

## СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ВОЛН ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В СЛОИСТОМ СОЕДИНЕНИИ $1T-VSe_2$

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

Развита теория Ландау для описания последовательности фазовых переходов в слоистом соединении  $1T-VSe_2$ , основанная на квазидвумерном характере этих соединений. Определены возможные типы низкотемпературных фаз. Теоретические выводы сопоставлены с экспериментальными данными ЯМР исследований монокристаллов  $1T-VSe_2$ .

Слоистые дихалькогениды переходных металлов представляют собой яркий пример квазидвумерных металлических систем. Многие из них ниже некоторой температуры  $T_0$  испытывают структурные фазовые переходы (ФП) с образованием волн зарядовой плотности (ВЗП), которые оказывают существенное влияние на свойства этих соединений [1, 2].

Соединение  $1T-VSe_2$ , структура которого приведена на рис. 1, отличается от других слоистых соединений типом низкотемпературных фаз. Согласно дифракционным данным [3-5], ниже  $T_0=110$  К в  $1T-VSe_2$  образуется сверхструктура, соизмеримая с исходной решеткой в плоскости слоя ( $a'=4a$ ), но несоизмеримая в поперечном направлении ( $c' \geq 3c$ ). Вблизи 80 К обнаружен еще один необычный ФП, при котором одна из трех ВЗП исчезает и скачком увеличивается параметр несоизмеримости [5]. В дальнейшем этот переход будем обозначать как  $3q \rightarrow 2q$ .

Многие выводы о последовательности ФП и структуре низкотемпературных фаз в слоистых дихалькогенидах могут быть получены на основе варианта теории Ландау—Гинзбурга, развитого в работах [6-8]. Однако для  $1T-VSe_2$  удовлетворительное описание структурных переходов в настоящее время отсутствует. Предложенный недавно [5] трехмерный вариант теории Ландау для  $1T-VSe_2$  имеет существенные недостатки. Во-первых, он не позволяет объяснить соизмеримость в плоскости слоя из-за отсутствия в разложении свободной энергии членов, фиксирующих фазу ВЗП (соответствующие члены появляются лишь в 8-м порядке разложения). Во-вторых, описание перехода  $3q \rightarrow 2q$  в рамках этого подхода возможно лишь при учете в разложении членов 6-го порядка и жестких условиях на коэффициенты разложения теории Ландау.

В данной работе для преодоления этих недостатков мы использовали традиционный послойный вариант теории Ландау [6-8], основанный на квазидвумерном характере структуры этих соединений, состоящей из слабосвязанных между собой сэндвичей  $Se-V-Se$ . Хотя межслойное взаимодействие слабо влияет на последовательность и температуру фазовых переходов, но оно фиксирует сдвиг фаз ВЗП в соседних слоях и приводит к трехмеризации фононного спектра [6]. Учет флуктуаций в слоистых дихалькогенидах не играет существенной роли при определении относительной устойчивости различных фаз [6, 8]. В результате были найдены типы низкотемпературных фаз (фазировки ВЗП и смещения атомов в ячейке) и получены условия на коэффициенты теории Ландау, при кото-

рых осуществляется ФП. Показано, что наличие  $3q \rightarrow 2q$  перехода обусловлено близостью ФП из нормальной в  $3q$ -фазу к ФП 2-го рода. Факт существования  $3q \rightarrow 2q$  перехода в  $1T-VSe_2$  позволил определить фазировку ВЗП в  $3q$ -фазе. Проведено сопоставление выводов теории с экспериментальными данными, полученными методом ЯМР на монокристаллах  $1T-VSe_2$ .

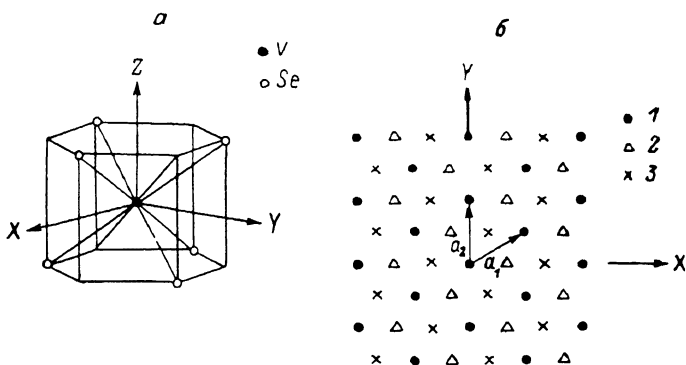


Рис. 1.

*a* — ближайшее окружение атома *V* в  $1T$ -модификации  $VSe_2$ ; *b* — проекция сэндвича  $Se-V-Se$  на базовую плоскость. 1 —  $V$  ( $z=0$ ), 2 —  $Se$  ( $z=1/4$ ), 3 —  $Se$  ( $z=-1/4$ ).

### 1. Свободная энергия

Фазовые переходы с образованием ВЗП в слоистых соединениях удобно характеризовать относительным изменением электронной плотности в  $l$ -м слое  $\alpha_l(\mathbf{r})$ . При наличии трех волн с волновыми векторами  $Q_j$  ( $j=1, 2, 3$ ) в слое

$$d_l(\mathbf{r}) = \text{Re} \left\{ \sum_j \Psi_{jl}(\mathbf{r}) \right\}, \quad (1)$$

где

$$\Psi_{jl}(\mathbf{r}) = \Phi_{jl} \exp(iQ_j \mathbf{r}) = \Delta_j \exp[i( Q_j \mathbf{r} + \theta_{jl}(\mathbf{r}) )]. \quad (2)$$

Тогда, согласно [6], можно ввести параметр порядка  $\Phi_{jl}$ , задаваемый тремя амплитудами  $\Delta_j$  и фазами  $\theta_{jl}$  волн. Учитывая симметрию  $1T$ -модификации [8, 9] и свойства волновых векторов сверхструктуры

$$\sum_j Q_j = 0, \quad Q_j = \frac{1}{4} K_j,$$

где  $K_j$  — векторы обратной решетки гексагонального слоя нормальной фазы, свободную энергию Ландау—Гинзбурга можно записать в виде разложения по параметрам порядка

$$F = F_N + \sum_l \left( F_l^{(1)} + \sum_{l' \geq 1} F_{l, l'}^{(2)} \right). \quad (3)$$

Здесь  $F_N$  — свободная энергия нормальной фазы, а

$$F_l^{(1)} = \int d\mathbf{r} \sum_j \{ A |\Phi_{jl}|^2 + e [ (Q_j \nabla) - iQ_j^2 ] \Psi_{jl}(\mathbf{r})|^2 + f |Q_j \times \nabla| \Psi_{jl}(\mathbf{r})|^2 + B |\Phi_{jl}|^4 + C |\Phi_{jl}|^2 |\Phi_{j+1, l}|^2 + D \text{Re} \{ \Phi_{1l} \Phi_{2l} \Phi_{3l} \} + E \text{Re} \{ \Phi_{jl}^3 \} \}, \quad (4)$$

$$F_{l, l'}^{(2)} = \int d\mathbf{r} \sum_j \text{Re} \{ G_l \Phi_{j, l+l'} \Phi_{jl} \} \quad (5)$$

— соответственно внутрислойная и межслойная свободные энергии. Из условий симметрии [8, 9] коэффициенты  $A, B, C, D, E, e, f$  — вещественны,

$G_l$  — комплексны, причем все они являются периодическими функциями координат, например

$$E(\mathbf{r}) = E_0 + E_1 \sum_j \cos(\mathbf{K}_j \mathbf{r}). \quad (6)$$

В теории Ландау  $A_0 = a_0(T - T^*)$ ,  $T^*$  — температура фазового перехода 2-го рода;  $B > 0$ , что позволяет ограничиться членами 4-го порядка в разложении (4);  $C > 0$  из условия отгалкивания ВЗП в одном слое [6]. Члены с коэффициентами  $D$  и  $E$  в (4) играют особую роль, поскольку определяют взаимную фазировку ВЗП и, следовательно, картину смещений атомов в новые положения равновесия при переходе. Выражение (4) отличается от соответствующего выражения для  $1T - \text{TaS}_2(\text{Se}_2)$  [8, 9] только членом с  $E$ . В указанных соединениях  $Q_{jl}$  удовлетворяют условиям  $3Q_j - Q_{j+1} = K_j$  и член с  $E_1$  имеет вид  $E_1 \sum_j \text{Re}\{\Phi_{jl}^3 \Phi_{j+1, l}^*\}$ , что приводит при внутрислойной минимизации свободной энергии к соизмеримой фазе, описываемой тройкой векторов  $Q_j$ , повернутой относительно векторов обратной решетки на угол  $13^\circ 54'$  [8, 10]. В случае  $1T - \text{VSe}_2$  член с  $E_1$  в (4) обуславливает учетверение элементарной ячейки исходной фазы в слое.

## 2. Фазовая минимизация и структура $3q$ - и $2q$ -ФАЗ

Так как амплитуды ВЗП в  $3q$ -фазе  $1T - \text{VSe}_2$  одинаковы [5], то «фазовая» часть свободной энергии (4) имеет вид

$$F_\theta = D_0 \Delta^3 \cos\left(\sum_j \theta_{jl}\right) + E_1 \Delta^4 \sum_j \cos(4\theta_{jl}). \quad (7)$$

Из условий экстремума  $F_\theta$  следуют три уравнения для фаз

$$D_0 \sin\left(\sum_j \theta_{jl}\right) + 4E_1 \Delta \sin(4\theta_{jl}) = 0 \quad (l = 1, 2, 3). \quad (8)$$

Выделим два типа решений («а» и «б») в зависимости от знака  $E_1$ , обеспечивающих минимум  $F_\theta$ :

$$\text{а) } E_1 < 0, \quad D_0 > 0, \quad \theta_{jl} = \frac{\pi}{2} n_{jl}, \quad \sum_j n_{jl} = 0, \quad (9a)$$

$$E_1 < 0, \quad D_0 < 0, \quad \theta_{jl} = \frac{\pi}{2} n_{jl}, \quad \sum_j n_{jl} = 2, \quad (10a)$$

$$F_\theta^{(a)} = -|D_0| \Delta^3 - 3|E_1| \Delta^4, \quad n_{jl} = 0, 1, 2, 3, \quad (11a)$$

$$\text{б) } E_1 > 0, \quad D_0 > 0, \quad \theta_{jl} = \frac{\pi}{2} n_{jl} \pm \left(\frac{2\pi}{3} - \delta\right), \quad \sum_j n_{jl} = 2, \quad (9b)$$

$$E_1 > 0, \quad D_0 < 0, \quad \theta_{jl} = \frac{\pi}{2} n_{jl} \pm \left(\frac{2\pi}{3} + \delta\right), \quad \sum_j n_{jl} = 0, \quad (10b)$$

$$F_\theta^{(b)} = -|D_0| \Delta^3 - \frac{3}{2} E_1 \Delta^4, \quad \delta \approx \frac{2E_1 \Delta}{3^{1/2} |D_0|} \ll 1. \quad (11b)$$

При  $4E_1 \Delta / |D_0| < 1$  имеется дополнительный минимум свободной энергии

$$F_\theta^{(в)} = -|D_0| \Delta^3 + 3E_1 \Delta^4, \quad \theta_{jl} = \frac{\pi}{2} n_{jl}. \quad (11в)$$

Хотя этот минимум  $F_\theta$  расположен выше минимумов, определяемых (9б)—(11б), однако при  $E_1 \Delta / |D_0| \ll 1$  значения  $F_\theta^{(б)}$  и  $F_\theta^{(в)}$  близки.

Найдем теперь распределение зарядовой плотности (РЗП) в  $l$ -м слое  $\rho_l(\mathbf{r}) = \rho_0 [1 + \alpha_l(\mathbf{r})]$  на атомах ванадия (при  $\mathbf{r} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{r}_{m_1 m_2}$ ;  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  — векторы трансляции в слое (рис. 1)  $(\mathbf{a}, \mathbf{K}_j) = 2\pi \delta_{ij}$ ). Учитывая (1), получим

$$\alpha_l(\mathbf{r}_{m_1 m_2}) \approx \Delta \sum_j \cos\left(\frac{\pi}{2} m_j + \theta_{jl}\right), \quad m_{1(2)} = 0, 1, 2, 3, \quad m_3 = -(m_1 + m_2). \quad (12)$$

Нетрудно убедиться, что 16 возможных фазировок ВЗП, отвечающих различным значениям  $n_1$  и  $n_2$ , приводят к одному и тому же РЗП. Поэтому в каждом из вариантов (9а), (10а) мы имеем по одному РЗП, а в каждом из вариантов (9б), (10б) — по два (или с учетом (11в) три) различных РЗП.

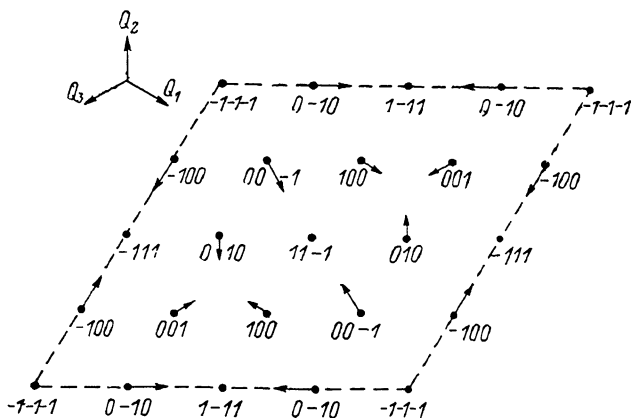


Рис. 2. Распределение зарядовой плотности на узлах подрешетки V и смещения атомов V в  $3q$ -фазе  $1T$ -VSe<sub>2</sub> при  $E_1 < 0, D_0 < 0$ .

Для каждого узла цифрами указаны нормированные амплитуды трех ВЗП с волновыми векторами  $Q_1, Q_2, Q_3$ . Стрелки показывают направление и относительную величину атомных смещений.

Смещения атомов из положения равновесия  $\mathbf{r}_{m_1 m_2}$  пропорциональны локальному градиенту ВЗП, т. е.  $\mathbf{x}(\mathbf{r}_{m_1 m_2}) \sim \nabla \rho(\mathbf{r}_{m_1 m_2})$  [11]. Отсюда получаем для смещений атомов ванадия в слое

$$x_i(\mathbf{r}_{m_1 m_2}) = \sum_j A_j \cos\left[\frac{\pi}{2} (m_j - 1) + \theta_{ji}\right], \quad (13)$$

где  $A_j \sim Q_j \Delta$  — амплитуда волны смещений.

РЗП и картины атомных смещений в элементарной ячейке  $3q$ -фазы, содержащей 16 атомов ванадия, приведены на рис. 2, 3. В случае  $E_1 < 0, D_0 < 0$  (рис. 2) имеются три неэквивалентных позиции атомов V с кратностью 1 : 6 : 9. В ячейке  $3q$ -сверхструктуры две тройки атомов V смещены к атомам Se, шесть атомов V смещены друг к другу и остаются четыре несмещенных атома V, на одном из которых амплитуда ВЗП имеет абсолютный минимум. Суперструктура имеет симметрию  $(3m)$ : ось 3-го порядка и три плоскости зеркального отражения вдоль векторов  $Q_j$ . При  $E_1 < 0, D_0 > 0$  в сравнении с предыдущим случаем знаки амплитуд ВЗП и векторы атомных смещений изменятся на противоположные, симметрия останется той же, кратность неэквивалентных позиций 9 : 6 : 1.

Если  $E_1 > 0, D_0 < 0, \theta_{ji} = \theta_{ji}^+$ , то кратность заполнения неэквивалентных позиций атомов V 1 : 3 : 6 : 3 : 3 (рис. 3) (в случае  $\theta_{ji}^-$  распределение зарядов и смещений атомов получается из рис. 3 инверсией относительно начала координат, при этом локальное окружение атомов V не меняется). При  $E_1 > 0, D_0 > 0$  произойдет изменение знаков амплитуд ВЗП и векторов смещений атомов V на противоположные. Симметрия в вариантах «б» такая же, как и в «а» —  $3m$ .

В  $2q$ -фазе будем для определенности считать отличными от нуля амплитуды ВЗП с волновыми векторами  $Q_{1l}$  и  $Q_{2l}$  (два других типа доменов отличаются от рассматриваемого поворотом слоя на  $120^\circ$  и  $240^\circ$ ). С учетом этого же из фазовой минимизации (7) следует:

$$\text{а) } E_1 < 0, \quad \theta_{1(2)l} = \frac{\pi}{2} n_{1(2)l}, \quad (14a)$$

$$\text{б) } E_1 > 0, \quad \theta_{1(2)l} = \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{2} n_{1(2)l}, \quad (14б)$$

$$F_{\theta}^{(a, б)} = -2 |E_1| \Delta^4. \quad (15)$$

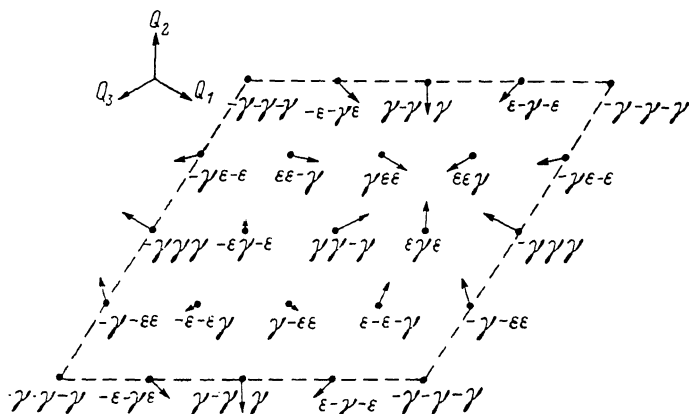


Рис. 3. Распределение зарядовой плотности на узлах подрешетки V и смещения атомов V в  $3q$ -фазе  $1T - VSe_2$  при  $E_1 > 0$ ,  $D_0 < 0$ ,  $\theta_{j1}^*$ .

Обозначения те же, что и на рис. 2.  $\gamma = 1/2$ ,  $\epsilon = \sqrt{3}/2$ .

В случае «а» абсолютный минимум и максимум зарядовой плотности приходится на атомы ванадия. Кратность заполнения неэквивалентных

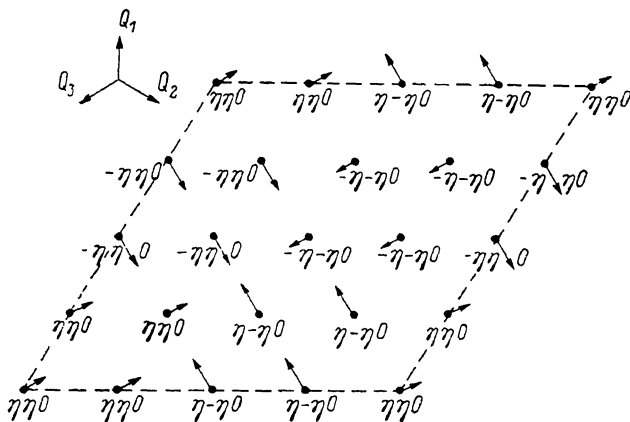


Рис. 4. Распределение зарядовой плотности на узлах подрешетки V и смещения атомов V в  $2q$ -фазе  $1T - VSe_2$  при  $E_1 > 0$ ,  $D_0 > 0$ .

Обозначения те же, что и на рис. 2.  $\eta = \sqrt{2}/2$ .

позиций атомов V равна  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ . В случае «б» максимум и минимум зарядовой плотности находятся на узлах, занятых атомами Se. Кратность заполнения неэквивалентных позиций  $4 : 8 : 4$  (рис. 4). В обоих случаях слой  $2q$ -фазы имеет симметрию  $(m)$ .

Распределение частот ЯМР дает прямую информацию о распределении амплитуд ВЗП на резонансных ядрах  $[^{12-14}]$ , поэтому анализ формы ли-

нии ЯМР позволяет определить фазировку ВЗП и тем самым установить структуру низкотемпературной фазы. На рис. 5, а—в приведены рассчитанные распределения частот (без учета уширения линий) для вариантов, представленных на рис. 2—4.

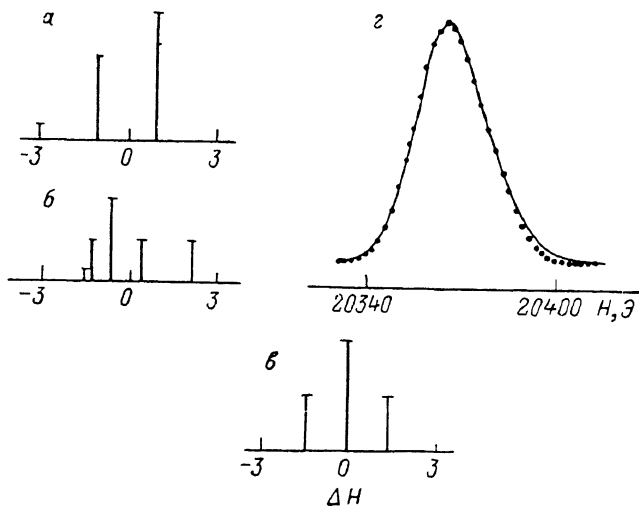


Рис. 5. Распределения резонансных полей на ядрах V для распределений зарядовой плотности, приведенных на рис. 2, 3, 4 (а, б, в соответственно), и сравнение экспериментальной формы центральной линии ЯМР  $^{51}\text{V}$  на частоте 22.8 МГц при  $T=40$  К (сплошная кривая) и результатов модельного расчета для распределения зарядовой плотности, приведенного на рис. 3 (г).

### 3. У с л о в и я ф а з о в ы х п е р е х о д о в

Определим теперь условия, которым должны удовлетворять параметры теории Ландау для наблюдаемой последовательности ФП в  $1T - \text{VSe}_2$ . При этом пренебрежем межслойным взаимодействием, считая его малым (роль межслойного взаимодействия в формировании несоизмеримых вдоль оси с структур будет рассмотрена отдельно). После фазовой минимизации выражения (4) для свободной энергии фаз с тремя, двумя и одной ВЗП соответственно имеют вид

$$F_{3q} = 3C(1 + \xi_v) \Delta_{3q}^2 \left[ \Delta_{3q}^2 - a(T) - \frac{d}{3} \Delta_{3q} \right], \quad (16)$$

$$F_{2q} = C(1 + 2\xi_1) \Delta_{2q}^2 \left[ \Delta_{2q}^2 - 2a(T) \frac{(1 + \xi_v)}{(1 + 2\xi_1)} \right], \quad (17)$$

$$F_{1q} = C\xi_1 \Delta_{1q}^2 \left[ \Delta_{1q}^2 - a(T) \frac{(1 + \xi_v)}{\xi_1} \right], \quad (18)$$

где

$$a(T) = \frac{a_0(T^* - T)}{C(1 + \xi_v)}, \quad d = \frac{|D_0|}{C(1 + \xi_v)}, \quad \xi_v = \frac{B - \nu|E_1|}{C},$$

$\nu=1$  для варианта «а» и  $\nu=1/2$  для варианта «б» фазировки ВЗП. Из условий минимума свободных энергий (16)—(18)  $F'_\Delta = 0$ ,  $F''_{\Delta\Delta} > 0$  определим температурную зависимость параметра порядка  $\Delta(T)$ , а приравняв свободные энергии разных фаз, — линии ФП 1-го рода ниже  $T^*$ . Из (16) следует, что

$$\Delta_{3q}(T < T_0) = \frac{d}{8} + \left[ \left( \frac{d}{8} \right)^2 + \frac{a(T)}{2} \right]^{1/2}, \quad (19)$$

где

$$T_0 = T^* + D_0^2/36a_0C(1 + \xi_v) \quad (20)$$

— температура структурного перехода из нормальной ( $N$ ) в  $3q$ -фазу, причем  $\Delta_{3q}(T_0) = d/6$  — скачок параметра порядка в точке перехода. При  $T < T^*$  термодинамически устойчивы три фазы:  $1q$ ,  $2q$ ,  $3q$ . Вследствие изменения относительной устойчивости этих фаз при уменьшении  $T$  и вариации параметров теории между ними возможны ФП 1-го рода.

На первом этапе пренебрежем членами 3-го порядка в выражении для  $F_{3q}$  (16), полагая  $(T_0 - T^*) \sim D_0 = 0$ . Тогда фазовая диаграмма при  $T < T_0$  имеет простой вид (рис. 6, пунктирные линии). Поскольку  $|E_1| < B, C$  [8, 15], то рассматривается область  $|E_1|/C < 1$ . В области  $B/C < |E_1|/C + 1/2$  термодинамически выгодна  $1q$ -фаза,  $2q$ -фаза должна возникать в треугольнике, образованном прямыми  $B/C = |E_1|/C + 1/2$  и  $B/C = 2|E_1|/C + 1/2$  при  $E_1 > 0$ . В остальной области изменения параметров теории термодинамически более устойчивой является  $3q$ -фаза. Сущест-

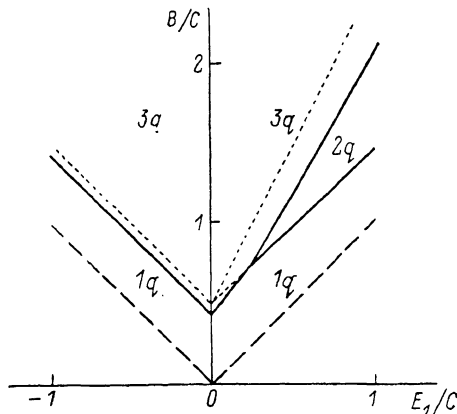


Рис. 6. Фазовая диаграмма  $1T-VSe_2$  при  $T \rightarrow 0$ .

Штриховые линии ограничивают область существования ВЗП фаз, пунктирные линии — границы между  $3q$ -,  $2q$ - и  $1q$ -фазами при  $D_0 = 0$ , сплошные линии — фазовые границы при  $\tau = 10^{-3}$ .

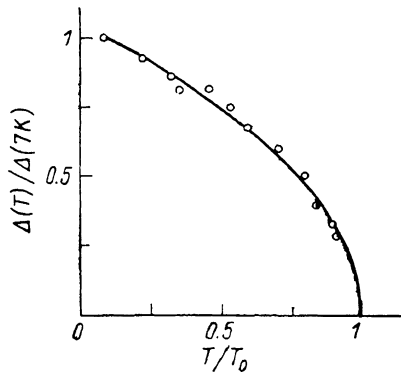


Рис. 7. Температурная зависимость параметра порядка (точки), определенная из экспериментальных данных по ширине линий ЯМР  $^{61}V$  в  $1T-VSe_2$ .

Сплошная кривая — степенная зависимость с показателем  $-1/2$ .

ственным моментом оказывается то, что структурный переход  $3q \rightarrow 2q$  возможен только при условии  $E_1 > 0$ , которое соответствует варианту «б» фазировки ВЗП в  $1T-VSe_2$  (96)–(116).

Линии ФП при учете членов 3-го порядка, дополнительно понижающих свободную энергию  $3q$ -фазы, будут смещаться так, что область существования  $3q$ -фазы становится больше. Температуры ФП  $3q \rightarrow 1q$ ,  $3q \rightarrow 2q$  определяются из уравнений  $F_{3q} = F_{1q}$ ,  $F_{3q} = F_{2q}$  и равны

$$\frac{T_c}{T^*} = 1 - \frac{9}{16} \tau (u^2 - 1), \quad u = \frac{1 + (1 - \sigma)^{1/2}}{\sigma}. \quad (21)$$

Здесь  $\tau = (T_0 - T^*)/T^* \ll 1$  (предполагаем близость ФП  $N \rightarrow 3q$  к переходу 2-го рода, что, как будет показано ниже, соответствует реальной ситуации в  $1T-VSe_2$ ),

$$= \begin{cases} \frac{1 - 2\xi_1}{1 + 2\xi_1}, & (T_c = T'_{1q}, F_{1q}(T'_{1q}) = F_{3q}(T'_{1q}), E_1 < 0), & (22a) \\ \frac{2C + 5E_1 - 4B}{2C - 3E_1 + 4B}, & (T_c = T''_{1q}, F_{1q}(T''_{1q}) = F_{3q}(T''_{1q}), E_1 > 0, \\ & \frac{B}{C} < \frac{E_1}{C} + \frac{1}{2}), & (22b) \\ \frac{C + 4E_1 - 2B}{5C - 4E_1 + 6B}, & (T_c = T_{2q}, F_{2q}(T_{2q}) = F_{3q}(T_{2q}), E_1 > 0, \\ & \frac{E_1}{C} + \frac{1}{2} < \frac{B}{C} < \frac{2E_1}{C} + \frac{1}{2}). & (22b) \end{cases}$$

Очевидно, что для существования низкотемпературных фаз необходимо, чтобы  $T_c > 0$ . Отсюда следуют «предельные» неравенства, при которых фазы  $1q$  и  $2q$  термодинамически более выгодны в области  $0 < T < T^*$  при заданной величине  $\tau$

$$\xi_1 < 0.5(1 - 3\tau^{1/2}), \quad (T'_{1q} > 0), \quad (23a)$$

$$\frac{B}{C} < \frac{1}{2}(1 - 3\tau^{1/2}) + \frac{5}{4}\left(1 - \frac{3}{5}\tau^{1/2}\right)\frac{E_1}{C}, \quad (T''_{1q} > 0), \quad (23б)$$

$$\frac{B}{C} < \frac{1}{2}(1 - 12\tau^{1/2}) + 2(1 - 3\tau^{1/2})\frac{E_1}{C}, \quad (T_{2q} > 0). \quad (23в)$$

В качестве примера на рис. 6 сплошными линиями приведена фазовая диаграмма для  $\tau = 10^{-3}$ . Из сравнения линий ФП на этой диаграмме видно, что учет членов 3-го порядка приводит к сильному изменению относительной устойчивости низкотемпературных фаз.

На линиях ФП параметр порядка испытывает скачки

$$\begin{aligned} \Delta_{1q}^2(T_{1q}) &= 3(1 + 2\tau^{1/2})\Delta_{3q}^2(T_{1q}) \simeq 3\Delta_{3q}^2(T_{1q}), \\ \Delta_{2q}^2(T_{2q}) &= 1.5(1 + 2\tau^{1/2})\Delta_{3q}^2(T_{2q}) \simeq 1.5\Delta_{3q}^2(T_{2q}). \end{aligned} \quad (24)$$

Члены 3-го порядка оказывают слабое влияние на величину скачков параметра порядка при ФП. Равенства (24) можно рассматривать как условия сохранения квадрата полного возмущенного заряда в слое при ФП (величины  $\langle \alpha_i^2 \rangle$ ).

Кроме  $E_1 > 0$ , необходимым условием для  $3q \rightarrow 2q$  фазового перехода является близость  $N \rightarrow 3q$  структурного перехода к переходу 2-го рода. Согласно (22в), (23в), линия фазового равновесия  $3q$ - и  $2q$ -фаз определяется уравнением

$$\frac{B}{C} = \frac{1}{2}\left[1 - 12\left(\frac{\tau}{1 - t_{2q}}\right)^{1/2}\right] + 2\left[1 - 3\left(\frac{\tau}{1 - t_{2q}}\right)^{1/2}\right]\frac{E_1}{C} \quad (25)$$

при добавочном неравенстве

$$\frac{E_1}{C} + \frac{1}{2} < \frac{B}{C} < \frac{2E_1}{C} + \frac{1}{2},$$

где  $t_{2q} = T_{2q}/T^*$  — безразмерная температура перехода.

Для соединений  $1T-VSe_2$   $T_0=110$ ,  $T_{2q}=80$  К. Используя эти значения, из (21) найдем, что при  $E_1/C \leq 1$  всегда  $\tau < 4 \cdot 10^{-3}$ . Поэтому приближение  $\tau \ll 1$  для  $1T-VSe_2$  оказывается хорошим.

#### 4. Сравнение с экспериментом

В заключение сравним полученные нами экспериментальные данные ЯМР исследований с выводами теории. Согласно (19), при  $\tau \ll 1$  и  $T < T_0$  зависимость параметра порядка от температуры примерно квадратичная

$$\Delta_{3q} \simeq \left[ \frac{a_0}{2C_0(1 + \xi_0)} (T_0 - T) \right]^{1/2}. \quad (26)$$

На рис. 7 представлена температурная зависимость параметра порядка, найденная по измерению ширины линии ЯМР  $^{51}V$  в монокристаллическом образце  $1T - VSe_2$  [16]. Из этого рисунка видно, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются степенной зависимостью с показателем  $1/2$ , что подтверждает близость ФП  $N \rightarrow 3q$  к переходу 2-го рода.

Вблизи 80 К не обнаружено каких-либо особенностей в поведении  $\Delta(T)$  и формы линии ЯМР, что указывает на отсутствие в данном случае перехода  $3q \rightarrow 2q$ . Этот переход наблюдается не для всех образцов  $1T-VSe_2$ : в ряде других экспериментов [17, 18] он также не был найден. Известно, что монокристаллы  $1T-VSe_2$  образуются всегда с небольшим избытком атомов ванадия [18], причем избыточные атомы попадают в меж-



слоиное пространство. Фазовый переход  $3q \rightarrow 2q$  может оказаться чувствительным к концентрации таких дефектов. Однако имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно для того, чтобы заключить, подавляют эти дефекты  $2q$ -фазу или ее стабилизируют.

На рис. 5, г проведено сравнение экспериментальной формы центральной линии ЯМР  $^{51}\text{V}$  в низкотемпературной фазе с результатами модельных расчетов для распределения зарядовой плотности в  $3q$ -фазе при  $E_1 > 0$  (рис. 3). Естественное уширение линий ЯМР при расчете аппроксимировалось гауссовыми функциями с шириной (на половине высоты) равной 18 Э. Как видно из рис. 5, г, рассчитанная форма линии ЯМР с такой фоновой шириной удовлетворительно согласуется с экспериментальной. Однако фоновая ширина, обеспечивающая согласие с экспериментом, оказалась выше наблюдаемой ширины линии в нормальной фазе, которая при  $T \geq T_0$  составляет 11 Э.

Итак, основные результаты развитой в настоящей работе феноменологической теории ФП для  $1T-V\text{Se}_2$  состоят в следующем.

1) Определены возможные варианты фазировок ВЗП и атомных смещений в низкотемпературных фазах  $1T-V\text{Se}_2$ .

2) Построены фазовые диаграммы  $1T-V\text{Se}_2$  в зависимости от соотношения между коэффициентами разложения свободной энергии Ландау. Фазовый переход  $3q \rightarrow 2q$  возможен только, если коэффициент  $E_1 > 0$ , что позволяет сделать выбор между двумя вариантами «а» и «б» фазировки ВЗП.

3) Переход из нормальной в  $3q$ -фазу должен быть ФП 1-го рода, очень близким ко второму, а переход  $3q \rightarrow 2q$  — ФП 1-го рода со значительным скачком амплитуды ВЗП.

Результаты анализа эффектов межслоиного взаимодействия в  $1T-V\text{Se}_2$  будут опубликованы отдельно. Будет показано, в частности, что для соизмеримой в слое сверхструктуры может быть реализована такая упаковка слоев, которая приводит к среднему периоду вдоль оси  $c$ , не соизмеримому с периодом исходной решетке.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Wilson J. A., DiSalvo F. J., Mahajan S. Adv. Phys., 1975, vol. 24, N 2, p. 117—201.
- [2] Булаевский Л. Н. УФН, 1976, т. 120, № 2, с. 259—271.
- [3] Tsutsumi K., Sambongi T., Toriumi A., Tanaka S. J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 49, N 2, p. 837—838.
- [4] Tsutsumi K. Phys. Rev. B, 1982, vol. 26, N 10, p. 5756—5759.
- [5] Eaglesham D. J., Withers R. L., Bird D. M. J. Phys. C, 1986, vol. 19, N 3, p. 359—367.
- [6] McMillan W. L. Phys. Rev. B, 1975, vol. 12, N 14, p. 1187—1199.
- [7] Walker M. B., Jacobs A. E. Phys. Rev. B, 1982, vol. 25, N 7, p. 4856—4870.
- [8] Shiba H., Nakanishi K. Tech. Rep. ISSP, 1985, ser. A, N 1555, 166 p.
- [9] Walker M. B., Jacobs A. E. Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, N 5, p. 2766—2774.
- [10] Булаевский Л. Н., Хомский Д. И. Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 23, № 10, с. 581—583.
- [11] Wilson J. A., Vincent R. J. Phys. F, 1984, vol. 14, N 1, p. 123—148.
- [12] Suits B. H., Couturie S., Slichter C. P. Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, N 10, p. 5142—5151.
- [13] Pfeiffer L., Walstedt R. E., Bell R. F., Kovacs T. Phys. Rev. Lett., 1982, vol. 49, N 16, p. 1162—1165.
- [14] Скрипов А. В., Степанов А. П., Шевченко А. Д., Ковалюк З. Д. ФТТ, 1986, т. 28, № 7, с. 1982—1990.
- [15] Jacobs A. E., Poll P. D., Walker M. B. Phys. Rev. B, 1983, vol. 28, N 3, p. 1621—1622.
- [16] Skripov A. V., Stepanov A. P., Shevchenko A. D., Kovalyuk Z. D. Phys. St. Sol. (b), 1983, vol. 119, N 2, p. 401—410.
- [17] Moncton D. E., DiSalvo F. J., Davey S. C. Bull. Am. Phys. Soc., 1979, vol. 24, N 3, p. 446.
- [18] DiSalvo F. J., Waszczak J. V. Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, N 2, p. 457—461.