

УДК 548.0

© 1992

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ Ag_2CdI_4

И. М. Болеста, А. В. Футей

Электроннографическими и электронно-микроскопическими методами изучена структура тонких пленок суперионного соединения Ag_2CdI_4 в температурном интервале 300—600 К. Обнаружен фазовый переход (ФП) в температурном диапазоне 330—380 К. При ФП структура пленок изменяется от гексагональной до кубической, а в температурном интервале 330—380 К структура является промежуточной. Установлено, что ФП обратимый при нагревании пленок не выше $T < 380$ К, а кинетика ФП определяется только температурой пленки.

В Ag_2CdI_4 , согласно данным работ [1, 2], при $T = 353$ К наблюдается фазовый переход (ФП) в суперионное (СИ) состояние. Такой вывод сделан авторами при изучении температурных зависимостей проводимости и не подтвержден структурными исследованиями. В работе электроннографическими и электронно-микроскопическими методами изучена структура пленки Ag_2CdI_4 в температурном интервале 290—600 К. Исследовались тонкие пленки ($d \approx 80 \div 100$ Å), полученные термическим распылением предварительно синтезированного сырья на различные подложки (слода, тонкие медные сетки, оптическое стекло К-8, свежие сколы монокристаллов NaCl и др.), из которых впоследствии изготовлялись «свободные» образцы Ag_2CdI_4 по общепринятой методике. Состав пленок контролировался рентгеновским микроанализатором «САМЕВАХ», и для исследований отбирались образцы с отклонением от стехиометрии, не превышающим 3 вес.%. Электроннографические исследования проводились на электронографе ЭМР-100М, оборудованном специальной температурной приставкой (точность измерения температуры составляла ± 4 К), а микроскопические — на электронном микроскопе ЭВМ-100ЛМ. Идентификация электронограмм осуществлялась с использованием ЭВМ по методике, изложенной в работе [3].

При $T = 298$ К структура пленок принадлежит к гексагональной сингонии (табл. 1, рис. 1, а); параметры решетки: $a = 4.58$ Å, $c = 7.53$ Å, пространственная группа симметрии $R\bar{6}/mmm$. Полученные значения параметров пленок неплохо согласуются с данными рентгеновских исследований монокристаллов Ag_2CdI_4 [4]. При нагревании образцов до $T \geq 330$ К структура пленок начинает изменяться (о чем свидетельствует изменение вида электронограмм) таким образом, что сначала исчезают линии с большим значением d/n и одновременно возникают линии новой структуры. Изменение структуры происходит в процессе нагревания пленок и заканчивается при $T \approx 380$ К. После этой температуры полностью осуществляется ФП в структуру, большинство линий которой индуцируется в кубической сингонии с параметром решетки $a = 5.05$ Å, пространственная группа $Pm\bar{3}m$ (рис. 1, б, табл. 2).

Кинетика ФП в Ag_2CdI_4 полностью определяется скоростью изменения температуры образца. ФП можно «заморозить» на любой стадии, стабилизировав

Таблица 1

Электроннографические параметры исходной пленки Ag_2CdI_4 при 298 К

$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч.}}, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	hkl
3.97	3.96	90	010
3.74	3.75	100	002
3.53	3.51	50	011
2.74	2.73	10	012
2.52	2.51	5	003
2.36	—	5	—
2.29	2.29	80	110
2.11	2.12	10	013
2.05	—	5	—
1.98	1.98	3	020
1.88	1.88	30	004

температуру пленки. При охлаждении наблюдается восстановление исходной структуры. Реверсивность ФП наблюдается только при прогреве пленок до $T \leq 400$ К, прогрев выше указанной температуры приводит к необратимости ФП.

Аналогичные ФП наблюдаются при прогреве Ag_2CdI_4 электронным лучом при достижении определенной его интенсивности ($j_{\text{кр}} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ А/м}^2$). «Переключение» структуры пленок из гексагональной в кубическую и наоборот происходит скачком за время 2—3 с после увеличения (уменьшения) плотности тока луча больше (меньше) критического значения.

Электронно-микроскопические исследования показывают, что каждая из структур Ag_2CdI_4 характеризуется определенной микроструктурой пленок. Для гексагональной фазы характерна микрокристаллическая структура с равномерным распределением зерен размерами 50—100 Å (рис. 2, а). После ФП структура пленок мозаическая с неравномерным распределением зерен (рис. 2, б). При обратном ФП наблюдается полное восстановление структуры пленок. Изменение микроструктуры связано только с изменением температуры и не носит временного характера (при стабилизации температуры из области ФП микроструктура сохраняется без изменения). Облучение поверхности пленки фокусированным пучком приводит к локальному повышению температуры, вследствие чего вдоль поверхности образца создается градиент температуры. Таким образом, удастся одновременно наблюдать микроструктуру пленок в обеих фазах и четкую границу между ними (рис. 2, в). Охлаждение образцов до температур $T \approx 380$ К сопровождается обратным изменением микроструктуры Ag_2CdI_4 .

При $T \geq 380$ К на периферийных участках пленок начинается процесс зарождения дендритов (рис. 2, г). Рост дендритов усиливается и распространяется

Таблица 2

Электроннографические параметры пленки Ag_2CdI_4 при 360 К

$d_{\text{эксп.}}, \text{Å}$	$d_{\text{расч.}}, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	hkl
3.57	3.58	100	110
2.52	2.53	50	200
2.36	—	40	—
2.13	—	100	—
1.79	1.79	10	220
1.59	1.60	10	310
1.44	—	20	—
1.35	1.35	10	321

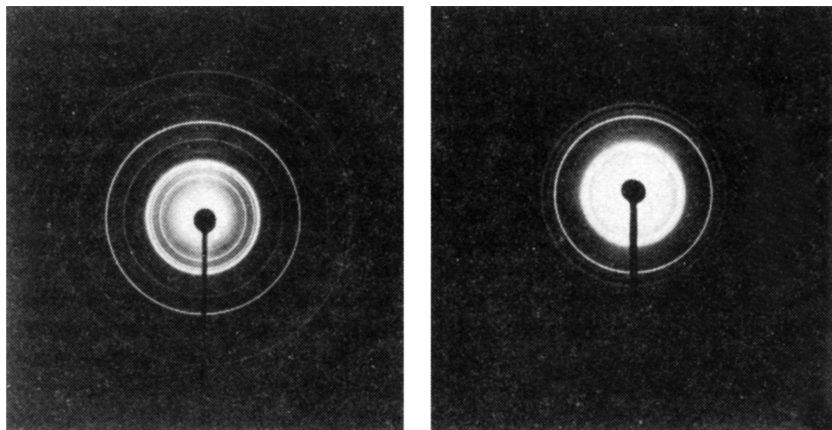


Рис. 1. Электронограммы тонких пленок Ag_2CdI_4 при температуре 298 (а) и 380 К (б).

по всей поверхности пленки при достижении температуры $T \approx 400$ К, после чего исходная микроструктура уже не восстанавливается.

Приведенные данные указывают на то, что Ag_2CdI_4 существует структурный фазовый переход в температурном интервале 330—380 К. Особенности ФП пленок с учетом данных работ [5–7] могут быть объяснены превращением Ag_2CdI_4 в Си состояние с разупорядоченной подрешеткой ионов серебра, а проявляющийся при обратимом ФП «эффект памяти» до $T \leq 400$ К — с сохранением подрешеток иода и кадмия. При более высоких температурах вследствие испарения галогена (и/или кадмия) кубическая фаза Ag_2CdI_4 необратимо разлагается с образованием

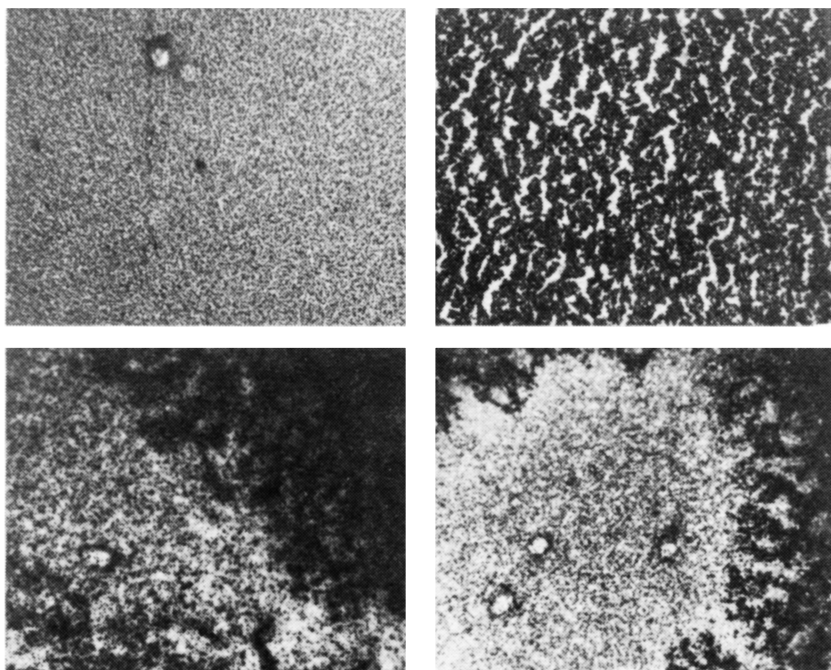


Рис. 2. Микроструктура пленок Ag_2CdI_4 при температурах 300 (а) и 380 К (б), граница между высокотемпературной и низкотемпературной микроструктурами (в), зарождение дендритов при $T = 400$ К (г).

промежуточных структур. При $T \geq 565$ К процесс деструкции пленок заканчивается и их электрограммы приобретают вид, характерный для чистого серебра.

Список литературы

- [1] Sudharsanan R., Radharashana S., Hariharan K. // *Solid State Ionic*. 1983. V. 9—10. P. 1473—1476.
- [2] Brightwell J. W., Burley C. N., Miller L. S. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983. V. 76. P. 391.
- [3] Печарський В. К., Завалій П. Ю., Аксельруд Л. Г., Гринь Ю. М., Гладішевський Е.І. // *Вісник Львівського ун-ту. Сер. хімічна*. 1984. В. 25. С. 9—11.
- [4] Otsubo Y. et al. // *J. Chem. Soc. Japan*. 1966. V. 69. P. 1718.
- [5] Эфендиев Г. А., Нуриев И. Р., Шафизаде Р. Б. // *Кристаллография*. 1969. Т. 14. № 5. С. 915—918.
- [6] Бортник Б. И., Кожин А. В., Фишелева С. Б. // *Межвузовский сборник научных трудов*. Свердловск, 1988. С. 56—60.
- [7] Бортник Б. И., Кожин А. В., Судакова Н. П., Фишелева С. Б. // *Тез. докл. II Всес. школы по физике и химии рыхлых и слоистых структур*. Харьков, ХПИ, 1988. С. 140.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило в Редакцию
6 февраля 1992 г.