

функции осуществлялось двумерное комплексное преобразование Фурье. Здесь t — текущее время, отсчитываемое от начала второго импульса. Двумерный спектр $s(\omega_1, \omega_2)$ строился и печатался на принтере с помощью программы «Surfer».

На спектре ЯКР ^{127}I в CdI_2 (см. рисунок) наряду с переходами на частотах ω_1 (14.7 МГц) и ω_2 (29.4 МГц) на главной диагонали виден переход на частоте ω_3 (44.1 МГц), который в одночастотном варианте возбуждения отсутствует. Кроме того, видны кросс-пики с координатами (14.7; 29.4) и (29.4; 14.7) МГц, в том числе соответствующие запрещенному переходу: (14.7; 44.1) и (29.4; 44.1) МГц.

Появление на двумерном спектре запрещенных переходов вызвано смешиванием квантовых состояний при двухчастотном возбуждении. Как основные сигналы, так и кросс-пики двумерного спектра имеют интенсивности и фазы, определяемые длительностями и начальными фазами возбуждающих импульсов. Возбуждение запрещенного перехода и наличие кросс-пиков в случае несколько неэквивалентных положений исследуемых ядер в образце позволит однозначно идентифицировать линии ЯКР. Таким образом, впервые показано, что в двумерных спектрах ЯКР можно наблюдать запрещенные переходы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Гречишкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973.
- [2] Анферов В. И., Гречишкин В. С., Сивяевский Н. Я. Ядерный спиновый резонанс. Новые методы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990.

Калининградский государственный
университет

Поступило в Редакцию
10 октября 1990 г.

УДК 536.42

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1992
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1992

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА Ag_xTiS_2

А. Н. Титов, Х. М. Биккин

Интересной особенностью интеркалатных соединений на основе графита и слоистых дихалькогенидов переходных металлов, привлекающих к себе пристальное внимание, является возникновение при интеркаляции упорядоченной последовательности слоев исходного материала и слоев интеркалянта (так называемое явление стадий интеркаляции [1]). В последние годы были предприняты попытки объяснения явления стадий и построения фазовых диаграмм интеркалатных соединений с помощью полуфеноменологических теорий [1]. Развиваемые в этих работах подходы содержат достаточно большое число параметров, учитывающих конкурирующий вклад различных механизмов взаимодействия атомных слоев в свободную энергию системы атомов, и поэтому нуждаются в тщательном сравнении с экспериментом для каждой конкретной интеркалатной системы.

Целью настоящей работы является построение фазовой диаграммы интеркалатной системы Ag_xTiS_2 . Эта система выбрана нами потому, что из всех известных слоистых интеркалатных систем только она позволяет провести исследование в широком температурном интервале, достаточном для проверки имеющихся теорий [2]. Температура тройной точки, полученная в этой работе, близка к температуре, полученной нами экстраполяцией фазовых границ стадии 2 — 1200 ± 20 К. Что же касается фа-

зových границ, построенных авторами этой работы, то эти результаты не являются достаточно убедительными как из-за низкой точности определения состава Ag_xTiS_2 по шихте, так и из-за ограниченной чувствительности рентгенографического анализа к малым концентрациям фазы (порядка 3 %). Кроме того, в работе [3] был получен изотемпературный разрез фазовой диаграммы Ag_xTiS_2 при комнатной температуре. Границы фаз, определенные в этой работе, хорошо согласуются с нашими данными.

Для построения фазовой диаграммы нами был применен метод кулонометрического титрования как наиболее подходящий для проведения границ однофазных областей с высокой точностью [4].

Исходные образцы состава Ag_xTiS_2 были получены ампульным синтезом из элементов: Ti (чистота 99.95 %), S (99.995 %) и Ag (99.95 %). Синтез проводили в откачанных до 10^{-5} мм рт. ст. ампулах при медленном нагреве от 670 до 1170 К в течение 10—20 дней. Затем полученную шихту извлекали, перетирали и просеивали. Убедившись в отсутствии

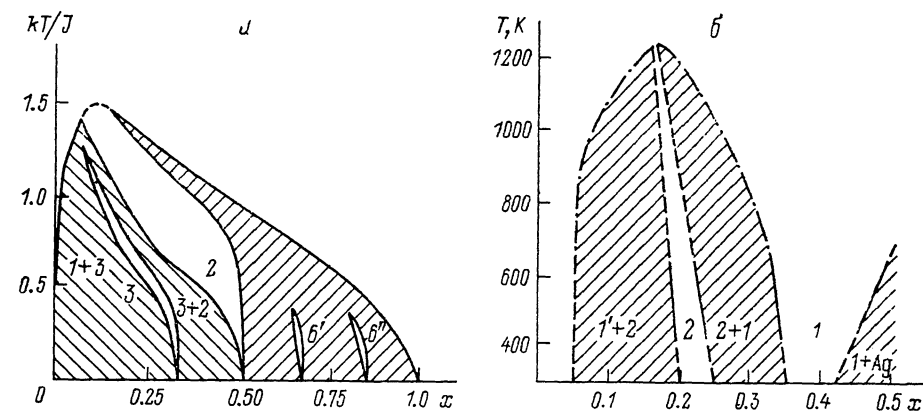


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ag_xTiS_2 со стадиями, полученная теоретически [5] (а) и в наст. работе (б).

В интервале 420—620 К межфазовые границы получены экспериментально (сплошные линии); участки границ, изображенные штрихами, являются экстраполяцией полученных результатов; участки границ, проведенные штрихпунктиром, проведены произвольно.

непрореагировавшего титана с помощью рентгенофазового анализа, полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 10 мм и высотой до 50 мм. Затем таблетки подвергали гомогенизационному отжигу в откачанных пирексовых ампулах при температуре 670 К в течение 10—60 дней. При этом образцы, полученные при различной длительности синтеза и гомогенизационного отжига, обнаруживали практически идентичные свойства.

Рентгенографическое исследование полученных образцов показало, что они состояли из Ag_xTiS_2 стадии 1.

Титрование проводили с использованием AgI в качестве твердого электролита, что и определило температурный интервал исследований 420—620 К. Все измерения были выполнены в атмосфере тщательно осушенного и очищенного от кислорода азота с остаточным давлением кислорода не более 10^{-15} мм рт. ст. Для измерений использовали образцы массой 50—500 мг. Значение x в формуле Ag_xTiS_2 изменялось с шагом 0.002 в однофазных областях и 0.03 в двухфазных. Измерения были выполнены с использованием компенсационного потенциометра Р-363; ошибка в измерении эдс составляла ± 10 мкВ, тока ± 2 мкА. Точность поддержания температуры составляла 1 К.

Полученная фазовая диаграмма приведена на рисунке, б. Высокотемпературная (выше 620 К) и низкотемпературная (420—300 К) части

этой фазовой диаграммы получены экстраполяцией соответствующих границ.

На рисунке, *a* изображена теоретическая фазовая диаграмма системы со стадиями, взятая из работы [5]. Обращает на себя внимание совпадение предсказанной в [5] и наблюдаемой асимметрии фазовой диаграммы. Согласно [5], данная асимметрия свидетельствует о наличии упругих взаимодействий, связанных с раздвиганием слоев TiS_2 при интеркаляции. Параметр J , характеризующий упругость связи слоев TiS_2 между собой, определенный из температуры тройной точки, имеет значение 0.07 эВ, что находится в хорошем согласии с [5], где значение J принимается равным 0.1 эВ.

Отсутствие на экспериментальной диаграмме высших и дробных стадий (так же как и в работах [2, 3]) указывает на то, что эффективно взаимодействуют друг с другом лишь ближайшие слои. Это может быть обеспечено наличием сильной кулоновской экранировки взаимодействия между слоями интеркалянта [1].

Список литературы

- [1] Safran S. A. // *Solid State Phys.: Adv. Res. and Appl.* 1987. V. 40. P. 183—246.
- [2] Bardhan K. K., Kirczenow G., Jackle G., Irwin J. C. // *Phys. Rev. B.* 1968. V. 33. N 6. P. 4149—4159.
- [3] Scholz G. A., Frindt R. F. // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 19. N 12. P. 1703—1716.
- [4] Schmalzried H. // *Prog. Solid St. Chem.* 1980. V. 13. N 2. P. 119—157.
- [5] Dahn J. R., Dahn D. C., Haering R. R. // *Solid State Commun.* 1982. V. 42. N 3. P. 179—183.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило в Редакцию
25 июня 1990 г.
В окончательной редакции
11 октября 1990 г.

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ $SbNbO_4$ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Ю. В. Шалдин, С. Матьясик

Из анализа результатов последних исследований пироэффекта в некоторых кристаллах [1-4] следует, что экспериментально установленный факт изменения знака коэффициента γ_s скорее является некоей закономерностью, чем исключением. Так, в бифталатах щелочных металлов в зависимости от их состава значение температуры, при которой $\gamma_s = 0$, варьируется от 21 до 273 К [1, 2]; в $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ ситуация еще сложнее: при $T = 22.5$ и 158 К пирокоэффициент обращается в нуль. Подобные факты прежде всего свидетельствуют о том, что в пироэлектриках, содержащих кристаллизационную воду, существует специфический вклад в спонтанную поляризацию за счет ориентации дипольных моментов воды вдоль определенных кристаллографических направлений при $T \rightarrow 0$ [3]. Тогда, казалось бы, что в пироэлектриках, не содержащих кристаллизационную воду, зависимость $\gamma_s(T)$ в области низких температур должна носить монотонный характер вида T^3 , как это, например, имеет место (в рамках точности эксперимента) в кристаллах $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ [5] и $LiIO_3$ [6]. Однако последние данные о пироэффекте в $KTiOPo_4$, обладающем нестехиометрией [7], указывают, что при $T < 9.5$ К величина γ меняет знак.