

УДК 39.143.43+541.67

© 1990

КВАДРУПОЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В TlGaSe_2

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

Методом ЯМР ^{69}Ga и ^{71}Ga исследованы квадрупольные эффекты в TlGaSe_2 в области температур 120—330 К. Определены параметр асимметрии и ориентация осей тензора градиента электрического поля на ядрах галлия выше и ниже температуры $T_i=247.5$ К фазового перехода в TlGaSe_2 . Приводятся доказательства наличия слабой связи $\text{Tl}-\text{Ga}$ между слоистой и цепочечной подрешетками TlGaSe_2 . Предполагается, что фазовый переход связан с потерей устойчивости решетки относительно поворотов тетраэдров $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ вокруг связей $\text{Tl}-\text{Ga}$.

Слоисто-цепочечные и цепочечные кристаллы TlMeX_2 являются первыми низкоразмерными полупроводниками, в которых обнаружены последовательности фазовых переходов (ФП) с образованием модулированных структур [1^{-4}]. Связь $\text{Tl}-\text{Me}$ [5] играет существенную роль при ФП в цепочечном TlGaTe_2 [6].

В настоящей работе анализируются данные температурных ЯМР-исследований квадрупольных эффектов на ядрах галлия в слоисто-цепочечном TlGaSe_2 .

1. Тензор ГЭП в TlGaSe_2

Определение характеристик тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах Ga: квадрупольной частоты $\nu_q = \frac{3}{2}(e^2q_{zz}Q)/[I(2I-1)\hbar]$ и параметра асимметрии $\eta = |(q_{yy} - q_{xx})/q_{zz}|$ проводилось на основе моделирования порошковых спектров методом [7]. Измерениями на различных частотах (15—24 МГц) предварительно было установлено, что наблюдаемые формы линий отвечают центральному переходу $1/2 \rightleftharpoons -1/2$ и обусловлены квадрупольными эффектами. Полагалось, что уширение спектральных линий, вызванное другими взаимодействиями, изотропно и имеет гауссов характер. Возможное различие характеристик ГЭП в структурно-неэквивалентных позициях галлия учитывалось в первом приближении выбором параметра уширяющего гауссиана β . В рамках такой процедуры было получено удовлетворительное соответствие модельных и экспериментальных спектров (рис. 1). Отношение $\nu_q(^{69}\text{Ga})/\nu_q(^{71}\text{Ga}) = 1.56 \pm 0.03$ с хорошей точностью соответствовало известному отношению квадрупольных электрических моментов $Q(^{69}\text{Ga})/Q(^{71}\text{Ga}) = 1.59$.

Обнаруженный ранее [8, 9] ФП при $T_i=247.5$ К наиболее отчетливо проявляется в температурной зависимости параметра асимметрии тензора ГЭП (рис. 2). Температурная зависимость квадрупольной частоты ниже T_i заметно отклоняется от линейной, регулярно уменьшаясь и увеличивая производную $\partial \nu_q / \partial T$.

С учетом полученных значений ν_q и η был проведен совместный анализ расщеплений первого порядка спутных линий

$$F_1 = \nu(3/2, 1/2) - \nu(-3/2, -1/2) = \nu_q [2 - 3(\gamma_1^2 + \gamma_3^2) + \eta(\gamma_1^2 - \gamma_3^2)] \quad (1)$$

и сдвигов второго порядка центрального перехода $1/2 \rightleftharpoons -1/2$

$$F_2 = R/(6\nu_0) [-3/8 (F_1/\nu_0)^2 - (3 - \eta^2)/2 (\gamma_1^2 + \gamma_2^2) - \eta (\gamma_1^2 - \gamma_2^2)], \quad (2)$$

наблюдаемых в спектрах монокристалла TlGaSe_2 . Здесь $R = \nu_0^2 [I(I+1) - 3/4]$; ν_0 — частота наблюдения ЯМР; γ_1, γ_2 — направляющие косинусы

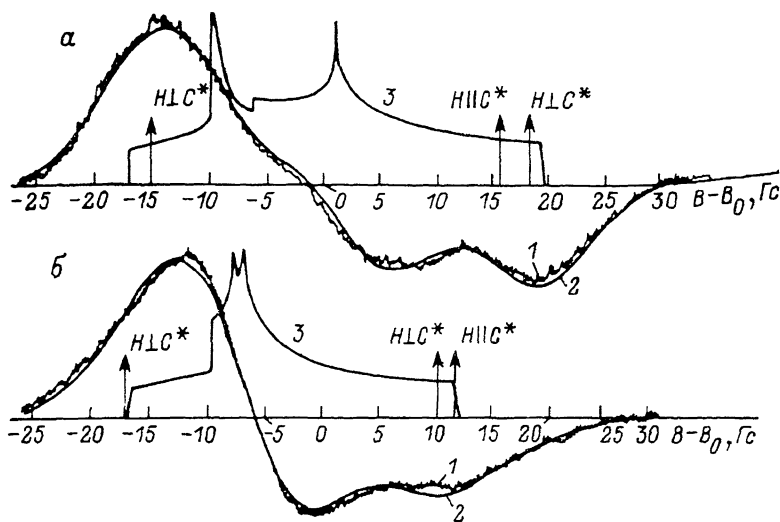


Рис. 1. Экспериментальные (1) и модельные (2) спектры ЯМР ^{71}Ga в поликристаллическом TlGaSe_2 при 290 (а) и 150 К (б).

3 — неуширенные спектры поглощения. Стрелками указаны положения линий перехода $1/2 \rightleftharpoons -1/2$ в монокристалле при ориентации магнитного поля вдоль C^* ($\text{H} \parallel \text{C}^*$) и $[110]$ ($\text{H} \perp \text{C}^*$). Начало отсчета шкалы магнитных полей соответствует положению сигнала в растворе $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

магнитного поля относительно осей xx и yy тензора ГЭП. Как [видно из рис. 3, а, в компонентах спектров монокристалла, относящихся к центральному переходу, структурная неэквивалентность атомов галлия не проявляется. Расщепления линий при любом H , не совпадающем по

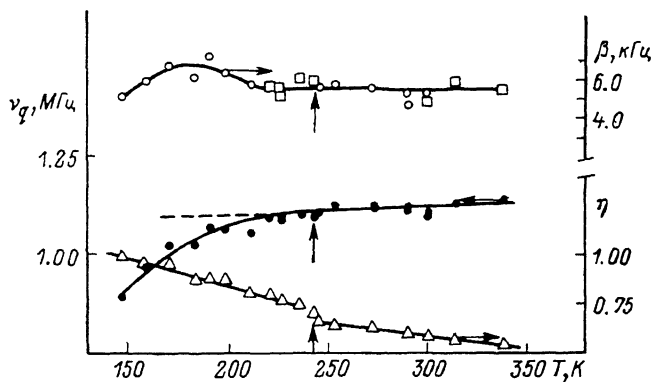


Рис. 2. Температурные зависимости квадрупольной частоты ν_q , параметра асимметрии тензора ГЭП η и параметра уширения β .

направлению с C^* , отвечают наличию в структуре TlGaSe_2 четырех магнитно-неэквивалентных ядер галлия с практически идентичными тензорами ГЭП, связанными зеркально-поворотной осью S_4 . Ширины отдельных линий составляют ≈ 6.5 Гс (8.5 кГц) и близки к значениям 2β , полученным из поликристаллических спектров.

При увеличении области сканирования наблюдались слабые спутанные линии, отвечающие переходам $\pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 1/2$ (рис. 3, б). Для опре-

деления ориентации осей ГЭП использовались значения F_1 и F_2 , полученные при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}^*$ и $\mathbf{H} \parallel [110]$.

В ориентации $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}^*$ (рис. 3, б) линия центрального перехода является синглетной, в то время как сателлиты представлены не одной, а четырьмя парами линий (по-видимому, это связано с известной из рентгенострук-

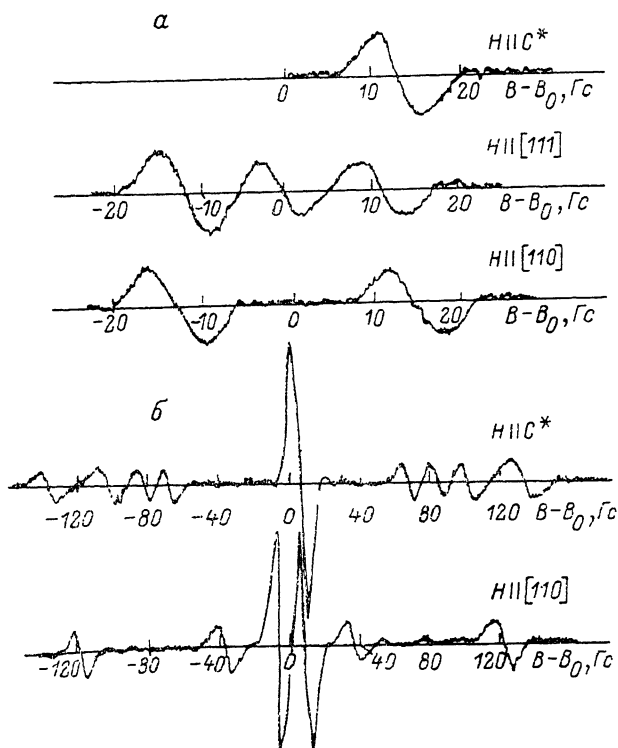


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{71}Ga в монокристалле TlGaSe_2 при комнатной температуре. а — компоненты спектра, относящиеся к переходу $1/2 \rightarrow -1/2$; б — полные спектры, включающие переходы $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$.

турных данных 10) неэквивалентностью позиций атомов галлия либо с блочностью кристалла). Поэтому при $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}^*$ для F_1 принималось значение, усредненное по мультиплетной структуре сателлитов. Ориентация осей тензора ГЭП в кристаллической системе $a\sqrt{2}$, $b\sqrt{2}$, \mathbf{C}^* (обозначения осей соответствуют 10) указана в таблице.

Направляющие косинусы тензора ГЭП при 290 и 150 К

q_{ii}	290 К			150 К		
	$a\sqrt{2}$	$b\sqrt{2}$	\mathbf{C}^*	$a\sqrt{2}$	$b\sqrt{2}$	\mathbf{C}^*
q_{xx}	0.921	0.244	-0.305	0.977	-0.162	0.142
q_{yy}	-0.386	0.679	-0.624	0.214	0.650	-0.730
q_{zz}	0.055	0.693	0.719	0.026	0.743	0.669

2. Обсуждение

Структурная единица TlGaSe_2 — полиэдр $\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ — состоит из четырех малых тетраэдров GaSe_4 (рис. 4). Атомы Tl_1 , Tl_2 и Tl_3 , Tl_4 (нумерация атомов соответствует 10) образуют цепочки, параллельные ребрам

полиэдра Ga_4Se_{10} . Анализ искажений первой координационной сферы (тетраэдр из атомов селена) показывает, что оси тензора ГЭП' должны быть близки к направлениям осей $a\sqrt{2}$, $b\sqrt{2}$ и C^* . В действительности ситуация иная, при комнатной температуре оси q_{xx} , q_{yy} и q_{zz} расположены так, как показано на рис. 4.

В цепочечных $TlMeX_2$ имеет место значительное перекрытие электронных волновых функций одно- и трехвалентных ионов в плоской квадратной подрешетке атомов металлов с использованием направленных орбиталей dsp^2 -типа [5]. В слоисто-цепочечных $TlMeX_2$ и в $TlGaSe_2$, в частности, подобное взаимодействие возможно между атомом Ga одного из верхних (нижних) малых тетраэдров и атомом Tl_2 (Tl_4) нижней (верх-

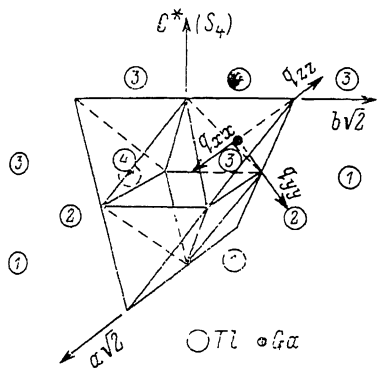


Рис. 4. Основные структурные единицы слоистой подрешетки (тетраэдр Ga_4Se_{10} и цепочечной подрешетки (галлиевые цепи) в отдельном слое $TlGaSe_2$.

В правом верхнем малом тетраэдре показана ориентация осей тензора ГЭП на ядрах Ga.

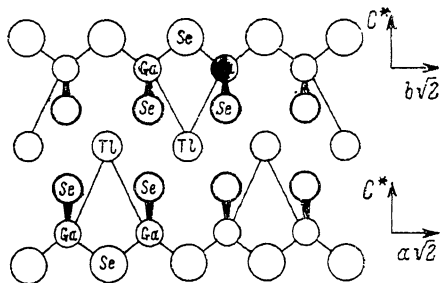


Рис. 5. Связи $Tl-Me$ между верхней (проекция на плоскость C^* , $b\sqrt{2}$) и нижней (проекция на плоскость C^* , $a\sqrt{2}$) половинами тетраэдров Ga_4Se_{10} и атомами Tl в таллиевых цепочках в отдельном слое $TlGaSe_2$.

ней) таллиевой цепочки, удаленным от Ga на 3.93 \AA . Расстояния $Ga-Tl_1$ (Tl_3) значительно больше (4.35 \AA). Наличие связи $Tl-Ga$ объясняет найденное расположение осей тензора ГЭП, так как последняя лежит в плоскости C^* , $b\sqrt{2}$ и образует с осью C^* угол $\approx 50^\circ$ (рис. 4). Каждый атом Tl_2 (Tl_4) оказывается одновременно связанным с двумя атомами Ga, и системе связей $Tl-Me$ в целом в слоисто-цепочечном $TlGaSe_2$ отвечает совокупность изолированных «димеров» Ga_2Tl (рис. 5). Образование связи $Ga-Tl_2$ (Tl_4) должно приводить к различию зарядовых состояний атомов Tl_1 (Tl_3) и Tl_2 (Tl_4), иными словами, — к модуляции электронной плотности в таллиевых цепочках. Данные ЯМР-исследований ^{209}Tl и ^{205}Tl в $TlGaSe_2$ ($TlInS_2$) [11] согласуются с таким выводом.

ФП при $T_i = 247.5 \text{ K}$ оставляет практически неизменным направление q_{zz} , в то время как оси q_{xx} и q_{yy} разворачиваются на угол 35° вокруг главной оси. ФП при T_i может быть связан с потерей устойчивости решетки относительно поворотных деформаций тетраэдров вокруг связей $Tl-Ga$. При этом мы не исключаем возможности возникновения ниже T_i несоизмеримой фазы с очень малым параметром несоизмеримости вдоль C^* .

Список литературы

- [1] Вахрушев С. В., Жданова В. В., Квятковский Б. Е., Окунева Н. М., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 6. С. 245—247.
- [2] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Сардарлы Р. М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 7. С. 293—294.
- [3] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 11. С. 517—520.
- [4] Алиев В. А., Алджанов М. А., Алиев С. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 9. С. 418—420.

- [5] Мороз Н. К., Мамедов Н. Т., Габуда С. П. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 250—253.
- [6] Мамедов Н. Т. // Тез. докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т. 1. С. 134.
- [7] Narita K., Umeda J., Kusumoto H. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 2719—2723.
- [8] Абдуллаева С. Г., Мамедов Н. Т., Мамедов Ш. С., Мустафаев Ф. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3147—3149.
- [9] Мамедов Н. Т., Крупников Е. С., Панич А. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 1. С. 290—292.
- [10] Muller D., Hahn H. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 438. N 3. P. 258—272.
- [11] Панич А. М., Габуда С. П., Мамедов Н. Т., Алиев С. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3694—3696.

Институт физики АН АзССР
Баку

Поступило в Редакцию
13 ноября 1989 г.