

thickness of samples under study has permitted observing «transparency bands» in the yellow and green region. Their existence can be explained by the narrowness of the allowed energy bands and by the presence of gaps between them.

1. Heggi I. J., Loebner E. E., Poor E. W., White I. G. Two crystal form of ZnP_2 , their preparation, optoelectronic properties // J. Phys. and Chem. Soc.—1963.—24.—P. 333—338.
2. Fleet M. E., Mowles T. A. Structure of monoclinic zinc diphosphide, ZnP_2 // Acta cryst.—1984.—C40.—P. 1778—1779.
3. Певцов А. Б., Пермогоров С. А., Селькин А. В. Свободные экситоны в кристаллах ZnP_2 черной модификации // Физика и техника полупроводников.—1982.—16, № 5.—С. 642—662.
4. Berg R. S., Yu P. Y., Mowles T. Exciton polaritons in monoclinic zinc diphosphide // Sol. St. Comm.—1983.—46.—N 2.—P. 101—104.
5. Оптические спектры монокристаллов ZnP_2 , полученных из расплава и газовой фазы / В. В. Соболев, А. И. Козлов, М. М. Маркус и др. // Укр. физ. журн.—1985.—30, № 1.—С. 36—40.
6. Линейчатые спектры поглощения кристаллов ZnP_2 / И. С. Горбань, В. В. Луговский, И. И. Тычина и др. // Письма в ЖЭТФ.—1973.—17.—С. 193—195.
7. Baldereschi A., Diaz H. G. Anisotropy of excitons in semiconductors // Nuovo cimento.—1970.—68B.—P. 217—229.

Киев. гос. ун-т

Поступило 16.12.87

УДК 637

Ю. Р. ЗАБРОДСКИЙ, В. Д. ЗАПОРОЖСКИЙ, В. М. КОШКИН

ПЕРЕХОД ПАЙЕРЛСА БЕЗ ДИЭЛЕКТРИЗАЦИИ В ИНТЕРКАЛИРОВАННОМ МЕТАЛЛЕ

(Представлено академиком АН УССР В. В. Еременко)

Переход Пайерлса, сопровождающийся диэлектризацией металла, является основной причиной невозможности осуществления сверхпроводимости в квазиодномерных металлах. В [1] было показано, что двумеризация одномерного металла приводит к подавлению этого перехода, что и привело к обнаружению сверхпроводимости в органических металлах. В данной работе выясняется, что в двумерных системах, в отличие от одномерных, возможен такой переход Пайерлса, когда диэлектризация металла не наступает.

Мы проанализировали данные работы [2], в которой была исследована температурная зависимость сопротивления слоистого соединения NbS_2 , интеркалированного железом ($Fe_{1/3}NbS_2$), в диапазоне давлений от 0 до 12 кбар. Численное дифференцирование $R(T)$ показывает наличие двух особенностей (см. рис. 1), причем положение одного из максимумов dR/dT не зависит от давления и совпадает с известным антиферромагнитным переходом в $Fe_{1/3}NbS_2$ при $T_N=45$ К [3]. Температура второго максимума линейно растет с увеличением давления: $T_c=T_c^0+cP$, где $T_c^0=22,5$ К, а $c=16$ К/кбар. Для выяснения природы второго фазового перехода (ФП) нами была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости $Fe_{1/3}NbS_2$ при $P=0$ и 8 Кбар (рис. 1). Видно, что единственный пик на этой зависимости, связанный с переходом в антиферромагнитное состояние, находится при $T_N=45$ К и не смещается под действием давления. Следовательно, второй ФП, чувствительный к изменению давления, связан не с магнитной, а со структурной перестройкой.

Для выяснения природы структурного ФП в $Fe_{1/3}NbS_2$ обратимся к зависимости $\beta(T)=dR/dT$, которая, как известно, для не слишком низких температур и вдали от точки ФП является для металлов константой, пропорциональной $\sim \frac{m^*}{n}$, где n — концентрация носителей в зоне проводимости,

m^* — их эффективная масса. Значения β для NbS_2 и $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ равны: $\beta_{\text{NbS}_2} = 3 \cdot 10^{-7}$ Ом см/К, $\beta_{\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2} (T > T_c) = 9,4 \cdot 10^{-7}$ Ом см/К, $\beta_{\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2} (T < T_c) = 2,47 \cdot 10^{-6}$ Ом см/К. Отношение термических коэффициентов сопротивления $\alpha_1 = \beta_{\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2} (T > T_c) / \beta_{\text{NbS}_2} = 3,13$ и $\alpha_2 = \beta_{\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2} (T < T_c) / \beta_{\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2} (T > T_c) = 2,63$. Изменение β при переходе от NbS_2 к высокотемпературной фазе $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ и от последней к низкотемпературной фазе связано с изменением концентрации свободных носителей в зоне проводимости. Действительно, зона проводимости NbS_2 представляет

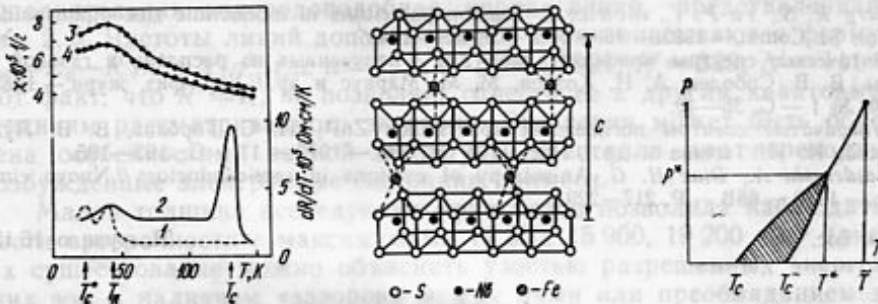


Рис. 1. Зависимость dR/dT от температуры при $P=0$ (1) и 7,7 кбар (2). На каждой кривой находится не менее 180 экспериментальных точек с шагом по температуре не более 1 К. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ при $P=0$ (3) и 8 кбар (4)

Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$

Рис. 3. Фазовая (P, T)-диаграмма системы с гамльтонианом (1) в приближении само-согласованного поля. Область существования двух фаз заштрихована

собой наполовину заполненную зону, содержащую один электрон на формульную единицу. В соединении $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ железо находится в состоянии Fe^{2+} [4], отдавая два электрона в зону проводимости NbS_2 , т. е. в модели жестких зон в соединении $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ концентрация электронов в исходной зоне проводимости NbS_2 равна $5/3$ на формульную единицу. Однако атомы железа, внедренные в решетку NbS_2 , образуют при комнатной температуре в соединении $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ в плоскости слоев сверхрешетку с периодом [5] $a_1 = a_0 \sqrt{3}$, где a_0 — гексагональный период решетки NbS_2 . Такая сверхрешетка ведет к дроблению каждой зоны на три подзоны с равным числом состояний. Соответственно, зоной проводимости $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ при комнатной температуре является верхняя полузаполненная подзона с $1/3$ электрона на формульную единицу и, таким образом, концентрация носителей в зоне проводимости $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2 (T > T_c)$ должна быть в три раза меньше, чем в NbS_2 , что подтверждается значением $\alpha_1 = 3,13$. Предположим, что гексагональный период сверхрешетки $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ вдоль плоскости слоев увеличивается при структурном ФП в низкотемпературную фазу до следующего, сохраняющего гексагональную симметрию, периода $a_2 = a_1 \sqrt{3} = 3a_0$ (n -й период гексагональной сверхрешетки связан с основным периодом $a_n = (\sqrt{3})^n a_0$). Это приводит к дроблению на три равные части (в обратном пространстве) каждой зоны высокотемпературной фазы. Новой зоной проводимости станет в этом случае полузаполненная средняя подзона с $1/9$ электрона на формальную единицу $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$, т. е. концентрация свободных электронов в зоне проводимости уменьшается при таком ФП в три раза (с $1/3$ до $1/9$), что также хорошо согласуется с отношением $\alpha_2 = 2,63$.

Поскольку диполь-дипольное взаимодействие в кристаллах с металлической проводимостью сильно экранировано, основной вклад в наблюдаемый структурный ФП в $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ вносит неустойчивость пайерсовского типа с той особенностью, что поскольку, как показано выше, доля заполнения зоны проводимости не совпадает с кратностью ее

разбиения при увеличении периода решетки, допускаемом гексагональной симметрией кристалла, диэлектризации не происходит и низкотемпературной фазе также соответствует металлическая проводимость, но с уменьшенной концентрацией свободных носителей. Образование же сверхрешетки с отличной от исходной симметрией для создания щели на уровне Ферми сопровождается большими упругими напряжениями, что может быть причиной отсутствия такого ФП.

Пайерлсовский переход сопровождается, обычно, смягчением продольной моды [6]. Нетрудно показать, что в этом случае температура ФП должна уменьшаться с увеличением давления, так как при этом увеличивается энергия возникающих ниже T_c упругих напряжений, например, в кристалле NbS_2 , для которого экспериментально наблюдалось указанное выше уменьшение T_c пайерлсовского перехода с ростом давления [7]. Положительный знак dT_c/dP для $Fe_{1/3}NbS_2$ может быть связан со смещением атомов не вдоль, а поперек слоев.

Исследуем возможность пайерлсовского перехода без диэлектризации, в том числе и на плоских участках поверхности Ферми [6], при смягчении поперечной моды на простейшей модели, воспроизводящей основные кристаллохимические особенности структуры $Fe_{1/3}NbS_2$ (см. рис. 2): наборе одномерных цепочек с металлической проводимостью, расположенных в одной плоскости и разделенных атомами. Гамильтониан этой системы имеет вид

$$H = \sum_{i=1,2}^k (\epsilon_i(k) - \mu) + \sum_n \left(\frac{\kappa_{\perp}}{2} u_n^2 + \frac{\kappa_{\parallel}}{4} u_n^4 \right), \quad (1)$$

где u_n — смещение n -го атома перпендикулярно цепи, κ_{\perp} и κ_{\parallel} — упругие коэффициенты связей между соседними атомами в разных и одной цепи соответственно, $\epsilon_i(k) = (-1)^i \sqrt{\Delta^2 + 4b^2 \cos^2 k}$ — закон дисперсии электронов в приближении сильной связи при расщеплении зоны шириной $2b$ вследствие удвоения периода [8]. Щель между подзонами 2Δ линейно связана со средней величиной смещения $\langle u_n \rangle$ [8]: $|\langle u_n \rangle| = \xi \Delta$, μ — энергия Ферми. В приближении самосогласованного поля, когда плотность вероятности n -му атому иметь координату u_n описывается выражением для смещенного гармонического осциллятора [9], выражение для свободной энергии системы с гамильтонианом (1) имеет вид

$$\Omega = -\frac{T}{N} \sum_{i=1,2}^k \ln(1 + e^{-\frac{\epsilon_i(k) - \mu}{T}}) + \frac{\kappa_{\perp}}{2} (u^2 + \sigma) + \frac{\kappa_{\parallel}}{2} (u^4 + 6\sigma u^2 + 3\sigma^2) - \frac{T}{2} \ln \sigma - Pa^2 u,$$

где a — межатомное расстояние вдоль цепи, P — внешнее давление, а $u = |\langle u_n \rangle|$ и $\sigma = \langle (u_n - \langle u_n \rangle)^2 \rangle$ — вариационные параметры, определяемые из условия минимума свободной энергии:

$$\begin{cases} 3\kappa_{\perp} u^2 + 3\kappa_{\parallel} \sigma - \frac{T}{\sigma} + \kappa_{\perp} = 0 \\ \kappa_{\parallel} u^3 + (\kappa_{\perp} + 3\kappa_{\parallel} \sigma) u - a^2 P = I_1(T) u - I_2(T) u^3, \end{cases} \quad (2)$$

$$I_1(T) = \frac{I_1}{\pi \mu_0 \xi^2} \int_0^{2b} \frac{dE}{E \sqrt{4b^2 - E^2}} \left[\frac{E - \mu_0}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_0}{T}\right)} + \frac{E + \mu_0}{1 + \exp\left(-\frac{E + \mu_0}{T}\right)} \right],$$

$$I_2(T) = \frac{1}{2\pi\mu_0^3} \int_0^{2b} \frac{dE}{E^3 \sqrt{4b^2 - E^2}} \left[\frac{E^3 - \mu_0^3}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_0}{T}\right)} + \frac{E^3 + \mu_0^3}{1 + \exp\left(-\frac{E + \mu_0}{T}\right)} \right] - \frac{1}{2\pi\mu_0^3} \int_0^{2b} \frac{dE}{E^3 \sqrt{4b^2 - E^2}} \left[\frac{(E - \mu_0)^2}{\left(1 + \exp\left(\frac{E - \mu_0}{T}\right)\right)^2} + \frac{(E + \mu_0)^2}{\left(1 + \exp\left(-\frac{E + \mu_0}{T}\right)\right)^2} \right]$$

где μ_0 — энергия Ферми в высокотемпературной фазе. Анализ системы уравнений (2) показывает, что при $P=0$ при выполнении неравенства

$$I_1(T) < 2\kappa_{\perp} + \frac{2}{\kappa_{\parallel}} I_1(T) I_2(T) - \frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{\parallel}} I_2(T) \quad (3)$$

в системе происходит ФП II рода при температуре T_c , определяемой из условия:

$$3\kappa_{\parallel} T_c = I_1(T_c) (I_1(T_c) - \kappa_{\perp}). \quad (4)$$

При выполнении условия, обратного (3), в системе происходит ФП I рода с критической температурой устойчивости высокотемпературной фазы, определяемой (4) и критической температурой устойчивости низкотемпературной фазы T_c^- , определяемой из уравнения:

$$\left[3I_1(T_c^-) - 2\kappa_{\perp} + \frac{\kappa_{\perp}}{\kappa_{\parallel}} I_2(T_c^-) \right]^2 = 24\kappa_{\parallel} T_c^- \left(1 + \frac{I_2(T_c^-)}{\kappa_{\parallel}} \right) \left(1 - \frac{I_2(T_c^-)}{2\kappa_{\parallel}} \right).$$

С ростом давления критические температуры ФП в исследуемой модели увеличиваются. Действительно, если при $P=0$ нетривиальное решение (2) для случая, например, ФП II рода обращается в ноль при T_c , определяемой из (4), то при $P > 0$ оно еще отлично от нуля при этой температуре: $u \approx a^2 P / (3\kappa_{\parallel} \sigma(T_c) + \kappa_{\perp} - I_1(T_c)) > 0$, т. е. ФП происходит при более высокой температуре. Увеличение T_c с ростом давления связано в данной модели, воспроизводящей структуру $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ [5], с уменьшением удельного объема кристалла при смещениях атомов поперек слоев, в отличие от случая смещения в плоскости слоев, когда изменения удельного объема не происходит и главную роль в зависимости T_c от давления играет изменение упругих постоянных. На рис. 3 приведена (P, T) -диаграмма, полученная численным решением (2). Видно, что с ростом давления область сосуществования двух фаз уменьшается и в точке (T^*, P^*) вырождается в линию ФП II рода. Это связано с тем, что $I_1(T)$, как видно из (2), монотонно убывает с ростом температуры. Поэтому при достаточно низких температурах ФП (при низком давлении) может выполняться условие, обратное (3), а при увеличении T_c с ростом давления $I_1(T)$ уменьшается и, начиная с некоторой температуры T^* , определяемой из условия.

$$I_1(T^*) = \kappa_{\perp} \frac{2\kappa_{\parallel} - I_2(T^*)}{\kappa_{\parallel} - 2I_2(T^*)},$$

происходит ФП II рода. При достижении же давления \tilde{P} , ФП при котором осуществляется при температуре \tilde{T} , удовлетворяющей условию $I_1(\tilde{T}) = \kappa_{\perp}$, ФП, как следует из (2), происходит непрерывно: линия фазовых переходов обрывается. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными в [2] экспериментальными данными для $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$, из которых видно, что величина гистерезиса ФП уменьшается с ростом

давления. Экстраполяция этой зависимости в область больших давлений указывает, что при $P^* = 18$ кбар величина гистерезиса обращается в ноль, т. е. ФП меняет род с первого на второй.

Таким образом, поскольку доля заполнения зоны проводимости $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ не кратна ее разбиению при ФП с сохранением гексагональной симметрии решетки, при котором минимальны упругие напряжения, пайерлсовский переход в $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ осуществляется без диэлектризации, сопровождающей обычно переход с образованием ВЗП. Возможно, именно с этим обстоятельством связано подавление перехода металл-диэлектрик в α — $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [10] при введении сверхстехиометрического мода, сопровождающегося изменением доли заполнения зоны проводимости. Полученные результаты указывают перспективность разработки материалов либо недиелектризирующихся при пайерлсовском переходе, либо вообще не испытывающих такого перехода. Впервые на примере $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ показано, что пайерлсовский переход с увеличением периода сверхрешетки в плоскости слоев может происходить за счет поперечных, а не продольных смещений и сопровождаться уменьшением удельного объема, что проявляется в большом положительном значении dT_c/dP .

SUMMARY. It is shown that phase transition in $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ is the Peierls transition with an increase in hexagonal superlattice period in the plane of layers with $\sqrt{3}a_0$ up to $3a_0$, where a_0 — a lattice parameter of NbS_2 . Distinctive peculiarities of the above transition are as follows: 1) transition occurs without dielectrization because slot forms not at the Fermi level; 2) an increase of the period is a result of atoms' shifts along axis C rather than in the layers' plane. (P, T)-diagram for the model Hamiltonian is constructed. The results obtained permit satisfactorily describing available experimental data on phase transition in $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$.

1. Сверхпроводящие свойства ромбической фазы триоксида бис-(этилендитиоло)тетрафлуорвалена / Э. Б. Ягубский, И. Ф. Щеголев, С. И. Песочный и др. // Письма в ЖЭТФ.— 1984.— 39, № 6.— С. 275—277.
2. Магнитный фазовый переход в $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ под давлением / Балла Д. Д., Бондаренко А. В., Запорожский В. Д. и др. // Физика низких температур.— 1985.— 11, № 12.— С. 1289—1292.
3. Van Laar B., Rietveld H. M., Ijdo D. J. Magnetic and crystallographic structures of Me_xNbS_2 and Me_xTaS_2 // J. Solid State Chem.— 1971.— 3.— P. 154—160.
4. Yoffe A. D. Physical properties of intercalated solids // Solid State Ionics.— 1983.— 9—10.— P. 59—70.
5. Булаевский Л. Н. Структурные переходы с образованием волны зарядовой плотности в слоистых соединениях // Успехи мат. наук.— 1976.— 120, № 2.— С. 259—271.
6. The crystal structure and magnetic susceptibility of MnNb_3S_6 , FeNb_3S_6 , CoNb_3S_6 and NiNb_3S_6 / K. Anzenhofer, I. M. van den Berg, P. Cossee, I. N. Helle // J. Phys. Chem. Solids.— 1970.— 31, N 5.— P. 1057—1067.
7. Pressure effect on superconducting NbSe_2 and NbS_2 / R. E. Jones, H. R. Shanks, D. K. Finnemore, B. Morosin // Phys. Rev.— 1972.— 69, N 3.— P. 835—838.
8. Булаевский Л. Н. Структурный (пайерлсовский) переход в квазиодномерных кристаллах // Успехи физ. наук.— 1975.— 115, № 2.— С. 263—300.
9. Блинц Р., Жэкиш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.— М.: Мир, 1975.— 398 с.
10. Сверхпроводящий переход в диэлектрической α -фазе $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$, допированной иодом / Э. Б. Ягубский, И. Ф. Щеголев, В. Н. Лаухин и др. // Письма в ЖЭТФ.— 1984.— № 9.— С. 387—389.

Харьк. политехн. ин-т

Поступило 13.11.87