Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 5, с. 412 – 418

Взаимодействие волн зарядовой плотности в моноклинной фазе NbS_3[1)]

В. Я. Покровский[a 2)], *А. Л. Васильев*[b,c,d], *Н. Б. Болотина*[b], *А. Г. Иванова*[b], *С. В. Зайцев-Зотов*[a,e], *С. Г. Зыбцев*[a], *А. А. Синченко*[f]

[a] *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия*

[b] *Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", 119333 Москва, Россия*

[c] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

[d] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Долгопрудный, Россия*

[e] *Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", факультет физики, 105066 Москва, Россия*

[f] *Laboratoire de Physique des Solides, Universite Paris-Saclay, CNRS, 91405 Orsay Cedex, France*

Поступила в редакцию 13 ноября 2024 г.
После переработки 17 января 2025 г.
Принята к публикации 20 января 2025 г.

В моноклинном политипе NbS_3-II, моноклинная $\mathbf{b}$-ось которого совпадает с направлением наибольшей проводимости, при комнатной температуре наблюдаются две волны зарядовой плотности (ВЗП): ВЗП-0 с волновым вектором $\mathbf{q}_0 = 0.5\mathbf{a}^* + 0.352\mathbf{b}^* + 0.5\mathbf{c}^*$ и ВЗП-1 с волновым вектором $\mathbf{q}_1 = 0.5\mathbf{a}^* + 0.298\mathbf{b}^* + 0.5\mathbf{c}^*$. Рентгеновские дифракционные картины, полученные в температурном диапазоне 90–500 K, показали, что $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$ зависят от температуры, но для их $\mathbf{b}^*$-координат выполняется соотношение: $2q_0^{\mathbf{b}^*}(T)+q_1^{\mathbf{b}^*}(T) = \mathrm{const} = 1$. Сделан вывод, что волновой вектор ВЗП-1 $\mathbf{q}_1$ определяется не только нестингом поверхностей Ферми, но и значением $\mathbf{q}_0$, подстраиваясь под его вторую гармонику, что свидетельствует о взаимодействии волн зарядовой плотности. Данный вывод подтверждается структурными исследованиями образцов NbS_3-II, решетка которых сильно деформирована в связи с высокой концентрацией двойников. В этих образцах ВЗП-0 сохраняется, а волновой вектор ВЗП-1 имеет $\mathbf{b}^*$-компоненту, не связанную с $\mathbf{q}_0$.

DOI: 10.31857/S0370274X25030128, EDN: MCTJAS

Волны зарядовой плотности (ВЗП) возникают в квазиодномерных проводниках в результате неустойчивости электронного газа относительно периодического смещения узлов решетки. Согласно классическому определению, ВЗП – это самосогласованное искажение решетки кристалла и модуляция электронной плотности. В простейшем одномерном случае поверхности Ферми (ПФ) представляют собой две параллельные плоскости, а образование ВЗП можно описать как наложение одной на другую в результате сдвига на $2k_F$, где k_F – волновое число Ферми [1]. В этом случае ВЗП характеризуется волновым вектором $\mathbf{q} = 2k_F$. Взаимодействие между проводящими цепочками в трехмерном кристалле приводит к гофрировке ПФ, и их уже невозможно идеально совместить сдвигом в k-пространстве. В этом случае вектор $\mathbf{q}$ определяется условием оптимального наложения поверхностей друг на друга – нестингом. Степень совмещения поверхностей обычно характеризуют *качеством* нестинга.

Усложнение свойств ВЗП может быть связано также со сложностью структуры ПФ. Наложение различных частей ПФ происходит за счет разных векторов нестинга. В результате в кристалле возникают и сосуществуют две или несколько ВЗП.

Интерес к квазиодномерному соединению NbS_3 в последние годы сосредоточился на моноклинном политипе (фазе II), в котором наблюдается три ВЗП [1, 2]. Две из них, ВЗП-0 и ВЗП-1, с волновыми векторами $\mathbf{q}_0 = (0.5\,0.352\,0.5)$ и $\mathbf{q}_1 = (0.5\,0.298\,0.5)$, существуют при комнатной температуре [3–5]. Температуры формирования ВЗП-1, $T_{P1} = 360\,\mathrm{K}$ [6], и ВЗП-0, $T_{P0} = 460\,\mathrm{K}$ [7], определены из транспортных измерений по четким особенностям на температурных

[1)] См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)] e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

зависимостях сопротивления, $R(T)$. Ниже T_{P1} и T_{P0} наблюдается нелинейная проводимость, связанная со скольжением ВЗП-1 и ВЗП-0 соответственно.

Структурные исследования NbS_3-II ранее проводились только методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [3–6]. В [8] данные ПЭМ были дополнены данными сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В [3–6] определены значения $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$ при комнатной температуре. Электронограммы были сняты также при нескольких температурах выше комнатной [6]. Установлено, что при нагреве выше 350 К интенсивность сателлитов с вектором $\mathbf{q}_1$ резко уменьшается, при 393 К на месте $\mathbf{q}_1$ видны лишь диффузные полосы, а при 448 К, максимальной температуре измерений, следы $\mathbf{q}_1$ отсутствуют. При этом сателлиты, связанные с $\mathbf{q}_0$, остаются. Эти результаты позволили связать T_{P1} с ВЗП-1, т.е. с искажением, характеризуемым вектором $\mathbf{q}_1$ [6]. Значение T_{P0} было установлено значительно позже, и, к настоящему времени, – только на основании транспортных исследований [7]: измерения $R(T)$ NbS_3-II в атмосфере аргона выявили максимум $d\log R/d(1/T)$ при температуре 460 ± 10 К, ниже которой наблюдалась пороговая нелинейная проводимость. Был сделан вывод, что особенность $R(T)$ соответствует температуре T_{P0}, ниже которой образуется ВЗП-0[3)].

Давно замечено, в частности, в [6], что, в пределах точности эксперимента, сумма длин продольных ($\mathbf{b}^*$-) компонент $\mathbf{q}_1$ и второй гармоники $\mathbf{q}_0$ равна периоду $\mathbf{b}^*$ обратной решетки: $q_1^{\mathbf{b}^*} + 2q_0^{\mathbf{b}^*} = 1$. Поскольку векторы $2\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{1} - 2\mathbf{q}_0$ характеризуют одно и то же искажение, это равенство означает, что $\mathbf{b}^*$-компонента $\mathbf{q}_1$ соответствует 2-й гармонике $\mathbf{q}_0$. Однако на основании наблюдения четкого перехода при T_{P1} авторы [6] пришли к выводу, что ВЗП-1 и ВЗП-0 независимы. Тем не менее вопрос о том, случайно ли такое соотношение между $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_0$, оставался открытым.

В данной работе представлены результаты синхротронных рентгеноструктурных исследований монокристаллов NbS_3-II в диапазоне температур 90–500 К. Подтверждены значения T_{P0} и T_{P1} как температур образования ВЗП-0 и ВЗП-1 соответственно. Обнаружены температурные зависимости $\mathbf{q}$-векторов ВЗП-0 и ВЗП-1, причем их $\mathbf{b}^*$-компоненты изменяются так, как если бы ВЗП-1 (основная гармоника) являлась второй гармоникой ВЗП-0. Сделан вывод, что одним из факторов, определяющих $\mathbf{b}^*$-компоненту ВЗП-1, является ее подстройка под вторую гармонику ВЗП-0. Этим можно объяснить особенности сверхструктур, наблюдаемые в образцах NbS_3-II, решетка которых сильно деформирована в связи с высокой концентрацией двойников [9, 10].

Дифракционные карты были получены на дифрактометре станции ID28 в Европейском центре синхротронного излучения, оснащенном гониометром с геометрией Эйлера и детектором PILATUS3 1M. Измерения проводились на длине волны 0.6968 Å, диаметр пучка на образце был около 40 мкм. Дифракционные изображения были получены в беззатворном режиме с шагом 0.25 градуса на кадр. Данные были обработаны с помощью программного обеспечения CrysAlis (Rigaku – Oxford Diffraction). Высококачественные реконструкции/разрезы были подготовлены с использованием локально разработанного программного обеспечения.

Дифракционные исследования проводились при фиксированных температурах в диапазоне 90–500 К с шагом 10 К. Исследованы два вискера II фазы, выращенные в ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН, шириной около 20 мкм. Более высокое качество рефлексов было получено на образце # 1, данные для которого представлены в настоящей работе. На образце # 2 получены качественно сходные результаты.

Рентгеноструктурные исследования подтвердили параметры решетки ($a \approx 9.65$ Å, $b \approx 3.35$ Å, $c \approx \approx 19.9$ Å, $\beta \approx 110.7°$)[4)] и известных ранее искажений $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$, однако получен и ряд новых данных о структуре NbS_3-II и сверхструктурах в этом соединении. На рисунке 1 приведены два сечения дифракционной картины. Сечение плоскостью $k = 0$, перпендикулярной $\mathbf{b}^*$, показано на рис. 1a (некоторые другие сечения с $k = \text{const}$ представлены на рис. S1 в дополнительных материалах). Дифракционная картина "зашумлена" вкладом мелких блоков мозаичности и дефектами упаковки на границах двойниковых доменов. Слабые концентрические дуги дебаевской дифракции, предположительно, свидетельству-

[3)]Максимальная температура исследований NbS_3-II в ПЭМ [6] была 448 К, чуть ниже T_{P0}. Однако и полученные в [6] кривые $R(T)$ содержат информацию о T_{P0} – максимумы $d\ln R/d(1/T)$ при 450–470 К, но авторы не стали приводить этих данных.

[4)]Выбор моноклинной решетки неоднозначен. Для большинства известных политипов предпочтительнее решетка с углом моноклинности 97°–98°. Подобная решетка с параметрами $a \approx 9.65$ Å, $b \approx 3.35$ Å, $c \approx 18.8$ Å, $\beta \approx 98°$ могла бы быть выбрана и для NbS_3-II. Выбор решетки с углом 110.7° и базисными векторами $\mathbf{a}' = -\mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{a} + \mathbf{c}$ продиктован особенностями строения NbS_3-II. Следует заметить, что переход в более косоугольную решетку меняет l-индекс вектора ВЗП на $h + l$. Так, $\mathbf{q}$-вектор с координатами $(0.5\,y\,0)$ получает координаты $(0.5\,y\,0.5)$.

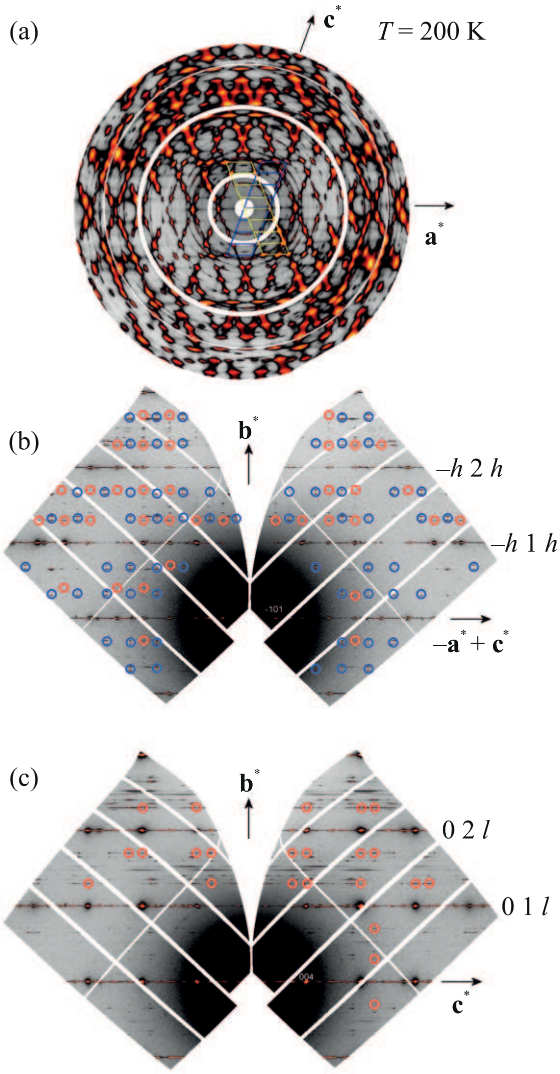

Рис. 1. (Цветной онлайн) Разрезы дифракционной картины NbS_3-II плоскостями $k = 0$ (a), $-h + l = 0$ (b) и $h = 0$ (c). На рисунке 1a обозначены фрагменты двойниковых решеток (синим и желтым). Синими кружками на рис. 1b выделены пары сателлитных рефлексов на концах векторов $\pm\mathbf{q}_0 = \pm(0.5\,0.35\,0.5)$ и $\pm\mathbf{q}_1 = \pm(0.5\,0.30\,0.5)$. Красными кружками на рис. (b) и (c) выделены сателлиты на концах вектора $\pm(\mathbf{1} - 2\mathbf{q}_0) = \pm(0\,0.30\,0)$. Данные получены при $T = 200$ K

ют о дефектах на поверхности вискеров. Как видно из рис. 1a, кристалл двойникуется и состоит из доменов, обратные решетки которых связаны поворотом на 180° вокруг общей оси $h\|\mathbf{a}^*$. Как легко показать, их прямые решетки связаны поворотом вокруг оси c или отражением в плоскости, перпендикулярной оси (рис. 1 в [10]). Подробнее вопрос о двойниковании рассмотрен в дополнительных материалах.

Показанные на рис. 1b, c разрезы дифракционной картины плоскостями $-h + l = 0$ и $h = 0$ содержат в междоузлиях обратной решетки многочисленные сателлиты hkl с дробными k-индексами и диффузные полосы (некоторые другие сечения с $h = \text{const}$ представлены на рис. S2 в дополнительных материалах). Очевидно, что плоскость $h = 0$ (рис. 1c) является координатной плоскостью $(\mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ обратной решетки и содержит исключительно сателлиты с нулевыми h-индексами. Плоскость $-h+l = 0$ (рис. 1b) включает координатный вектор $\mathbf{b}^*$ и диагональ грани $-\mathbf{a}^* + \mathbf{c}^*$. В этом сечении можно наблюдать сателлиты как с целыми, так и половинными h, l-индексами. Кроме составляющих большинство рефлексов с дробными индексами $k = \pm 0.30$ и $k = \pm 0.35$, в сечениях присутствуют сателлиты и диффузные полосы на других k-уровнях, включая $k \approx \pm 0.4$ и $k \approx 0.5$.

Сателлиты с фиксированными h- и k-индексами и переменными l-индексами были использованы нами для анализа температурной эволюции сверхструктур. Результаты представлены на рис. 2 в виде трех температурных карт для четырех групп сателлитов. Для каждой из карт значения h и k выбраны так, чтобы исследовать температурную эволюцию одной или двух групп. По горизонтали на каждой карте отложена $\mathbf{c}^*$-компонента. Интегральная интенсивность каждого рефлекса в функциональной зависимости от температуры получена интегрированием измеренных дифракционных данных по сечениям цилиндра радиусом 0.002 Å^{-1}. Две координаты, (h и k), определяют ось цилиндра и обозначены справа от карты, а третья координата (l) – переменная, отложенная по горизонтали на рис. 2. Таким образом, каждая вертикальная полоса на карте – интенсивность одного сателлита как функция температуры. Более темные полосы соответствуют более интенсивным рефлексам.

На центральной панели рис. 2b значения h и k выбраны так, чтобы исследовать температурную эволюцию $\mathbf{q}_1$. Первое, что бросается в глаза – исчезновение сателлитов выше 360 K, что подтверждает связь ВЗП-1 с искажением $\mathbf{q}_1$ и $T_{P1} = 360$ K [6]. Аналогичным образом, верхняя панель (a) иллюстрирует температурную эволюцию $\mathbf{q}_0$. Исчезновение рефлексов выше 450 K доказывает, что особенность на $R(T)$ при T_{P0} и нелинейная проводимость ниже этой температуры [7] связаны с ВЗП-0. Заметим, что ситуация с $\mathbf{q}_0$ сложнее, чем с $\mathbf{q}_1$. Выше 270 K рефлексы становятся диффузными и исчезают при 360 K, а в диапазоне температур 360–450 K появляются две более узкие линии, соответствующие рефлексам с волновым вектором $\mathbf{q}'_0$ $(0.5\,0.35\,0)$. Столь явная особенность в области T_{P1} указывает на взаимодействие ВЗП-1 и ВЗП-0.

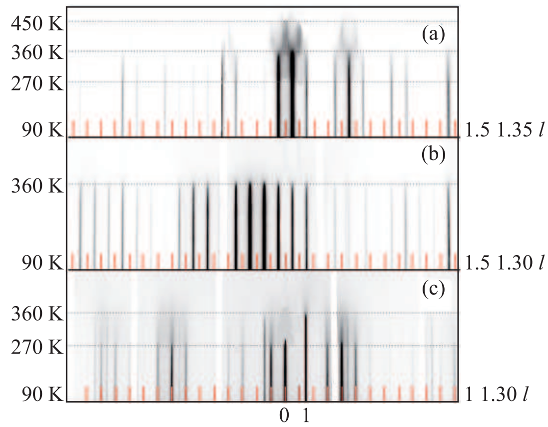

Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости интенсивности сателлитных рефлексов в диапазоне $T = 90{-}500$ K, построенные вдоль линий: (a) – $1.5\,1.35\,l$ – соответствует векторам $\mathbf{q}_0 = (0.5\,0.35\,0.5)$ и $\mathbf{q}'_0 = (0.5\,0.35\,0)$; (b) – $1.5\,1.30\,l$ – соответствует вектору $\mathbf{q}_1 = (0.5\,0.3\,0.5)$; (c) – 1 1.30 l – соответствует вектору $\mathbf{1} - 2\mathbf{q}_0 = (0\,0.3\,0)$

Взаимосвязь ВЗП-1 и ВЗП-0 стала еще очевиднее после того, как значения $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$ были уточнены за счет усреднения по десяткам–сотням наблюдавшихся рефлексов, включая рефлексы второго порядка. На рис.3 представлены температурные зависимости модулей $\mathbf{b}^*$-компонент этих двух волновых векторов. Ниже примерно 240 K продольные компоненты $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$ не зависят от температуры в пределах точности эксперимента ($\sim 10^{-4}\mathbf{b}^*$), и их значения, 0.3506 и 0.2989, согласуются с полученными ранее. Выше 250 K продольная компонента $\mathbf{q}_0$ возрастает, а компонента $\mathbf{q}_1$ – уменьшается. Диффузные полосы $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$ видны существенно выше соответствующих точек переходов, что позволило отследить изменение $\mathbf{q}_1$ до температуры 380 K, при которой $q_1^{\mathbf{b}^*} = 0.292$, а $\mathbf{q}_0$ – до максимальной температуры эксперимента, 500 K, при которой $q_0^{\mathbf{b}^*} = 0.356$[5]. Заметим, что с флуктуациями ВЗП-0 может быть связан диэлектрический ход $R(T)$ вплоть до 540 K [7].

На рисунке 3 показано также значение $(q_1^{\mathbf{b}^*} + 2q_0^{\mathbf{b}^*})/3$. Видно, что эта величина постоянная и в пределах точности измерений равна 1/3, т.е. $q_1^{\mathbf{b}^*} + 2q_0^{\mathbf{b}^*} = 1$, или, $q_1^{\mathbf{b}^*} = 1 - 2q_0^{\mathbf{b}^*}$. Это соотношение могло бы означать, что ВЗП-1 – 2-я гармоника ВЗП-0, однако ненулевые $\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{c}^*$-компоненты ВЗП-1 не соответствуют этой гипотезе. Кроме того, 2-я гармоника ВЗП-0 с единственной ненулевой компонентой вдоль $\mathbf{b}^*$ видна на дифрактограммах (рис. 2c)[6]. Можно заметить, что $\mathbf{q}_1$ и $2\mathbf{q}_0$ – два разных искажения решетки, хотя оба исчезают при 360 K[7]. В частности, для $2\mathbf{q}_0$, как и для $\mathbf{q}_0$ (рис. 2a), температура 270 K – особая точка, выше которой рефлексы размываются. Для $\mathbf{q}_1$ (рис. 2b) при 270 K особенностей не наблюдается.

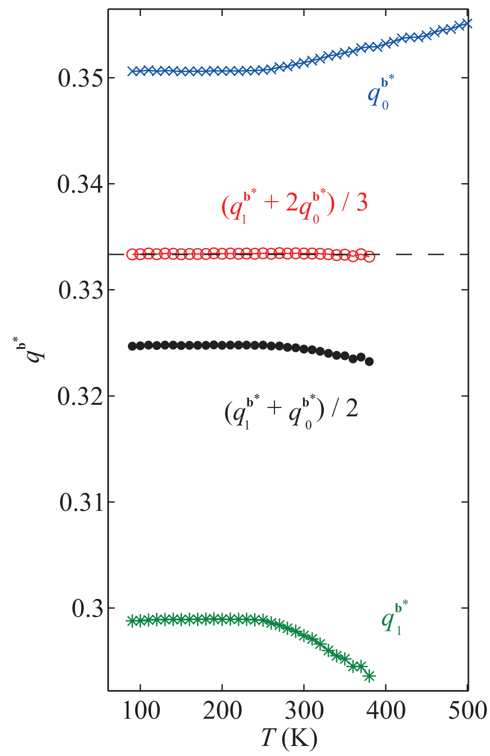

Рис. 3. (Цветной онлайн) Температурные зависимости $q_1^{\mathbf{b}^*}$, $q_0^{\mathbf{b}^*}$ и величин $(q_1^{\mathbf{b}^*} + 2q_0^{\mathbf{b}^*})/3$ и $(q_1^{\mathbf{b}^*} + q_0^{\mathbf{b}^*})/2$. Пунктирной линией показано значение $q^{\mathbf{b}^*} = 1/3$

Наблюдаемая картина приводит нас к выводу, что ВЗП-1 существует отдельно от ВЗП-0, но ее продольная компонента подстраивается под 2-ю гармонику ВЗП-0. Данный вывод несколько расходится с выводом работы [11], в которой рассчитаны три независимых значения $\mathbf{q}$-вектора, определяемых условиями нестинга ПФ в NbS_3-II: их $\mathbf{a}^*$- и $\mathbf{b}^*$-компоненты соответственно $(0.5\,0.361)$, $(0\,0.299)$ и $(0\,0.339)$. Первое искажение авторы [11] отождествили с ВЗП-0, второе – с ВЗП-1 (приписав наблюдаемую в эксперименте компоненту $1/2\mathbf{a}^*$ уже существующему благодаря ВЗП-0 удвоению периодичности вдоль $\mathbf{a}$)[8]. С одной стороны, результаты расчетов [11] под-

[5] $\mathbf{b}^*$ – компоненты $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}'_0$ в пределах точности эксперимента совпадают.

[6] Линии с дробными l мы связываем с двойникованием.

[7] На ID28 наблюдалась также 2-я гармоника ВЗП-1, $2\mathbf{q}_1$ (см. рис. 1c, а также, – дополнительные материалы, рис. S3).

[8] Третий максимум авторы [11] связали с ВЗП-2, образующейся ниже $T_{P2} = 150$ K [1, 2]. Поскольку искажение, связанное с этой ВЗП, пока не наблюдалось, данное предположение сделано методом исключения.

тверждают, что оптимизация нестинга (как условие максимума функции отклика Линдхарда) – главное условие, определяющее **q**-вектор ВЗП, и ставят под сомнение подходы, согласно которым нестинг не так существенен (см., например, [12]). С другой стороны, наши данные свидетельствуют о взаимосвязи ВЗП-1 и ВЗП-0. Можно предположить, что $\mathbf{b}^*$-компонента $\mathbf{q}_1$ не сильно отклоняется от значения, определяемого условием нестинга (0.299 согласно [11]), что позволяет сохранить выигрыш электронной энергии при формировании ВЗП-1. При этом дополнительный выигрыш энергии объясняется подстройкой ВЗП-1 под 2-ю гармонику ВЗП-0. В каком-то смысле, ВЗП-1 подстраивается под соизмеримость, но не с основной решеткой, что многократно обсуждалось (например, [1, 4, 5, 13, 14]), а с другой ВЗП. Влияние данного фактора на период ВЗП ранее не рассматривалось. Отметим, что интенсивность рефлексов от ВЗП-1 ниже, чем от ВЗП-0 [5, 6, 8], так что именно $\mathbf{q}_1$ подстраивается под $\mathbf{q}_0$, а не наоборот.

Сосуществование двух ВЗП наблюдается в родственных соединениях – $NbSe_3$ и моноклинной фазе TaS_3, однако ни в одном из этих случаев ВЗП не имеют $\mathbf{b}^*$-компонент, находящихся в аналогичном отношении друг к другу. В обоих случаях полусумма двух $\mathbf{b}^*$-компонент близка к 1/4, что соответствует среднему значению заполнения зон проводимости. Аналогично [11], для NbS_3-II полусумма $\mathbf{b}^*$-компонент $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$ должна быть близка к 1/3, однако, как видно из рис. 3, величина $(\mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_1)/2$ существенно меньше 1/3 и гораздо сильнее меняется с температурой, чем $2\mathbf{q}_0 + \mathbf{q}_1$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что $\mathbf{b}^*$-компонента $\mathbf{q}_1$ подстраивается под 2-ю гармонику $\mathbf{q}_0$. Ниже мы приводим результаты наших недавних структурных исследований, подтверждающие этот вывод.

Один из способов проверить предположение о подстройке ВЗП-1 под ВЗП-0 – добавить какую-нибудь степень свободы, изменение которой может "расцепить" ВЗП-1 и ВЗП-0. Возможная степень свободы – деформация кристалла. Например, в [15] показано, что, повышая давление, можно переводить ВЗП (в 2H-$TaSe_2$) из соизмеримого в несоизмеримое состояние по отношению к решетке и обратно (наблюдать "lock-in transition").

Структурных исследований NbS_3-II в условиях деформации, созданной внешней силой, до сих пор не проводилось, однако недавние исследования выявили огромные внутренние напряжения в кристаллах [16, 17]. Методом электронной дифракции [9, 10] наблюдался политип NbS_3-IIa, близкий к NbS_3-II по структурному мотиву, однако имеющий иные постоянные решетки. Эти аномальные образцы можно рассматривать как фазу II, в которой двуосная деформация связана [17][9)] с высокой плотностью двойников [10]. На то, что образцы NbS_3-IIa не следует рассматривать как отдельную фазу, указывают и ее постоянные решетки[10)]. При этом сверхструктурные искажения в образцах NbS_3-IIa [9, 10] позволили говорить об их качественном отличии от "обычных" NbS_3-II: в них наблюдалась ВЗП-0 с тем же значением $\mathbf{q}_0$, однако искажения с вектором $\mathbf{q}_1$ в NbS_3-IIa не обнаружено (при этом наблюдались искажения с $q^{\mathbf{b}^*} = 0.477$ [9] и $\mathbf{q} = (0\,0.46,\,0)$ [10]).

Наблюдаемая нами связь между $\mathbf{q}_1$ и $\mathbf{q}_0$ позволяет объяснить полученные в [9, 10] сверхструктурные данные. Представим, что мы непрерывно деформируем NbS_3-II, превращая "обычную" ячейку в аномальную. С ростом деформации кристалла ВЗП-1 все труднее "усидеть на двух стульях", подстраиваясь и под условие нестинга, и под 2-ю гармонику ВЗП-0. При достижении некоторой критической деформации решетки ВЗП-1 выходит из "подчиненного" положения по отношению к ВЗП-0, т.е. происходит "расцепление" ВЗП-0 и ВЗП-1. Это слабо влияет на ВЗП-0, однако приводит к подавлению ВЗП-1, либо существенно изменяет ее волновой вектор[11)].

Предложенное объяснение можно было бы проверить, используя методику рентгеноструктурных исследований в условиях регулируемого растяжения вдоль оси **c**, сжатия вдоль **a** или даже двуосной деформации [18]. Было бы интересно наблюдать переход к расцеплению ВЗП-0 и ВЗП-1 как функцию деформации. Отметим, что скачкообразное изменение свойств ВЗП, имеющее вид перехода первого рода, наблюдается при одноосной деформации ромби-

[9)] Хотя двойникование само по себе не вызывает напряжений, в [17] показано, что внутреннее напряжение может быть обусловлено в реальных кристаллах процессом их роста: при одновременном зарождении нового слоя во многих центрах из-за моноклинности структуры некоторые двойники будут "упираться" друг в друга. Этим и объясняется возникновение напряжений в аномальных образцах.

[10)] Значения a и c согласно [9] равны соответственно ~ 0.87 нм и 2.17 нм, согласно [10], — 0.91 нм и 2.0 нм. Это значит, что, по сравнению с фазой II, значение a уменьшено на ~ 11.5 % [9] и на 6.6 % [10], а значение c увеличено на 9.6 % [9] и на 1 % [10] (период b в пределах погрешности экспериментов не изменился). Таким образом, изученные аномальные образцы можно рассматривать как фазу II, в которой возникла двуосная деформация, причем, в [9] более сильная, чем в [10].

[11)] Мы не можем сказать, является ли новая сверхструктура в аномальных образцах той же ВЗП-1, которая наблюдалась в "обычных" вискерах NbS_3-II, но с сильно изменившимся **q**-вектором.

ческой фазы TaS_3 [19–21], однако его происхождение на микроскопическом уровне пока не установлено.

Для иллюстрации влияния деформации кристалла на ВЗП-1 можно также вспомнить о воздействии одноосного растяжения ε NbS_3-II на T_{P1}. Наблюдается относительно высокая чувствительность T_{P1} к деформации кристалла NbS_3-II вдоль оси b [2, 22–24][12]. Вероятно, при деформации образца NbS_3-II изменяются условия нестинга для ВЗП-1, и подстройка $q_1^{\mathbf{b}^*}$ под $2q_0^{\mathbf{b}^*}$ уменьшает выигрыш в энергии электронов, что и объясняет относительно высокое значение $|d\log T_{P1}/d\varepsilon|$.

Итак, нами представлены результаты синхротронных исследований NbS_3-II в диапазоне температур 90–500 K. Данные подтверждают, что $T_{P1} = 360$ K – температура исчезновения сателлитов с вектором $\mathbf{q}_1$, т.е. ВЗП-1. Обнаружено также, что сателлиты с вектором $\mathbf{q}_0$ исчезают выше 450 K, подтверждая предположение [7], что $T_{P0} = 460 \pm 10$ K – точка образования ВЗП-0, характеризуемой $q_0^{\mathbf{b}^*} = 0.352$. Наблюдались температурные зависимости $\mathbf{b}^*$-компонент $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_1$. Зависимости выглядят так, как если бы ВЗП-1 являлась второй гармоникой ВЗП-0. Сделан вывод, что ВЗП-1 и ВЗП-0 взаимосвязаны, причем ВЗП-1 подстраивается под ВЗП-0. Таким образом, точное значение $\mathbf{q}_1$ определяется не условием нестинга ПФ (роль которого мы не отрицаем), а соизмеримостью с ВЗП-0. При этом необходимо подчеркнуть, что взаимодействие ВЗП-1 и ВЗП-0 – двустороннее. Так, появление ВЗП-1 ниже $T_{P1} = 360$ K приводит к изменению волнового вектора ВЗП-0 с $\mathbf{q}_0'$ на $\mathbf{q}_0$, имеющий другую l-компоненту.

Анализ недавних исследований NbS_3 в ПЭМ [9, 10] показал, что в этих работах наблюдалась фаза II с параметрами решетки, искаженными из-за высокой концентрации двойников. В таких аномальных образцах ВЗП-0 сохраняется, а волновой вектор второй ВЗП имеет совершенно другую $\mathbf{b}^*$-компоненту, близкую к 0.5. Это наблюдение может означать, что при некоторой деформации кристалла происходит расцепление (unlock) ВЗП-1 и ВЗП-0, что подтверждает сделанный нами вывод о значении $\mathbf{q}_1$ в обычных образцах NbS_3-II.

Добавим, что данная краткая статья содержит лишь частичный анализ результатов рентгеноструктурных исследований. Полученные дифрактограммы содержат данные о сверхструктурах, требующие дальнейшего осмысления. Так, объяснения ждут превращение $\mathbf{q}_0$ в $\mathbf{q}_0'$ выше 360 K (рис. 2a), размытие и подавление некоторых рефлексов выше 270 K (рис. 2a,c и S3 из дополнительных материалов), и ряд других вопросов.

[12] Удлинение вискеров на 1.4 % понизило T_{P1} с 360 до 280 K. Этот результат был повторен нами на другом образце: такое же понижение T_{P1} было достигнуто растяжением $\varepsilon \approx 0.8$ %. Таким образом, $d\log T_{P1}/d\varepsilon \approx -30$. Для сравнения, для ромбической фазы TaS_3 $d\log T_P/d\varepsilon \approx -24$ [22, 23], а для $K_{0.3}MoO_3$, – заметно меньше, ≈ -8 [24].

Авторы благодарны А. А. Босаку, принимавшему участие в подготовке и проведении дифракционных исследований, обработке данных и обсуждении.

Финансирование работы. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект # 22-42-09018. Анализ дифракционных данных выполнен в рамках государственного задания Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. P. Monceau, Adv. Phys. **61**, 325 (2012).
2. S. G. Zybtsev, V. Y. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova et al. (Collaboration), Phys. Rev. B. **95**, 35110 (2017).
3. T. Cornelissens, G. Tendeloo, J van Landuyt, and S. Amelinckx, Phys. Status Solidi a **48**, K5 (1978).
4. F. W. Boswell and A. Prodan, Physica B **99**, 361 (1980).
5. C. Roucau, J. Phys. Colloques **44**, C3-1725 (1983).
6. Z. Z. Wang, P. Monceau, H. Salva, C. Roucau, L. Guemas, and A. Meerschaut, Phys. Rev. B **40**, 11589 (1989).
7. S. G. Zybtsev, V. Y. Pokrovskii, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, E. Zupanic, M. A. van Midden, and W. W. Pai, J. Alloys Compd. **854**, 157098 (2021).
8. E. Zupanič, H. J. P. van Midden, M. A. van Midden, S. Šturm, E. Tchernychova, V. Y. Pokrovskii, S. G. Zybtsev, V. F. Nasretdinova, S. V. Zaitsev-Zotov, W. T. Chen, W. W. Pai, J. C. Bennett, and A. Prodan, Phys. Rev. B **98**, 174113 (2018).
9. С. Г. Зыбцев, Н. Ю. Табачкова, В. Я. Покровский, С. А. Никонов, А. А. Майзлах, С. В. Зайцев-Зотов, Письма в ЖЭТФ **114**, 36 (2021).
10. А. Л. Васильев, А. Г. Иванова, И. Н. Трунькин, Н. Б. Болотина, В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, Письма в ЖЭТФ **119**, 917 (2024).
11. S. Conejeros, B. Guster, P. Alemany, J.-P. Pouget, and E. Canadell, Chem. Mater. **33**, 5449 (2021).
12. M. D. Johannes and I. I. Mazin, Phys. Rev. B **77**, 165135, (2008).
13. W. L. Mac Millan, Phys. Rev. B **14**, 1496 (1976).
14. K. Inagaki, M. Tsubota, K. Higashiyama, K. Ichimura, S. Tanda, K. Yamamoto, N. Hanasaki, N. Ikeda, Y. Nogami, T. Ito, and H. Toyokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 093708 (2008).
15. D. B. McWhan, R. M. Fleming, D. E. Moncton, and F. J. DiSalvo, Phys. Rev. Lett. **45**, 269 (1980).

16. В. П. Мартовицкий, А. Ю. Клоков, В. Я. Покровский, Письма в ЖЭТФ **118**, 191 (2023).
17. В. П. Мартовицкий, М. В. Никитин, В. Я. Покровский, Письма в ЖЭТФ **120**, 37 (2024).
18. A. Gallo-Frantz, V. L. R. Jacques, A. A. Sinchenko, D. Ghoneim, L. Ortega, P. Godard, P.-O. Renault, A. Hadj-Azzem, J. E. Lorenzo, P. Monceau, D. Thiaudiere, P. D. Grigoriev, E. Bellec, and D. Le Bolloc'h, Nat. Commun. **15**, 3667 (2024).
19. K. Das, M. Chung, M. J. Skove, and G. X. Tessema, Phys. Rev. B **52**, 7915 (1995).
20. S. G. Zybtsev and V. Ya. Pokrovskii, Physica B **460**, 34 (2015).
21. S. G. Zybtsev and V. Ya. Pokrovskii, Phys. Rev. B **94**, 115140 (2016).
22. R. S. Lear, M. J. Skove, E. P. Stillwell, and J. W. Brill, Phys. Rev. B **29**, 5656 (1984).
23. С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, О. М. Жигалина, Д. Н. Хмеленин, Д. Старешинич, С. Штурм, Е. Чернышова, ЖЭТФ **151**, 776 (2017).
24. С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, С. В. Зайцев-Зотов, Письма в ЖЭТФ **121**, 209 (2025).