

РАМАН-ЭФФЕКТ В АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ СУПЕРИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ RbAg_4I_5

М.Е.Компан, Е.Г.Кузьминов

Методом комбинационного рассеяния света показано, что химическая инжекция дырок в объем суперионного RbAg_4I_5 приводит к синтезу молекул иода I_2 из собственных анионов иода кристаллической решетки.

Соединение рубидий–серебро пентаиодистое (RbAg_4I_5) – наиболее изученное и одно из основных применяемых в технике суперионных материалов. В работе ¹ было обнаружено аддитивное окрашивание этого материала в атмосфере паров иода. В этой же работе методом радиоактивных изотопов было показано, что высокая скорость проникновения окраски в образец не связана с диффузией элементарного иода в объем образца, так как коэффициент диффузии его весьма мал (не превышает $10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 140°C). Была предложена следующая модель процесса аддитивного окрашивания: часть катионов "подвижной" подрешетки Ag^+ диффундирует к поверхности и химически связывается со свободным иодом с образованием несуперионного иодида серебра на поверхности. Электрическая нейтральность при этом обеспечивается диффузией электронных дырок с поверхности в объем кристалла. По существу, поверхностная обработка парами иода приводит к инжекции электронных дырок в объем. По аналогии со щелочно-галогидными кристаллами предполагалось, что дырка будет локализоваться на катионной вакансии с образованием V_K^- -центров.

Частично модель удалось подтвердить экспериментами по люминесценции: было показано, что аддитивное окрашивание действительно приводит к образованию поверхностного, легко удаляемого слоя иодида серебра преимущественно β -модификации ². Кроме того, в работе ³ на фоне края собственного поглощения удалось выделить возникающую при окрашивании полосу в интервале 3,2–2,4 эВ, но конкретных данных, позволивших прояснить природу центров окраски, получено не было.

Мы предположили, что в суперионных проводниках подрешетка анионов ионов иода, считающаяся "жесткой", должна обладать некоторой подвижностью. Это может приводить к локализации пары электронных дырок V^+ на паре сблизившихся анионов I^- . Образование такого центра могло быть обнаружено по наличию соответствующих молекулярных колебаний, например, в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС). Косвенным подтверждением правильности такого предположения являлось совпадение спектральных диапазонов оптического поглощения в аддитивно окрашенном материале и молекулярном иоде.

В работе использовались монокристаллы RbAg_4I_5 , выращенные изотермическим методом из раствора в ацетоне. Для экспериментов монокристаллы шлифовались параллельно естественным граням (110).

Спектры комбинационного рассеяния возбуждались гелий-неоновым лазером ЛГ – 38 ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$; $W = 30 \text{ мВт}$) и анализировались спектрометром SPEX-RAMALOG 5 в 90° -ной геометрии рассеяния. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

Результаты экспериментов приведены на рисунках. Кривая 1 на рис. 1 соответствует спектру исходного образца и аналогична известным спектрам КРС для суперионной фазы RbAg_4I_5 . Наблюдаемая при этих температурах линия (106 см^{-1}), как известно, соответствует полностью симметричным "дыхательным" колебаниям иодных тетраэдров ⁴. Кривая 2 – полученный нами для сравнения спектр КРС кристаллического иода.

Вид спектра для аддитивно окрашенных кристаллов зависел от интенсивности окраски. Для слабоокрашенных кристаллов не было обнаружено существенных отличий от спектров исходных кристаллов. Для кристаллов с интенсивной окраской (светло-коричневых) в спек-

трах КРС отчетливо наблюдалась новая линия вблизи 178 см^{-1} (кривая 3 на рис. 1). Обращает на себя внимание значительная интенсивность этой линии и ее малая ширина по сравнению с линиями, соответствующими колебаниям кристаллической решетки. Кроме того, спектр, подобный кривой 3 на рис. 2, был существенно нестабилен во времени: в условиях эксперимента сигнал в линии 178 см^{-1} падал приблизительно на порядок за первые десять секунд экспозиции. При этом наблюдался некоторый рост интенсивности в линии 106 см^{-1} , по-видимому, обусловленный увеличением прозрачности образца в целом. Временная эволюция спектров представлена на рис. 2. По мере падения интенсивности линии 178 см^{-1} наблюдался слабый сдвиг ее ($1\text{--}2\text{ см}^{-1}$) в область высоких частот.

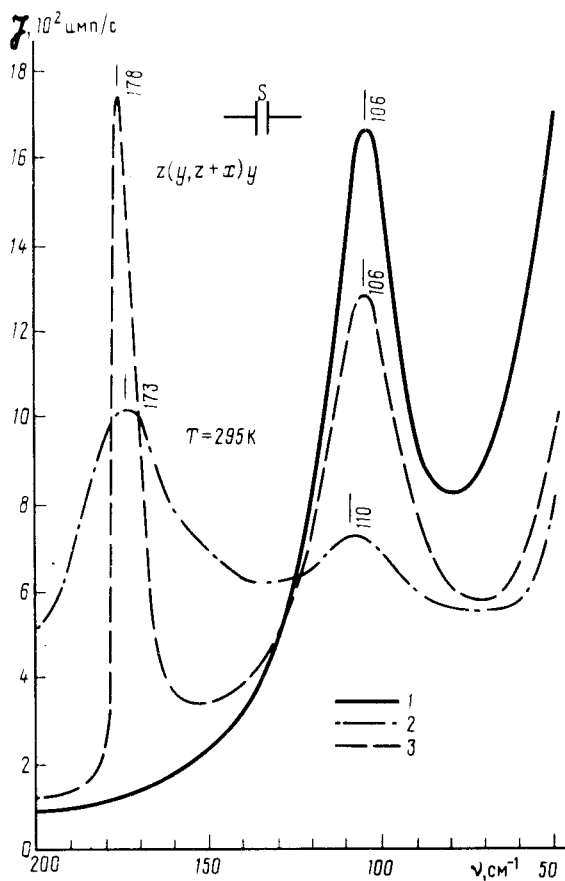


Рис. 1. Спектры КРС в геометрии $Z(Y, Z + X)Y$ при комнатной температуре: 1 – спектр исходного кристалла RbAg_4I_5 (амплитуда уменьшена в 5 раз); 2 – спектр кристаллического иода; 3 – спектр аддитивно окрашенного кристалла

Из рис. 1 видно, что возникающая в спектре новая линия попадает в область частот колебаний, характерных для кристаллической формы молекулярного иода. Соответствующая полоса спектра в случае иода изучена и приписана внутримолекулярным колебаниям гантели I_2 в основном состоянии с учетом влияния кристаллического окружения⁵. Таким образом, если только не рассматривать вариант случайного совпадения, необходимо констатировать появление молекул I_2 в кристаллах RbAg_4I_5 при достаточной интенсивности окраски.

Можно предположить, что причина наблюдавшегося эффекта тривиальна: рассеяние могло наблюдаться на адсорбированном на поверхности либо продиффундировавшем в кристалл молекулярном иоде. Для исключения первой из этих причин окрашенные кристаллы перед экспериментом сошлифовывались на глубину около 0,5 мм. Сигнал регистрировался в 90° .

ной геометрии при прохождении луча в глубине около 1 мм от поверхности кристалла. Кроме того, линию 178 см^{-1} нам вообще не удалось наблюдать на нешлифованной поверхности кристалла, обработанного парами иода. Вторая причина также не могла привести к наблюдаемому эффекту: эксперименты проводились на монокристаллах тех же технологических серий, для которых отсутствие диффузии в объем было показано методом радиоактивных изотопов ¹; наши образцы не подвергались также охлаждению, что исключает возможность растрескивания при фазовом переходе $\alpha \rightleftharpoons \beta$, с последующим проникновением иода по микротрещинам.

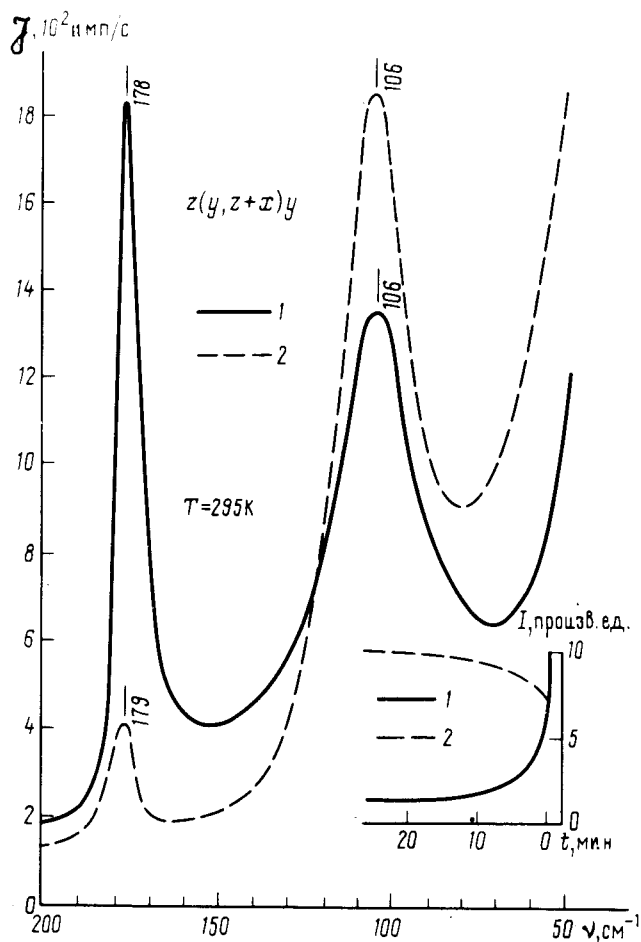


Рис. 2. Временная эволюция спектра КРС аддитивно окрашенного кристалла RbAg_4I_5 : 1 – вид спектра при первой записи; 2 – запись после 30 мин экспозиции кристалла в лазерном луче. На вставке: изменение интенсивности рассеяния от времени: 1 – на частоте 178 см^{-1} ; 2 – на частоте 106 см^{-1}

Таким образом, наиболее вероятной причиной наблюдения линии 178 см^{-1} в спектре аддитивно окрашенных монокристаллов является синтез молекулярных центров I_2^0 из собственных анионов решетки.

Предложенная интерпретация хорошо согласуется с наблюдавшимися особенностями новой линии. Большая интенсивность, несмотря на предположительно малое количество центров ³, может быть обусловлена резонансными условиями рассеяния; ее относительно малая ширина естественно связывается с локальным характером соответствующих колебаний. Некоторые вопросы, такие как зависимость спектра КРС от концентрации центров и природа фотодегradации не получили разрешения в настоящей работе и потребуют дальнейших исследований.

Авторы благодарят В.Г.Гоффмана за предоставление образцов для экспериментов и И.И.Новака за полезные обсуждения.

Литература

1. Гоффман В.Г. и др. *Электрохимия*, 1979, 15, 1252.
2. Афанасьев М.М. и др. *ФТТ*, 1987, 29, 940.
3. Андреев В.Н., Гоффман В.Г.. *ФТФ*, 1983, 25, 3480.
4. *Galagher D.A., Klein M.V. Phys. Rev. B*, 1979, 19, 4282.
5. *Mañá J.R., Lanin J.J. Phys. Rev. B*, 1988, 37, 2475.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 ноября 1989 г.