

- [1] Дьяконов М. И., Райх М. Е. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 5. С. 1898—1905.
 [2] Зверев Л. П., Кружаев В. В., Миньков Г. М., Рут О. Е. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. С. 1163—1173.
 [3] Миньков Г. М., Кружаев В. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 6. С. 1641—1648.
 [4] Gueket P., Baratoff A., Marclay E. // Europhysics Lett. 1987. V. 3. N 3. P. 367—373.
 [5] Coon D. D., Liu H. C. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. N 2. P. 94—96.
 [6] Sollner T. C. L. G., Brown E. K., Goodhue W. D., Le H. Q. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 6. P. 332—334.
 [7] Reed M. A., Lee J. W. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 13. P. 845—847.
 [8] Brown E. K., Sollner T. C. L. G. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 2. P. 83—85.

Институт прикладной физики
 АН СССР
 Горький

Поступило в Редакцию
 17 июня 1988 г.
 В окончательной редакции
 8 декабря 1988 г.

УДК 536.42;535.36

Физика твердого тела, том 31, в. 8, 1989
 Solid State Physics, vol. 31, № 8, 1989

АНОМАЛИИ В РАССЕЯНИИ СВЕТА ВБЛИЗИ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ ТИПА AgI

И. Х. Аюбян, Д. Н. Громов, Б. В. Новиков

Как известно, в твердых электролитах типа AgI, высокопроводящие модификации которых характеризуются структурным разупорядочением катионной подрешетки серебра, переход в супернионную фазу осуществляется как фазовый переход I рода [1]. В настоящей работе исследуется рассеяние света в температурной области фазовых переходов в двух соединениях этого класса — AgI и RbAg₄I₅. Рубидиевый электролит существует в трех модификациях: γ , β , α . Уже после первого ($\gamma \rightarrow \beta$)-структурного перехода при $T_{c1}=122$ К, сопровождающегося резким возрастанием ионной проводимости, подрешетка серебра находится в разупорядоченном состоянии. Второй переход ($\beta \rightarrow \alpha$) при $T_{c2}=209$ К происходит уже между двумя супернионными фазами. В кристалле AgI переход ($\beta \rightarrow \alpha$) в супернионное состояние имеет место при $T_c=420$ К.

Малоугловое рассеяние света (МРС) в AgI и RbAg₄I₅ изучалось в широкой температурной области ($\sim 300 \div 480$ К для AgI и $\sim 80 \div 250$ К для RbAg₄I₅), включающей температуры ФП в этих соединениях. Исследования выполнены по стандартной схеме [2]: луч He—Ne лазера ($\lambda=632.8$ нм) проходил через образец, по выходе из кристалла на пути центрального пучка для устранения нерассеянного света ставился экран, а выделяемый диафрагмой рассеянный на малые ($\varphi < 4^\circ$) углы свет фокусировался объективом на фотоумножитель. В качестве образцов использовались пластины AgI размером $3 \times 3 \times 3$ мм, полученные скалыванием монокристаллов перпендикулярно оптической оси C_6 , и неориентированные плоскопараллельные пластины RbAg₄I₅ размером $5 \times 5 \times 2$ мм.

На рис. 1 представлена температурная зависимость интенсивности МРС в монокристалле AgI при повышении температуры от 300 до 480 К для двух различных направлений к луча света относительно оси C . Видно, что аномалии в рассеянии, связанные с переходом кристалла из упорядоченной β -фазы в супернионную α -фазу, проявляются в довольно широком температурном диапазоне и начинаются примерно за $20\text{--}25^\circ$ (точка a) до ФП. Выделяются заметные «всплески» интенсивности рассеяния при $T \approx 400$ и $T \approx T_c=420$ К, за которыми следует резкое уменьшение интен-

сивности рассеяния¹ света; $I_{\text{расс}}$ достигает минимального значения и после слабой широкой особенности (образец уже находится в α -фазе) практически перестает зависеть от температуры (точка b). В некоторых образцах интенсивность рассеяния в максимуме (точка c) почти на порядок превышает интенсивность рассеяния в β -фазе ниже точки a на шкале температур. Заметим, что температуры «всплесков» и их острота слегка различаются в разных образцах.

Для изучения характера крупномасштабных пространственно-неоднородных структур (ПНС), отвечающих за особенности в малоугловом рассеянии, параллельно с записью $I_{\text{расс}}(T)$ мы анализировали картину френгоферовой дифракции лазерного луча — картину, которую формировал на удаленном экране прошедший через кристалл AgI вдоль оптиче-

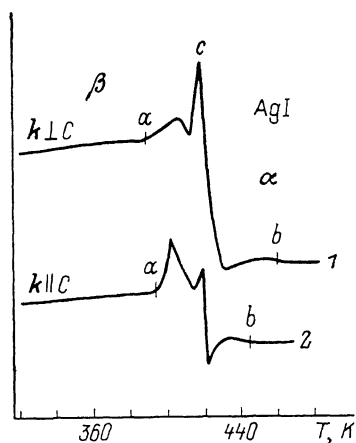


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности МРС в монокристалле AgI при повышении температуры.

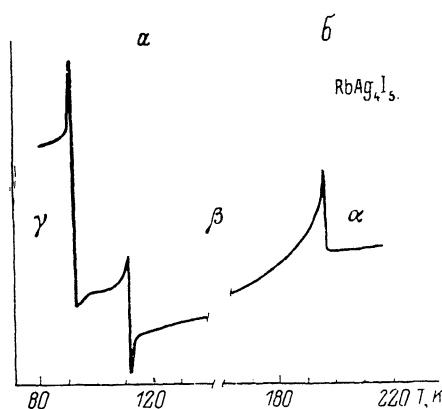


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности МРС в монокристалле RbAg_4I_5 при повышении температуры вблизи фазовых переходов ($\gamma \rightarrow \beta$) (а) и ($\beta \rightarrow \alpha$) (б).

ской оси луч лазера. За $\sim 20^\circ$ до ФП (точка a на рис. 1) однородный характер кристалла нарушается, наблюдается сложная дифракционная картина, вид которой свидетельствует о том, что в некотором интервале температур на участке ($a-c$) пространственные неоднородности носят регулярный характер. Максимум рассеяния (точка c на рис. 1) соответствует уже равномерно размытому изображению луча и свидетельствует о сильном диффузном рассеянии на мелких хаотических неоднородностях.

Различный вид структуры $I_{\text{расс}}(T)$ вблизи $T \approx 400$ К для разной геометрии опыта (кривые 1, 2 на рис. 1), очевидно, связан с определенной ориентацией и анизотропной формой регулярных неоднородностей и, следовательно, различными условиями для рассеяния света при $k \parallel C$ и $k \perp C$.

Отметим, что похожие зависимости $I(T)$ получены в режиме охлаждения кристаллов AgI , т. е. при переходе ($\alpha \rightarrow \beta$).

На рис. 2 даны температурные зависимости $I(T)$ интенсивности МРС в монокристалле RbAg_4I_5 при повышении температуры вблизи ФП ($\gamma \rightarrow \beta$) и ($\beta \rightarrow \alpha$). Зависимость $I(T)$ вблизи первого ФП носит сложный характер. Ход рассеяния перестает быть монотонным при $T = 80$ К. При 90 К наблюдается резкий интенсивный максимум рассеяния ($\Delta T \sim 0.5$ К), за которым следует сильное падение интенсивности МРС. Интересно отметить, что соответственно в пропускании кристалла эта температура выделена резким уменьшением пропускания; микроскопом регистрируется помутнение образца. Переход в первую суперионную ромбоэдрическую β -фазу завершается вторым максимумом рассеяния с последующим минимумом.¹

¹ На рис. 2 приводятся зависимости $I(T)$ для монокристалла RbAg_4I_5 , в котором $T_{c1} = 113$ и $T_{c2} = 200$ К.

При дальнейшем повышении температуры (уже в β -фазе) $I_{\text{расc}}$ монотонно увеличивается вплоть до температуры второго ($\beta \rightarrow \alpha$)-перехода, где наблюдается небольшой максимум шириной ~ 3 К. Переход в кубическую суперионную α -фазу завершается резким падением интенсивности МРС.

Указанные зависимости $I(T)$ сохраняются при повторных термодинамических циклированиях через ФП, при этом для обоих переходов обнаруживается значительный гистерезис — в режиме охлаждения кривые сдвинуты в сторону меньших температур.

О наблюдении аномалий в рассеянии света вблизи структурных фазовых переходов ранее сообщалось для кристаллов кварца [2] и каломели [3, 4]. В частности, в каломели при охлаждении парафазы в узком T -интервале вблизи T_c наблюдалось рассеяние на двумерных регулярных ПНС, за которым следовало сильное диффузное рассеяние на хаотических неоднородностях. Состояние «хаоса» завершало последовательность предпереходных ПНС в Hg_2Cl_2 , при дальнейшем понижении температуры наблюдалось рассеяние на системе доменов в сегнетофазе. Для определения природы ПНС, обнаруженных нами при $T < T_c$ в AgI и RbAg_4I_5 , требуются дальнейшие исследования, в настоящее время можно лишь высказать некоторые предположения. Причиной возникновения регулярных предпереходных ПНС в AgI может быть образование и упругое взаимодействие зародышей новой кристаллической фазы [5]. Кроме того, в рассеянии изученных кристаллов естественно ожидать проявления оптически неэквивалентных доменов; в RbAg_4I_5 доменная структура наблюдалась в [6], сообщения о доменах в AgI отсутствуют, хотя переход из вюрцитной структуры в кубическую должен сопровождаться их появлением. Отметим, что температурный интервал ($90 \text{ K} \div T_{c1}$) аномалий в рассеянии RbAg_4I_5 вблизи ($\gamma \rightarrow \beta$)-суперионного перехода совпадает с областью, в которой наблюдаются аномалии других свойств кристалла [7, 8].

Список литературы

- [1] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Саламона. Рига, 1982. 315 с.
- [2] Шустин О. А., Черневич Т. Г., Иванов С. А., Яковлев И. А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 6. С. 349—352.
- [3] Барга Ч., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 875—878.
- [4] Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3625—3628.
- [5] Корженевский А. Л. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1223—1225.
- [6] Андреев В. Н., Гоффман В. Г., Гурьянов А. А., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2634—2636.
- [7] Geller S. // Phys. Rev. 1976. V. B14. N 10. P. 4345—4355.
- [8] Акоюян И. Х., Громов Д. Н., Новиков В. В. // ФТТ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1475—1478.

Ленинградский государственный университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
12 декабря 1988 г.

УДК 539.893 : 537.312.62

Физика твердого тела, том 31, в. 8, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 8, 1989

P — T ДИАГРАММЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА ($P \leq 35$ ГПа, $T = 4.2 \div 300$ К)

В. Б. Бегоулев, Ю. А. Тимофеев, Б. В. Виноградов, Е. Н. Яковлев

На основе развитого авторами метода построены P — T диаграммы халькогенидов свинца (PbTe , PbSe , PbS) в области давлений до 35 ГПа и температур 4.2—300 К.