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Л.Н.Булаевский, Д.И.Хомский

Для слоистых соединений типа  $2H-TaSe_2$  и  $1T-TaSe_2$  на основе феноменологической теории Ландау определен период волн зарядовой плотности в направлении, перпендикулярном слоям. Предсказания теории совпадают с экспериментальными данными.

В слоистых соединениях дихалькогенидов переходных металлов ниже температуры  $T_0$  обнаружено появление сверхструктур типа волны зарядовой плотности (ВЗП) [1 - 3]. В  $2H$ -модификациях  $TaSe_2$ ,  $TaS_2$  и  $NbSe_2$  температура  $T_0 = 120, 80$  и  $35K$ . В  $1T$ -модификациях  $TaSe_2$ ,  $TaS_2$  по косвенным данным [4] точка  $T_0 \approx 600K$ . Во всех этих соединениях непосредственно ниже  $T_0$  период сверхструктуры в слое несоизмерим с периодом исходной двумерной гексагональной решетки. При понижении температуры до точки  $T_d$  во всех исследованных кристаллах, кроме  $2\bar{H}-NbSe_2$ , наблюдается переход из несоизмеримой двумерной решетки слоя в соизмеримую волну зарядовой плотности (переход НВЗП - СВЗП). Температура  $T_d$  равна  $80, 473, и 200K$  в  $2H-TaSe_2, 1T-TaSe_2$  и  $1T-TaS_2$  соответственно. Качественное объяснение основных характеристик двумерных сверхструктур и переходов НВЗП - СВЗП на основе феноменологической теории фазовых переходов Ландау дано в работах [2, 5]. Ниже мы покажем, что эта теория позволяет также определить период сверхструктуры в направлении, перпендикулярном слоям (вдоль оси  $c$ ).

Как и в [2, 5] мы будем пользоваться в качестве параметра перехода ВЗП относительным изменением электронной плотности  $a_n(r)$ , где  $n$  - номер слоя, а  $r = (x, y)$  - координата внутри слоя. Гексагональная симметрия исходной решетки дихалькогенидов приводит к тому, что ВЗП состоит из трех волн с двумерными волновыми векторами  $q_i$ , повернутыми относительно друг друга на  $120^\circ$ , и параметр перехода  $a_n(r)$  определяется выражением

$$a_n(r) = \text{Re} \sum_i \psi_{in}(r), \quad \psi_{in} = u e^{i(q_i r + \phi_{in})}, \quad (1)$$

где  $\phi_{in}$  - фаза волны  $i$  в слое  $n$ ,  $u$  - амплитуда волны, которую мы будем считать одинаковой для всех  $i$  и  $n$ . В разложении свободной энергии в ряд по величинам  $\psi_{in}$  для нас будет существенна лишь та часть свободной энергии, которая не содержит градиентных по  $r$  членов

$$\mathcal{F} = \sum_n \int dr \left\{ a(r) a_n^2 - b(r) a_n^3 + c(r) a_n^4 + d(r) \left[ |\psi_{1n} \psi_{2n}|^2 + |\psi_{1n} \psi_{3n}|^2 + |\psi_{2n} \psi_{3n}|^2 \right] \right\} + \sum_n \int dr dr' g(r, r') [a_n(r) a_{n+1}^*(r') + \text{э.с.}] \quad (2)$$

Здесь последний член учитывает кулоновское взаимодействие ВЗП соседних слоев, и коэффициенты  $a, b, c, d, g$  являются периодическими функциями координаты  $r$  с периодом исходной гексагональной решетки, например,

$$b(r) = b_0 + b_1 \sum_i e^{iK_i r}, \quad (3)$$

где  $K_i$  — вектора обратной решетки для исходной структуры в слое. Градиентные по  $r$  члены приводят к минимуму полной свободной энергии при определенной величине векторов  $q_i$ , равной  $q_0$ , и определенных направлениях  $q_i$ , которые совпадают с линиями атомов гексагональной решетки.

В [2, 5] рассматривались лишь двумерные структуры, т. е. зависимость фаз  $\phi_i$  от  $n$  не принималась во внимание. В такой ситуации были получены следующие выводы, согласующиеся с экспериментальными данными: а) взаимодействие волн  $b_0(\psi_1\psi_2\psi_3 + \text{э.с.})$  приводит к дополнительному понижению свободной энергии в состоянии с тремя волнами и оно дает переход первого рода из нормального металлического состояния в состояние ВЗП в 2H- и 1T-модификациях [5]; б) в 2H-модификациях члены  $b_1(\psi_i^2 + \text{э.с.})$  в состоянии НВЗП приводят к появлению дополнительных гармоник в  $\psi_i$  типа  $v \exp[i(q_i' r + \lambda_i)]$  с  $q_i' = K_i - 2q_i$ , так как в 2H-кристаллах величина  $q_0$  близка к  $K/3$  и величина  $q'$ , как и  $q$ , оказывается близкой к  $q_0$ . Из-за появления этих гармоник  $q$  и  $q'$  приближаются к  $K/3$  при понижении температуры ниже  $T_0$  в 2H-TaSe<sub>2</sub> и 2H-NbSe<sub>2</sub>. При 80K в 2H-TaSe<sub>2</sub> происходит переход первого рода в СВЗП с  $q = K/3$  из-за того же члена в свободной энергии [2]; в) в 1T-модификациях величина  $q = 0,285K$ , и она далека от  $K/3$  и  $K/4$ . В этом случае переход в соизмеримую структуру достигается поворотом векторов  $q_i$  несоизмеримой сверхструктуры на  $13^\circ 54'$ , так что после поворота новые векторы  $q_i$  удовлетворяют соотношениям  $3q_i - q_{i+1} = K_i$ , где  $i = 1, 2, 3$  и  $q_4 \equiv q_1$ . Выигрыш в свободной энергии дают при этом члены  $c_1(\psi_i^3 \psi_{i+1}^* + \text{э.с.})$  [5].

Покажем теперь, что все эти эффекты могут наблюдаться лишь при определенных корреляциях фаз  $\phi_{in}$  в разных слоях. Возьмем зависимость  $\phi_{in} = p_i n$  и определим те допустимые значения  $p_i$ , при которых могут наблюдаться эффекты а) — в).

В несоизмеримой фазе взаимодействие, приводящее к эффекту а), возможно лишь в том случае, если

$$p_1 + p_2 + p_3 = 2\pi s, \quad s - \text{целые числа}; \quad (4)$$

иначе соответствующие члены в (2) выпадут при суммировании по  $n$ . В 1T-модификации все слои эквивалентны и кулоновское взаимодействие соседних слоев  $Q \sim g \sum_i \cos p_i$ . При условии (4)  $Q$  достигает минимума, если  $p_i = p = 2\pi/3$ . Таким образом, период  $c'$  вдоль оси  $c$  в НВЗП 1T-модификаций должен быть утроенным. Экспериментально в 1T-TaSe<sub>2</sub> и 1T-TaS<sub>2</sub> выше  $T_d$  действительно получено  $c' = 3c$  [1].

В 2H-модификациях к условию на  $p_i$  в НВЗП и СВЗП приводят также члены, определяющие эффекты б). Вклад этих членов при суммировании

по  $n$  отличен от нуля, если  $p_i = 0$  или  $2\pi/3$ , т. е. возможны сверхструктуры с  $c' = c$  или  $c' = 3c$ . Элементарная ячейка  $2H$ -кристаллов содержит два неэквивалентных слоя, но это обстоятельство, как легко видеть, не меняет нашего вывода. В то же время неэквивалентность соседних слоев не позволяет нам сделать однозначный выбор между этими двумя возможностями из соображений минимума кулоновской энергии. Экспериментально в  $2H$ - $\text{TaSe}_2$  [1], и, по-видимому, в  $2H$ - $\text{NbSe}_2$  [3]  $c' = c$ .

В соизмеримой фазе  $1T$ -модификаций эффекты а) и в) могут наблюдаться лишь при условии (5) и условиях

$$3p_i - p_{i+1} = 2\pi s_i. \quad (5)$$

Решения уравнений (4), (5) имеют вид

$$p_1 = \frac{s_1 + 4s_2 + s_3}{13} 2\pi, \quad p_2 = \frac{3s_1 - s_2 + 3s_3}{13} 2\pi, \quad p_3 = \frac{9s_1 - 3s_2 - 4s_3}{13} 2\pi, \quad (6)$$

где  $s_i$  — целые числа, и в результате с необходимостью  $c' = c$  или  $c' = 13c$ . Кулоновское взаимодействие  $Q$  меньше для сверхструктуры с  $c' = 13c$ , и минимум  $Q$  при условиях (4), (5) достигается для  $(p_1, p_2, p_3) = (2, 6, 5) \frac{2\pi}{13}$ .

Экспериментально в соизмеримых фазах  $1T = \text{TaSe}_2$  и  $1T = \text{TaS}_2$  получено  $c' = 13c$  [1].

Отметим, что кулоновское взаимодействие в  $1T$ -модификациях достигает абсолютного минимума при удвоении периода вдоль оси  $c$ . Реализация периодов  $c' = c$ ,  $3c$  или  $13c$  связана с существованием трех волн  $q_i$  и сильным влиянием эффектов соизмеримости по сравнению с кулоновским взаимодействием ВЗП разных слоев<sup>1)</sup>. В квазиодномерных кристаллах  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  цепочки эквивалентны, и в них есть лишь одна несоизмеримая волна. Экспериментально в этом соединении наблюдается удвоение периода в направлении, перпендикулярном цепочкам [6].

Физический институт  
им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
15 апреля 1976 г.

<sup>1)</sup> Фаза с  $c' = 2c$  могла бы реализоваться вблизи  $T_0$  при малых амплитудах ВЗП, так что в принципе с понижением температуры возможна последовательность переходов металл — переход второго рода в НВЗП с  $c' = 2c$  — переход первого рода в НВЗП с  $c' = 3c$  — переход первого рода в СВЗП.

## Литература

- [1] J.A.Wilson, E.J.Di Salvo, S.Mahajan. Phys. Rev. Lett., 32, 882, 1974; Adv. Phys., 24, 117, 1975.
  - [2] D.E.Moncton, J.D.Axe, F.J.Di Salvo. Phys. Rev. Lett., 34, 734, 1975.
  - [3] P.M.Williams, G.S.Parry, C.B.Scruby. Phil. Mag., 29, 695, 1974; C.B.Scruby, P.M.Williams, G.S.Parry. Phil. Mag., 31, 225, 1975.
  - [4] E.J.Di Salvo, J.A.Wilson, B.G.Bagley, J.V.Waszczyk. Phys. Rev., B12, 2220, 1975.
  - [5] W.L.McMillan. Phys. Rev. B12, 1187, 1975.
  - [6] R.Gomes, M.Lambert, H.Launois, H.Zeller. Phys. Stat. Sol., b58, 587, 1973.
-