

УДК 539.143.43

КОСВЕННЫЕ ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯДЕР В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ TlMeX₂

Н. К. Мороз, Н. Т. Мамедов, С. П. Габуда

Методом ЯМР ²⁰⁵Tl, ²⁰³Tl исследованы цепочечные кристаллы TlMeX₂. Получены данные о магнитном экранировании и косвенных обменных взаимодействиях ядер. Впервые показано, что перекрывание электронных волновых функций одно- и трехвалентных ионов металлов, расположенных в соседних цепочках, значительно превосходит перекрывание волновых функций эквивалентных ионов в цепочках. Предполагается, что связь Tl⁺—Me³⁺ в квазидвумерной подрешетке атомов металлов ответственна за верхнюю валентную зону и нижнюю зону проводимости этих полупроводников.

Полупроводники TlMeX₂ (где Me=Tl³⁺, In, Ga; X=Se, Te, S) по своей структуре являются квазиодномерными [1, 2] или квазидвумерными [3] кристаллами.

В настоящей работе приводятся результаты исследований тензоров магнитного экранирования ядер ²⁰⁵Tl и ²⁰³Tl и анизотропии спиновых об-

Параметры тензоров магнитного экранирования ядер ²⁰⁵Tl в TlMeX₂

Соединение	$K_0 \cdot 10^4$	$K_1 \cdot 10^4$
TlInSe ₂	11.2 ± 0.3	8.3 ± 0.3
TlSe	Tl ⁺	11
	Tl ³⁺	19
TlInTe ₂	15.1 ± 0.3	2.4 ± 0.3

менных взаимодействий в цепочечных кристаллах TlMeX₂. Спектры ЯМР ²⁰⁵Tl и ²⁰³Tl регистрировались при комнатной температуре в диапазоне частот 10—50 МГц.

1. Тензоры магнитного экранирования ядер ²⁰⁵Tl

На рис. 1 приведены фрагменты кристаллической структуры TlMeX₂, построенные по данным [1, 2]. В соответствии с точечной симметрией (C₄ для Tl⁺ и S₄ для Me³⁺) относительные сдвиги ЯМР ядер галлия могут быть представлены в виде суммы изотропной K₀ и аксиальной K₁ составляющих

$$DH/H_0 = K_0 + K_1/3 \cdot (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (1)$$

θ — угол между H и осью C.

В TlSe в ориентации H || C наблюдаются две линии (рис. 2). Линия, имеющая сдвиг 32.5 ± 0.3 Гс (относительно положения линии Tl⁺ в TlNO₃), совпадающий с наблюдаемым для той же ориентации H в TlInSe₂ (32.3 ± 0.3 Гс), отнесена ионам Tl⁺; линия, смещенная на 61.0 ± 0.3 Гс, — ионам Tl³⁺. Для кристаллов TlInSe₂ и TlInTe₂ значения K₀ и K₁ определялись

из ориентационных зависимостей $DH(\theta)$. Ввиду узкой ориентационной области, отвечающей разрешению сигналов ЯМР Tl^+ и Tl^{3+} (вследствие сильного обменного взаимодействия ядер; см. раздел 2), сдвиг $DH(Tl^{3+})$ в $TlSe$ определялся как $2\langle DH \rangle - DH(Tl^+)$, где $\langle DH \rangle$ — наблюдаемый сдвиг, $DH(Tl^+)$ — сдвиг в $TlInSe_2$. Полученные параметры тензоров магнитного экранирования приведены в таблице.

2. Косвенные взаимодействия ядерных спинов

Ширины линий ЯМР ^{205}Tl в ^{203}Tl более чем на порядок превышают ожидаемые на основании оценок прямых диполь-дипольных взаимодействий ядерных спинов, что указывает на доминирующую роль косвенных взаимодействий. Ограничиваясь рассмотрением только скалярных взаимодействий, гамильтониан системы (рис. 1), содержащей четыре сорта ядер-

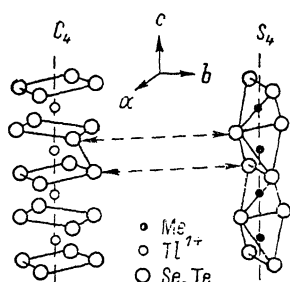


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры $TlMeX_2$.

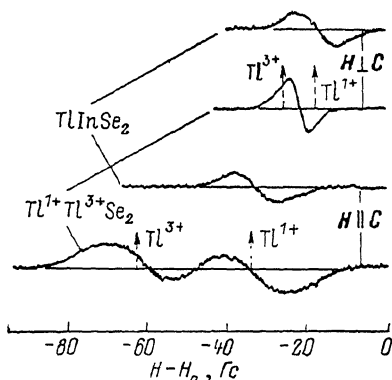


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{205}Tl , зарегистрированные при частоте 47.8 МГц и комнатной температуре, в $TlSe$ и $TlInSe_2$.

$H=0$ соответствует положению сигнала ЯМР в растворе $TlNO_3$.

ных спинов ($I=1/2$) с отличающимися значениями частот ЯМР (изотопы ^{205}Tl и ^{203}Tl в структурных положениях I (Tl^+) и II (Tl^{3+})), можно представить в виде

$$H/h = \omega(205) \left(\sum I_{zi}^I + \sum I_{zj}^{II} \right) + \omega(203) \left(\sum I_{zi}^I + \sum I_{zj}^{II} \right) + \delta \left(\sum I_{zi}^I - \sum I_{zj}^{II} \right) + \delta \left(\sum I_{zi}^I - \sum I_{zj}^{II} \right) + \sum J_{si} I_s I_i, \quad (2)$$

где $\omega(205)$ и $\omega(203)$ — средние (по положениям I, II) частоты ЯМР ^{205}Tl и ^{203}Tl ; δ — разница частот ЯМР в положениях I и II. Пусть константы обмена в (2) вдоль $[001]$ для соседних спинов (взаимодействия в цепочках) равны $J_{si} = J_{11}(Tl^+)$ и $J_{si} = J_{22}(Tl^{3+})$ соответственно; для соседних спинов ядер, принадлежащих разным ионам в плоскостях (001) , — $J_{si} = J_{12}$ (взаимодействия между цепочками). Для всех остальных взаимодействий $J_{si} = 0$ и для спинов различных изотопов $\omega(205) - \omega(203) \gg \gg J_{si}$ (случай сильного поля).

При $\delta=0$ вклад во второй момент M_2 вносят только обменные взаимодействия с ядрами «чужого» изотопа [4]. За счет эффекта обменного сужения [5] форма центральной части спектра основного 205-го изотопа близка к лоренцевой и расстояние между экстремумами производной составляет [6]

$$\Delta\nu \approx 2\sqrt{3} (f/(1-f) M_2)^{1/2}, \quad (3)$$

где f — концентрация «чужого» изотопа.

При $\delta \neq 0$ и выполнении условия $\delta < J_{12}$ дополнительное уширение линии определяется обменным взаимодействием между спинами, находящимися в положениях I и II [6]

В результате в области малых δ (случай слабого поля) зависимость $\Delta v \times \delta$ может быть представлена параболой, коэффициенты которой определены выражениями (3) и (4). Значения коэффициентов, полученные на основе экспериментальной зависимости ширины спектра ЯМР ^{205}Tl от расщепления линий $\text{Tl}^+ - \text{Tl}^{3+}$, составляют: $a = 10.6 \pm 0.6$ кГц, $b = 0.023 \pm 0.003$ кГц $^{-2}$. Параметры обменных взаимодействий: $J_{12}/2\pi = 25 \pm 3$ кГц и $J_0/2\pi = (J_{12}^2 + 1/2 \cdot (J_{11}^2 + J_{22}^2))^{-1/2}/2\pi = 26 \pm 2$ кГц. Константа J_0 , найденная непосредственно из экспериментальной величины второго момента ЯМР ^{205}Tl при $\delta \approx 0$ ($M_2 = 140 \pm 25$ кГц 2), имеет близкое значение $J_0/2\pi = 22 \pm 2$ кГц.

Полученные значения J_{12} и J_0 указывают на то, что ширина спектра TlSe практически целиком определяется гетеровалентным косвенным обменным взаимодействием ядер таллия. Константы J_{11} и J_{22} гомовалентных взаимодействий не превышают 10 кГц.

При $\delta > J_{12}$ (случай сильного поля) гетеровалентное взаимодействие с четырьмя ближайшими соседями осуществляется между неэквивалентными спинами и вторые моменты разрешенных линий ЯМР ядер в положениях I и II должны совпадать из-за малости J_{11} и J_{22} . Форма спектров при этом должна быть близка к гауссовой и иметь одинаковые параметры уширения β (I) \approx β (II) $\approx J_{12}$. Как видно из рис. 2, полуширины компонент спектра TlSe в $\text{H} \parallel \text{C}$ действительно одинаковы 23 ± 3 кГц и хорошо согласуются с оценками J_{12} из спектров, отвечающих случаю малого поля.

В TlInSe_2 спектры ЯМР ^{205}Tl и ^{203}Tl имеют одинаковые ширины. Отношение амплитуд линий при этом соответствует естественным распространённости изотопов ^{205}Tl и ^{203}Tl (т. е. косвенный обмен спинов вдоль $[001]$ не оказывает влияния на ширину линии). При изменении ориентации кристаллов TlMeX_2 в магнитном поле ширина линии ЯМР таллия не изменяется. Это означает, что рассмотренная выше модель гетеровалентного обмена является справедливой для всех цепочечных кристаллов TlMeX_2 . Константы гетеровалентного обмена между ядрами ^{205}Tl и ^{115}In ($I = 9/2$) в TlInSe_2 и TlInTe_2 составляют 2.5 и 3 кГц соответственно.

3. Обсуждение результатов

Константа косвенно обменного взаимодействия между ядерными спинами атомов A и B может быть приближенно выражена через произведение констант сверхтонкого взаимодействия J_A , J_B и квадрат интеграла перекрывания S электронных оболочек [7]

$$J_{AB} \sim J_A J_B S / \Delta E, \quad (5)$$

где ΔE — усредненный по всей зоне Бриллюэна энергетический зазор между зоной проводимости и валентной зоной.

В TlSe расстояние между атомами металла в цепочках ($\approx 3.5 \text{ \AA}$) меньше расстояния между атомами металла ($\approx 4 \text{ \AA}$) в слоях (001) [1]. Поскольку, как показано выше, J_{11} , $J_{22} \ll J_{12}$, то из (5) следует, что эффективное перекрывание оболочек разновалентных ионов Tl^+ и Tl^{3+} в слоях значительно превосходит такое между эквивалентными ионами в цепочках. Оценки показывают, что эффективные интегралы перекрывания $\text{Tl}^+ - \text{Me}^{3+}$ в слоях, параллельных (001) в различных цепочечных кристаллах TlMeX_2 , близки друг к другу.

Эффективное перекрывание оболочек $\text{Tl}^+ - \text{Me}^{3+}$ предполагает существование направленных связей $\text{Tl} - \text{Me}$ в слоях, разделенных атомами халькогена. Образование таких связей возможно при частичном переносе заряда с Tl на атомы Me с использованием направленных орбиталей, например dsp^2 . При этом максимумы электронной плотности локализованы на одновалентных ионах таллия: двумерная квадратная решетка с чередующимися одно- и трехвалентными ионами в отличие от аналогич-

ной решетки эквивалентных двухзарядных ионов не является металлической.

В такой схеме основной вклад в формирование валентной зоны вносят связанные состояния $Tl^+—Me^{3+}$, тогда как зоне проводимости отвечают состояния с равномерным распределением заряда между атомами металла в плоской решетке.

Авторы выражают глубокую признательность Г. Б. Абдуллаеву и Ф. А. Кузнецову за поддержку работы.

Список литературы

- [1] Ketelaar J. A. A., Hart W. H. I., Moerel M., Polder D. // *Z. Kristallogr.* 1939. V. 101. N 3. P. 396—405.
- [2] Muller D., Fulenberger G., Hahn H. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973. V. 398. N 2. P. 207—220.
- [3] Muller D., Hahn H. Z. // *Anorg. Allg. Chem.* 1978. V. 438. N 3. P. 258—272.
- [4] Van Vleck J. H. // *Phys. Rev.* 1948. V. 74. N 9. P. 1168—1183.
- [5] Bloembergen N., Anderson P. W., Weiss P. R. // *Rev. Mod. Phys.* 1953. V. 25. N 3. P. 269—205.
- [6] Bloembergen N., Rowland T. // *J. Phys. Rev.* 1955. V. 97. N 11. P. 1679—1698.
- [7] Shimizu T. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1961. V. 16. N 11. P. 1264—1296.

Институт физики АН АзССР
Баку

Поступило в Редакцию
22 июня 1988 г.
В окончательной редакции
4 января 1989 г.