

УДК 621—315

© 1992

## ТРЕХМЕРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ВОЛН ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ И СТРУКТУРА НЕСОИЗМЕРИМЫХ ФАЗ В СОЕДИНЕНИИ $1T-VSe_2$

*И. Г. Кулеев, В. В. Кондратьев*

Развита теория структурных фазовых переходов в слоистом металлическом соединении  $1T-VSe_2$  с учетом межслойного взаимодействия волн зарядовой плотности (ВЗП). Проведен анализ трехмерного упорядочения ВЗП, что позволило, используя данные по интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей, сделать вывод о структуре несоизмеримых фаз.

1. Соединение  $1T-VSe_2$  представляет собой яркий пример квазидвумерной металлической системы, состоящей из слабосвязанных между собой сандвичей  $\dots-Se-V-Se\dots$ , которое при понижении температуры испытывает фазовые переходы (ФП) с образованием волн зарядовой плотности (ВЗП). Согласно [1, 2], при 110 К происходит ФП  $N \rightarrow 3q$ , характеризующийся образованием трех ВЗП с равными амплитудами в каждом слое. При этом возникает сверхструктура, соизмеримая с исходной решеткой в плоскости слоя с векторами  $Q_j = k_j/4$  ( $j=1, 2, 3$ ,  $k_j$  — векторы обратной решетки гексагонального слоя,  $\sum_j Q_j = 0$ ) и несоизмеримая, близкая к утроению периода в поперечном направлении с  $Q_c < k_c/3$ . Ниже 80 К происходит второй ФП  $3q \rightarrow 2q$ , при котором одна из трех ВЗП в слое исчезает, а параметр несоизмеримости вдоль оси  $c$  увеличивается.

В работах [3-5], используя традиционный для этих соединений послыйный вариант теории Ландау [6-8], мы построили теорию структурных ФП в  $1T-VSe_2$  в предположении, что межслойное взаимодействие значительно меньше однослойной свободной энергии. Были найдены распределения зарядовой плотности (РЗП) и смещения атомов ванадия в элементарной ячейке низкотемпературных фаз, построена диаграмма ФП, включающая в себя области устойчивости фаз и линии ФП. Предположение о малости межслойного взаимодействия в общем является оправданным [6-8], но, как отмечалось в [5], правильнее сопоставлять энергию этого взаимодействия не со всей однослойной энергией, а только с ее частью, зависящей от фаз ВЗП. Именно от их соотношения зависят и фазировка ВЗП в слое, и разности фаз ВЗП в соседних слоях. В работе [5] нами была вычислена интенсивность рассеяния рентгеновских лучей для различных моделей межплоскостного беспорядка, приводящих к несоизмеримому положению экстраника, которая затем сравнивалась с данными по дифракции [1] (положение максимума экстраника и его ширина на полувысоте). Эти модели соответствовали как сильному однослойному, так и, наоборот, сильному межслойному взаимодействию ВЗП. Как оказалось, только неоднородная локально-соизмеримая структура (ЛСС) с элементами утроения и учетверения

периода вдоль оси  $c$  дает картину рассеяния, согласующуюся с экспериментальной. Эта структура возможна, если межслойное взаимодействие сравнимо или больше зависящих от фаз ВЗП членов однослойной энергии.

Дальнейшее исследование показало, что существует несколько вариантов ЛСС, которые при соответствующем подборе параметров теории дают близкие картины диффузного рассеяния, но должны отличаться по энергии, причем, как оказалось, структура, приведенная в [5], не является термодинамически наиболее выгодной. Таким образом, возникла задача о построении термодинамической теории ФП в  $1T-VSe_2$  с учетом межслойного взаимодействия и уточнения результатов [3-5], полученных в однослойном приближении. Этим вопросам и посвящена настоящая работа.

2. Главный вклад в межслойное взаимодействие будут вносить парные взаимодействия ВЗП в соседних слоях. Энергия этого взаимодействия имеет вид [3]

$$\Delta F = \sum_l F_{l, l+1}^{(2)} = |G| \sum_{j=1}^3 \Delta_j^2 \sum_{l=1}^N \cos(\varphi_G + \Delta\theta_{j, l}), \quad (1)$$

где  $G = |G| \exp(i\varphi_G)$  — константа взаимодействия,  $\Delta_j$  и  $\theta_{j, l}$  — амплитуда и фаза ВЗП  $f$  в слое  $s$  с номером  $l$  ( $l=0, 1, \dots, N$ );  $\Delta\theta_{j, l} = \theta_{j, l} - \theta_{j, l-1}$  — разность фаз в соседних слоях. Для  $2q$ -фазы  $j=1, 2$ .

Согласно [3], зависящая от фаз ВЗП часть однослойной свободной энергии равна

$$F_\theta = \sum_l F_l(\theta) = \sum_l \left[ D \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \cos\left(\sum_j \theta_{j, l}\right) + E \sum_j \Delta_j^2 \cos(4\theta_{j, l}) \right], \quad (2)$$

$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 \equiv \Delta$  для  $3q$ -фазы,  $\Delta_1 = \Delta_2 \equiv \Delta \gg \Delta_3 \equiv \delta$  для  $2q$ -фазы,  $D$  и  $E$  — параметры теории (ниже будем рассматривать случай  $E > 0$ , при котором возможен ФП  $3q \rightarrow 2q$  [4]).

Отметим, что возможность образования истинной несоизмеримой структуры вдоль оси  $c$  следует сразу отбросить, так как в этом случае нельзя реализовать соизмеримую структуру в слое из-за того, что зависящая от фаз часть свободной энергии выпадет при суммировании по слоям. Также невозможны упаковки слоев ВЗП, полученные при условии  $F_l(\theta) \gg F_{l, l+1}$ , поскольку вычисленную в этих случаях интенсивность рассеяния рентгеновских лучей [5] невозможно согласовать с данными дифракционных экспериментов [1].

Остается случай  $F_{l, l+1} \gg F_l(\theta)$ , для которого необходимо проводить фазовую минимизацию

$$F_\theta = N^{-1} \sum_l (F_l(\theta) + F_{l, l+1}^{(2)}).$$

Из условий  $\partial F_\theta / \partial \theta_{j, l} = 0$  получим систему  $3N^2$  нелинейных, трансцендентных уравнений для определения фаз ВЗП, которая, например, для  $3q$ -фазы имеет вид

$$D\Delta \sin(\theta_{1, l} + \theta_{2, l} + \theta_{3, l}) + 4E\Delta^2 \sin(4\theta_{j, l}) + |G| [\sin(\varphi_G + \theta_{j, l} - \theta_{j, l-1}) - \sin(\varphi_G + \theta_{j, l+1} - \theta_{j, l})] = 0. \quad (3)$$

Решение системы (3) в аналитическом виде получить невозможно,<sup>1</sup> поэтому, основываясь на результатах работы [5], положим, что упаковка слоев должна состоять из элементов утروения (3с) и учетверения (4с) периода. Это соответствует сдвигу фаз  $\Delta\theta_{j, l} = 2\pi/3$  или  $\pi/2$  в соседних слоях. При утروении периода  $\Delta\theta_{j, l} = 2\pi/3$  для всех трех ВЗП, тогда как элемент учетверения можно реализо-

<sup>1</sup> В частных случаях  $D=0$  или  $E=0$  возможны решения (3), соответствующие соизмеримым упаковкам 4с и 3с.

вать двумя способами:  $\Delta\theta_{j,l} = (\pi/2, \pi/2, \pi)$  или  $\Delta\theta_{j,l} = \pi/2$  для всех  $j$ . В действительности будет возникать тот тип структуры, который имеет меньшую свободную энергию.

С учетом этого уравнения (3) сведется к уравнению (8) в [3], решение которого для всех низкотемпературных фаз можно записать в общем виде

$$\theta_{j,l} = \frac{\pi}{2} n_{jl} + \frac{2\pi}{3} s_l + \theta_0, \quad (4)$$

где  $\sum_j n_{jl} = 0$ , если  $D < 0$ , и  $\sum_j n_{jl} = 2$ , если  $D > 0$ ;  $S_l = (0, 1, 2)$ ;  $\theta_0 = 0$  для  $3q_1$ -фазы ( $|D| \gg 4E\Delta$ ) и  $\theta_0 = \pi/4$  для  $3q_2$ -фазы ( $|D| < 4E\Delta$ ) и  $2q$ -фазы. Удобно в дальнейшем ввести обозначение слоев с фазировкой  $\theta_{j,l}$  при  $s=1, 2, 0$  соответственно  $A_n, B_n, C_n$  ( $\theta_0=0$ ) и  $A'_n, B'_n, C'_n$  ( $\theta_0=\pi/4$ ). Как следует из [3, 4], наимизшую однослойную энергию имеют слои  $A_n, B_n$  в  $3q_1$ -фазе и  $C'_n$  в остальных фазах  $3q_2, 2q$ . Слои  $C_n$  в  $3q_1$ -фазе и  $A'_n, B'_n$  в  $3q_2$ - и  $2q$ -фазах являются метастабильными, но межслойное взаимодействие в области углов  $\pi/3 < \varphi_G < \pi/2$  и при  $F_{l,l+1} \gg \gg F_l(\theta)$  приводит к их стабилизации [5].

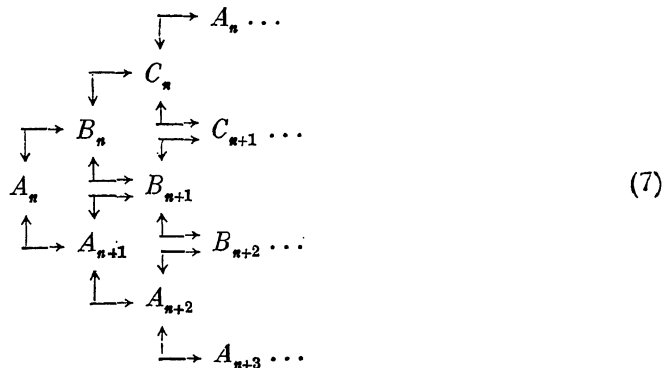
Найдем РЗП на атомах ванадия в слое  $l$  ( $-\rho_l$ ) и смещения атомов  $V$  из положений равновесия в нормальной фазе  $\mathbf{x}_l \sim \nabla \rho_l$  [3]

$$\alpha_l = \frac{\rho_l - \rho_0}{\rho_0} = \sum_j \Delta_j \cos\left(\frac{\pi}{2} m_j + \theta_{j,l}\right), \quad \sum_j m_j = 0, \quad (5)$$

$$\mathbf{x}_l \sim \nabla \rho_l = \sum_j A_j \cos\left(\frac{\pi}{2} (m_j - 1) + \theta_{j,l}\right), \quad A_j = Q_j \Delta_j. \quad (6)$$

На рис. 1 приведены РЗП и карты атомных смещений в элементарной ячейке, содержащей 16 атомов  $V$  в  $3q_1$ - и  $2q$ -фазах. Сверхструктура в  $3q$ -фазах имеет симметрию  $3m$ : ось 3-го порядка и три плоскости зеркального отражения вдоль векторов  $Q_j$ . Случай  $D > 0$  отличается от случая  $D < 0$  изменением знаков всех амплитуд ВЗП и векторов атомных смещений на противоположные. Кратность заполнения неэквивалентных позиций атомов  $V$  ( $D < 0$ ) в  $3q$ -фазах: в слоях  $A_n$  и  $B_n$  — 1 : 3 : 6 : 3 : 3,  $C_n$  — 9 : 6 : 1,  $A'_n$  — 1 : 3 : 6 : 3 : 3,  $B'_n$  — 3 : 3 : 3 : 3 : 6 : 1,  $C'_n$  — 1 : 9 : 3 : 3 : 3; в  $2q$ -фазе: в слоях  $A'_n$  и  $B'_n$  — 1 : 2 : 2 : 1 : 4 : 1 : 2 : 2 : 1,  $C'_n$  — 4 : 8 : 4. Здесь для упрощения картины РЗП и атомных смещений в  $2q$ -фазе мы положили  $\delta = 0$ .

Рассмотрим трехмерное упорядочение слоев ВЗП вдоль оси  $c$ . Введем  $\beta$  — априорную вероятность сдвига фаз в соседних слоях  $\Delta\theta_{j,l} = \pi n_{jl}/2$  и обозначим через  $p_A, p_B, p_C$  относительные доли слоев типа  $A, B, C$ . Возможные варианты упаковки можно представить общей схемой



Для полностью хаотической упаковки условий вероятности  $P_{A_n A_{n+1}} = P_{B_n B_{n+1}} = P_{C_n C_{n+1}} = \beta$  и  $P_A = P_B = P_C = 1/3$ . Вероятность дефекта упаковки типа (4C) равна

$$P \equiv P_{4c} = P_A P_{A_n A_{n+1}} + P_B P_{B_n B_{n+1}} + P_C P_{C_n C_{n+1}} = \beta. \quad (8)$$

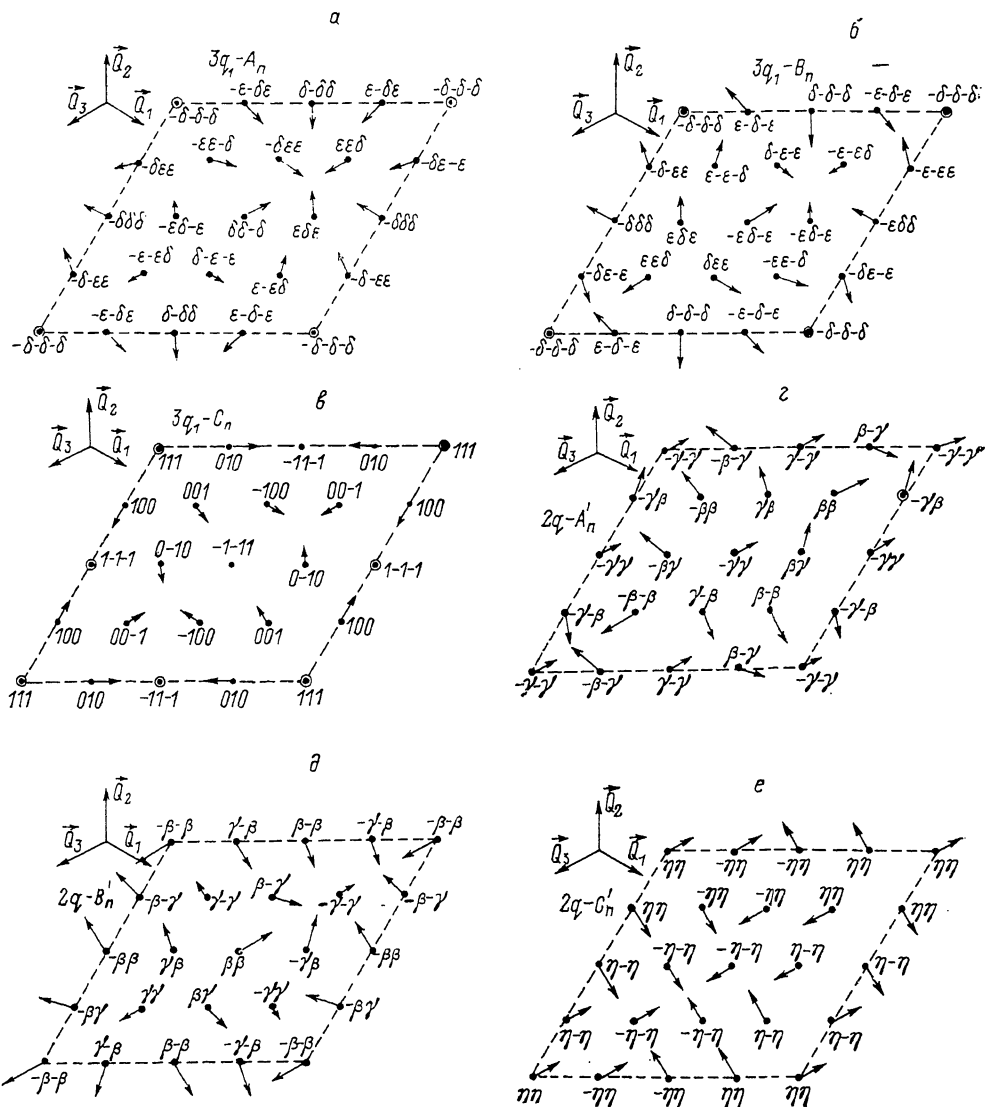


Рис. 1. Распределение зарядовой плотности на узлах подрешетки вакансий и карта смещений атомов V для слоев типа  $A_n, B_n, C_n$  при  $D < 0, E > 0$  в  $3q_1$ -фазе (a-e) и  $2q$ -фазе (e-e).

Если учесть, что в  $3q_1$ -фазе при переходе от слоя B к C имеется проигрыш в одно-слойной энергии, но происходит выигрыш в энергии межслойного взаимодействия (при  $B_n \rightarrow B_{n+1}$  наоборот), то можно положить  $P_{A_n A_{n+1}} = P_{C_n C_{n+1}} = 0$  (стрелки  $A_n \rightarrow A_{n+1}$  и  $C_n \rightarrow C_{n+1}$  на схеме (7) отсутствуют),  $P_{B_n B_{n+1}} = \beta$ . В этом случае

$$P_A = P_C = \frac{1 - \beta}{3 - 2\beta}, \quad P_B = \frac{1}{3 - 2\beta}, \quad P = \frac{\beta}{3 - 2\beta}. \quad (9)$$

Для того чтобы включить в общую схему и  $2q$ -фазу, следует рассмотреть более сложную упаковку (3с) + (4с), характеризующуюся параметрами  $P_{A_n A_{n+1}} = P_{B_n B_{n+1}} = \beta$ ,  $P_{C_n C_{n+1}} = \beta'$ , для которой

$$\begin{aligned} P_A = P_B &= \frac{1 - \beta'}{\psi}, & P_C &= \frac{1 - \beta}{\psi}, \\ P &= \frac{2\beta(1 - \beta') + \beta'(1 - \beta)}{\psi}, \\ \tilde{P} &= P_A + P_B - 2P_C = \frac{2(\beta - \beta')}{\psi}, \\ \psi &= 3 - 2\beta - \beta', \end{aligned} \quad (10)$$

причем в  $3q_1$ -фазе  $\beta > \beta'$  ( $F_A^{(1)} = F_B^{(1)} < F_C^{(1)}$ ), а в  $2q$ -фазе  $\beta < \beta'$  ( $F_C^{(1)} < F_A^{(1)} = F_B^{(1)}$ ). В действительности вероятности  $\beta$  и  $\beta'$  связаны между собой, поскольку вероятность дефекта упаковки типа (4с) определяется из эксперимента [1] по положению максимума экстрарефлекса:  $P \simeq 0.25$  для  $3q$ -фазы и  $P \simeq 0.32$  для  $2q$ -фазы. Из (10) находим

$$\beta = \frac{3P - \beta'(1 + 2P)}{2 + P - 2\beta'}, \quad \tilde{P}_{3q} = \frac{P - \beta'}{1 - \beta'}, \quad \tilde{P}_{2q} = 2P_C - P_A - P_B = \frac{\beta' - P}{1 - \beta'}. \quad (11)$$

Так как ФП  $3q \rightarrow 2q$  возможен только при  $\tilde{P} > 0$ , то из (11) следуют ограничения на области изменения параметров  $\beta$  и  $\beta'$

$$\begin{aligned} 0.25 \leq \beta \leq 0.33, & \quad 0 \leq \beta' \leq 0.25 \quad (3q\text{-фаза}), \\ 0 \leq \beta \leq 0.32, & \quad 0.32 \leq \beta' \leq 0.68 \quad (2q\text{-фаза}). \end{aligned} \quad (12)$$

Полная свободная энергия, приходящаяся на один слой, равна

$$F = F_0 - a(T)(\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2) + B(\Delta_1^4 + \Delta_2^4 + \Delta_3^4) + C(\Delta_1^2 \Delta_2^2 + \Delta_2^2 \Delta_3^2 + \Delta_3^2 \Delta_1^2), \quad (13)$$

где  $a(T) = a_0(T_0 - T)$ ,  $T_0$  — температура неустойчивости высокотемпературной нормальной фазы;  $a_0$ ,  $B$ ,  $C$  — параметры теории Ландау.

Прежде всего отметим, что упаковка типа (8) оказывается выше по энергии, так как при суммировании по слоям выпадает член, пропорциональный  $E$  в энергии  $F_0$ . Далее упаковки с элементами учетверения вдоль оси  $c$  при разности фаз  $(\pi/2, \pi/2, \pi/2)$  также можно не рассматривать, ибо они дают более высокую энергию, чем  $(\pi/2, \pi/2, \pi)$ , потому что выпадает член  $\sim D$  в  $F_0$ . Кроме того, в этих случаях становится невозможным фазовый переход  $3q \rightarrow 2q$  из-за неустойчивости  $2q$ -фазы при  $D = 0$  и отсутствия  $2q$ -фазы на фазовой диаграмме при  $E = 0$ . Упаковки слоев ВЗП типа (9)–(10) при  $\Delta_{j,i} = (\pi/2, \pi/2, \pi)$  обладают одинаковой энергией (13). Выражая  $F_0$  через вероятность дефекта упаковки  $\tilde{P}$ , получим

$$F_0^{(3q_1)} = -|D|\Delta^3 - \frac{3}{2}\tilde{P}_{3q}E\Delta^4 + 3|G|\Delta^2\Phi_{3q}^{(p)}(\varphi_G), \quad (14)$$

$$F_0^{(3q_2)} = -\frac{|D|}{\sqrt{2}}\Delta^3 - 3\tilde{P}_{3q}E\Delta^4 + 3|G|\Delta^2\Phi_{3q}^{(p)}(\varphi_G), \quad (15)$$

$$F_0^{(2q)} = -|D|\Delta^3 - 2\tilde{P}_{2q}E\Delta^4 + 2|G|\Delta^2\Phi_{2q}^{(p)}(\varphi_G), \quad (16)$$

$$\Phi_{3q}^{(p)} = (1 - P_{3q})\cos(\varphi_G + \frac{2\pi}{3}) - \frac{1}{3}P_{3q}(2\sin\varphi_G + \cos\varphi_G) = \Phi_{3q}^{(3c)} - P_{3q}\Delta\Phi_{3q},$$

$$\Phi_{2q}^{(p)} = (1 - P_{2q})\cos(\varphi_G + \frac{2\pi}{3}) - P_{2q}\sin\varphi_G = \Phi_{2q}^{(3c)} - \Delta\Phi_{2q}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{3q(2q)} &= \Phi_{3q(2q)}^{(3c)} - \Phi_{3q(2q)}^{(4c)}, \\ \Phi^{(3c)} &= \Phi^{(p=0)}, \quad \Phi^{(4c)} = \Phi^{(p=1)}. \end{aligned} \quad (18)$$

Из (14)–(16) при  $P=0$  получаются выражения для свободной энергии симметричной  $3c$ -упаковки, а при  $P=1$  —  $4c$ -упаковки слоев ВЗП. Величина  $P$  однозначно связана с априорной вероятностью  $\beta$  для упаковок типа (9), а в варианте (10) между  $P$  и  $\beta$  имеется соотношение (11). Тот факт, что положение экстра-рефлекса не зависит от  $T$ , указывает на то, что параметр  $P$ , характеризующий ЛСС, определяется главным образом соотношением конкурирующих энергий.

3. Рассмотрим термодинамику ФП. С учетом (14)–(18) выражения для полных энергий  $3q$ - и  $2q$ -фаз можно записать в виде

$$F_{3q} = 3 \left[ -a_{3q}(T) + \left( B + C - \frac{\bar{P}_{3q}}{2} E \right) \Delta_{3q}^2 - \frac{1}{3} D \Delta_{3q} \right] \Delta_{3q}^2, \quad (19)$$

$$F_{2q} = 2 \left[ -a_{2q}(T) + \left( B + \frac{1}{2} C - \bar{P}_{2q} E \right) \Delta_{2q}^2 \right] \Delta_{2q}^2. \quad (20)$$

Здесь

$$a_{3q}(T) = a_0 (T_{03(02)} - T),$$

$$T_{03(02)} = T_0 - \frac{|G|}{a_0} \Phi_{3q(2q)}^{(P)}$$

— температуры потери устойчивости нормальной ( $N$ ) фазы относительно ФП  $N \rightarrow 3q$  и  $N \rightarrow 2q$ , перенормированные за счет межслойного взаимодействия. В разрешенной области углов  $[5] \quad 45^\circ < \varphi_G < 117^\circ \quad \Phi_{3q(2q)}^{(P)} < 0$ , поэтому  $T_{03(02)} > T_0$ , причем  $T_{02} > T_{03}$ . Следовательно, межслойное взаимодействие второго порядка понижает свободную энергию  $2q$ -фазы больше, чем  $3q$ -фазы, из-за резкого уменьшения амплитуды одной из трех ВЗП с невыгодной фазировкой в  $3q$ -фазе, тем самым благоприятствует ФП  $3q \rightarrow 2q$ . Определяя из условия минимума  $F_{3q(2q)}$  параметры порядка  $\Delta_{3q(2q)}$ , из уравнений  $F_{3q} = 0$  и  $F_{3q} = F_{2q}$  можно найти температуры ФП 1-го рода  $N \rightarrow 3q$  ( $T_{3q}$ ) и  $3q \rightarrow 2q$  ( $T_{2q}$ ).

а) Ф а з о в ы й п е р е х о д  $N \rightarrow 3q$ . Для ФП  $N \rightarrow 3q$  имеем

$$T_{3q} = T_0 - \frac{|G|}{a_0} \left[ \Phi_{3q}^{(P)}(\varphi_G) - \frac{\bar{d}}{1 - P_{3q} \bar{E}} \right], \quad (21)$$

где

$$\bar{d} = \frac{D^2}{36 |G| (B + C)}, \quad \bar{E} = \frac{E}{2(B + C)}.$$

Значение свободной энергии (теплота перехода) в точке  $T_{3q}$  равно

$$F_{3q} = \frac{D^2}{216 \left( C + B - \frac{1}{2} P_{3q} E \right)} = \frac{1}{6} \frac{\bar{d}}{(1 - P_q \bar{E})}. \quad (22)$$

Отметим, что переход в ЛСС должен характеризоваться таким  $P_{3q}$ , для которого  $T_{3q}$  имеет максимум.

Рассмотрим ряд условий, необходимых для осуществления  $N \rightarrow 3q$  ФП. Во-первых, для наблюдаемой последовательности ФП  $[1, 2]$  должно выполняться неравенство

$$T_{3q}(P) - T_{02}(P) = \Phi_{2q}^{(P)} - \Phi_{3q}^{(P)} + \bar{d} > 0, \quad (23)$$

которое накладывает дополнительные ограничения на область допустимых углов  $\varphi_G$ . Так, при  $\bar{d} > P/3$  неравенство (23) выполняется во всей области  $45^\circ < \varphi_G < 117^\circ$ , а при достаточно сильном межслойном взаимодействии  $\bar{d} < P/3$  область допустимых углов  $\varphi_G$  ограничена сверху условием

$$\varphi_G \leq \frac{\pi}{2} + \arcsin \left( \frac{3\bar{d}}{\sqrt{2}P} \right). \quad (24)$$

Для ФП в ЛСС должны выполняться условия

$$T_{3q}(P) - T_{3q}(P=0) = \frac{P|G|}{a_0} \left[ \Delta\Phi_{3q} + \frac{d\tilde{E}}{1 - P_{3q}\tilde{E}} \right] > 0,$$

$$T_{3q}(P) - T_{3q}(P=1) = \frac{(1-P)|G|}{a_0} \left[ -\Delta\Phi_{3q} - \frac{d\tilde{E}}{(1-\tilde{E})(1-P_{3q}\tilde{E})} \right] > 0. \quad (25)$$

Однако при учете только  $F_{l,l+1}^{(2)}$  величина  $T_{3q}(P)$  является монотонной функцией  $P$ , поэтому оказывается невозможным одновременно удовлетворить обоим неравенствам (25). ЛСС обладает более высокой энергией, чем структура (3с) при  $45^\circ < \varphi_G < 72^\circ$ , и при  $72^\circ < \varphi_G < 117^\circ$ , чем структура (4с). Это делает актуальным учет следующих вкладов в межслойную энергию, которые приводят к нелинейной зависимости  $T_{3q}^b(P)$ ; например,

$$F_{l,l+1}^{(3)} = |H| \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \sum_{j=1}^3 [\cos(\varphi_H + \theta_{j,l} + \theta_{j+1,l} + \theta_{j+2,l+1}) + \cos(\varphi_H - \theta_{j,l+1} - \theta_{j+1,l+1} - \theta_{j+2,l})], \quad (26)$$

описывающее межслойное взаимодействие двух ВЗП в слое  $l$  с одной ВЗП в слое  $l+1$ , и

$$F_{l,l+1}^{(2)} = |G_2| \sum_{j=1}^3 \Delta_j^2 \cos(\varphi_{G_2} + \theta_{j,l} - \theta_{j,l+2}), \quad (27)$$

— парное взаимодействие ВЗП в слоях  $l$  и  $l+2$ . Здесь  $G_2 = |G_2| \exp(i\varphi_{G_2})$ ,  $H = |H| \exp(i\varphi_H)$  — константы этих взаимодействий.

Проанализируем вначале роль межслойного взаимодействия ВЗП ближайших слоев третьего порядка. Учитывая (4), его можно записать в виде

$$F_{l,l+1}^{(3)} = 2|H| \Delta^3 \sum_j \cos\left(\frac{\bar{\theta}_l + \bar{\theta}_{l+1}}{2}\right) \cos\left(\varphi_H + \frac{\bar{\theta}_l - \bar{\theta}_{l+1}}{2} + \Delta\theta_{j,l}\right), \quad (28)$$

где

$$\bar{\theta}_l = \sum_j \theta_{jl} = \begin{cases} 2\pi n, & D < 0, \\ \pi(2n+1), & D > 0. \end{cases}$$

Проведя суммирование по слоям в (28), получим выражение

$$\frac{1}{N} \sum_l F_{l,l+1}^{(3)} = -6|H| \Delta^3 \text{sign}(D) \Phi_{3q}^{(p)}(\varphi_H), \quad (29)$$

которое приводит к перенормировке коэффициента  $D$  в однослойной свободной энергии

$$D \rightarrow \tilde{D} = D \left[ 1 - \frac{6|H|}{|D|} \text{sign}(D) \Phi_{3q}^{(p)}(\varphi_H) \right]. \quad (30)$$

Интересной особенностью взаимодействия  $F_{l,l+1}^{(3)}$  является его зависимость не только от угла  $\varphi_H$ , но и от знака коэффициента  $D$ . Поскольку  $\Phi_{3q}^{(p)}(\varphi_H) > 0$  при  $130^\circ < \varphi_H < 310^\circ$  и  $\Phi_{3q}^{(p)}(\varphi_H) < 0$  при  $-50^\circ < \varphi_H < 130^\circ$ , то при  $D < 0$  взаимодействие  $F_{l,l+1}^{(3)}$  будет носить характер отталкивания в области I углов и характер притяжения ВЗП в области II углов (при  $D > 0$  ситуация обратная). Если взаимодействие двух ВЗП в одном слое с одной ВЗП в соседнем носит характер отталкивания, то оно эффективно уменьшает величину третьего ангармонизма в однослойной свободной энергии ( $|\tilde{D}| < |D|$ ) и способствует ФП  $3q \rightarrow 2q$ ; в случае притяжения  $F_{l,l+1}^{(3)} < 0$ , тогда оно повышает третий ангармонизм, стабилизирует  $3q$ -фазу и препятствует ФП  $3q \rightarrow 2q$ .

Анализ условий (25) с учетом перенормировки  $D$  (30) показал, что существует область углов  $\varphi_G$ , в которой ЛСС устойчива, если  $0 < \Delta\Phi_{3q}(\varphi_H) < \langle \tilde{E} | D | 2 | H \rangle$ .

Рассмотрим теперь роль межслойного взаимодействия  $F_{l,l+1}^{(2)}$  (27). Изменение температуры  $T_{3q}$  при учете этого взаимодействия для различных ЛСС равно

$$\Delta T'_{3q} = -\frac{|G_2|}{3a_0} \left\{ 3f_{33} \cos\left(\varphi_{G_2} - \frac{2\pi}{3}\right) - f_{34} \left[ 2 \cos\left(\varphi_{G_2} + \frac{\pi}{6}\right) + \cos\left(\varphi_{G_2} + \frac{2\pi}{3}\right) \right] - f_{44} \cos(\varphi_{G_2}) \right\}, \quad (31)$$

где для ЛСС типа (8), (9) и (10) (при  $\beta=0$ ) имеем соответственно

$$\begin{aligned} f_{33} &= (1-P)^2, & \frac{1-P^2}{1+2P}, & \frac{(1-P)(2-P)}{2+P}, \\ f_{34} &= 2P(1-P), & \frac{2P(1-P)}{1+2P}, & \frac{4P(1-P)}{2+P}, \\ f_{44} &= P^2, & \frac{3P^2}{1+2P}, & \frac{3P^2}{2+P}. \end{aligned} \quad (32)$$

Величина  $\Delta T'_{3q}$  мала по сравнению с вкладом межслойного взаимодействия ВЗП ближайших слоев в силу условия  $|G_2| \ll |G|$  и ею можно было бы пренебречь. Однако она может обеспечить немонотонное поведение  $\Delta T'_{3q}$  как функции вероятности  $P$ , поскольку имеется область углов  $176^\circ < \varphi_{G_2} < 352^\circ$ , в которой  $\partial^2 \Delta T' / \partial P^2 < 0$ . Главная же роль взаимодействия (27) состоит в снятии вырождения энергий различных ЛСС, получающегося при учете взаимодействия ВЗП только в ближайших слоях.

Анализ условий (25) показал, что в области углов  $-24^\circ < \varphi_{G_2} < 113^\circ$   $\Delta T'_{3q}$  (31) максимальна для ЛСС с наибольшим числом разветвлений (т. е. для ЛСС типа (8) или (10) с  $\beta' \neq 0$ , для которых с каждого слоя типа  $A_n, B_n, C_n$  возможны переходы с учетверением периода в слои типа  $A_{n+1}, B_{n+1}, C_{n+1}$ ). В области углов  $156^\circ < \varphi_{G_2} < 293^\circ$  преимущество имеют ЛСС (9) с минимальным числом разветвлений.

б) Фазовый переход  $3q \rightarrow 2q$ . При анализе ФП  $3q \rightarrow 2q$  удобно ввести безразмерную температуру  $\tau = (T_{03} - T) / T_{03}$ , характерные температуры

$$\tau_1 = \frac{T_{02} - T_{03}}{T_{03}}, \quad \tau_2 = \frac{T_{3q} - T_{03}}{T_{03}}, \quad \tau_c = \frac{T_{03} - T_{2q}}{T_{03}}, \quad (33)$$

а также параметр

$$\lambda = \frac{3}{4} \frac{(1+2b-2P_{2q}\epsilon)}{\left(1+b-\frac{1}{2}P_{3q}\epsilon\right)}, \quad b = \frac{B}{C}, \quad \epsilon = \frac{E}{C}. \quad (34)$$

Сравнение межслойных энергий для  $2q$ - и  $3q$ -фаз показывает, что при  $\varphi_G > \pi/4$   $2q$ -фаза имеет энергетический выигрыш по сравнению с  $3q$ -фазой, т. е.  $\tau_1 > 0$ . С другой стороны, ангармонизм 3-го порядка в однослойной энергии (2) понижает энергию  $3q$ -фазы. Конкуренция этих взаимодействий должна обеспечивать наблюдаемую последовательность ФП  $N \rightarrow 3q \rightarrow 2q$ . Необходимое условие для реализации такой последовательности можно записать сразу  $\tau_2 > \tau_1$  ( $T_{3q} > T_{02}$ ). Для установления достаточных условий  $3q \rightarrow 2q$  перехода и построения фазовой диаграммы необходимо сравнить свободные энергии  $2q$ - и  $3q$ -фаз (19), (20), которые после процедуры минимизации в обозначениях (33) можно записать в виде

$$F_{2q} = -\frac{a_n^2 T_{03}^3}{C} \frac{(\tau + \tau_1)^2}{(1+2b-2P_{2q}\epsilon)}, \quad (35)$$



$$F_{3q} = -\frac{3}{4} \frac{a_0^2 T_{03}^2 \tau^2}{C \left(1 + b - \frac{1}{2} P_{3q} \epsilon\right)} \left[ 1 + \frac{9}{2} \frac{\tau_2}{\tau} + 2 \sqrt{\frac{2\tau_2}{\tau}} \left(1 + \frac{9}{8} \frac{\tau_2}{\tau}\right)^{3/2} + \frac{27}{8} \frac{\tau_2^2}{\tau^2} \right]. \quad (36)$$

Учитывая, что  $\tau_1/\tau \ll 1$ ,  $\tau_2/\tau \ll 1$ , пренебрежем в выражениях (35) и (36) слагаемыми, содержащими малый параметр в степени выше первой; тогда условие ФП  $3q \rightarrow 2q$  ( $F_{2q} \leq F_{3q}$ ) примет вид

$$\tau - \frac{2\lambda \sqrt{2\tau_2}}{1-\lambda} \sqrt{\tau} - \frac{\tau_2}{1-\lambda} \left( \frac{9\lambda}{2} - \frac{2\tau_1}{\tau_2} \right) \leq 0. \quad (37)$$

Мы рассматриваем ниже только случай  $\lambda < 1$ , так как при  $\lambda > 1$  для  $\tau_c$  не существует решений ( $\sqrt{\tau_c} < 0$ ). Условие термодинамической устойчивости  $2q$ -фазы при  $T=0$  ( $\tau=1$ ) имеет вид

$$\lambda < \frac{(1 + \tau_1)^2}{1 + 2\sqrt{2\tau_1} + 9\tau_2/2} \simeq 1 + 2\tau_1 - 2\sqrt{2\tau_2}. \quad (38)$$

Поскольку  $\tau_1 < \tau_2$ , то  $\lambda < 1$ . Температура ФП  $3q \rightarrow 2q$  определяется выражением

$$\tau_c = \left( \frac{\lambda \sqrt{2\tau_2}}{1-\lambda} + \sqrt{\frac{2\lambda^2 \tau_2}{(1-\lambda)^2} + \frac{\tau_2}{1-\lambda} \left( \frac{9\lambda}{2} - \frac{2\tau_1}{\tau_2} \right)} \right)^2, \quad (39)$$

где  $4\tau_1/9\tau_2 < \lambda < 1$ , а область существования  $2q$ -фазы ограничена  $\tau_c < \tau < 1$ . Для последовательности ФП  $N \rightarrow 3q \rightarrow 2q$  должно выполняться условие  $T_{2q} < T_{03}$  ( $\tau_c < 1$ ), которое дает ограничение на  $\lambda$ , совпадающее с (38). Таким образом, последовательность ФП  $N \rightarrow 3q \rightarrow 2q$  имеет место, если

$$\lambda_1 = \frac{4\tau_1}{9\tau_2} < \lambda < \frac{1 + 2\tau_1}{1 + 2\sqrt{2\tau_2} + \frac{9\tau_2}{2}} = \lambda_2. \quad (40)$$

Тогда из (40) с учетом (34) следует, что область существования  $2q$ -фазы на фазовой диаграмме будет ограничена линиями (рис. 2)

$$\begin{aligned} b &< \frac{1}{1 - \frac{2}{3} \lambda_2} \left[ \frac{2}{3} \lambda_2 - \frac{1}{2} + \left( P_{2q} - \frac{\lambda_2}{3} P_{3q} \right) \epsilon \right], \\ b &> \frac{1}{1 - \frac{2}{3} \lambda_1} \left[ \frac{2}{3} \lambda_1 - \frac{1}{2} + \left( P_{2q} - \frac{\lambda_2}{3} P_{3q} \right) \epsilon \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Однако последнее неравенство является более слабым, чем то, которое получается из условий устойчивости  $2q$ -фазы относительно флуктуаций параметров порядка [4].

Отметим, что цепочки ФП  $N \rightarrow 3q \rightarrow 2q$  реализуются при достаточно сильном ангармонизме 3-го порядка

$$|D| > 2|G|P \sqrt{\frac{C \left(1 + b - \frac{1}{2} P \epsilon\right)}{a_0 T_0}} \sin \left( \frac{\pi}{4} + \varphi_G \right). \quad (42)$$

На рис. 2 приведена вся фазовая диаграмма, включающая в себя линии равновесия фаз и границы их устойчивости с учетом межслойного взаимодействия. Здесь же для сравнения приведена фазовая диаграмма в однослойном приближении. Как видно из этого рисунка, учет межслойного взаимодействия существенно расширяет (в область больших значений  $\epsilon$ ) область существования

$2q$ -фазы и, следовательно, ФП  $3q \rightarrow 2q$  становится возможным при меньших ограничениях на параметры теории Ландау.

4. Подводя итог нашему рассмотрению влияния межслойного взаимодействия на структурные ФП в  $1T-VSe_2$ , отметим основные результаты.

1) Если межслойное взаимодействие является достаточно сильным, чтобы выполнялось неравенство, противоположное (40), то в  $1T-VSe_2$  должен иметь место ФП  $N \rightarrow 2q$ .

2) Если выполняется неравенство (42) и на фазовой диаграмме мы попадаем в область, ограниченную неравенствами (40, 41), то должна иметь место последовательность ФП  $N \rightarrow 3q \rightarrow 2q$ .

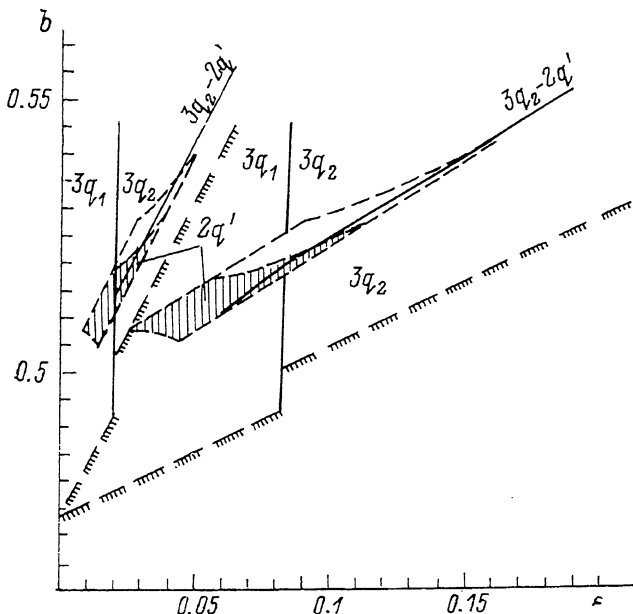


Рис. 2. Фазовая диаграмма  $1T-VSe_2$  при  $T=0$ ,  $d_0=10^{-3}$  без учета (слева) и с учетом (справа) межслойного взаимодействия.

Сплошные линии — линии равновесия фаз, штриховые линии — границы устойчивости фаз. Заштрихована область существования  $2q'$ -фазы при  $\varphi=0$  [4].

3) Если выполняется неравенство (42), но благодаря наличию избыточных атомов V или примесей мы не попадаем в область, ограниченную (41), (40), то в  $1T-VSe_2$  должен иметь место ФП  $N \rightarrow 3q$ .

4) Только учет межслойных взаимодействий третьего порядка ближайших слоев и второго порядка слоев  $l$  и  $l+2$  обеспечивает возможность реализации ЛСС с элементами утроения и учетверения периода.

5) Межслойное взаимодействие третьего порядка ближайших слоев может как способствовать ФП  $3q \rightarrow 2q$ , так и препятствовать ему. Характерной особенностью является зависимость его вклада от знака константы третьего ангармонизма в однослойной свободной энергии.

6) Межслойное взаимодействие  $F_{l,l+2}^{(2)}$  снимает вырождение по энергии для различных ЛСС.

7) Физическая причина ФП  $3q \rightarrow 2q$  состоит в следующем: при этом переходе проигрыш в однослойной энергии, связанный с исчезновением ангармонизма 3-го порядка, компенсируется выигрышем за счет увеличения ангармонизма 4-го порядка, а также выигрышем в межслойной энергии при обращении в нуль третьей ВЗП с невыгодной фазировкой, равной  $\pi$ .

## Список литературы

- [1] Tsutsumi K. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 10. P. 5756—5759.
- [2] Eaglesham D. J., Withers R. L., Bird D. M. // J. Phys. C. 1986. V. 19. N 3. P. 359—367.
- [3] Кулеев И. Г., Кондратьев В. В., Скрипов А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2264—2272.
- [4] Кулеев И. Г., Кондратьев В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 661—666.
- [5] Кулеев И. Г., Кондратьев В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 700—706.
- [6] McMillan W. L. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 14. P. 1187—1199.
- [7] Walker M. B., Jacobs A. E. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 7. P. 4856—4870.
- [8] Shiba H., Nakanishi K. // Tech. Rep. ISSP. 1985. Ser. A. N 1555. 166 p.

Институт физики металлов  
УрО РАН  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
9 июля 1991 г.

