

МАГНИТНОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ЯДЕР, КОСВЕННЫЕ СПИН-СПИНОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ $TlGaTe_2$

А. М. Панич

Проведенное недавно рентгенографическое исследование цепочечного полупроводника $TlGaTe_2$ показало, что на температурной зависимости параметра решетки a наблюдается ряд плато, между которыми a монотонно растет [1]. Аналогичное температурное поведение наблюдается также для интенсивности рентгеновских рефлексов I . Характер зависимостей $a(T)$ и $I(T)$ позволяет предполагать существование периодической модуляции, типичной для несоизмеримой фазы. Существенную роль в механизме фазовых переходов могут играть эффекты электронного перекрытия в системе. В настоящем сообщении представлены результаты исследования $TlGaTe_2$ методом ЯМР ^{203}Tl и ^{205}Tl .

Кристаллическая структура $TlGaTe_2$ относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа $D_{4h}^{18}-I4/mcm$, $a=b=8.429 \text{ \AA}$, $c=6.865 \text{ \AA}$ [2]. Ионы Ga^{3+} размещаются в центрах связанных общими ребрами тетраэдров $Ga^{3+}Te_4^{2-}$, которые образуют цепочки, вытянутые вдоль оси C . Ионы Tl^+ расположены в центрах связанных общими гранями скрученных томпсоновских кубов из восьми атомов Te и также образуют цепочки вдоль оси C . Расстояния $(Tl-Te)=3.569 \text{ \AA}$ и $(Ga-Te)=2.656 \text{ \AA}$ близки к суммам ионных радиусов Tl^+ (1.49 \AA) и Te (2.11 \AA) и Ga^{3+} (0.62 \AA) и Te^{2-} соответственно.

Были изучены монокристаллические образцы, вырезанные в форме параллелепипедов размером $\sim 8 \times 3 \times 2$ мм. Спектры ЯМР ^{203}Tl и ^{205}Tl в диапазоне температур $100-295 \text{ K}$ регистрировались на частотах $19-45 \text{ МГц}$. Ориентационные зависимости параметров спектров получены при вращении кристалла относительно нормали к плоскости, в которой лежит ось C . Сдвиги линий ЯМР измерялись относительно сигнала твердого $TlNO_3$.

Спектры ЯМР обоих изотопов таллия в $TlGaTe_2$ представляют собой синглетные линии. Ориентационная зависимость сдвигов линий, обусловленных магнитным экранированием ядер, показывает, что тензор экранирования является аксиальным с главной осью, лежащей вдоль оси C кристалла (рис. 1). Значения главных компонент тензора σ_{\parallel} и σ_{\perp} составляют 1925 ± 15 и 1405 ± 15 м. д. относительно сигнала твердого $TlNO_3$ соответственно. В температурных зависимостях σ_{\parallel} и σ_{\perp} обнаружен ряд плато с достаточно протяженными переходными участками между ними (рис. 2), при этом $\Delta\sigma_{\parallel}/\Delta\sigma_{\perp} \sim 3$. Наблюдаемые зависимости $\sigma_{\parallel}(T)$ и $\sigma_{\perp}(T)$ похожи на полученные в [1] кривые $a(T)$, $I(T)$ и во всем температурном интервале хорошо коррелируют с температурным ходом интенсивностей рефлексов. Корреляция $\sigma(T)$, $a(T)$ наблюдается только в области $100-210 \text{ K}$ и нарушается при $210-300 \text{ K}$.

Значения вторых моментов M_2 спектров ЯМР ^{203}Tl и ^{205}Tl при 295 K составляют 5.6 ± 0.45 и $3.6 \pm 0.1 \text{ Гс}^2$ соответственно. Отличие $M_2(^{203}Tl)$ и $M_2(^{205}Tl)$ свидетельствует о том, что заметный вклад в формирование спектров вносят косвенные обменные взаимодействия между ядрами различных изотопов таллия [3]. Оценка константы этого взаимодействия из разности $M_2(^{203}Tl)$ и $M_2(^{205}Tl)$ при 295 K на частоте 19.8 МГц приводит к значению $J=7.7 \pm 1 \text{ кГц}$; вклады в M_2 , определяемые косвенным обменом, составляют при этом $M_2'(^{203}Tl)=3.43 \pm 0.77$ и $M_2'(^{205}Tl)=1.44 \pm 0.32 \text{ Гс}^2$. Так как вклад в M_2 дипольных взаимодействий ядер не превышает, согласно расчету, 0.2 Гс^2 , можно полагать, что оставшаяся часть $(M_2-M_2')=2.16 \text{ Гс}^2$ обусловлена в основном косвенными взаимодействиями ядер

таллия с ядрами ^{69}Ga и ^{71}Ga . (Отметим, что подобные эффекты для слоистых полупроводников TlMX_2 наблюдались нами в [4, 5]). Существование косвенных взаимодействий ядер свидетельствует о перекрытии электронных оболочек атомов. При значениях расстояний между ближайшими соседями $(\text{Tl}-\text{Tl})=3.423$ и $(\text{Tl}-\text{Te})=3.569$ Å косвенное обменное взаимодействие $\text{Tl}-\text{Tl}$ может осуществляться как благодаря прямому перекрытию электронных оболочек атомов таллия, так и вследствие перекрытия их с оболочками атомов Te в цепочках ($\dots-\text{Tl}-\text{Te}-\text{Tl}-\dots$) (относительный вклад этих взаимодействий может быть в принципе оценен из экспериментов по ЯМР изотопа ^{125}Te). В то же время косвенные взаимодействия ядер Tl и Ga осуществляются в данном случае в результате межцепочечного электронного перекрытия волновых функций Ga^{3+} и Tl^+ в перпендикулярных оси C плоскостях, которое сравнимо с таковым для ионов в цепочках. Такое перекрытие может быть обусловлено эффектами частич-

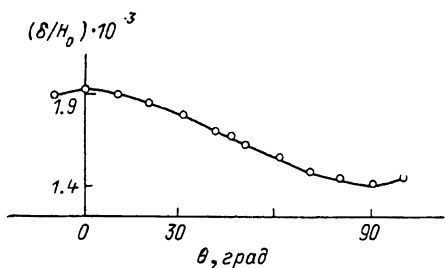


Рис. 1. Ориентационная зависимость сдвигов линий ЯМР ^{205}Tl δ .

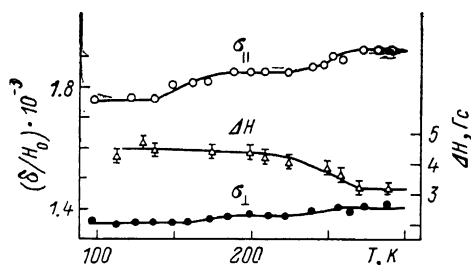


Рис. 2. Температурная зависимость главных компонент тензора экранирования ($\sigma = \delta/H_0$) и ширины линий ЯМР ^{205}Tl ΔH .

δ — сдвиг линии ЯМР, H_0 — приложенное магнитное поле.

ного переноса заряда между ионами Ga^{3+} и Tl^+ и сопровождается образованием химических связей $\text{Tl}-\text{Te}-\text{Te}-\text{Ga}$ с участием d -орбиталей.

Изменения констант экранирования ядер таллия при понижении температуры сопровождаются также уширением спектров ЯМР (рис. 2). Отношение ширины линий двух изотопов $\Delta H(^{203}\text{Tl})/\Delta H(^{205}\text{Tl})$ при переходе от 291 к 200 К возрастает от 1.5 до 1.6, что, однако, не выходит за пределы ошибок эксперимента. Измерения на различных резонансных частотах показали, что ширина линии ЯМР при 200—295 К не зависит от величины приложенного магнитного поля. Это исключает возможность уширения линий за счет появления в низкотемпературной фазе набора структурно-неэквивалентных атомов Tl с различающимися константами экранирования, характерного для несоизмеримой фазы. Таким образом, если предполагаемая в [1] пространственно-модулированная структура в TlGaTe_2 и имеет место, то различие констант экранирования ядер таллия в использованных в эксперименте магнитных полях во всяком случае меньше ширины линии ЯМР. Отсюда следует, что наблюдаемое уширение линий обусловлено в данном случае увеличением константы обменного взаимодействия ядер Tl или, иными словами, увеличением электронного перекрытия оболочек атомов в цепочках.

Единственной причиной наблюдаемых в эксперименте изменений констант экранирования и косвенных взаимодействий ядер таллия, определяемых электронным строением соединений, могут быть фазовые переходы в системе. Наблюдаемые эффекты свидетельствуют о том, что эти переходы сопровождаются изменением гибридизации и перекрытия электронных волновых функций атомов. Отметим, что измерения теплоемкости образцов TlGaTe_2 не обнаружили аномалий в области исследованных в данной работе фазовых переходов [1, 6]. По-видимому, изменения C_p в данном слу-

тае невелики, и их обнаружение требует проведения более точных и детальных измерений в указанной области температур.

Автор признателен С. П. Габуде за интерес к работе и обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Алиев В. А., Алджанов М. А., Алиев С. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 9. С. 418—420.
- [2] Muller D., Eulenberger G., Hahn H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. V. 398. N 2. P. 207—220.
- [3] Van Vleck J. H. // Phys. Rev. 1948. V. 74. N 9. P. 1168—1183.
- [4] Панич А. М., Габуда С. П., Мамедов Н. Т., Алиев С. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3694—3696.
- [5] Panich A. M., Gabuda S. P. // Abstr. IX AMPERE Summer School. Novosibirsk, 1987. P. 291.
- [6] Aldanov M. A., Mamedov K. K., Abdurragimov A. A. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 131. N 1. P. K35—K37.

Институт неорганической химии
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
11 января 1989 г.
В окончательной редакции
10 апреля 1989 г.

УДК 537.635

Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 10, 1989

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКУЮ СИСТЕМУ ПРИ ОСЕВОМ СЖАТИИ ОБРАЗЦА

С. Н. Лукин

Теория взаимодействия ян-теллеровского комплекса с внешней деформацией, разработанная в [1] и примененная к тригональному кристаллу в [2], описывает изменение интенсивности компонент спектра ЭПР при осевом сжатии исследуемого образца по главной оси одного из трех геометрически неэквивалентных центров. Полученные на основании экспериментов деформационные коэффициенты V_{ES} при сопоставлении с теоретическими предсказаниями оказываются значительно меньшими по абсолютной величине. Так, для ян-теллеровской системы $\text{Cu}^{2+} : \text{NaCl}$ $V_{ES} = -13\,000 \text{ см}^{-1}$ [3], а для ионов Cu^{2+} в лантан-магниево-нитрате $V_{ES} = -3000 \text{ см}^{-1}$ [2]. В то же время теоретические оценки дают $-20\,000$ [4] и $-40\,000 \text{ см}^{-1}$ [5].

Аналитическое выражение для относительной интенсивности поглощения при ЭПР ян-теллеровского центра в одноосно сжатом образце по главной магнитной оси и $\mathbf{H}_0 \parallel z$ имеет вид [2]

$$\frac{I_P(T)}{I_0} = \frac{3 \exp(-3\alpha P V_{ES}/2kT)}{2 + \exp(-3\alpha P V_{ES}/2kT)}, \quad (1)$$

где T — температура образца; α — параметр, учитывающий упругие свойства кристалла.

Наличие зависимости интенсивности поглощения при $P \neq 0$ от температуры позволяет провести независимую проверку адекватности описания формулой (1) интенсивности спектра ЭПР.

Эксперимент проведен на изучавшейся ранее ян-теллеровской системе $\text{Cu}^{2+} : \text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [2] с использованием радиоспектрометра ЭПР 4-мм диапазона. Осевое сжатие создавалось низкотемпературным прессом [6]. Температура образца изменялась медленной откачкой паров