

в одинаковое число раз зарядов всех атомов решетки (изменения зарядовой контрастности решетке). Однако это приводит к очевидной неоднозначности трактовки, и поэтому для определения места локализации дырки мы решили воспользоваться сравнением отношений $P^3 = (e^2 q Q)_x / (e^2 q Q)_{x=0.1}$ и $P = (q_{xp})_x / (q_{xp})_{x=0.1}$, поскольку указанные отношения не должны зависеть ни от выбора γ , ни от зарядовой контрастности решетки. На рис. 2 приведены зависимости $P(x)$ для узлов меди, причем расчет проведен для четырех моделей: дырка находится в подрешетке Cu, в подрешетке O(1), в подрешетке O(2) и одновременно в подрешетках O(1), O(2). Как видно из рис. 2, уменьшение $e^2 q Q$ с ростом x для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ и $^{57}\text{MFe}^{3+}$ может быть количественно объяснено, если дырка локализуется в подрешетке O(2) (или преимущественно в этой подрешетке).

Список литературы

- [1] Seregin P. P., Nasredinov F. S., Masterov V. F., Daribaeva G. T. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 159. P. K97—K101.
- [2] Yoshimura K., Imai T., Shimizu T., Ueda Y., Kosuge K., Yasuoka H. // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. P. 3057—3060.
- [3] Jha S., Mitros C., Lahamer A., Yehia S., Julian M., Dunlap K. A., Stroink G., Stadnik Z. M. // Hyperfine Interact. 1989. V. 50. P. 607—612.
- [4] Sternheimer R. M. // Phys. Rev. 1966. V. 146. P. 140—160.
- [5] Fuller G. H., Cohen V. W. // Nucl. Data V. 1969. V. A5. P. 433—467.
- [6] Gupta R. P., Sen S. K. // Phys. Rev. A. 1973. V. 8. P. 1169—1172.
- [7] McNab T. K., Barrett P. H. Mössbauer Effect Methodology. 1971. V. 7. P. 59—78.
- [8] Yvon K., Francois M. // Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 413—444.
- [9] Tarascon J. M., Grene L. H., McKinnen W. P., Hull G. W., Geballe T. H. // Science 1987. V. 235. P. 1373—1376.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
1 ноября 1991 г.

УДК 536.424.1

© Физика твердого тела, том 34, № 4, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 4, 1992

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В Ag_xTiS_2 СТАДИИ 2

А. Н. Титов, Х. М. Биккин

Настоящая работа посвящена изучению фазовых переходов в Ag_xTiS_2 ($0.19 < x < 0.23$) стадии 2 в интервале температур 300—880 К. С этой целью были проведены исследования температурной зависимости эдс (E) электрохимической ячейки $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_x\text{TiS}_2/\text{Pt}$, электропроводности на постоянном токе σ , коэффициента Зеебека α . Использовались также методы дериватографии и рентгенографии.

Методика получения материала и контроля его состава описана в [1]. Измерения проводили стандартными методами в атмосфере очищенного азота. Дериватографические исследования были выполнены на модернизированном дериватографе Q-1500P [2]. Для исследований применяли образцы, запаянные в откачанные до 10^{-5} мм рт. ст. пирексовые ампулы. По результатам измерений обнаружены 2 фазовых перехода, не описанных ранее в литературе

Особенности на кривой I рис. 1 при 420 и 540 К, указывающие на скачкообразное уменьшение теплоемкости образца, могут рассматриваться как свидетельство фазовых переходов при этих температурах. На зависимостях $E(T)$ (рис. 1) вблизи 540 К также наблюдаются характерные изломы, которые можно

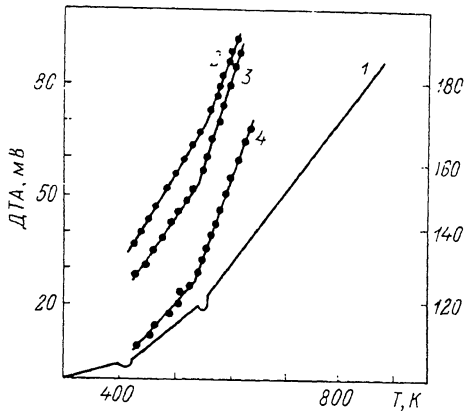


Рис. 1. Зависимость сигнала ДТА от температуры (1) и температурные зависимости эдс ячейки $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_x\text{TiS}_2/\text{Pt}$ $x=0.20$ (2), 0.21 (3), 0.22 (4).

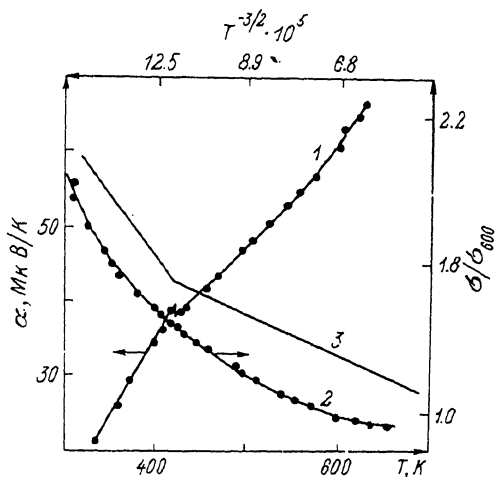


Рис. 2. Зависимость коэффициента Зеебека от температуры (1) и зависимости электропроводности от температуры T (2) и от $T^{-3/2}$ (3).

Кривая σ ($T^{-3/2}$) смещена для наглядности вверх. Типичная температурная зависимость проводимости $\text{Tl}_1 + x\text{S}_2$ $\sigma(T) = \sigma_0 + AT^{-3/2}$ [9]. Все зависимости приведены для состава $\text{Ag}_{0.21}\text{TiS}_2$; для других составов зависимости аналогичны из-за узкой области гомогенности.

интерпретировать как скачкообразное возрастание энтропии S , учитывая, что $\partial E/\partial T = S$, где S — энтропия атома серебра в Ag_xTiS_2 .

Тот факт, что зависимости $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ (рис. 2) остаются плавными функциями при 540 К, а при 420 К производные $d\alpha(T)/dT$ и $d\sigma(Z)/dZ$, где $Z = T^{-3/2}$, испытывают скачок, позволяет предположить, что переход при 540 К связан с разупорядочением подрешетки ионов серебра. Как следует из результатов работ [3-5] и подтверждается нашими исследованиями, на рентгенограммах образцов Ag_xTiS_2 при $T > 300$ К наблюдаются сверхструктурные рефлексы, свидетельствующие о гексагональном упорядочении атомов серебра в слое с параметром $a = a_0\sqrt{3}$, где a_0 — кристаллографический параметр Ag_xTiS_2 . Очевидно, что корреляция между образованными таким образом плоскими сетками из атомов серебра в соседних слоях может приводить к удвоению или утроению кристаллографического параметра c в зависимости от соотношения между корреляционной длиной δ и расстоянием l между ближайшими сетками атомов серебра. Если $\delta \sim l$, то следует ожидать удвоения периода, а если $\delta \sim 2l$, то утроения.

Наблюдаемый при $T = 540$ К переход, по нашему мнению, может быть связан с уменьшением корреляционной длины при нагревании. В пользу этого предположения говорят результаты рентгенографических исследований образца состава $\text{Ag}_{0.21}\text{TiS}_2$ ($x = 0.21$ — состав, близкий к середине области гомогенности стадии 2) при комнатной температуре. На рентгенограмме (ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор) наблюдаются рефлексы с межплоскостными расстояниями 11.54, 6.15, 5.985 и 5.867 Å, которым можно приписать индексы (002), (003), (004), и (100) соответственно, для параметров элементарной ячейки $a = a_0\sqrt{3} = 3.405$ Å и $c = 2c_0 = 23.93$ Å, где a_0 и c_0 — параметры элементарной ячейки Ag_xTiS_2 стадии 2.

Кроме того, чтобы окончательно убедиться в существовании сверхструктуры $c = 2c_0$, была проведена съемка по точкам с экспозицией 100 с и шагом 0.1 в интервале углов 2 — 5° образца с текстурой вдоль кристаллографической оси c и без текстуры. В результате был обнаружен один размытый рефлекс с меж-

плоскостным расстоянием $d = 24.7 \text{ \AA}$, индусируемый как (001) для $c = 2c_0$, который для образца с текстурой, как и следовало ожидать, намного интенсивнее.

Приведенные результаты, на наш взгляд, указывают на наличие при комнатной температуре в Ag_xTiS_2 стадии 2 сверхструктуры $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3} \times 2c_0$, которая при нагревании выше 540 К переходит в сверхструктуру $a_0\sqrt{3} \times a_0\sqrt{3} \times c_0$, и позволяют оценить величину энергии корреляции атомов серебра в соседних слоях $E \approx kT = 0.046 \text{ эВ}$.

Что касается перехода при 420 К, то результаты измерений показывают, что он сказывается на электронной подсистеме Ag_xTiS_2 . Следовательно, он может быть связан либо с электронным фазовым переходом, либо с изменениями в фоновом спектре. Второе предположение кажется более вероятным, поскольку при данном переходе $\sigma(T)$ ведет себя плавно, а аномалия появляется только на $\sigma(Z)$, где $Z = T^{-3/2}$. В этом случае переход при 420 К может быть связан с исчезновением при нагревании одной из дополнительных колебательных мод, наличие которых отмечалось в [4].

Это предположение подтверждается также практически полным отсутствием зависимости температуры этого перехода от состава образца в пределах области гомогенности стадии 2.

Список литературы

- [1] Титов А. Н., Биккин Х. М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 6 (в печати).
- [2] Слуднов С. Г., Суевалов С. А., Солнцев В. Д. // Информ. листок № 379-90. Свердловск, 1990. 4 с.
- [3] Scholz G. A., Frindt R. F. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 19. N 12. P. 1703—1716.
- [4] Unger W. K., Reyes J. M., Singh O., Curzon A. E., Irwin J. C., Frindt R. F. // Solid State Commun. 1978. V. 28. P. 109—113.
- [5] Oshima K.-J., Moss S. C. // Acta Cryst. 1983. V. A39. P. 298—305.
- [6] Wilson J. A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 86. N 11. P. 11—36.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького
Свердловск

Поступило в Редакцию
4 июня 1991 г.
В окончательной редакции
4 ноября 1991 г.

УДК 535.361

© Физика твердого тела, том 34, № 4, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 4, 1992

ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ПАРАТЕЛЛУРИТА

В. С. Горелик, А. М. Агальцов, В. Н. Моисеенко

При большой интенсивности возбуждающего излучения в ряде кристаллов наблюдались эффекты двухфотонного поглощения (ДП) [1], двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (ДВЛ) [2] и суперлюминесценции (СЛ) [3]. Указанные нелинейно-оптические эффекты могут служить источником ценной информации о примесных состояниях, электронных и колебательных возбуждениях в объеме кристалла. В частности, спектр ДВЛ несет в себе информацию о зонной структуре кристаллов, характере межзонных переходов. Особенно это ценно для диэлектрических кристаллов. Однако возможность наблюдения ДВЛ в диэлектрических кристаллах ограничивается большей вероятностью безызлучательных переходов по сравнению с вероятностью излучательной рекомбинации.