

## НОВЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СУПЕРИОННОМ ПРОВОДНИКЕ $\text{RbAg}_4\text{I}_5$

*A.A. Волков, Ю.Г. Гончаров, В.Г. Гофман, Г.В. Козлов,  
Г.И. Мирзоянц, В.И. Торгашев*

Обнаружены аномалии в температурном поведении субмиллиметровых спектров поглощения суперионного проводника  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при 44 и 30 К. Они интерпретированы в рамках феноменологической теории Ландау как проявление неизвестных ранее структурных фазовых переходов. Предполагается существование в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при температурах  $\gamma$ -фазы ( $T < 122$  К) последовательности таких переходов.

$\text{RbAg}_4\text{I}_5$  – кристалл с высокой ионной проводимостью при  $T > 122$  К ( $\sigma \sim 0,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $T \sim 300$  К), относится к кругу веществ, интенсивно исследуемых в настоящее время с целью выяснения закономерностей ионного переноса в твердом теле<sup>1</sup>. Недавно нами было сообщено о наблюдении в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  необычного расщепления инфракрасных субмиллиметровых спектров в  $\gamma$ -фазе (при  $T < T_2 = 122$  К) на серию интенсивных и очень добрых ( $\Delta\nu \sim 0,01 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 4,2$  К) линий<sup>2</sup>. В настоящей работе мы предприняли подробное исследование процесса формирования этих линий и обнаружили, что в двух температурных точках поведение спектров имеет явные особенности.

Измерения, как и прежде в<sup>2</sup>, были выполнены методом субмиллиметровой ЛОВ<sup>1</sup>-спектроскопии<sup>3</sup> в области частот  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ . Путем просвечивания монокристаллических пластинок  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  перестраиваемым по частоте монохроматическим излучением регистрировались спектры пропускания. Типичные результаты представлены на рис. 1. По мере понижения температуры, картина поглощения в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  заметно изменяется: линии поглощения растут по интенсивности и сужаются. Однако главное то, что в точках  $T_3 = 44$  К и  $T_4 = 30$  К происходит обогащение спектров новыми линиями. Это наглядно видно из рис. 2, на котором показаны температурные зависимости частот линий, доступных наблюдению над уровнем шума. По нашим предварительным данным появление новых линий не ограничено низкими частотами и имеет место также в районе  $20 - 30 \text{ см}^{-1}$ .

Результаты эксперимента можно рассматривать как свидетельство существования в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  в указанных точках фазовых превращений с изменением симметрии решетки. В связи с этим обратимся к теоретическому рассмотрению возможности реализации в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  низкотемпературных фазовых превращений. В настоящее время установлено, что в этом кристалле при атмосферном давлении наблюдается следующая последовательность фазовых переходов<sup>4</sup>:

$$P4_{1} \text{ } 32 \cdot O^7(v) \text{ } 208 \text{ K } R322 \cdot D_3^7(v) \text{ } 122 \text{ K } P321 \cdot D_3^2(3v)$$

(где  $v$  – объем элементарной ячейки фазы  $O^7$ ).

Фазовый переход при  $T_1 = 208$  К является сегнетоэластическим, эквивасильционным. Его параметр порядка преобразуется по трехмерному представлению  $\tau_4(K_{12})$  группы  $O^7$  (нумерация волновых векторов и представлений по<sup>5</sup>).

При втором фазовом переходе  $T_2 = 122$  К в фазе  $D_3^2$  объем элементарной ячейки утраивается. Поэтому для описания этого фазового перехода необходим второй, в данном случае восьмикомпонентный параметр порядка, преобразующийся по представлению  $\tau_1(K_9)$  группы  $O^7$ . В такой системе с двумя многокомпонентными параметрами порядка оказываются возможными переходы и в другие, отличные от  $D_3^7$  и  $D_3^2$ , фазы.

Чтобы исчерпывающим образом определить возможные последовательности фазовых переходов в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  необходимо исходить из термодинамического потенциала, построенного с учетом инвариантов до 16-й степени по компонентам параметра порядка, поскольку мини-

<sup>1)</sup> ЛОВ – лампа обратной волны

мальный целый рациональный базис содержит инварианты 8-й степени. Однако упрощенное рассмотрение может быть проведено уже на основе потенциала четвертой степени, так как наблюдаемые экспериментально фазы  $D_3^7$  и  $D_3^2$  соответствуют однопараметрическим решениям. Одна из возможных фазовых диаграмм  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , построенная таким образом, приведена на рис. 3. Все линии на ней соответствуют переходам первого рода. В предположении, что феноменологические константы  $a_1$  и  $b_1$  (коэффициенты при квадратичных членах в потенциале) зависят от температуры и давления линейно, линия  $p = \text{const}$  (температурная ось) изображается на плоскости  $a_1 b_1$  прямой. Она положена на фазовую диаграмму таким образом, чтобы обеспечить реально наблюдаемую последовательность переходов  $O^7 - D_3^7 - D_3^2$ . При этом, как видно, в области низких температур оказывается возможным и еще один фазовый переход  $D_3^2(3\nu) - O^7(27\nu)$ . Кроме того, между представленными на диаграмме однопараметрическими фазами  $D_3^2$  и  $O^7$  могут "вклиниваться" двухпараметрические фазы  $T^4$ ,  $C_4^4$ ,  $C_3^1$ ,  $C_2^3$ . В результате при низких температурах возможен целый каскад фазовых переходов. Таким образом, есть вероятность того, что наблюдаемые нами две точки  $T_3 = 44$  К и  $T_4 = 30$  К не исчерпывают всего многообразия низкотемпературных фазовых превращений в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

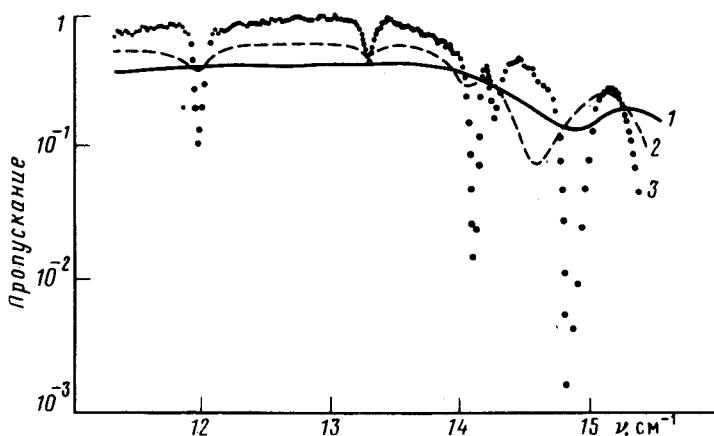


Рис. 1

Рис. 1. Субмиллиметровые спектры пропускания плоскопараллельной пластинки  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  толщиной 124 мкм при температурах 1 – 117 К, 2 – 36 К, 3 – 5 К. Спектр 3 – пример реальной записи со спектрометра

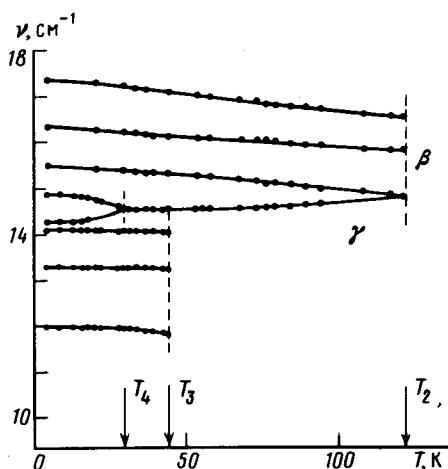


Рис. 2

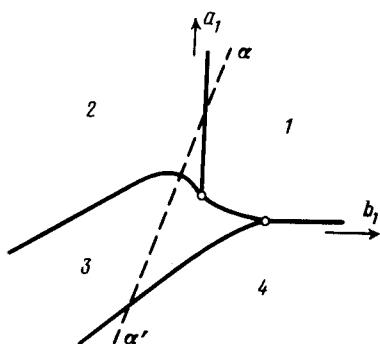


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости частот линий поглощения, наблюдавшихся в спектрах пропускания (см. Рис. 1).  $T_2$  – известный фазовый переход из  $\beta$ - в  $\gamma$ -фазу

Рис. 3. Фазовая диаграмма  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . 1, 2, 3, 4 – соответственно фазы  $O^7(\nu)$ ,  $D_3^7(\nu)$ ,  $D_3^2(3\nu)$ ,  $O^7(27\nu)$ .  $\alpha\alpha'$  – термодинамический путь

## Литература

1. Физика суперионных проводников под ред. Саламона М.Б. Рига, Изд. "Зинатне", 1982.
2. Kozlov G.V., Mirzoyants G.I., Volkov A.A., Goffman V.G. Phys. Lett., 1984, 105A, 324.
3. Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., Лебедев С.П., Мальцев В.И. Электронная техника, сер. электроника СВЧ, 1984, вып. 11, 38.
4. Geller S. Phys. Rev. B., 1976, 14, 4345.
5. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп, Киев, Изд. АН УССР, 1961.

Институт общей физики

Академии наук СССР

Поступила в редакцию

26 января 1986 г.