

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlGaSe_2$

Н. Т. Мамедов, Е. С. Крупников, А. М. Панич

Ранее [1, 2] сообщалось о ЯМР исследованиях ^{205}Tl и ^{203}Tl и измерениях теплоемкости в слоистых кристаллах $TlGaSe_2$. По последним данным [3], при комнатной температуре эти кристаллы имеют пространственную группу симметрии C_{2h}^6 .

В настоящей работе приводятся результаты исследований спектров ЯМР ^{71}Ga и новые данные по теплоемкости $TlGaSe_2$ в области температур 105—300 К.

Спектры ЯМР ^{71}Ga в монокристалле $TlGaSe_2$ объемом ~ 7 см³ регистрировались непрерывным методом на частотах 10.8 и 23.0 МГц. При комнатной температуре на частоте 10.8 МГц спектр ^{71}Ga в ориентации $H \perp C^*$ (C^* — нормаль к слоям) представляет собой дублетную линию (рис. 1, 1), в то время как в ориентации $H \parallel C^*$ наблюдается синглет (рис. 1, 6). Расстояние между линиями дублета обратно пропорционально магнитному полю. Наблюдаемые линии могут быть отнесены к переходам $1/2 \rightarrow -1/2$ в спектрах двух структурно-неэквивалентных ядер ^{71}Ga , а их положение обусловлено квадрупольными эффектами 2-го порядка.

При понижении температуры до 247 К спектр ^{71}Ga в ориентации

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{71}Ga в кристаллах $TlGaSe_2$.

$H \perp C^*$: 1 — $T=300$, 2 — 247, 3 — 224, 4 — 153, 5 — 110 К; $H \parallel C^*$: 6 — 300, 7 — 129, 8 — 110 К.

$H \parallel C$ практически не изменяется (рис. 1, 7). В ориентации $H \perp C^*$ происходит трансформация спектра, сопровождающаяся появлением в его центральной части дополнительной линии, положение которой зависит от температуры (рис. 1, 2, 3). Подобное поведение спектра свидетельствует о структурных изменениях в $TlGaSe_2$ вблизи 250 К.

На рис. 2 приведены результаты измерений удельной теплоемкости C_p в интервалах температур 105—125 и 245—260 К. Исследования проводились с шагом 0.5 К и с величиной нагрева ΔT образца относительно теплостока, равной 0.75 К, а для интервала 245—260 К также еще и с шагом 0.3 К и $\Delta T=0.4$ К (рис. 2, 2). Измерения велись релаксационным методом [4] на тонкой пластинке $TlGaSe_2$ весом 16.8 мг, сколотой из образца, на котором исследовался ЯМР ^{71}Ga .

Как видно из рис. 2, в интервале 245—260 К уменьшение шага измерения и величины ΔT приводит не только к росту аномальной части $C_p(T)$, но и к появлению отрицательной (относительно регулярной $C_p(T)$ — штриховая кривая на рис. 2) части теплоемкости. Ход кривой 1 близок к результатам [5], полученным на адиабатическом калориметре при исследовании поликристалла $TlGaSe_2$. Рассчитанные изменения удельной энthalпии ΔH и энтропии ΔS при шаге 0.5 К составляют 23 Дж/моль и 0.09 Дж/моль·К; при шаге 0.3 К — 53 Дж/моль и 0.21 Дж/моль·К.

соответственно. Для «отрицательной» аномальной части $C_p(T)$ эти величины соответственно равны 33 Дж/моль и 0.13 Дж/моль·К. Малая величина ΔS и наличие отрицательных значений ΔH позволяют отнести наблюдаемый фазовый переход к переходу 1-го рода типа смещений. В интервале 125—245 К нерегулярное поведение $C_p(T)$ не обнаружено.

В то же время в спектрах ЯМР ^{71}Ga в ориентации $\text{H} \perp \text{C}^*$ вплоть до 196 К происходит температурная перестройка, описанная выше, а при дальнейшем понижении T в спектрах возникают дополнительные (спутные) линии (рис. 1, 4). Заметим, что температура 252.5 К, при которой имеет место описанный выше фазовый переход, и 196 К практически совпадают с температурами, при которых авторы [6] наблюдали расщепление мягкой моды на две компоненты и аномальное увеличение частоты одной из них соответственно. Спектр ^{71}Ga при $\text{H} \parallel \text{C}$ не изменяется вплоть до 125 К.

Понижение T ниже 125 К сопровождается существенными изменениями спектров ^{71}Ga в обеих ориентациях: $\text{H} \perp \text{C}^*$ (рис. 1, 5) и $\text{H} \parallel \text{C}^*$

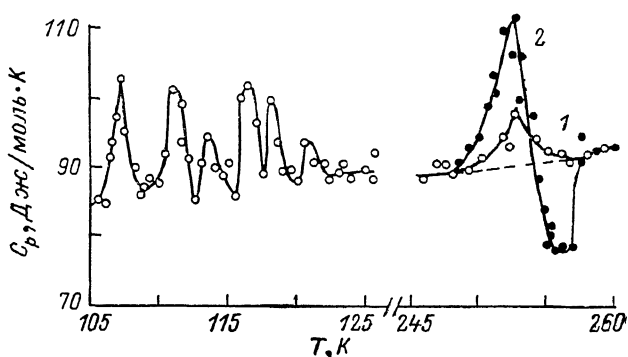


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости в кристаллах TlGaSe_2 .

(рис. 1, 8). В ориентации $\text{H} \parallel \text{C}^*$ при $T=120$ К в спектрах появляется дополнительная линия II , интенсивность которой растет по мере уширения линии I вплоть до 114 К. При $T=119$ К появляется дополнительная компонента линии II в области большего поля и спектр ^{71}Ga соответствует либо квазинепрерывному распределению частот [7], характерному для истинно несоизмерной фазы, либо представляет собой суперпозицию пиков, отвечающих соразмерной сверхструктуре. В пользу последнего предположения свидетельствует зависимость $C_p(T)$ TlGaSe_2 . В области 105—125 К $C_p(T)$ обнаруживает нерегулярный характер (рис. 2). Особенности при $T=107.3$, 111, 113.5, 118 и 120.5 К могут быть интерпретированы как совокупность размытых δ -пику, связанных с последовательностью фазовых переходов между пиннигованными соразмерными состояниями.

В силу того что в интервале температур 114—120 К линии I и II в спектрах ЯМР ^{71}Ga сосуществуют (постоянный градиент T на образце не превышал 2 К), причиной пиннинга, вплоть до 114 К, по-видимому, являются дефекты. Ниже 114 К главную роль начинает играть дискретность кристаллической структуры и проявляется «дьявольская лестница».

Значения квадрупольных констант и ориентация тензоров градиента электрического поля на ядрах ^{71}Ga в области 105—300 К, необходимые для более подробного описания фазовых переходов в TlGaSe_2 , будут опубликованы нами в ближайшем будущем после окончания исследований порошков TlGaSe_2 .

Авторы выражают глубокую признательность С. П. Габуде и Н. К. Морозу за помощь в работе.

- [1] Панич А. М., Габуда С. П., Мамедов Н. Т. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3289—3291.
- [2] Абдуллаева С. Г., Мамедов Н. Т., Мамедов Ш. С. и др. // Препринт № 219. Баку, 1987. 19 с.
- [3] Henkel W., Hochheimer H. D., Carlone G. et al. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 5. P. 3211—3229.
- [4] Бахман Р., Дисалво Ф. Дж., Джеболл Т. Х. // Приборы для научных исследований. 1972. № 2. С. 21—31.
- [5] Aldzhanov M. A., Guseinov N. G., Mamedov Z. N. // Phys. St. Sol. 1987. V. A100. N 2. P. K145—K148.
- [6] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Сардарлы Р. М. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 38. № 7. С. 293—295.
- [7] Blinc R., Seliger J., Zumev S. // J. Phys. C. 1985. V. 18. N 11. P. 2313—2321.

Институт физики АН АзССР
Баку

Поступило в Редакцию
27 апреля 1988 г.
В окончательной редакции
12 июля 1988 г.

УДК 537.322+661.66

Физика твердого тела. том 31, в. 1, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 1, 1989

ТЕРМОЭДС ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА

И. Я. Левинтович, А. С. Котосов

Тензор дифференциальной термоэдс, возникающей в графите при наличии градиента температуры, имеет два главных значения: α_1 — вдоль базисной плоскости и α_3 — вдоль оси c , перпендикулярной плоскости слоя. При комнатной температуре значения α_1 и α_3 в монокристалле графита, согласно [1], имеют не только разные абсолютные значения, но и разные знаки $\alpha_1 = -9$, $\alpha_3 = 6$ мкВ/К, причем величина α_1 является чувствительной функцией дефектности графитоподобных слоев [1, 2].

Цель работы заключалась в том, чтобы установить, каким образом измеряемая величина термоэдс поликристаллического графита связана с термоэдс кристаллитов в плоскости слоя α_1 .

Термоэдс поликристалла оценивали на основе симметричного варианта метода эффективной среды [3–5]. Сущность метода заключается в том, что пространство поликристалла, окружающее некий произвольно выделенный кристаллит, приближенно заменяют однородной (эффективной) средой, свойства которой совпадают с макроскопическими свойствами поликристалла. Рассмотрим для простоты изотропный поликристалл, состоящий из кристаллитов в виде равноосных полиэдров, которые будем аппроксимировать сферами. В дальнейшем будет ясно, что такие ограничения, как изотропия или форма кристаллитов, несущественны.

Создадим в поликристалле макроскопический градиент температуры ∇T вдоль некоторой оси z . Тогда вследствие термоэлектрического эффекта в образце возникнет макроскопическое электрическое поле напряженности $E = \alpha \nabla T$, где α — эффективная термоэдс поликристалла, которая в изотропном материале является скаляром. Пусть некоторый произвольно выбранный кристаллит расположен таким образом, что его ось c составляет с осью z угол θ , а главные значения тензоров термоэдс α_{ij} , электропроводности σ_{ij} и теплопроводности λ_{ij} равны соответственно α_1 , σ_1 , λ_1 вдоль базисной плоскости и α_3 , σ_3 , λ_3 вдоль оси c кристаллита. Полагая, что объем поликристалла, окружающей данный кристаллит, представляет собой однородную среду с эффективными скалярными величинами термоэдс, электро- и теплопроводности, равными соответственно