

СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА RbAg_4I_5

А.А.Волков, Г.В.Козлов, Г.И.Мирзоев, В.Г.Гофман

В суперионном проводнике RbAg_4I_5 при низких температурах на частотах $\sim 16 \text{ см}^{-1}$ наблюдается эффект расщепления колебательного ИК спектра на серию узких линий, обусловленный, по всей видимости, локализацией ионов серебра в неэквивалентных позициях в γ -фазе.

В настоящей работе выполнены диэлектрические измерения суперионного проводника RbAg_4I_5 на частотах $6 - 20 \text{ см}^{-1}$ в интервале температур от комнатной до $4,2\text{K}$. Предполагалось получить данные о температурном поведении специфического решеточного возбуждения в RbAg_4I_5 , которое в районе 15 см^{-1} многократно наблюдалось в ИК и КР спектрах ^{1, 2} и в спектрах рассеяния нейтронов ³. Фононные спектры суперионных проводников на этих частотах, как известно, смыкаются с колебательными спектрами свободных носителей тока, и очень вероятно, что наблюдаемая мода — это прямое проявление эффекта взаимодействия подвижных ионов серебра с жестким кристаллическим остовом.

Наиболее интересными свойствами RbAg_4I_5 являются высокая ионная проводимость при комнатной температуре ($\sigma \approx 0,27 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ⁴) и наличие двух структурных фазовых переходов при температурах $T_1 = 208\text{K}$ и $T_2 = 122\text{K}$ ⁵, переводящих кристалл соответственно из α - в β -фазу (T_1) и из β - в γ -фазу (T_2). Фазовый переход T_1 мало сказывается на электрических свойствах RbAg_4I_5 , тогда как в точке T_2 при переходе кристалла в γ -фазу статическая проводимость падает на два порядка ⁵.

На субмиллиметровом спектрометре "Эпсилон-2" по методике, описанной в ⁶, нами измерялись при разных температурах частотные зависимости энергетических коэффициентов пропускания плоскопараллельной пластинки RbAg_4I_5 $T(\nu)$ и соответствующие им зависимости для фазового набега волны в образце $\psi(\nu)$. На основе $T(\nu)$ и $\psi(\nu)$, путем решения системы нелинейных уравнений относительно оптических констант, рассчитывались спектры диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ и динамическая проводимость $\sigma(\nu) = \nu \cdot \epsilon''(\nu)$. Образцы RbAg_4I_5 были вырезаны из монокристалла с хорошо выраженной естественной огранкой вдоль плоскости $[110]$ и имели размеры $10 \times 10 \times 0,3 \text{ мм}^3$. Анизотро-

пии диэлектрических свойств RbAg_4I_5 в этой плоскости ни в одной из трех фаз — α , β , γ — зарегистрировано не было¹⁾.

На рис. 1 представлена в наиболее общем виде картина температурного поведения субмиллиметровых колебательных спектров RbAg_4I_5 . При комнатной температуре она характеризуется в первую очередь наличием на частоте $\sim 16 \text{ см}^{-1}$ задемпфированной резонансной линии поглощения, той самой, очевидно, которая уже наблюдалась в ИК спектрах, но была там чуть ли не на порядок более широкой¹. С понижением температуры в α - и β -фазах добротность этой линии заметно возрастает, а интенсивность увеличивается (кривые 1, 2 и 3).

Еще одной общей чертой спектров RbAg_4I_5 в α - и β -фазах является широкое крыло поглощения, присутствующее во всей области частот, но особенно заметное при $\nu \lesssim 10 \text{ см}^{-1}$, там где резонансный механизм поглощения в спектрах уже практически не проявляется. Величина этого диффузного фона также сильно зависит от температуры и падает при ее понижении.

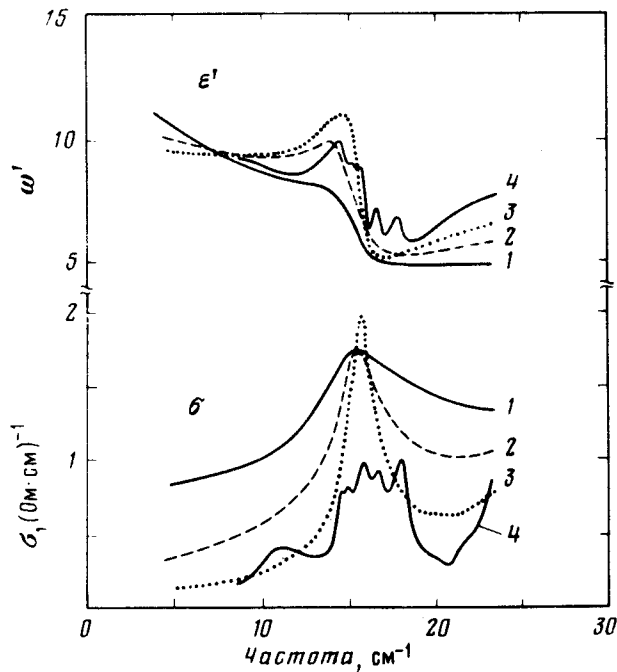


Рис. 1. Субмиллиметровые спектры диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\nu)$ и проводимости $\sigma(\nu)$ RbAg_4I_5 : 1, 2, 3, 4 — температуры 298, 184, 123, 112К

Переход из α - в β -фазу почти никак не сказывается на субмиллиметровых спектрах, вызывая изменение σ в точке $T = 208 \text{ К}$ менее 1%.

Радикальное преобразование спектров происходит при переходе RbAg_4I_5 в γ -фазу. Здесь, как видно из рис. 1 (кривая 4), полностью исчезает диффузное поглощение и происходит скачкообразное изменение характера резонансного поглощения: мода на 16 см^{-1} расщепляется на несколько компонент. Их дальнейшее поведение при охлаждении кристалла уже в γ -фазе показано на рис. 2 и рис. 3. Окончательно, при $T = 4,2 \text{ К}$ в спектрах наблюдаются хорошо разрешенные интенсивные линии. Ширины их чрезвычайно малы по сравнению с ширинами обычных решеточных мод и составляют для некоторых из них величины, меньше $0,1 \text{ см}^{-1}$.

Интерпретировать приведённые экспериментальные результаты в первом приближении можно следующим образом. Диффузное поглощение в α - и β -фазах — это, очевидно, поглощение на свободных носителях — ионах серебра Ag^+ . Резонансный пик на 16 см^{-1} обусловлен также движением Ag^+ , но в этом случае уже их колебаниями в неглубоких локальных

¹⁾ Монодоменизация образцов в γ -фазе не производилась.

потенциальных минимумах. Уменьшение проводимости с понижением температуры в α - и β -фазах на низких частотах происходит в результате понижения средней энергии тепловых флуктуаций, приводящего к уменьшению диффузной подвижности ионов Ag^+ . Этот процесс сопровождается увеличением времени жизни Ag^+ в локальных положениях равновесия, что проявляется в обужении моды на 16 см^{-1} при охлаждении. Причем, как видно из рис. 1, изменение ширины линии и ее интенсивности происходят без изменения частоты. А это означает, что при $\alpha - \beta$ -переходе локальный потенциальный рельеф, в котором находятся ионы Ag^+ , практически не изменяется.

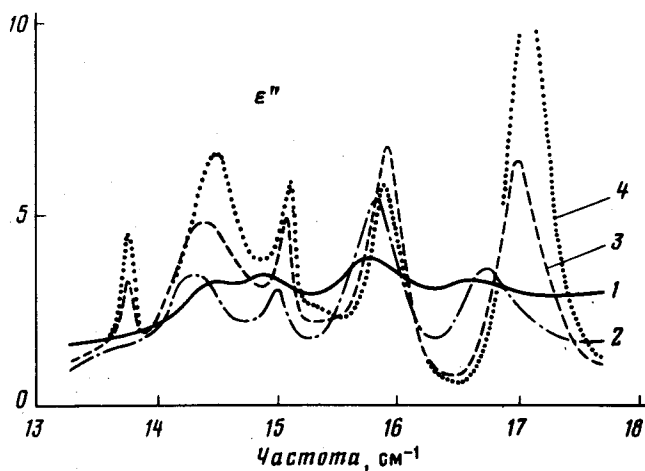


Рис. 2. Низкотемпературные спектры $\epsilon''(\nu)$ RbAg_4I_5 : 1, 2, 3, 4 – температуры 112, 47, 20, 16 К

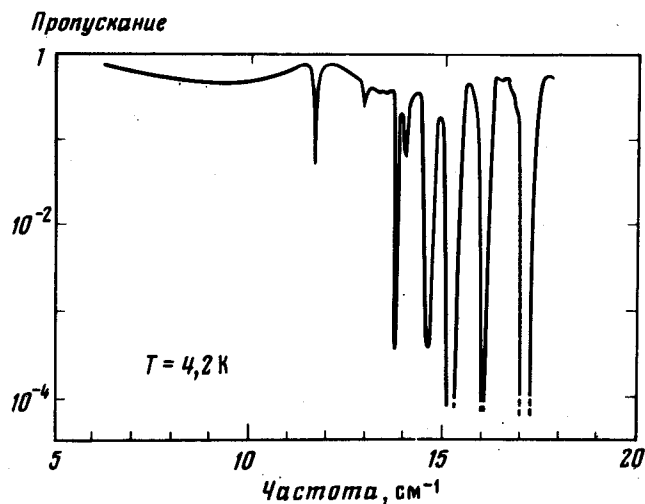


Рис. 3. Спектр пропускания пластинки RbAg_4I_5 толщиной 280 мкм при температуре жидкого гелия

При переходе в γ -фазу расщепление моды не сопровождается изменением низкочастотного значения ϵ' (рис. 1), т. е. суммарный диэлектрический вклад отдельных компонент сохраняется. Это означает, что, по крайней мере, большая часть из разрешаемых в низкотемпературной фазе линий появляется просто вследствие снятия вырождения моды 16 см^{-1} . Обращает на себя внимание также и то, что центр тяжести расщепленной линии сохраняет свое положение около 16 см^{-1} . Следовательно, и при $\beta - \gamma$ -переходе упругость потенциала Ag^+ меняется несильно, а резкое уменьшение проводимости происходит за счет нарушения путей диффузии ионов Ag^+ в решетке.

Авторы выражают признательность Н.С. Ованесяну за полезные обсуждения и Ю.Г. Гончарову за содействие в выполнении измерений.

Литература

1. *Funke F.* Festkörperprobleme XX, 1980, 1.
2. *Gallagher D.A., Klein M.V.* Phys. Rev. B., 1979, 19, 4282.
3. *Shapiro S.M., Salamon M.B.* "Fast Ion Transport in Solids", Vashita, Munday, Shenoy, eds. Elsevier North Holland Inc., 1979.
4. *Укше Е.А., Букун Н.Г.* "Твердые электролиты", М.: Наука, 1979.
5. *Geller S.* Phys. Rev. B., 1976, 14, 4345.
6. *Волков А.А., Козлов Г.В., Лебедев С.П.* ЖЭТФ, 1980, 79, 1430.

Физический институт им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 июля 1983 г.
