

## Исследование фазового состава микрокристаллов AgI методами экситонной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии

© И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, С.А. Соболева

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете, 198904 Петродворец, Россия

Исследованы дифференциальные по длине волны спектры поглощения кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  в спектральной области экситонного поглощения AgI в интервале температур 27–250°C. В этой же температурной области методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены температурные зависимости теплоемкости кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  и  $\text{KAg}_4\text{I}_5$ . Анализ полученных результатов позволяет предположить, что в микрокристаллах AgI размером менее  $r_{cr}$  имеет место стабилизация низкотемпературной  $\beta$ -модификации на несколько десятков градусов выше температуры перехода в массивных образцах.

Размерная зависимость структурных фазовых переходов в малых частицах представляет большой интерес в научном и прикладном аспектах. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что уменьшение размера частиц может сопровождаться изменением их структуры, можно ожидать изменения границ областей существования различных фаз. Так аэрозольные частицы AgI в зависимости от размера имеют разную (гексагональную при  $r < 20$  nm и кубическую при  $r > 30$  nm) структуру [1]. Сообщалось о переходе  $\text{BaTiO}_3$  в кубическую симметрию при уменьшении размера до 49 nm [2], о стабилизации до комнатных температур при уменьшении размеров высокотемпературной тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$  [3].

Настоящая работа посвящена исследованию фазового состава иодистого серебра, находящегося в дисперсном виде в тройных суперионных соединениях ( $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ ,  $\text{KAg}_4\text{I}_5$ ) методами экситонной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Известно, что в массивных образцах иодистого серебра фазовый переход низкотемпературной гексагональной  $\beta$ -модификации в суперионную кубическую  $\alpha$ -фазу происходит при  $T_{co} \approx 147^\circ\text{C}$ . При этом, как показано в [4], экситонный спектр AgI претерпевает сильные изменения, в частности резкий сдвиг экситонной структуры в сторону меньших энергий на 0.26 eV.

Исследования оптических спектров монокристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [5] показали, что в спектрах отражения и люминесценции большинства образцов обнаруживается структура, принадлежащая иодистому серебру. Присутствие AgI в соединениях  $\text{MAg}_4\text{I}_5$  ( $M=\text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$ ) обусловлено и термодинамической нестабильностью этих соединений [6], и нарушениями стехиометрии в процессе роста кристаллов, при этом происхождение иодистого серебра в основном кристалле влияет на размеры и структуру включений.

Изучение температурной зависимости модулированных по длине волны спектров пропускания сравнительно свежих монокристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (как правило, это прозрачные, с легким желтоватым оттенком кристаллы) в спектральной области экситонной структуры AgI показало, что ее резкий сдвиг в длинноволновую сторону,

характерный для ( $\beta \rightarrow \alpha$ )-перехода, наблюдается при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$ , т.е. много выше  $T_{co}$  (рис. 1). В области же  $T_{co}$  спектры с повышением температуры плавно смещаются в длинноволновую сторону.

Повышение температуры фазового перехода в иодистом серебре, находящемся в дисперсном виде в кристаллах  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , подтверждается калориметрическими измерениями. На рис. 2 кривые 2 и 3 показывают температурные зависимости теплоемкости кристаллов, обнаружива-

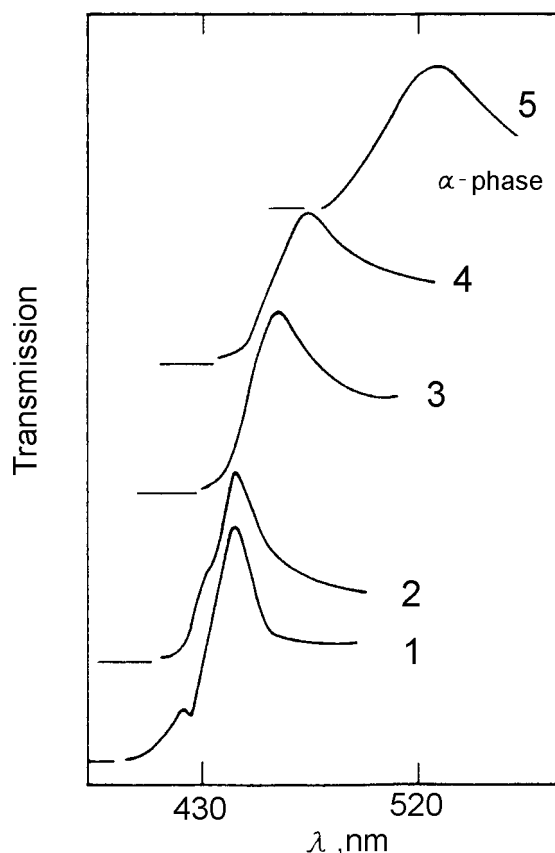
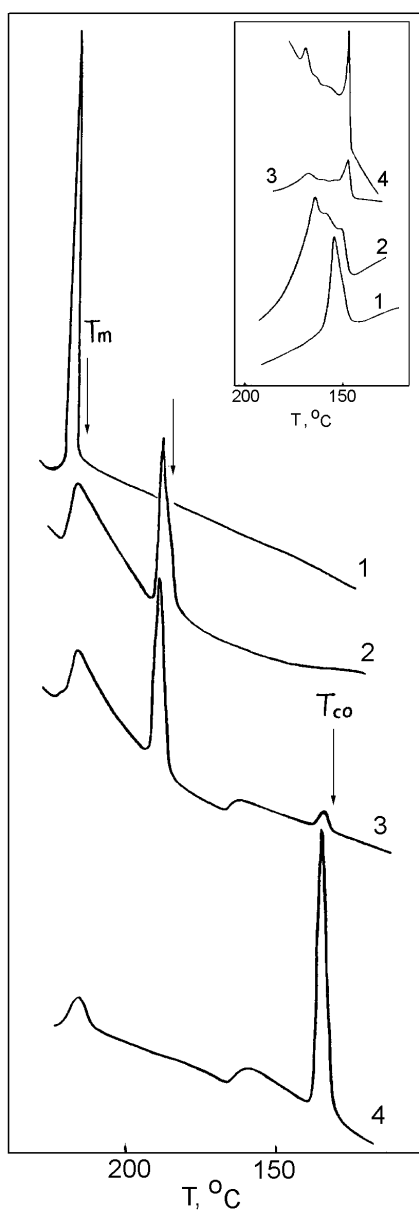


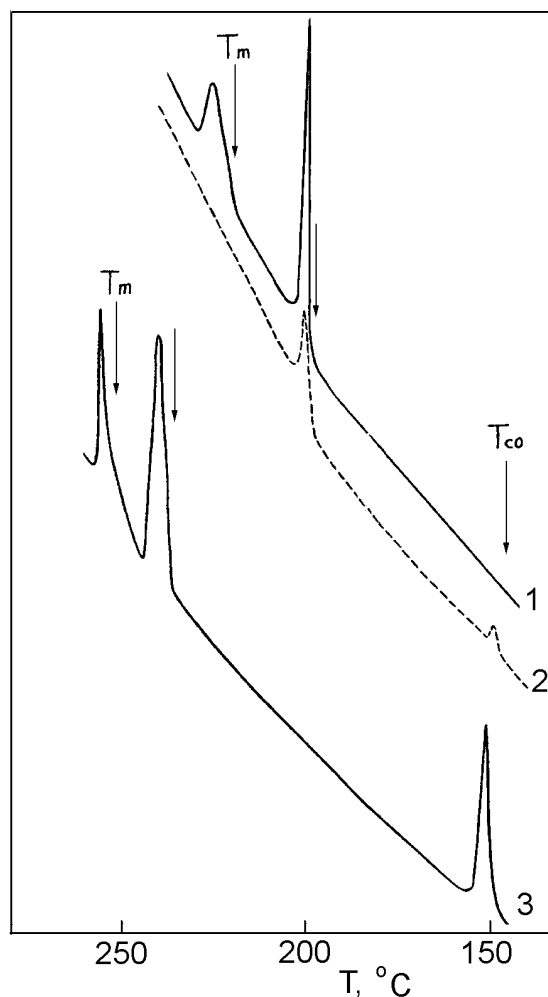
Рис. 1. Модулированные по длине волны спектры пропускания кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при различных температурах.  $T$  (°C): 1 — 27, 2 — 70, 3 — 170, 4 — 195, 5 — 200.

ющих в спектрах поглощения резкий сдвиг экситонной структуры при 200°С. Кроме теплового эффекта в области температуры плавления  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $T_m = 232^\circ\text{C}$  [7]) на кривых  $C_p(T)$  наблюдается эндотермический пик при 200°С. Иногда присутствует очень слабый максимум в области 147°С.

При увеличении длительности хранения кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  максимум при 147°С, связанный с фазовым переходом в массивных образцах, возрастает, а тепловые эффекты при 200°С и в области плавления тройного



**Рис. 2.** Температурные зависимости теплоемкости кристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . 1 — монокристалл, выращенный из расплава, 2 и 3 — монокристаллы, выращенные из раствора в ацетоне, 4 — монокристалл, выращенный из раствора в ацетоне, после длительного хранения. Вставка — теплоемкости порошка  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (1 — с избытком AgI, 2 — стехиометрического), кристалла  $\text{Ag}_2\text{HgI}_4$  (3) и порошка  $\text{Ag}_2\text{Cd}_4$  (4).



**Рис. 3.** Температурные зависимости теплоемкости монокристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (1), монокристалла  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  (2), поликристаллического образца  $\text{KAg}_4\text{I}_5$  (3).

кристалла ослабевают. В спектрах излучения  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  при этом очень усиливается люминесценция иодистого серебра. Кривая 4 на рис. 2 представляет термограмму кристалла  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , в течение нескольких месяцев хранившегося во влажном воздухе.

Обращают на себя внимание следующие факты: а) с укрупнением AgI-образований не происходит постепенного смещения температуры фазового перехода к  $T_{co}$ , б) наблюдаемая температура перехода в них практически совпадает с температурой точки эвтектики системы  $\text{RbI}-\text{AgI}$  ( $T_e = 199^\circ\text{C}$  [7]).

На рис. 3 приведены температурные зависимости теплоемкости монокристаллов  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$ , а также поликристаллического образца  $\text{KAg}_4\text{I}_5$ . Совпадение температур фазового перехода иодистого серебра в  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{AgI}_3$  (кривые 1 и 2), с одной стороны, и совпадение температуры перехода в  $\text{KAg}_4\text{I}_5$  (кривая 3) с температурой точки эвтектики системы  $\text{KI}-\text{AgI}$  ( $T_e = 239^\circ\text{C}$ , [7]), с другой, свидетельствуют о том, что именно при  $T_e$  происходит фазовый переход AgI-дисперсий в  $\alpha$ -модификацию.

Особенности термических кривых в области 150–165°C (рис. 2, кривые 3, 4) были обсуждены в [8] для системы AgI–HgI<sub>2</sub>; было предположено, что они обусловлены фазовыми переходами малых образований иодистого серебра в матрице тройного соединения Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>. О небольшом повышении температуры суперионного перехода в AgI, обусловленном малыми размерами и, как следствие этого, более однородной структурой, сообщалось в [9]. Следует отметить, что тепловые эффекты в этой температурной области характерны для AgI-включений в различные матрицы (рис. 2, вставка).

Таким образом, можно предположить, что малые размеры AgI-включений в матрицах тройных кристаллов обуславливают повышение в них (до 168°C) температуры фазового перехода в  $\alpha$ -фазу. Однако, при уменьшении размеров включений ниже некоторого критического наступает стабилизация низкотемпературной  $\beta$ -модификации на десятки градусов вплоть до температуры точки эвтектики системы, при которой иодистое серебро, укрупняясь, переходит в суперионную  $\alpha$ -фазу. Отсутствие заметных квантово-размерных эффектов в экситонных спектрах AgI-фазы позволяет предположить, что критический размер составляет не менее четырех боровских радиусов экситона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-18710).

## Список литературы

- [1] Н.А. Какуткина. Автореф. канд. дис. Новосибирск (1980). 19 с.
- [2] S. Schlag, H.F. Eicke. Sol. Stat. Comm. **91**, 883 (1994).
- [3] Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, И.В. Горелик. ФТТ **36**, 12, 3582 (1994).
- [4] И.Х. Акопян, В.Р. Бондарев, Д.Н. Громов, А.Б. Куклов, Б.В. Новиков. ФТТ **29**, 8, 2263 (1987).
- [5] И.Х. Акопян, Т.А. Воробьева, Д.Н. Громов, Б.В. Новиков. ФТТ **32**, 4, 1038 (1990).
- [6] L.E. Toppel, B.V. Owens. J. Phys. Chem. **72**, 2106 (1968).
- [7] D.A. Gallagher, M.V. Klein. Phys. Rev. **B19**, 4282 (1979).
- [8] И.Х. Акопян, С.А. Соболева, Б.В. Новиков. ФТТ **36**, 9, 2495 (1994).
- [9] J.E. Maskasky. Phys. Rev. **B43**, 5769 (1991).