

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.

С целью дальнейшего исследования аналогичных систем в данной работе изучены электролитические свойства монокристаллов  $\text{Na}_{4.6-x}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6-x}\text{F}_x$ , выращенных по методу раствор-расплавной кристаллизации [5].

Формульный состав образцов был установлен по данным рентгеноструктурного анализа [6] и отвечает значению  $x \sim 0.4$ . Величину сопротивления (проводимости) монокристаллов в интервале температур 290—780 К определяли из анализа годографов иммиттанса электрохимической

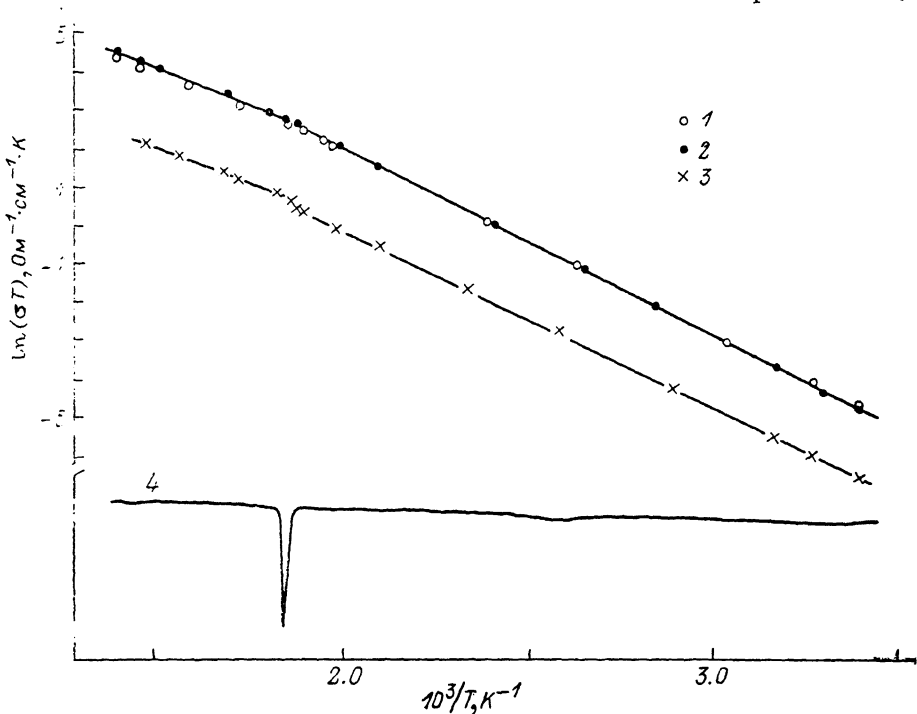


Рис. 1. Температурные зависимости ионной проводимости: ||  $a$  (3), ||  $b$  (2), ||  $c$  (1) и кривая ДСК (4)  $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$ .

ячейки  $C/\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}/C$ ; используемый диапазон частот составлял от 5 до  $5 \cdot 10^5$  Гц. Оценка электронной составляющей проводимости (проведенная с использованием метода Хейбба—Вагнера [7]) дает при  $T \sim 700$  К значение  $\sigma_e$ , менее 1 % от величины общей проводимости. Этот результат говорит о преимущественно ионном характере переноса заряда в рассматриваемом соединении. Тепловые свойства  $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$  были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На рис. 1 представлены температурные зависимости ионной проводимости, измеренные вдоль направлений, параллельных векторам трансляций ромбической элементарной ячейки  $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$  [6]. Полученные результаты свидетельствуют об анизотропии проводимости, хотя в плоскости  $bc$  ионная проводимость слабо зависит от направления электрического поля. Отметим еще одну особенность поведения  $\sigma$ : в области  $T \sim 545$  К кривые  $\sigma(T)$  претерпевают излом (или даже скачкообразное изменение). Энергия активации ионного транспорта  $E_a$  при  $T < 540$  К составляет 0.41 эВ, тогда как при  $T > 550$  К — 0.35 эВ.

В ранее изученном соединении  $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$  при  $T \sim 540$  К нами обнаружен [3] структурный фазовый переход, сопровождающийся изменением как  $\sigma$ , так и  $E_a$ . Можно предположить, что и в  $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$  при  $T \sim 535 \div 545$  К имеет место фазовое превращение. При этих же температурах на кривой ДСК (рис. 1) регистрируется пик, соответствующий

изменению теплоемкости изученного кристалла. Температура максимума пика слегка варьируется при температурном циклировании и при нагреве лежит в области 543—548 К.

При охлаждении образца температурный гистерезис достигает 10—12°. Следует также отметить, что для некоторых образцов в окрестности ~353 К отмечается аномальный ход кривых ДСК, однако детального исследования этого явления мы не проводили.

Термообработка образца существенным образом влияет на температурный ход  $\sigma$  в окрестности фазового перехода. Для образца, закаленного на воздухе быстрым охлаждением (от ~900 К), результаты определения  $\sigma$  при первом цикле измерений (с повышением температуры) указывают на существование ярко выраженного фазового перехода (рис. 2, кривая 1). При обратном ходе (с понижением температуры) фазовый переход «мас-

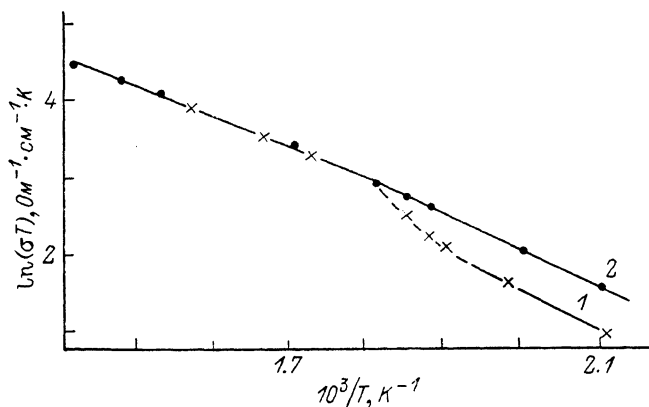


Рис. 2. Температурные зависимости ионной проводимости монокристалла  $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$  (|| *a*) вблизи точки фазового перехода.

кируется» и можно отметить лишь изменение  $E_a$  (рис. 2, кривая 2). График  $\sigma(T)$  обратного цикла идентичен аналогичной кривой для исходного (не подвергавшегося тепловой обработке) монокристалла. Эффект влияния предыстории образца на поведение проводимости при фазовых переходах отмечался и для других суперионных проводников [8, 9] и может быть связан с существованием метастабильных состояний потенциально подвижных катионов натрия в кристаллографически неэквивалентных позициях. В пользу такого предположения свидетельствует и изменение величин теплового эффекта при фазовом переходе. Так, например, при первом цикле нагрева тепловой эффект (теплота перехода) составлял ~0.3 кДж/моль, а при последующих циклах почти в два раза больше — 0.57 кДж/моль. Интересно отметить, что указанные значения теплоты перехода примерно на порядок меньше соответствующей величины для фазового перехода в  $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$  ( $Q \approx 5.24$  кДж/моль).

Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют о том, что соединение  $\text{Na}_{4.6}\text{FeP}_2\text{O}_{8.6}\text{F}_{0.4}$  ( $x \sim 0.4$ ) обладает высокой ионной проводимостью  $\sigma_{573\text{K}} \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . При  $T \sim 545$  К указанный суперионик претерпевает фазовый переход, сопровождающийся понижением энергии активации ионного транспорта. Характер и особенности обнаруженного фазового перехода требуют дальнейшего исследования.

#### Список литературы

- [1] Takahashi T., Kuwabara K., Shibata M. // Extend. Abstract. III Internat. Confer. on Solid Electrol. Tokyo, 1981. P. 239—241.
- [2] Мацаюки Ф., Кацу О., Симми А. // Яп. патент С01В 25/45, Н01В 1/06 N 56-109064.
- [3] Иванов-Шниц А. К., Сигарёв С. Е., Белов О. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2898—2900.

- [4] Орлюкас А. С., Микученис В. Ф., Кеженис А. П. и др. // Лит. физ. сб. 1988.  
 [5] Тимофеева В. А. Рост кристаллов из раствора в расплаве. М., 1978. 267 с.  
 [6] Голубев А. М., Максимов Б. А., Мельников О. К. и др. // Кристаллография. 1989. Т. 34. N 6.  
 [7] Wagner C. // Z. Elektrochem. 1956. Bd 60. S. 4—7.  
 [8] Davies P. K., Garzon F., Feist T. e. a. // Sol. St. Ionics. 1986. V. 18 & 19. N 1—2. P. 1120—1125.  
 [9] d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. e. a. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 9 & 10. N 1—2. P. 851—858.

Институт кристаллографии АН СССР  
 Москва

Поступило в Редакцию  
 13 июля 1989 г.

УДК 621.315

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

## РЕЛАКСАЦИЯ ЭКСИТОНОВ В $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ С ВАРЬИРУЕМОЙ КОНСТАНТОЙ ЭКСИТОН-ФОНОННОЙ СВЯЗИ

М. С. Бродил, И. В. Блонский, А. С. Крочук, Т. Л. Стецицин

1. Интерес к твердому раствору (ТР) замещения  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  связан с двумя присущими ему отличительными свойствами: возможностью непрерывно изменять в широких пределах величину константы экситон-

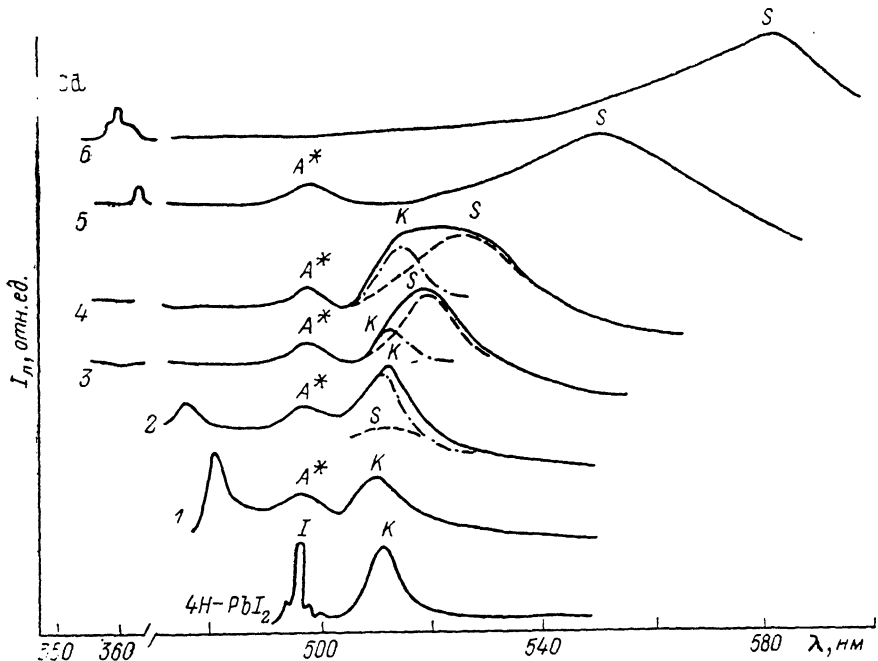


Рис. 1. Низкотемпературные (4.5 К) спектры ФЛ  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  различного состава  $x$  (сплошная линия).

Штрихпунктирная линия в области самой длинноволновой полосы отвечает фрагменту спектра ФЛ (фазы  $4H-PbI_2$  в матрице  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , штриховая — спектру ФЛ матрицы  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ . Cd, %: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 70, 5 — 90, 6 — 100.

фононной связи  $\Lambda$  путем изменения компонентного состава ( $x$ ) [1] и присутствием в матрице  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  микрообластей  $4H$  политипа  $PbI_2$ , однозначно идентифицированных ранее по спектрам комбинационного рассеяния света [2]. Такая возможность управления величиной  $\Lambda$  открыва-