

ного поля) из данных  $T_N$  и  $T_R$  определены константы внутри- и междо-  
решеточного обмена:  $\mathcal{J}_{11}=0.237$ ,  $\mathcal{J}_{12}=-0.712$  К. В критической точке  $R$   
сходятся линии фазовых переходов 1-го и 2-го рода АФМ  $\leftrightarrow$  ПМ (ФП  
1-го рода при  $T < T_R$ ).

Аномальный рост поля перехода при низких температурах объясняется  
возрастанием магнитного момента, индуцированного взаимодействием  
ядра  $Dy^{3+}$  ( $I=5/2$ ) с  $4f$ -оболочкой, которое весьма значительно  
в  $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  по данным мессбауэровских измерений (при  $T \sim 0$   
поле на ядре достигает 4300 кЭ) [2]. Влияние сверхтонкого взаимодействия  
проявляется также в возрастании теплоемкости  $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  при  $T <$   
 $< 0.3$  К [5], когда температура становится сравнимой с расщеплением  
ядерных подуровней. В этом случае  $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  можно рассматривать  
как сильносвязанную электронно-ядерную систему. Теория [4] каче-  
ственно описывает возрастание  $H_c(T)$  при  $T \rightarrow 0$  при учете сверхтон-  
кого взаимодействия, оцененного из мессбауэровских данных.

В сверхпроводящем образце ( $T_c=88.5$  К, температура АФМ упорядо-  
чения равна 1.14 К в поле 1 кЭ) подобные метамагнитные переходы уда-  
лось выявить лишь при очень низких температурах  $T < 0.3$  К (поле  
переходов  $H_c$  на  $\sim 3$  кЭ превышает такое значение полей для тетраго-  
нальной структуры). Здесь также наблюдались аномалии в районе  $T=$   
 $=0.23$  К, где восприимчивость в поле достигала максимума, и возрастание  
поля перехода при  $T \rightarrow 0$ .

Авторы выражают благодарность Д. А. Яблонскому и В. Н. Криво-  
ручко за обсуждение работы и ценные замечания.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Дорошенко Н. А., Левченко Г. Г., Маркович В. И., Ревенко Ю. Ф., Фита И. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 8. С. 282—284.
- [2] Hodges J. A., Imbert P., Marimon da Cunha J. B., Hammamm J., Vincent E., Sanchez J. P. // Physica C. 1988. V. 156. N 1. P. 143—156.
- [3] Bienenstock A. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 3. P. 1459—1461.
- [4] Барьяхтар В. Г., Витебский И. М., Яблонский Д. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2135—2142.
- [5] Dunlap B. D., Slaski M., Hinks D. G., Soderholm L., Bena M., Zhang K., Segre C., Crabtree G. W., Kwok W. K., Malik S. K., Schuller I. K., Jorgenson J. D., Suga-  
gaila A. // J. Magn. and Magn. Mat. 1987. V. 68. N 2. P. 139—144.

Донецкий физико-технический институт АН УССР  
Донецк

Поступило в Редакцию  
30 июня 1989 г.

### ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $AgGaS_2(1-x)Se_{2x}$

В. Ф. Агекян, Д. Раджаб, А. Ю. Серов

Кристаллы группы  $A^IVB^III C_2^VI$  (симметрия халькопирита  $\bar{4}2m$ ) явля-  
ются тройными аналогами бинарных кристаллов  $A^IVB^VI$ . Некоторые из  
многочисленных веществ этой группы имеют практическое значение:  
 $CuInSe_2$  используется как преобразователь солнечной энергии,  $AgGaS_2$   
интересен сильно выраженными нелинейными свойствами и возможностью  
применения в электрооптических затворах.

В настоящей работе исследовано изменение параметров зонной струк-  
туры твердого раствора (ТР)  $AgGaS_2(1-x)Se_{2x}$  в зависимости от значе-

ния  $x$  по спектрам поглощения, люминесценции и фотопроводимости в области фундаментального края, люминесценции и фотопроводимости в области фундаментального края и определено время затухания экситонного излучения в  $\text{AgGaS}_2$ . Кристаллы  $\text{AgGaS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  были выращены методом перекристаллизации и обладали хорошей естественной поверхностью.

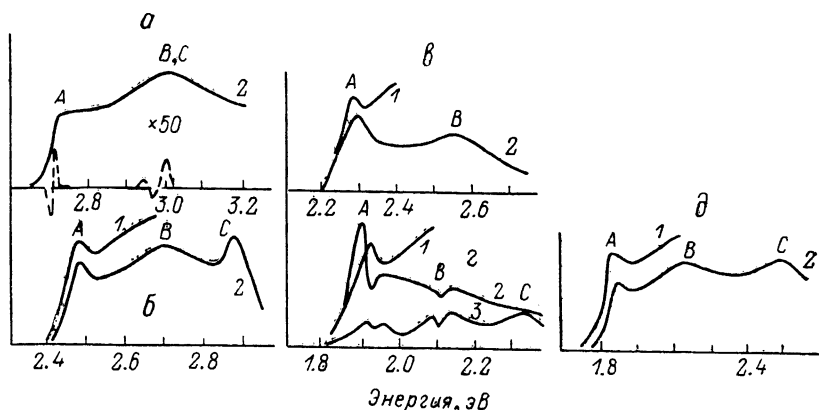


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и фотопроводимости при  $T=77$  (2) и 4 К (3) кристаллов  $\text{AgGaS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  для  $x=0$  (а), 0.25 (б), 0.5 (в), 0.9 (г), 1 (д).

Штрихи — спектр электроотражения  $\text{AgGaS}_2$  при 77 К из [1].

Спектры поглощения. В спектрах поглощения ТР, как видно на рис. 1, хорошо разрешается пик экситонного поглощения (А-экситон). Измерение поглощения в сравнительно толстых образцах оказывается возможным в «запрещенной» поляризации благодаря не-

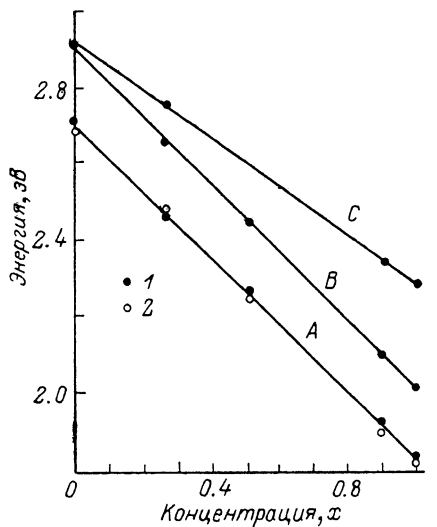


Рис. 2. Энергии экситонных пиков А, В, С, соответствующих валентным подзонам  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$ , в кристаллах  $\text{AgGaS}_2(1-x)\text{Se}_{2x}$  для значений  $x$  от 0 до 1.

Данные получены из спектров фотопроводимости (1) и поглощения (2).  $T=77$  К.

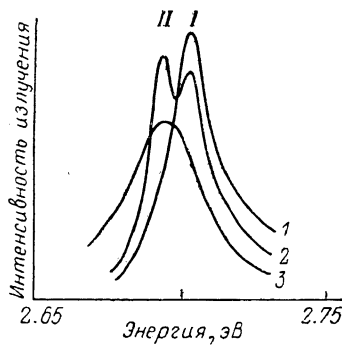


Рис. 3. Люминесценция свободного (I) и связанного (II) экситонов в  $\text{AgGaS}_2$  для уровней возбуждения  $I_0=1.5 \cdot 10^3$  (1),  $5 \cdot 10^4$  (2),  $1 \cdot 10^6$  Вт·см $^{-2}$  (3).

большому значению коэффициента поглощения, обусловленному спин-орбитальным взаимодействием валентных подзон. Полученные спектры дали возможность определить зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g(x)$  от относительной концентрации анионных компонент (рис. 2).

Спектральное распределение фотопроводимости. Валентная зона кристаллов  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  расщеплена кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием на три подзоны  $\Gamma_7$ ,  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  [1], соответственно в спектрах электроотражения  $\text{AgGaSe}_2$  присутствуют три экситонные серии *A*, *B* и *C*, но в  $\text{AgGaS}_2$  наблюдаются лишь два пика *A* и *B* [2], что является основанием для предположения о близости энергий подзон  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$  в  $\text{AgGaS}_2$ . Детали структуры низкотемпературных спектров отражения  $\text{AgGaS}_2$  [3] в области *B*-экситона привели к выводу о том, что энергии *B*- и *C*-экситонов отличаются на 0.03 эВ. Для выяснения зависимости спин-орбитального расщепления  $\Gamma_6$ — $\Gamma_7$  от состава ТР мы исследовали спектры фотопроводимости  $\text{AgGaS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  для нескольких значений *x* от 0 до 1 и обнаружили структуру, анализ которой позволяет установить концентрационную зависимость энергий экситонов *A*, *B* и *C* и соответственно величин расщепления валентных подзон (рис. 1). Эта зависимость приведена на рис. 2; видно, что она согласуется с имеющимися для  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{AgGaSe}_2$  данными [2, 3] и подтверждает, что расщепление нижних валентных подзон уменьшается в сторону  $x=0$  до величины, близкой к нулю.

Спектр люминесценции. Люминесценция исследовалась при импульсном возбуждении. Это позволило выделить линии излучательной аннигиляции экситонов, поскольку пиковая интенсивность в импульсе лазера столь велика, что примесная люминесценция насыщается и создаются благоприятные условия для наблюдения люминесценции *A*-экситона в несовершенных образцах с *x*, отличным от 0 и 1. Этот эксперимент подтвердил данные о  $E_g(x)$ , полученные из спектров поглощения.

В  $\text{AgGaS}_2$  исследована кинетика люминесценции двух экситонных состояний — свободного и связанного — при  $T=4$  и 77 К (рис. 3). Время затухания соответствующих полос в условиях межзонного возбуждения оказалось практически одинаковым и равным 30 нс. Ожидалось, что увеличение уровня возбуждения будет менять относительные интенсивности полос в пользу свободного экситона вследствие насыщения экситона, связанного на дефекте. В действительности наблюдается обратная картина, которую мы интерпретируем следующим образом: связанный экситон соответствует комплексу с участием нейтрального дефекта, и в компенсированном полупроводнике, где при низких температурах большинство дефектов заряжено, интенсивное световое возбуждение преобразует заряженные дефекты в нейтральные и, таким образом, обеспечивает сверхлинейный рост интенсивности линии связанного экситона.

#### Список литературы

- [1] Tell B., Kasper H. M. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 2. P. 740—748.  
 [2] Tell B., Shay J. L., Kasper H. M. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 8. P. 3008—3012.  
 [3] Artus L. // J. Phys. C. 1987. V. 20. N 9. P. 1365—1373.

Ленинградский государственный университет  
 Ленинград

Поступило в Редакцию  
 10 июля 1989 г.

УДК 548.4

© Физика твердого тела, том 32, № 2, 1990  
 Solid State Physics, vol. 32, N 2, 1990

## СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_z\text{FeP}_2\text{O}_9$ — $\text{NaF}$

А. К. Иванов-Шуц, С. Е. Сигарёв, В. А. Тимофеева

Интенсивный поиск новых суперионных материалов в классе  $\text{Na}_{8-z}\text{M}^z\text{P}_2\text{O}_9$  (где М — катион металла, *z* — валентность катиона М) привел к синтезу кристаллов  $\text{Na}_6\text{CaP}_2\text{O}_9$  [1] и  $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$  [2–4], в которых проводимость обусловлена переносом ионов натрия.