

К. ХАЛЛЕР, Любовь РЕБАНЕ,  
Ю. ВЫСОЧАНСКИЙ, В. СЛИВКА

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРУСТИТА

K. HALLER, LJUBOV REBANE, J. VOSSOTSANSKI, V. SLIVKA. PRUSTIIDI KOMBINATSIOON-  
HAJUMISSPEKTRID MADALATE TEMPERATUURIDE KORRAL

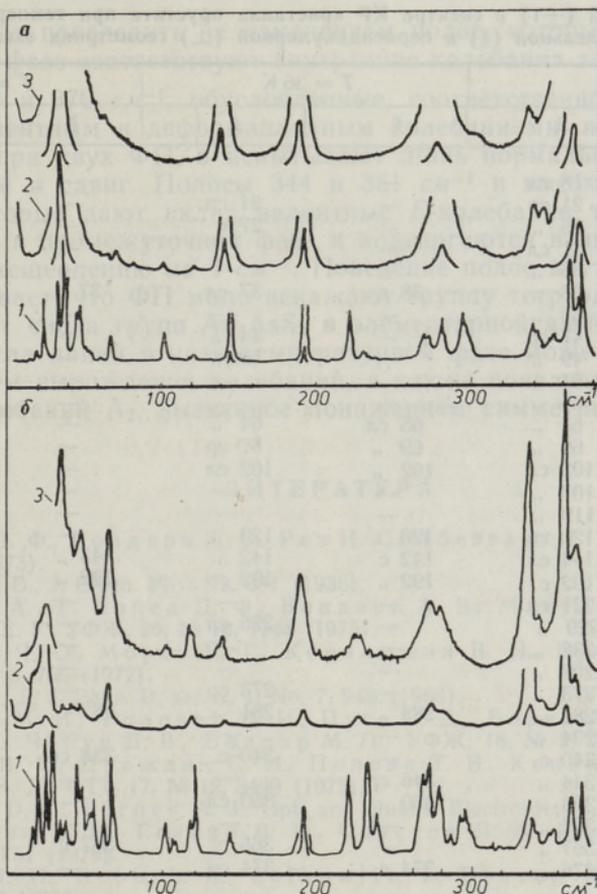
K. HALLER, LYUBOV REBANE, J. VYSSOTCHANSKI, V. SLIVKA. LOW TEMPERATURE RAMAN  
SPECTRA OF A PROUSTITE CRYSTAL

Разнообразные физические свойства кристалла прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) делают его ценным материалом для квантовой электроники. По данным [1], в области температур от 4,2 до 300 К прустит имеет два фазовых перехода (ФП): I рода при 24 К и II рода при 56 К. Высокотемпературная фаза ( $T > 56$  К) имеет пространственную группу  $C_{3v}^6 \equiv R3c$  с двумя структурными единицами в элементарной ячейке [2] (тригональная сингония). Эта фаза изучена разными физическими методами (см., напр., [3-9]), в том числе и методом комбинационного рассеяния (КР) света [10, 11]. Теоретико-групповой анализ нормальных колебаний тригональной фазы показал 19 активных в КР мод ( $6A_1 + 13E$ ). Проведенное в [10] рассмотрение симметричных координат единичной ячейки показало, что нормальные колебания  $338 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и  $366 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) включают в основном валентное колебание тетраэдра  $\text{AsS}_3^{3-}$ , а нормальное колебание  $143 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) включает в основном деформационное колебание тетраэдра.

В настоящей работе приведены первые данные о спектрах КР в двух низкотемпературных фазах.

Спектры КР измерены с помощью двойного монохроматора Spex 1402 и детектированием в режиме счета фотонов с последующим накоплением сигнала в многоканальный анализатор. Описание экспериментальной установки приведено в [12]. Кристаллы выращивали методом Бриджмена [13]. Образец вырезался из кристалла, ориентированного с помощью рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре (фаза  $C_{3v}^6$ ) таким образом, чтобы полярная ось  $C$  была перпендикулярна к одной из граней прямоугольного параллелепипеда и лежала в плоскости другой грани.

Возбуждение осуществлялось лазерными линиями  $6328 \text{ \AA}$  (He—Ne),  $6471$  и  $6764 \text{ \AA}$  (Кг) с мощностью до  $50 \text{ мвт}$  в линии. Ввиду сильного температурного сдвига края собственного поглощения прустита [4] линия  $6764 \text{ \AA}$  использовалась при комнатной температуре, а коротковолновые линии — при низких температурах. Если не считать слабого эффекта реабсорбции, спектр КР не зависел от частоты возбуждения. Измере-



Спектры КР кристалла прустита (при параллельной (а) и перпендикулярной (б) поляризациях) в трех фазах при температурах 5 (1), 36 (2) и 100 К (3) (ширина щели 0,65; 1,2 и 1,2  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Интенсивности всех спектров приведены в сравнимом масштабе (для наиболее сильных линий масштаб уменьшен в 10 раз, а масштаб спектра 1, б увеличен в 10 раз).

ния проводились в области температур от 4,2 до 300 К в криостате типа УТРЕКС, где температура поддерживалась с точностью не хуже 0,05 град.

На рисунке показаны спектры КР при температурах 100, 36 и 5 К, что соответствует трем разным фазам. Две геометрии эксперимента  $\parallel [x(zz)y]$  и  $\perp [x(zx)y]$  обозначены исходя из тригональной фазы (проявляются  $A_1(\text{TO})$  и  $E(\text{LO} + \text{TO})$  моды соответственно). В таблице собраны положения всех зарегистрированных максимумов.

Измеренный при 100 К спектр КР тригональной фазы (спектр 3 на рисунке) в основном совпадает с приведенным в [10]. Дополнительно наблюдаются полосы при 21( $E$ ) и 35( $E$ )  $\text{см}^{-1}$  и на месте полосы 275( $E$ )  $\text{см}^{-1}$  размещается дублет. В результате число наблюдаемых полос ( $6A_1 + 16E$ ) превышает предсказанное на основе теоретико-группового анализа.

Переход к низкотемпературным фазам сопровождается увеличением

Положения линий ( $\pm 1$ ) в спектре КР кристалла прустита при температурах 5, 36 и 100 К при параллельной ( $\parallel$ ) и перпендикулярной ( $\perp$ ) геометриях эксперимента,  $\text{см}^{-1}$

$T = 5 \text{ К}$		$T = 36 \text{ К}$		$T = 100 \text{ К}$	
$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$
18 сл*	18 сл	—	—	—	—
21 ср**	21 ср	—	21 ср	—	21 с
26 „	26 „	—	27 с	—	26 „
—	31 сл	—	—	—	—
35 „	35 „	—	—	—	—
38 „	38 „	38 с	37 сл	37 с	37 ср
39 „	39 „	—	—	—	—
47 „	47 ср	—	44 „	—	—
49 „	49 „	—	50 „	—	50 „
54 сл	54 „	—	—	—	—
56 „	56 „	—	—	—	—
—	65 „	65 сл	64 „	—	—
69 ср	69 „	69 „	67 ср	—	68 „
102 „	102 сл	102 „	102 сл	—	107 сл
—	107 „	—	—	—	—
119 сл	119 „	—	—	—	—
121 „	121 ср	120 „	120 „	—	123 „
144 с***	144 сл	142 с	142 „	143 „	143 ср
192 „	192 с	192 „	192 ср	192 „	196 „
221 ср	221 ср	—	—	—	—
229 сл	229 „	—	226 сл	—	232 „
238 „	238 „	—	—	—	—
269 ср	269 „	—	—	—	—
273 „	273 „	—	273 ср	—	—
281 „	281 „	283 „	281 „	282 с	280 „
295 „	294 „	—	—	—	286 „
340 „	340 с	—	340 с	338 ср	—
344 „	344 „	346 ср	—	—	344 с
353 „	353 „	350 „	350 сл	—	351 ср
357 „	357 „	—	—	—	—
367 „	367 „	—	365 с	367 с	367 с
376 с	376 „	374 с	374 ср	—	374 „

\*сл — слабая линия, \*\*ср — средняя линия, \*\*\*с — сильная линия.

числа линий и уменьшением интенсивности линий перпендикулярной поляризации. При переходе в самую низкотемпературную фазу интенсивность спектра перпендикулярной поляризации, за исключением области  $330\text{—}380 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{AsS}_3^{3-}$ , падает на порядок (ср. спектры *a* и *b*) без заметного перераспределения интенсивности.

ФП II рода сопровождается изменениями в спектре КР (ср. спектры 2 и 3, *a* и *b*). В спектре параллельной поляризации вместо полосы  $338 \text{ см}^{-1}$  появился дублет  $340$  и  $350 \text{ см}^{-1}$ . В результате сужения интенсивной полосы  $38 \text{ см}^{-1}$  стали видны две слабые полосы  $64$  и  $67 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивная полоса  $282 \text{ см}^{-1}$  не испытала сужения и приняла сложный неэлементарный контур. Полосы  $102$  и  $120 \text{ см}^{-1}$  приобрели слабую параллельную составляющую, которая в низкотемпературной фазе еще усиливается. В перпендикулярной поляризации помимо общего ослабления интенсивности сильно ослабляется полоса  $50 \text{ см}^{-1}$ .

При ФП I рода в низкотемпературной фазе (спектры 1, *a* и *b*) появляются 8 новых полос и 7 полос испытывают дублетное расщепление (см. таблицу). Следует отметить, что в низкотемпературной фазе большинство колебаний проявляются как в параллельной, так и в перпендикулярной составляющих. «Чисто» перпендикулярную поляризацию имеют только три полосы  $31$ ,  $65$  и  $107 \text{ см}^{-1}$ .

Интересно проследить за изменением полос, которым в высокотемпературной фазе соответствуют внутренние колебания тетраэдра  $\text{AsS}_3^{3-}$ . Полосы 143 и  $376 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные, соответственно, полносимметричным валентным и деформационным колебаниями, не претерпевают изменений при двух ФП, а испытывают лишь нормальное температурное сужение и сдвиг. Полосы 344 и  $351 \text{ см}^{-1}$  в высокотемпературной фазе, в которые дают вклад валентные  $E$ -колебания тетраэдра, мало изменяются в промежуточной фазе и подвергаются в низкотемпературной фазе расщеплению на  $4 \text{ см}^{-1}$ . Поведение полос внутренних колебаний показывает, что ФП мало искажают группу тетраэдра, а также не увеличивают числа групп  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  в элементарной ячейке. Резкое увеличение числа линий в низкотемпературной фазе может быть обусловлено снятием вырождения колебаний, а также появлением ранее неактивных колебаний  $A_2$ , вызванное понижением симметрии решетки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Байса Д. Ф., Бондарь А. В., Рез И. С., Абезгауз А. И., УФЖ, 18, № 9, 1550 (1973).
2. Harker, D., J. Chem. Phys., 9, 381 (1936).
3. Беляев А. Д., Байса Д. Ф., Бондарь А. В., Мачулин В. Ф., Миселюк Е. Г., УФЖ, 20, № 10, 1744 (1975).
4. Довгий Я. О., Мороз Е. Г., Коральшин В. Н., Буцко Н. Н., УФЖ, 17, № 5, 766 (1972).
5. Warner, J., J. Phys. D, ser. 2, 1, No. 7, 949 (1968).
6. Гурзан М. И., Головей М. И., Пуга Г. Д., Борец А. Н., Туряница И. Д., Чепур Д. В., Бондарь М. П., УФЖ, 18, № 2, 274 (1973).
7. Новик В. К., Дрождин С. Н., Попова Т. В., Копчик В. А., Гаврилова Н. Д., ФТТ, 17, № 12, 3499 (1975).
8. Наппа, D. C., Turner, A. J., Opt. and Quant. Electronics, 8, 213 (1976).
9. Бредихин В. И., Генкин В. Н., Соустов Л. В., Квант. электроника, 3, № 4, 751 (1976).
10. Вьер, Н. Н., Bobb, L. C., Lefkowitz, I., Deaver, B. S., Ferroelectrics, 5, 207 (1973).
11. Riccius, H. D., Carey, P. R., Siimann, O., phys. stat. sol. (b) 72, K99 (1975).
12. Ребана Л. А., Хальдре Т. Ю., Новик А. Е., Гороховский А. А., ФТТ, 15, № 11, 3188 (1973).
13. Holovey, M. I., Olexeyuk, I. D., Curzan, M. I., Rez, I. S., Panyko, V. V., Vorochilov, Yu. V., Rigan, M. Yu., Canegev, I. G., Bogdanova, A. V., Kristall und Technik, 6, N 5, 631 (1971).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20/X 1977