

УДК 669.292.776:536.424.1

©1993

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КВАЗИДВУМЕРНОМ СОЕДИНЕНИИ $1T-VSe_2$. АНАЛИЗ ДАННЫХ ЯМР

И.Г.Кулеев, В.В.Кондратьев, А.В.Скрипов

Проведены экспериментальные и теоретические исследования фазовых переходов с образованием волн зарядовой плотности в слоистом соединении $1T-VSe_2$ для образцов, в которых при $T = 110$ К происходит переход $N \rightarrow 3q$, но при дальнейшем понижении температуры следующего фазового перехода $3q \rightarrow 2q$ не наблюдается. На основании модели межслоистого беспорядка показано, что этот факт может быть связан с нестехиометричностью образцов, когда часть атомов ванадия попадает в межслоистое пространство. Предложен тип трехмерного упорядочения волн зарядовой плотности в $1T-VSe_2$, для которого получено хорошее совпадение экспериментальной формы линии ЯМР с теоретической, а фазовый переход $3q \rightarrow 2q$ является термодинамически невыгодным.

Интерес к исследованию физических свойств слоистых дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) связан с тем, что многие из них испытывают структурные фазовые переходы (ФП) с образованием волн зарядовой плотности (ВЗП) [1–5]. Соединение $1T-VSe_2$ выделяется среди других ДПМ рядом необычных свойств низкотемпературной фазы.

Так, согласно дифракционным данным [6–8], при $T = 110$ К в $1T-VSe_2$ возникает сверхструктура, соизмеримая с исходной решеткой в плоскости слоя с векторами $\mathbf{Q}_j = (1/4)\mathbf{k}_j$ и несоизмеримая, близкая к утроенно периода в поперечном направлении с $\mathbf{Q}_c = (1/3)\mathbf{k}_c - \delta$ (\mathbf{k}_j и \mathbf{k}_c — векторы обратной решетки в слое и нормально к слою в исходной фазе, $j = 1, 2, 3, \sum_j \mathbf{Q}_j = 0$, δ — параметр несоизмеримости). Вблизи 80 К в ряде

образцов $1T-VSe_2$ обнаружен еще один ФП $3q \rightarrow 2q$, связанный с обращением в нуль амплитуды одной из трех ВЗП и увеличением параметра несоизмеримости δ [8]. Особо отметим, что для тех образцов, в которых отсутствует ФП $3q \rightarrow 2q$, параметр несоизмеримости существенно больше, $\delta = 0.033$ (для образцов с ФП $3q \rightarrow 2q$ в $3q$ -фазе $\delta = 0.019$, в $2q$ -фазе $\delta = 0.026$) [9,10].

Отсутствие ФП $3q \rightarrow 2q$, по-видимому, связано с качеством образцов. Известно, что монокристаллы $1T-VSe_2$ всегда получают с небольшим избытком атомов ванадия [10], причем «лишние» атомы попадают в межслоистое пространство, что должно привести к существенному увеличению параметров межслоистого взаимодействия. Как было показано ранее [3], величина межслоистого взаимодействия ВЗП может определять термодинамически равновесную упаковку ВЗП слоев и тем самым структуру несоизмеримой фазы.

Для детального рассмотрения этого вопроса в данной работе были проведены измерения параметров спектра ЯМР на ядрах V в монокристалле $1T-VSe_2$ и термодинамический анализ ФП. Метод ЯМР удачно дополняет дифракционные исследования, так как позволяет получить данные о температурной зависимости амплитуд ВЗП и их фазировках относительно кристаллической решетки. Методика измерений аналогична использованной ранее в работах [11-13]. Частично экспериментальные результаты представлены в работе [12].

Анализ формы линии ЯМР, в которой содержится информация об упаковке слоев ВЗП, требует привлечения теории. Теоретический подход к описанию ФП в соединении типа $1T-VSe_2$ был нами развит в работах [1-3]. Суть его состоит в использовании послыйного варианта теории Ландау [14,15], который ранее применялся для предсказания последовательности ФП и структуры низкотемпературных фаз в других ДПМ [16]. Нами было обращено внимание [3] на важную роль межслойного взаимодействия в формировании локально-соизмеримых равновесных структур с межплоскостным беспорядком. Разработанный метод позволил, привлекая данные по диффузному рассеянию рентгеновских лучей и форме линии ЯМР, сделать вывод о структуре низкотемпературных фаз и условиях ФП $3q \rightarrow 2q$. Однако в этих работах предполагалось, что параметры теории Ландау таковы, что ФП $3q \rightarrow 2q$ происходит.

В данной работе рассмотрена ситуация в условиях отсутствия ФП $3q \rightarrow 2q$. Анализ показал, что при достаточно большом параметре межслойного взаимодействия возникает иной тип трехмерного упорядочения ВЗП, который нами был назван $3q'$ -фазой. Рассмотрена устойчивость этой фазы по отношению к ФП $3q' \rightarrow 3q$, $3q' \rightarrow 2q$. Вычислена форма линии ЯМР для $3q'$ -структуры и сопоставлена с экспериментальной.

1. Эксперимент

Линия ЯМР ^{51}V в $1T-VSe_2$ расщеплена за счет взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с локальным градиентом электрического поля (ГЭП). Структура и ориентационная зависимость спектров ЯМР ^{51}V в нормальной фазе характерны для аксиально-симметричного ГЭП с осью симметрии, параллельной оси c . Положение всех семи линий в спектре удовлетворительно описывается во втором порядке теории возмущений по квадрупольному взаимодействию.

На рис. 1 показана эволюция центральной линии ЯМР ^{51}V и одного из квадрупольных спутников в $1T-VSe_2$ при изменении температуры. Ширина центральной линии не изменяется при понижении температуры от 300 до 110 К, а при дальнейшем охлаждении образца эта линия уширяется и становится асимметричной. Измерения в различных магнитных полях показали, что уширение центральной линии ниже 110 К связано с появлением распределения сдвигов Найта. Результаты измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 (рис. 2) свидетельствуют о «коротковолновом» характере этого распределения. Ниже 100 К экспоненциальный закон затухания спинового эха переходит в гауссов и величина T_2 значительно возрастает. Как показано в [17], подробное поведение T_2 обусловлено дипольной «развязкой» спинов ^{51}V , возникающей, когда разность локальных магнитных полей на соседних ядрах превышает амплитуду

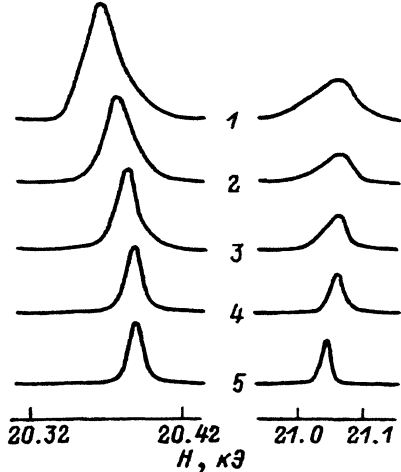


Рис. 1. Эволюция формы центральной линии ЯМР ^{51}V (слева) и первого высокополевого спутника (справа) в 1T-VSe_2 при изменении температуры. Резонансная частота 22.8 МГц, магнитное поле параллельно оси с. T (К): 1 — 40, 2 — 75, 3 — 92, 4 — 115, 5 — 150.

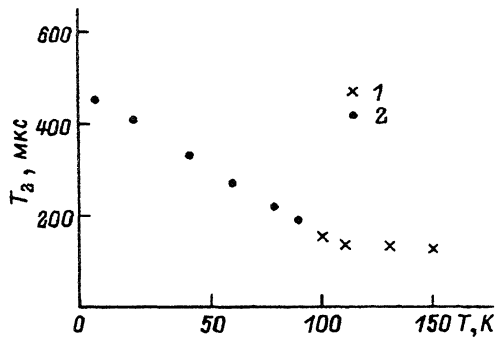


Рис. 2. Температурная зависимость времени спин-спиновой релаксации ^{51}V в 1T-VSe_2 : аппроксимация по экспоненциальному (1) и гауссову (2) законам затухания спинового эха.

радиочастотного поля в ЯМР-эксперименте. Именно такое «коротковолновое» распределение локальных магнитных полей характерно для ВЗП-фазы.

Ширина квадрупольных спутников в 1T-VSe_2 не изменяется при понижении температуры от 300 до 140 К, а ниже 140 К начинает возрастать. Уширение квадрупольных спутников связано главным образом с появлением распределения ГЭП на ядрах. Заметим, что уширение спутников начинается уже при температуре, на 30 К превышающей точку ФП. Подобные предпереходные эффекты наблюдались также в монокристаллах 2H-NbSe_2 [18,19] и V_3Si [20] и связывались со статическими смещениями атомов решетки выше точки ФП. Возможность наблюдения этих эффектов обусловлена высокой чувствительностью ГЭП на ядрах к очень малым искажениям решетки.

Пространственная модуляция зарядовой плотности в плоскости слоя ДПМ при $T < T_0$ (T_0 — температура ФП) в простейшем случае может быть записана в виде

$$\rho(\mathbf{r}, T) = \rho_0(\mathbf{r})[1 + \alpha(\mathbf{r}, T)], \quad (1)$$

$$\alpha(\mathbf{r}, T) = \sum_{j=1}^3 \Delta_j(T) \cos(\mathbf{Q}_j \mathbf{r} + \theta_j), \quad (2)$$

где ρ_0 — зарядовая плотность в отсутствие ВЗП, Δ_j — амплитуды трех ВЗП, \mathbf{Q}_j — волновые векторы ВЗП. Согласно дифракционным данным [7] для 1T-VSe_2 ,

$$\mathbf{Q}_{1,2} = \frac{1}{4} \mathbf{q}_{1,2}, \quad \mathbf{Q}_3 = -\frac{1}{4} (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2), \quad (3)$$

$$\Delta_j = \Delta, \quad (80 \text{ K} < T < 110 \text{ K}), \quad (4a)$$

$$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta, \quad \Delta_3 = 0, \quad (T < 80 \text{ K}), \quad (4b)$$

где \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 — векторы обратной решетки в плоскости слоя.

Изменение зарядовой плотности вблизи ядра в узле \mathbf{r} приводит к изменению локальных значений сдвига Найта $K(\mathbf{r})$ и константы квадрупольного взаимодействия $V^Q(\mathbf{r})$. Пространственная симметрия возникающих распределений $K(\mathbf{r})$ и $V^Q(\mathbf{r})$ отражает симметрию распределения зарядовой плотности, т.е.

$$K(\mathbf{r}, T) = K_0(T) + \sum_{j=1}^3 K_j(T) \cos(\mathbf{Q}_j \mathbf{r} + \theta_j), \quad (5)$$

$$V^Q(\mathbf{r}, T) = V_0^Q(T) + \sum_{j=1}^3 V_j^Q(T) \cos(\mathbf{Q}_j \mathbf{r} + \theta_j). \quad (6)$$

Величина V_j^Q должна быть прямо пропорциональна Δ_j [19]. Зависимость K_j от Δ_j может иметь более сложный характер. Это связано, во-первых, с существованием вкладов различной природы в сдвиг Найта и, во-вторых, с тем, что контактный вклад в K определяется лишь электронными состояниями на поверхности Ферми. В результате открытия щели на части поверхности Ферми при образовании ВЗП часть электронных состояний перестает давать вклад в K . Таким образом, изменение ширины распределения V^Q позволяет определить температурную зависимость амплитуды ВЗП, а форма распределений K и V^Q может дать информацию о соизмеримости и фазировке ВЗП по отношению к решетке.

На рис. 3 показана температурная зависимость нормированной амплитуды ВЗП в $1T$ -VSe₂. Эта зависимость определялась по ширине второго высокополюсового квадрупольного сателлита с поправкой на «фоновое» уширение. В качестве фоновой ширины линии использовалась ширина данного сателлита в нормальной фазе при $T > T_0$. Как видно из рис. 3, экспериментальные данные хорошо аппроксимируются степенной зависимостью с показателем 1/2. Мы не обнаружили каких-либо особенностей в поведении Δ вблизи 80 К, которые могли бы указывать на дополнительный ФП [7]. Форма линии ЯМР также не испытывает существенных

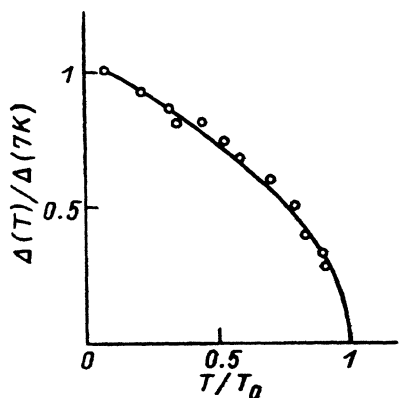


Рис. 3. Температурная зависимость параметра порядка (точки), определенная из экспериментальных данных по ширине линий ЯМР ^{51}V в $1T$ -VSe₂. Сплошная кривая — степенная зависимость с показателем 0.5.

изменений вблизи 80 К, что указывает на отсутствие в нашем образце ФП $3q \rightarrow 2q$. По-видимому, это связано с нестехиометричностью образцов $1T\text{-VSe}_2$, когда избыточные атомы ванадия попадают в межслойное пространство, тем самым увеличивая межслойное взаимодействие ВЗП. Однако для однозначного вывода о роли избыточных атомов ванадия в подавлении $3q \rightarrow 2q$ перехода необходимы более точные данные по аттестации образцов, как испытывающих ФП $3q \rightarrow 2q$, так и тех, где этот ФП не наблюдается.

Анализ формы линии ЯМР на основе соотношений (5), (6) позволил определить фазовые параметры ВЗП для ряда ДПМ [12,21]. Однако для $1T\text{-VSe}_2$ такой подход оказывается малоэффективным из-за отсутствия хорошо разрешенных особенностей формы линии ЯМР (например, нескольких пиков). Поэтому для исследования фазировки ВЗП в $1T\text{-VSe}_2$ была привлечена феноменологическая теория, хорошо зарекомендовавшая себя при решении подобных задач для других ДПМ.

2. Трехмерное упорядочение ВЗП

Как следует из теоретического анализа [2,3], учитывающего межслойное взаимодействие ВЗП, можно предположить несколько вариантов локально-соизмеримой структуры (ЛСС) с элементами утроения и удвоения периода решетки вдоль оси c . При соответствующем подборе параметров теории они дают близкие картины диффузного рассеяния, что не позволяет из рентгеновских экспериментов сделать вывод о структуре низкотемпературных фаз. Возникает вопрос о возможности определения ЛСС из ЯМР экспериментов. С этой целью было проведено вычисление линии ЯМР для тех структур, которые отвечают эксперименту [12].

Упаковка слоев ВЗП вдоль оси c характеризуется разностью фаз $\Delta\theta_{j,l} = \theta_{j,l} - \theta_{j,l-1}$, где j — номер ВЗП в слое ($j = 1, 2, 3$ для $3q$ -фазы и $j = 1, 2$ для $2q$ -фазы), l — номер слоя. После минимизации зависящей от фаз ВЗП свободной энергии общее решение имеет вид [3]

$$\theta_{j,l} = \theta_0 + \frac{\pi}{2}n_{j,l} + \frac{2\pi}{3}s_l. \quad (7)$$

Здесь $s_l = 1, 2, 3$; $\theta_0 = 0$ для $3q_1$ -фазы, $\theta_0 = \pi/4$ для $3q_2$ - и $2q$ -фаз. Обозначим слои с фазировкой $\theta_{j,l}$ при $s_l = 1, 2, 0$ соответственно A_n, B_n, C_n ($\theta = 0$) и A'_n, B'_n, C'_n ($\theta = \pi/4$) и введем параметр β — априорную вероятность сдвига фаз в соседних слоях $\Delta\theta_{j,l} = (\pi/2)n_{j,l}$.

В работе [3] были рассмотрены упаковки слоев ВЗП при $\Delta\theta = (\pi/2, \pi/2, \pi)$, для которых фазовая часть свободной энергии равна

$$F_\theta^{(3q_1)} = -|D|\Delta^3 - \frac{3}{2}PE\Delta^4 + 3|G|\Phi_{3q_1}(\varphi_G)\Delta^2, \quad (8)$$

где D, E — параметры однослойной энергии теории Ландау [1], $G = |G| \exp(i\varphi_G)$ — константа межслойного взаимодействия, $P = \beta(3 - 2\beta)^{-1}$ — вероятность дефекта упаковки типа (4с),

$$\Phi_{3q_1} = (1 - P) \cos\left(\varphi_G + \frac{2\pi}{3}\right) - \frac{1}{3}P(2 \sin \varphi_G + \cos \varphi_G). \quad (9)$$

Здесь мы рассматриваем упаковки с элементами полного учтвверения периода решетки вдоль оси c

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & & \rightarrow & \dots \\
 & & & & & & | \\
 A_n & \rightarrow & B_n & \xrightarrow{(1-\beta)} & C_n & \rightarrow & A_n \rightarrow B_n \xrightarrow{(1-\beta)} \dots \\
 & & & & & & | \\
 & & & & & & \beta \\
 & & & & \rightarrow & B_{n+1} & \rightarrow B_{n+2} \rightarrow B_{n+3} \rightarrow B_n \dots
 \end{array}
 \quad (10)$$

для которой внутри фрагмента (4с) разность фаз ВЗП равна $(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$, а $P = 4\beta(3 + \beta)^{-1}$. Введем для нее обозначение $3q'_1$. Соответствующее выражение для энергии имеет вид

$$F_{\theta}^{(3q'_1)} = -|D|\Delta^3(1 - P) - \frac{3}{2}PE\Delta^4 + 3|G|\Phi_{3q'_1}(\varphi_G)\Delta^2, \quad (11)$$

$$\Phi_{3q'_1} = (1 - P) \cos\left(\varphi_G + \frac{2\pi}{3}\right) - P \sin \varphi_G. \quad (12)$$

При определенных соотношениях между константой G и величиной D фаза $3q'_1$ может стать термодинамически более выгодной, чем $3q_1$ - и $2q$ -фазы. Для рассмотрения этого вопроса сравним свободные энергии фаз. Учитывая (8), (9), (11), (12), они будут иметь вид

$$F_{\sigma} = \mu_{1\sigma}\Delta_{\sigma}^2 \left[-a_{\sigma} + (B + \mu_{2\sigma}C - \mu_{3\sigma}P_{\sigma}E)\Delta_{\sigma}^2 - \frac{\mu_{4\sigma}}{3}|D|\Delta_{\sigma} \right]. \quad (13)$$

Здесь

$$a_{\sigma}(T) = a_0(T_{0\sigma} - T), \quad T_{0\sigma} = T_0 - \frac{|G|}{a_0}\Phi_{\sigma}$$

— температуры потери устойчивости нормальной (N) фазы относительно ФП $N \rightarrow 3q_1$ ($\sigma = 3$), $N \rightarrow 3q'_1$ ($\sigma = 3'$), $N \rightarrow 2q$ ($\sigma = 2$),

$$\mu_{13} = \mu_{13'} = 3, \quad \mu_{12} = 2, \quad \mu_{23} = \mu_{23'} = 1, \quad \mu_{22} = 1/2, \quad \mu_{33} = \mu_{33'} = 1/2,$$

$$\mu_{32} = 1, \quad \mu_{43} = 1, \quad \mu_{42} = 0, \quad \mu_{43'} = (1 - P_{3'}).$$

В разрешенной области углов $45^\circ < \varphi_G < 117^\circ$, где конкурируют упаковки типа (3с) и (4с), величины $\Phi_{\sigma} < 0$, поэтому $T_{0\sigma} > T_0$. Имеют место неравенства

$$\begin{aligned}
 T_{03'} &> T_{02} > T_{03} \quad (\varphi_G > 75^\circ), \\
 T_{02} &> T_{03'} > T_{03} \quad (57^\circ < \varphi_G < 75^\circ), \\
 T_{02} &> T_{03} > T_{03'} \quad (52^\circ < \varphi_G < 57^\circ), \\
 T_{03} &> T_{02} > T_{03'} \quad (\varphi_G < 52^\circ).
 \end{aligned}$$

Отсюда следует, что при $75^\circ < \varphi_G < 117^\circ$ межслойное взаимодействие может стабилизировать $3q'_1$ -структуру при определенном соотношении между константами G и параметром D .

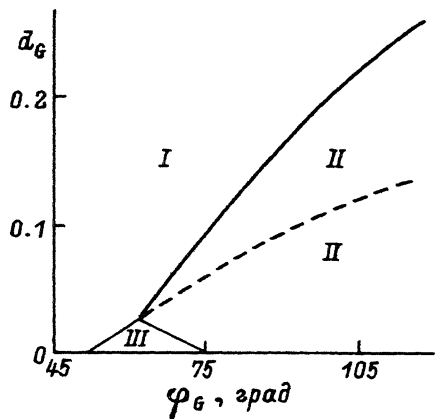


Рис. 4. Диаграмма фазовых переходов
 I — $N \rightarrow 3q_1$, II — $N \rightarrow 3q'_1$, III — $N \rightarrow 2q$.

Для определения этих соотношений найдем температуры ФП 1-го рода $T_3(N \rightarrow 3q_1)$, $T_{3'}(N \rightarrow 3q'_1)$ (см.[³])

$$T_\sigma = T_{0\sigma} + \frac{D^2 \mu_{4\sigma}^2}{36a_0 C (1 + b - \frac{P_\sigma}{2} \varepsilon)}, \quad b = \frac{B}{C}, \quad \varepsilon = \frac{E}{C} \quad (14)$$

и введем величины

$$d_G = \frac{D^2}{36|G|C (1 + b - \frac{P_3}{2} \varepsilon)}, \quad \mu = \frac{(1 + b - \frac{P_{3'}}{2} \varepsilon)}{(1 + b - \frac{P_3}{2} \varepsilon)} \lesssim 1,$$

$$\Delta\Phi_{33'} = -2(P_{3'} - P_3) \sin \frac{\pi}{12} \cos \left(\varphi_G + \frac{\pi}{12} \right) - \frac{\sqrt{2}}{3} P_3 \cos \left(\varphi_G + \frac{\pi}{4} \right),$$

$$\Delta\Phi_{32} = -2(P_2 - P_3) \sin \frac{\pi}{12} \cos \left(\varphi_G + \frac{\pi}{12} \right) - \frac{\sqrt{2}}{3} P_3 \cos \left(\varphi_G + \frac{\pi}{4} \right),$$

$$\Delta\Phi_{3'2} = 2(P_{3'} - P_2) \sin \frac{\pi}{12} \cos \left(\varphi_G + \frac{\pi}{12} \right).$$

Тип низкотемпературной фазы будет определяться следующими неравенствами:

$$N \rightarrow 3q'_1$$

$$\mu(1 - P_{3'})^{-2} \Delta\Phi_{3'2} < d_G < \left[1 - \frac{(1 - P_{3'})^2}{\mu} \right] \Delta\Phi_{33'}, \quad (15a)$$

$$N \rightarrow 3q$$

$$d_G > \Delta\Phi_{32}, \quad \left[1 - \frac{(1 - P_{3'})^2}{\mu} \right] \Delta\Phi_{33'}, \quad (15b)$$

$$N \rightarrow 2q$$

$$d_G < \Delta\Phi_{32}, \quad \mu(1 - P_{3'})^{-2} \Delta\Phi_{3'2}. \quad (15b)$$

Отметим, что при $\varphi_G > 75^\circ$ величина $\Delta\Phi_{3'2} < 0$ и ФП $N \rightarrow 2q$ отсутствуют при любом значении параметра d_G . Легко также показать, что соответствующие температуры ФП $N \rightarrow 3q_2$ и $N \rightarrow 3q'_2$ для структур с $\theta_0 = \pi/4$ будут всегда меньше T_3 и $T_{3'}$, так как параметр $\varepsilon < 1$.

На рис. 4 в координатах d_G и φ_G приведена диаграмма ФП $N \rightarrow 3q_1$, $N \rightarrow 3q'_1$, $N \rightarrow 2q$, линии на которых соответствуют равенствам в условиях (15). При ее построении полагалось $P_{3'} = 0.4$, $P_3 = 0.25$, $P_2 = 0.32$, $\mu = 1$. Видно, что ФП $N \rightarrow 3q'_1$ происходит при достаточно больших значениях $\varphi_G > 75^\circ$ и d_G (достаточно большой по сравнению с третьим ангармонизмом величине межслойной энергии). Параметр несоизмеримости в $3q'_1$ -фазе больше соответствующего параметра в $3q$ - и $2q$ -фазах, во-первых, за счет эффективного уменьшения третьего ангармонизма ($D \rightarrow D(1 - P_{3'})$), во-вторых, из-за больших значений межслойного взаимодействия $|G|$, при увеличении которого увеличивается вероятность упаковки (4с). На рис. 4 штриховой линией изображена граница областей ФП $N \rightarrow 3q_1$ и $N \rightarrow 2q$ в том случае, если $3q'_1$ -фаза не принимается в рассмотрение. Видно, что «введение» этой фазы приводит к существенному сужению области изменения параметров межслойного взаимодействия, в которой реализуется ФП $N \rightarrow 2q$, так как большая часть области, отвечающей ФП $N \rightarrow 2q$, становится областью ФП $N \rightarrow 3q'_1$.

Проведем теперь анализ возможных последовательностей ФП из нормальной фазы исходя из того факта, что вначале переход происходит либо в $3q_1$ -, либо в $3q'_1$ -фазу. Если ввести безразмерные температуры

$$\tau_\sigma = \frac{T_{0\sigma} - T_{03}}{T_{03}}, \quad \vartheta_\sigma = \frac{T_\sigma - T_{0\sigma}}{T_{03}}, \quad \Delta\tau = \tau_{3'}(T = T_{03}), \quad \tau_1 = \tau_3(T = T_{02})$$

и параметры

$$\lambda_\sigma = \frac{3(1 + 2b - 2P_\sigma \varepsilon)}{4(1 + b - \frac{P_\sigma \varepsilon}{2})}, \quad (\sigma = 3, 3')$$

то после минимизации F_σ по Δ_σ выражения (13) примут вид ($F_0 = a_0^2 T_{03}^2 C^{-1}$)

$$F_\sigma = \begin{cases} -\frac{3}{4} \frac{F_0}{(1 + b - \frac{P_\sigma \varepsilon}{2})} \left[\tau_\sigma^2 + 2\sqrt{2\vartheta_\sigma} \left(\tau_\sigma + \frac{9\vartheta_\sigma}{8} \right)^{3/2} + \frac{9\tau_\sigma \vartheta_\sigma}{2} + \frac{27\vartheta_\sigma^2}{8} \right], & \sigma = 3, 3', \\ -\frac{F_0}{(1 + 2b - 2P_2 \varepsilon)} (\tau_3 - \tau_1)^2, & \sigma = 2. \end{cases} \quad (16)$$

Сразу же отметим, что ФП $N \rightarrow 3q_1, 3q'_1$ являются переходами 1-го рода, близкими к ФП 2-го рода, поэтому $\vartheta_\sigma \ll 1$, $\Delta\tau \ll 1$.

Анализ выражений (16) показал, что при параметрах межслойного взаимодействия, отвечающих области I на фазовой диаграмме (рис. 4), имеет место последовательность ФП $N \rightarrow 3q_1 \rightarrow 2q$ (ФП $3q_1 \rightarrow 3q'_1$ невозможен) и результаты [3] остаются в силе. В области II на диаграмме реализуется цепочка ФП $N \rightarrow 3q'_1 \rightarrow 3q_1(2q)$, причем можно полагать,¹ что температуры ФП $3q'_1 \rightarrow 3q_1$ и $3q'_1 \rightarrow 2q$ (обозначаемые далее τ'_c и τ''_c) значительно ниже температуры ФП $N \rightarrow 3q'_1$, т.е. $\tau_c \gg \vartheta_3, \Delta\tau$.

¹ Это утверждение следует из того факта, что вплоть до 40 К форма линии ЯМР не претерпевает серьезных изменений. Однако заметим, что если ФП $3q'_1 \rightarrow 3q_1(2q)$ происходят при температурах, близких к $T_{3'}$, то их по изменению формы линии ЯМР можно не заметить ввиду малости амплитуд ВЗП. В этом случае более информативными оказались бы дифракционные измерения.

Тогда, пренебрегая квадратными членами по этим малым параметрам в выражениях (16), получим

$$\begin{aligned} \sqrt{\tau'_c} &= \sqrt{2\vartheta_3} \left\{ 1 - \left\{ 1 - \frac{(1-\mu)}{[\mu^{3/2} - (1-P_{3'})]^2} \left[\frac{\Delta\tau}{\mu\vartheta_3} - \frac{9}{4} \times \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \times \left[1 - \frac{(1-P_{3'})^2}{\mu} \right] \right\}^{1/2} \right\} \frac{[\mu^{3/2} - (1-P_{3'})]}{(1-\mu)}, \\ \sqrt{\tau''_c} &= \sqrt{\frac{2\vartheta_3}{\mu}} \left\{ 1 + \left\{ 1 + \frac{(1-\lambda_{3'})}{\lambda_{3'}} \left[\frac{\mu\Delta\tau}{\vartheta_3(1-P_{3'})^2} + \frac{\mu\tau_1}{\lambda_{3'}\vartheta_3(1-P_{3'})^2} + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. \frac{9}{4} \right\}^{1/2} \right\} \frac{\lambda_{3'}(1-P_{3'})}{(1-\lambda_{3'})}. \end{aligned} \quad (17)$$

Из анализа существования корня τ'_c , условий $\tau'_c < 1$, $\tau'_c < \tau''_c$ получаются необходимые условия для реализации последовательности ФП $N \rightarrow 3q'_1 \rightarrow 3q$, которые накладывают ограничение на величину параметра $\Delta\tau/\vartheta_3$

$$0 < \left\{ \frac{\Delta\tau}{\vartheta_3} - \frac{9\mu}{4} \left[1 - \frac{(1-P_{3'})^2}{\mu} \right] \right\} <$$

$$\left\{ \begin{aligned} &\frac{\mu^{3/2} - (1-P_{3'})}{\sqrt{2\vartheta_3}}, \quad (18a) \\ &\frac{\mu^2}{1-\mu} [\mu^{3/2} - (1-P_{3'})]^2, \quad (18b) \\ &\left(\frac{\lambda_{3'}}{1-\lambda_{3'}} \right) \frac{(1-P_{3'})}{\sqrt{\mu}} [\mu^{3/2} - (1-P_{3'})] \left\{ 2 + \frac{[\mu^{3/2} - (1-P_{3'})]}{\mu^{1/2}(1-P_{3'})} \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ 1 + \left[1 + \frac{\left(4.5 + \frac{2\tau_1}{\lambda_{3'}\vartheta_3} \right)}{\left[2 + \frac{[\mu^{3/2} - (1-P_{3'})]}{\sqrt{\mu}(1-P_{3'})} \right]} \right]^{1/2} \right\}. \end{aligned} \right. \quad (18в)$$

(Если $\left[1 - \frac{(1-P_{3'})^2}{\mu} \right] < \frac{\Delta\tau}{\vartheta_3} < \frac{9\mu}{4} \left[1 - \frac{(1-P_{3'})^2}{\mu} \right]$, то ФП $3q'_1 \rightarrow 3q_1$ происходит при температуре, близкой к $T_{3'}$).

При выполнении неравенства, обратного (18в), и $\tau''_c < 1$ может иметь место последовательность ФП $N \rightarrow 3q'_1 \rightarrow 2q$, но для этого нужны большие значения параметра $\Delta\tau/\vartheta_3$.

Рассмотрим, наконец, относительную устойчивость различных низкотемпературных фаз при $T = 0$ ($\tau_3 = 1$). $3q'_1$ -фаза будет устойчивой во всей области температур, если

$$F_{3'} < F_3,$$

$$\frac{(1 - \mu + \Delta\tau)}{2\mu} - 2 \left[\mu^{3/2} - (1 - P_{3'}) \right] \sqrt{\frac{2\vartheta_3}{\mu}} - \frac{9}{2} \left[1 - \frac{(1 - P_{3'})^2}{\mu} \right], \quad \vartheta_3 > 0, \quad (19a)$$

$$F_{3'} < F_2,$$

$$\sqrt{\frac{2\vartheta_3}{\mu}} \frac{(1 - P_{3'})}{\lambda_{3'}} + \Delta\tau + \frac{9}{4} \vartheta_3 \frac{(1 - P_{3'})^2}{\mu} + \frac{\tau_1}{\lambda_{3'}} - \frac{(1 - \lambda_{3'})}{2\lambda_{3'}} > 0. \quad (19b)$$

При неравенстве, обратном (19a), и

$$2\sqrt{2\vartheta_3} + \frac{9}{4} \vartheta_3 - \frac{(1 - \lambda_3 - \tau_1)}{2\lambda_3} > 0, \quad (F_3 < F_2) \quad (20)$$

устойчивой при $T = 0$ будет $3q$ -фаза и последовательность ФП имеет вид $N \rightarrow 3q'_1 \rightarrow 3q_1$. Если выполняются неравенства, обратные (19b) и (20) и $\tau'_c < \tau''_c < 1$, то реализуется цепочка ФП $N \rightarrow 3q'_1 \rightarrow 3q_1 \rightarrow 2q$. Из ЯМР-экспериментов следует, что ФП в $2q$ -фазу отсутствует. Это связано, по-видимому, с невыполнением условия $\tau''_c < 1$, что эквивалентно неравенству (19b).

Факт отсутствия ФП $3q'_1 \rightarrow 2q$ имеет следующее физическое объяснение. ФП $3q_1 \rightarrow 2q$ энергетически выгоден, так как проигрыш в однослойной энергии, связанный с исчезновением (точнее, резким уменьшением) ангармонизма 3-го порядка, перекрывается выигрышем в энергии за счет увеличения ангармонизма 4-го порядка и, кроме того, выигрышем в межслойной энергии при обращении в нуль амплитуды одной из волн с невыгодным сдвигом фаз, равным π . Но $2q$ -фаза не имеет такого выигрыша по сравнению с $3q'$ -фазой, для которой сдвиг фаз всех ВЗП равен $\pi/2$. При сильном межслойном взаимодействии выигрыша за счет ангармонизма 4-го порядка оказывается недостаточно, чтобы $2q$ -фаза оказалась термодинамически более стабильной, чем фаза $3q'_1$. Это наглядно демонстрирует и фазовая диаграмма (рис. 4). Следовательно, в образцах $1T\text{-VSe}_2$ с параметром несоизмеримости $\delta \sim 0.3$ если и есть ФП ниже точки T_3 , то это ФП $3q'_1 \rightarrow 3q_1$.

3. Форма линии ЯМР

Распределение частот ЯМР дает прямую информацию об амплитудах ВЗП на резонансных ядрах $^{11-13}$, поэтому анализ формы линии позволяет определить фазировки ВЗП и тем самым установить структуру низкотемпературной фазы.

Для теоретического расчета формы линии необходимо знать распределение резонансных частот ν_i для каждого слоя ВЗП, число неэквивалентных положений атомов V в элементарной ячейке слоя, концентрацию слоев данного типа в изучаемой низкотемпературной фазе P_L . Резонансная частота в узле с номером $i = (m_1, m_2)$ при $\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2$ ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ — векторы трансляции в слое; $m_{1(2)} = 0, 1, 2, 3$; $m_3 = -(m_1 + m_2)$) слоя типа $L = A, B, C$ и т.д. пропорциональна сумме амплитуд всех трех ВЗП

$$\nu_i^{(L)} \sim z_i^{(L)} \Delta, \quad z_i^{(L)} = \sum_{j=1}^3 \cos \left(\frac{\pi}{2} m_j + \vartheta_j^{(L)} \right). \quad (21)$$

Интенсивность $I_j^{(L)}$ каждой линии пропорциональна числу атомов V в j -м неэквивалентном положении. Учитывая естественную ширину линии ЯМР введением гауссовского размытия каждой из резонансных линий шириной γ , взятой выше температуры перехода, получим

$$I(\nu) = \sum_{L,i} P_L I_i^{(L)}(\nu) = \sum_{L,i} P_L I_i^{(L)} \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_i^{(L)})^2}{2\sigma^2} \right], \quad (22)$$

где

$$\sigma = \gamma/2.25, \quad \nu_i^{(L)} = (C\Delta)z_i^{(L)},$$

причем параметр $(C\Delta)$ находится из подгонки теоретической и экспериментальной ширины линии на полувысоте.

В $3q_1$ -фазе в образовании ЛСС участвуют слои трех типов A_n, B_n, C_n . Концентрации слоев равны [3]

$$P_{A_n} = P_{C_n} = \frac{1 - \beta}{3 - 2\beta}, \quad P_{B_n} = \frac{1}{3 - 2\beta}, \quad (23)$$

а $z_i^{(L)}, I_i^{(L)}$ имеют следующие значения:

$$z_i^{(A_n, B_n)} = (2.232; -0.5; 0.5; 1.232; 1.5),$$

$$z_i^{(C_n)} = (-1; 1; 3), \quad I_i^{(A_n, B_n)} = (3 : 3 : 6 : 3 : 1), \quad I_i^{(C_n)} = (9 : 6 : 1). \quad (24)$$

В $3q_1'$ -фазе в образовании ЛСС, кроме слоев A_n, B_n, C_n , имеются еще три слоя $B_{n+m}, m = 1, 2, 3$. Для нее получаем следующие характеристики

$$P_{A_n} = P_{C_n} = \frac{1 - \beta}{3 + \beta}, \quad P_{B_n} = \frac{1}{3 + \beta}, \quad P_{B_{n+m}} = \frac{\beta}{3 + \beta}, \quad (25)$$

$$z_i^{(B_{n+1})} = (-1.866; -0.866; 0.134; 0.866; 2.598), \quad I_i^{(B_{n+1})} = (3 : 3 : 3 : 6 : 1),$$

$$z_i^{(B_{n+2})} = (-1.5; -1.232; -0.5; 0.5; 2.232), \quad I_i^{(B_{n+2})} = (1 : 3 : 6 : 3 : 3),$$

$$z_i^{(B_{n+3})} = (-2.598; -0.866; -0.134; 0.866; 1.866),$$

$$I_i^{(B_{n+3})} = (1 : 6 : 3 : 3 : 3). \quad (26)$$

Значения $z_i^{(L)}, I_i^{(L)}$ для $L = A_n, B_n, C_n$ те же, что и в $3q_1$ -фазе (24).

Форма линии ЯМР для $2q$ -фазы имеет симметричный вид, поэтому мы, опираясь на экспериментальные данные (рис. 1), можем сделать однозначный вывод об отсутствии в наших образцах вплоть до температуры 40 К ФП $3q \rightarrow 2q$. Проведенные нами расчеты показали, что формы линии ЯМР для различного типа упаковок в пределах одной из фаз ($3q$ или $3q'$), определяемых выражениями (8)–(11) работы [3], различаются столь

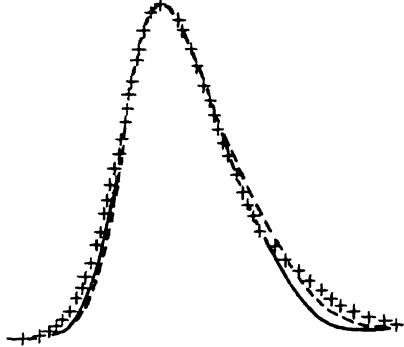


Рис. 5. Форма линии ЯМР для низкотемпературных фаз $1T\text{-VSe}_2$.

Сплошная линия — $3q'$ -фаза ($P_3 = 0.4$), штриховая линия — $3q$ -фаза ($P_3 = 0.25$), точки — экспериментальные данные.

незначительно, что не могут быть идентифицированы на основе данных ЯМР.

Из сравнительного анализа следует, что лучшему согласию с экспериментом (рис. 5, точки) отвечает форма линии, полученная для $3q'$ -фазы (параметр размытия для нее равен 13 \AA , что существенно ближе к экспериментальному значению $\gamma = 11 \text{ \AA}$ при $T > 110 \text{ K}$, чем для $3q_1$ -фазы, для которой $\gamma = 17 \text{ \AA}$).

В заключение отметим, что отсутствие хорошо разрешенной структуры линии ЯМР (несколько пиков) не позволяет сделать однозначный вывод об определенном типе ЛСС (трехмерного упорядочения ВЗП), хотя и имеется возможность определить разные низкотемпературные фазы $3q$ и $2q$. Для решения этого вопроса, возможно, более перспективными являются эксперименты на ядрах Se, для которого можно ожидать разрешенную структуру линии ЯМР, а также эксперименты по диффузному рассеянию рентгеновских лучей в различных направлениях обратной решетки, на что нами было обращено внимание в работе [2].

Подведем итог нашему рассмотрению особенностей ФП в слоистом соединении $1T\text{-VSe}_2$. Экспериментальные данные свидетельствуют, что для образцов, в которых не происходит ФП $3q \rightarrow 2q$, параметр несоизмеримости в низкотемпературной фазе значительно больше, чем в образцах с $3q \rightarrow 2q$ переходом. Было предположено, что в этом случае происходит существенное изменение параметров межслойного взаимодействия ВЗП, которое можно объяснить нестехиометричностью образцов, когда часть атомов ванадия попадает в межслойное пространство. Как показал термодинамический анализ, в данных условиях энергетически более стабильной является иная упаковка слоев ВЗП в низкотемпературной фазе, которая была нами названа $3q'$ -фазой. Введение этой фазы позволяет описать главные особенности ФП в изучаемых образцах $1T\text{-VSe}_2$: отсутствие ФП $3q' \rightarrow 2q$ связано с тем, что энергетический выигрыш однослойной энергии $2q$ -фазы оказывается меньше проигрыша в энергии межслойного взаимодействия; параметр несоизмеримости упаковки $3q'$ больше соответствующего параметра в $3q$ и $2q$ -фазах; форма линии ЯМР, вычисленная для $3q'$ -фазы, лучше согласуется с экспериментом.

Для более однозначных выводов необходимы целенаправленные эксперименты (ЯМР, дифракция рентгеновских лучей) с контролем избыточных атомов V как для образцов с ФП $3q \rightarrow 2q$, так и для образцов, в которых такого перехода нет. Пока можно только утверждать, что в тех образцах, где рентгеновский сверхструктурный рефлекс в направлении

q_c характеризуется большим отклонением от соизмеримого ($1/3$) положения, чем в $2q$ -фазе, вряд ли можно ожидать $3q \rightarrow 2q$ перехода, и, наоборот, если в $3q$ -фазе параметр несоизмеримости меньше, чем в $2q$ -фазе, то переход $3q \rightarrow 2q$ должен происходить.

Список литературы

- [1] Кулеев И.Г., Кондратьев В.В., Скрипов А.В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2264–2272.
- [2] Кулеев И.Г., Кондратьев В.В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 662–666, 700–706.
- [3] Кулеев И.Г., Кондратьев В.В. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 1. С. 129–139.
- [4] Wilson J.A., DiSalvo F.J., Mahajan S. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 1. P. 117–201.
- [5] Булаевский Л.Н. // УФН. 1976. Т. 120. № 2. С. 259–271.
- [6] Tsutsumi K., Sambongi T., Toriumi A., Tanaka S. // J. Phys. Soc. Japan. 1980. V. 49. N 2. P. 837–838.
- [7] Tsutsumi K. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5755–5759.
- [8] Eaglesham D.J., Withers R.L., Bird D.M. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 3. P. 359–367.
- [9] Moncton D.E., DiSalvo F.J., Davey S.C. // Bull. Am. Phys. Soc. 1979. V. 24. P. 446.
- [10] DiSalvo F.J., Waszczak J.V. // Phys. Rev. 1981. V. 23. N 2. P. 457–461.
- [11] Skripov A.V., Stepanov A.P., Shevchenko A.D., Kovaljuk Z.D. // Phys. Stat. Sol. (b). 1983. V. 119. N 2. P. 401–406.
- [12] Skripov A.V., Stepanov A.P. // Sol. State Comm. 1985. V. 53. N 3. P. 469–472.
- [13] Скрипов А.В., Степанов А.П., Шевченко А.Д., Ковалюк З.Д. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 7. С. 1982–1990.
- [14] McMillan W.L. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 14. P. 1187–1199.
- [15] Walker M.B., Jacobs A.E. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 5. P. 4856–4870.
- [16] Shiba H., Nakanishi K. // Tech. Rep. ISSP. 1985. Ser. A. N 1555. 166 p.
- [17] Скрипов А.В., Степанов А.П. // ФММ. 1983. Т. 55. № 1. С. 90–95.
- [18] Stiles J.A.R., Williams D.J. // J. Phys. C. 1976. V. 9. N 14. P. 3941–3953.
- [19] Berthier C., Jerome D., Molinie P. // J. Phys. C. 1978. V. 11. N 5. P. 797–806.
- [20] Скрипов А.В., Степанов А.П., Марченко В.А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 6. С. 2313–2323.
- [21] Suits B.H., Conturie S., Slichter C.P. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5142–5151.

Институт физики металлов УрО РАН
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
14 июля 1993 г.