

УДК 535.37.5

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Ю. К. Воронько, Л. М. Ершова, Н. А. Еськов,
А. Б. Кудрявцев, В. В. Осико, А. А. Соболев, Е. В. Сорокин

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы системы твердых растворов на основе алюминиевых, галлиевых и германиевых гранатов при замещении ионов в различных позициях элементарной ячейки. Обнаружено многомодовое поведение отдельных колебаний, ранее неизвестное для структуры граната. Выяснено, что двухмодовое поведение в низкочастотной области спектра ($100\text{--}250\text{ см}^{-1}$) связано с изменением массы иона в додекаэдрических позициях, а многомодовое поведение в высокочастотной области ($700\text{--}900\text{ см}^{-1}$) — с изменением упругости связи металл—кислород в тетраэдрическом комплексе. Экспериментальные данные интерпретируются на основе принципа позиционной симметрии. Выявлены области с низкой плотностью фононных состояний на краях колебательного спектра, характерные для гранатовой структуры.

К настоящему времени колебательные спектры ряда кристаллических твердых растворов подробно исследованы как на теоретическом, так и на экспериментальном уровнях [$1\text{--}3$]. При этом основное внимание уделялось интерпретации экспериментов, проведенных на простых структурах с небольшим числом атомов в элементарной ячейке.

Кристаллы со структурой граната привлекают внимание прежде всего вследствие их широкого использования в качестве активных элементов лазеров, материалов акусто- и микроэлектроники. Широкое применение находят не только гранаты с упорядоченной структурой, но также и смешанные гранаты, отличающиеся степенью замещения ионов в катионных подрешетках. В этой связи исследование спектров комбинационного рассеяния в твердых растворах со структурой граната представляет интерес как для изучения особенностей колебательных спектров в этом классе кристаллических материалов, так и с практической точки зрения — для исследования возможности регистрации изменения структуры решетки смешанных гранатов с помощью спектров КР. С этой целью в данной работе исследовались спектры КР смешанных гранатов, где происходило замещение катионов в широком интервале концентраций во всех трех катионных подрешетках кристалла.

1. А п п а р а т у р а и о б р а з ц ы д л я и с с л е д о в а н и й

Спектры КР регистрировались на спектрометре «Спекс-Рамалог 1403» при возбуждении аргоновым лазером с мощностью до 1.5 Вт на линиях 514.5 и 488 нм. Спектральное разрешение составляло $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$, частота линий в спектрах определялась с точностью до $\pm 2\text{ см}^{-1}$. Для идентификации симметрии колебаний спектры КР монокристаллических образцов записывались в различных геометриях рассеяния.

Исследовались следующие непрерывные ряды твердых растворов со структурой граната: $(Y_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$; $(Ca_xNd_{1-x})_3Ga_2(Ge_xGa_{1-x})_3O_{12}$; $x(Ca_3Nb_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}) - (1-x)(Ca_3Ga_2Ge_3O_{12})$; $x(Ca_3Nb_{1.69}Ga_{3.2}O_{12}) - (1-x)$

($\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). Спектры КР первых двух рядов твердых растворов изучались на ориентированных монокристаллах. Смешанные гранаты КНГГ—КГГГ (два последних ряда твердых растворов) изучались как в виде монокристаллов, выращенных из расплава, так и в виде поликристаллических образцов, полученных спеканием при температуре 1300 °С.

2. Экспериментальные результаты

Как известно, элементарная ячейка граната общей формулы $\text{M}_3\text{N}_2\text{R}_3\text{O}_{12}$ имеет кубическую симметрию $Ia\bar{3}d (O_h^{10})$ [4]. Катионы М, N и R занимают три позиции в структуре граната с различной симметрией и различным числом ионов кислорода в первой координационной сфере. В решетке граната различают позиции катионов с додекаэдрическим (*c*-узлы), октаэдрическим (*a*-узлы) и тетраэдрическим (*d*-узлы) кислородным окружением, имеющие позиционную симметрию D_2 , S_6 и S_4 соответственно [4]. Спектр КР первого порядка, согласно теории, должен содержать $3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g}$ линий [4]. В действительности весь набор частот колебаний с полной достоверностью не удавалось наблюдать ни в одном из достаточно большого числа индивидуальных соединений со структурой граната из-за малой интенсивности ряда линий. Обычно в спектрах кристаллов можно надежно идентифицировать все A_{1g} и E_g -колебания. Относительные интенсивности линий резко изменяются также и при замещении ионов в той или иной подрешетках граната. Учитывая большое число линий в спектрах КР соединений со структурой граната, а также вариации интенсивностей отдельных линий в зависимости от вида катиона, занимающего то или иное положение в решетке, следует соблюдать определенную осторожность в интерпретации экспериментальных результатов при изучении поведения фононного спектра в твердых растворах этого типа. В частности, это касается такого важного вопроса, как идентификация одно-, двух- или многомодового поведения спектров КР, которая обычно проводится при исследовании колебательных спектров смешанных соединений.

Рассмотрим закономерности изменения спектров КР в твердых растворах со структурой граната при замещениях катионов в различных подрешетках.

Твердые растворы $(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Особенностью этого ряда растворов является изовалентное замещение катионов с разной массой. Поскольку концентрация редкоземельных ионов, входящих в *a*-узлы, мала [5], то взаимозамещение ионов Y^{3+} и Lu^{3+} затрагивает лишь *c*-узлы решетки. Катионы Al^{3+} , занимающие *a*- и *d*-узлы решетки, могут реагировать на разупорядочение в *c*-подрешетке лишь косвенным образом — посредством взаимодействия с окружением *c*-узлов или через изменение размера элементарной ячейки.

Были исследованы поляризованные спектры КР твердых растворов $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ для всех *x* от 0 до 1. Эти измерения показали, что в области спектра выше 250 см^{-1} наблюдается типичное одномодовое поведение ли-

Таблица 1

Частоты линий, испытывающих двухмодовое поведение в спектрах КР твердых растворов $(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Симметрия	Частота ω_{Lu} в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, см^{-1}	Частота ω_{Y} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, см^{-1}	Отношение $\omega_{\text{Y}}/\omega_{\text{Lu}}$
E_g	128	164	1.28
F_{2g}	104	146	1.40
F_{2g}	158	220	1.39

ний КР — монотонное изменение частоты при переходе от иттрий-алюминиевого к лутеций-алюминиевому гранату.

В области низких частот (ниже 250 см^{-1}) нами были зарегистрированы линия E_g и две F_{2g} -линии, проявляющие типичное двухмодовое поведение (рис. 1). В области твердых растворов по мере замены ионов Y^{3+} на ионы Lu^{3+} происходит уменьшение интенсивностей $E_g + 2F_{2g}$ линий, свойственных $Y_3Al_5O_{12}$ и рост линий с такой же симметрией, но с более низкими частотами, характерными для спектра КР $Lu_3Al_5O_{12}$ (рис. 1).

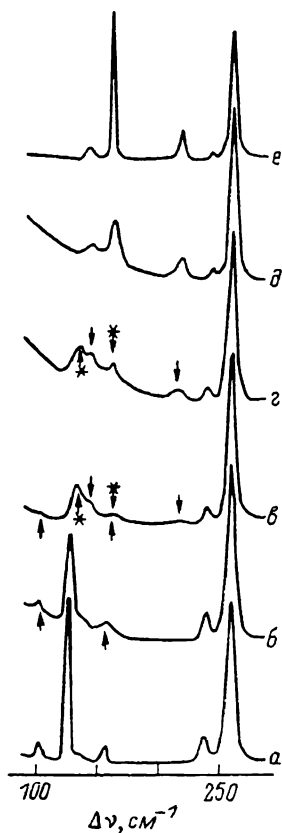


Рис. 1. Неполаризованные спектры КР твердых растворов $(Lu_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ в области $100-300 \text{ см}^{-1}$.

$a - x=0$; $б - 0.25$, $в - 0.5$, $г - 0.66$, $д - 0.9$, $е - 1$. Стрелками отмечены колебания типа F_{2g} , стрелками со звездочками — типа E_g .

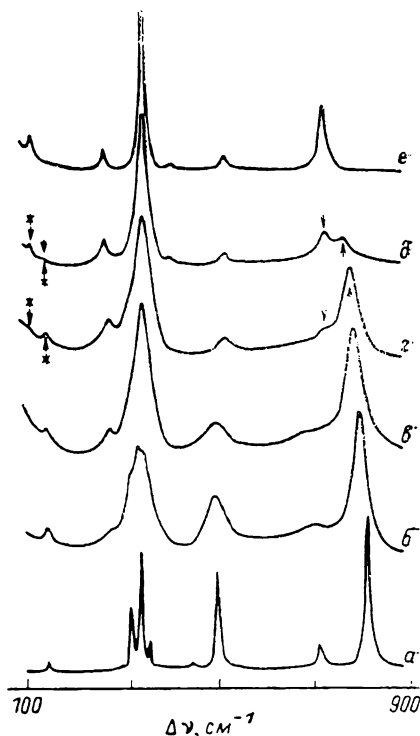


Рис. 2. Спектры КР твердых растворов $(Ca_{1-x}Nd_x)_3Ga_2(Ge_{1-x}Ga_x)_3O_{12}$ симметрия $A_{1g} + E_g$.

$a - x=0$, $б - 0.3$, $в - 0.62$, $г - 0.73$, $д - 0.87$, $е - 1$. Стрелками обозначены колебания типа A_{1g} , стрелками со звездочками — типа E_g , испытывающие двухмодовое поведение.

Отношения частот ω_Y/ω_{Lu} для трех линий с двухмодовым поведением оказываются близкими (табл. 1). Для них выполняется соотношение $\omega_Y/\omega_{Lu} \approx \sqrt{m_{Lu}/m_Y} = 1.40$, где m_{Lu} и m_Y — массы ионов Lu^{3+} и Y^{3+} . Учитывая это обстоятельство, а также то, что, согласно теоретико-групповому анализу, трансляционные колебания иона в додекаэдрических узлах решетки граната должны обуславливать возникновение именно $E_g + 2F_{2g}$ колебаний в спектре КР граната, наблюдаемые выше закономерности позволяют приписать выделенные в низкочастотной области спектра $E_g + 2F_{2g}$ колебания с двухмодовым характером поведения трансляционному движению катиона в с-узле решетки. Пропорциональность отношения ω_Y/ω_{Lu} величине $\sqrt{m_{Lu}/m_Y}$ указывает на слабую зависимость частот низкочастотных колебаний от силовых постоянных, что находит разумное объяснение в близком строении электронных оболочек Y^{3+} и Lu^{3+} . Зависимость

$\omega_{\nu}/\omega_{Lu} \approx \sqrt{m_{Lu}/m_{\nu}}$ указывает также на то, что в низкочастотных $E_g + 2F_{2g}$ колебаниях, о которых идет речь, участвуют практически только катионы в додекаэдрических позициях решетки.

Следует отметить, что в [6] при исследовании смешанных $(Y_xEr_{1-x})_3Al_5O_{12}$ гранатов эффект двухмодового поведения линий в низкочастотной области спектра КР зарегистрирован не был. Это связано с ошибочной идентификацией линий в спектрах КР, поскольку исследования в этой работе проводились на неориентированных образцах.

Твердые растворы $(Ca_xNd_{1-x})_3Ga_2(Ge_xGa_{1-x})_3O_{12}$. В этих смешанных гранатах происходит гетеровалентное замещение катионов в двух подрешетках — додекаэдрической и тетраэдрической: Ca^{2+} замещается на Nd^{3+} в d -узлах, а Ge^{4+} — на Ga^{3+} в c -узлах. В спектре КР при движении по этому ряду твердых растворов, как и в $(Y_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$, для большинства линий наблюдается одномодовый характер поведения. Однако для наиболее высокочастотного A_{1g} -колебания и самого низкочастотного E_g -колебания был зарегистрирован двухмодовый характер поведения (рис. 2). Двухмодовое поведение наиболее низкочастотного E_g -колебания по аналогии с рассмотренным выше случаем смешанных иттрий-лютеций-алюминиевых гранатов следует связать с замещением катионов (Ca^{2+} на Nd^{3+}) в додекаэдрических узлах решетки. При замещении Ca^{2+} более тяжелым ионом Nd^{3+} происходит сдвиг E_g -линии в низкочастотную область, в то же время величина отношения частот ω_{Ca}/ω_{Nd} для этого колебания оказывается несколько меньшей величины $\sqrt{m_{Nd}/m_{Ca}}$, что можно объяснить гетеровалентным характером замещения Ca^{2+} на Nd^{3+} , при котором помимо изменения массы катиона меняются в некоторой степени и силовые постоянные взаимодействия этих катионов с кристаллическим окружением. Следует отметить, что в отличие от $(Y_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ невозможно сделать однозначный вывод о характере поведения низкочастотных колебаний из-за малой интенсивности этих линий в ряду $(Ca_xNd_{1-x})_3Ga_2(Ge_xGa_{1-x})_3O_{12}$. Двухмодовое поведение наиболее высокочастотного A_{1g} -колебания (рис. 2) в ряду твердых растворов $(Ca_xNd_{1-x})_3Ga_2(Ge_xGa_{1-x})_3O_{12}$ связано с замещением Ge^{4+} на Ga^{3+} в узлах d -типа. Как следует из теоретико-группового анализа колебаний в структуре граната, A_{1g} -линия связана с пульсационными колебаниями ν_1 -симметрии A_1 тетраэдрического $[RO_4]$ -комплекса, являющегося строительной единицей гранатовой структуры. Как следует из модели пульсационного колебания свободной тетраэдрической группировки $[RO_4]$ [7], частота этого колебания определяется силовой постоянной связи $R-O$ и не зависит от массы катиона R . Исходя из экспериментов по определению частоты ν_1 для изолированных $[GaO_4]$ и $[GeO_4]$ тетраэдров в расплавах щелочных галлатов и германатов можно заключить, что ν_1 должна быть выше для $[GeO_4]$ -группировки, чем для $[GaO_4]$ -тетраэдра [8, 9]. Именно такой характер смещения частоты высокочастотного A_{1g} -колебания наблюдается при двухмодовом поведении этой линии в спектрах КР смешанных неодим-кальций-галлиевых гранатов, что подтверждает связь высокочастотного A_{1g} -колебания в решетке граната с пульсационным движением тетраэдрической группировки $[RO_4]$.

Твердые растворы кальций-ниобий-галлиевый гранат-кальций-германий-галлиевый гранат (КНГГ—КГГГ). Эти твердые растворы существенно отличаются от рассмотренных выше структурными особенностями КНГГ. Стехиометрическая формула граната $Ca_3Nb_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}$ подразумевает размещение ионов кальция в c -узлах решетки, ионы галлия должны полностью заполнять узлы d -типа, а октаэдрическая a -подрешетка должна быть занята ионами ниобия и галлия в соотношении 3 : 1 [10]. При выращивании монокристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната из расплава установлено [11], что его конгруэнтный состав отличается от стехиометрического. Этот состав, определенный нами на основе химического анализа, а также измерений пикнометрической и рентгеновской плотностей, соответствует фор-

муле $\text{Ca}_3\text{Nb}_{1.69}\text{Ga}_{3.2}\square_{0.11}\text{O}_{12}$, которая близка к формуле, определенной в [12] по данным рентгеноструктурного анализа. В гранате конгруэнтного состава наблюдается избыток ниобия и недостаток галлия, при этом электронейтральность кристалла обеспечивается катионными вакансиями (\square). Таким образом, решетка КНГГ как стехиометрического, так и конгруэнтного состава не является упорядоченной. Этот факт находит отражение в спектрах КР, которые оказались подобными спектрам смешанных гранатов с многомодовым поведением в области частот колебаний тетраэдрической $[\text{RO}_4]$ группировки (рис. 3) [13]. Так, в КНГГ стехиометрического

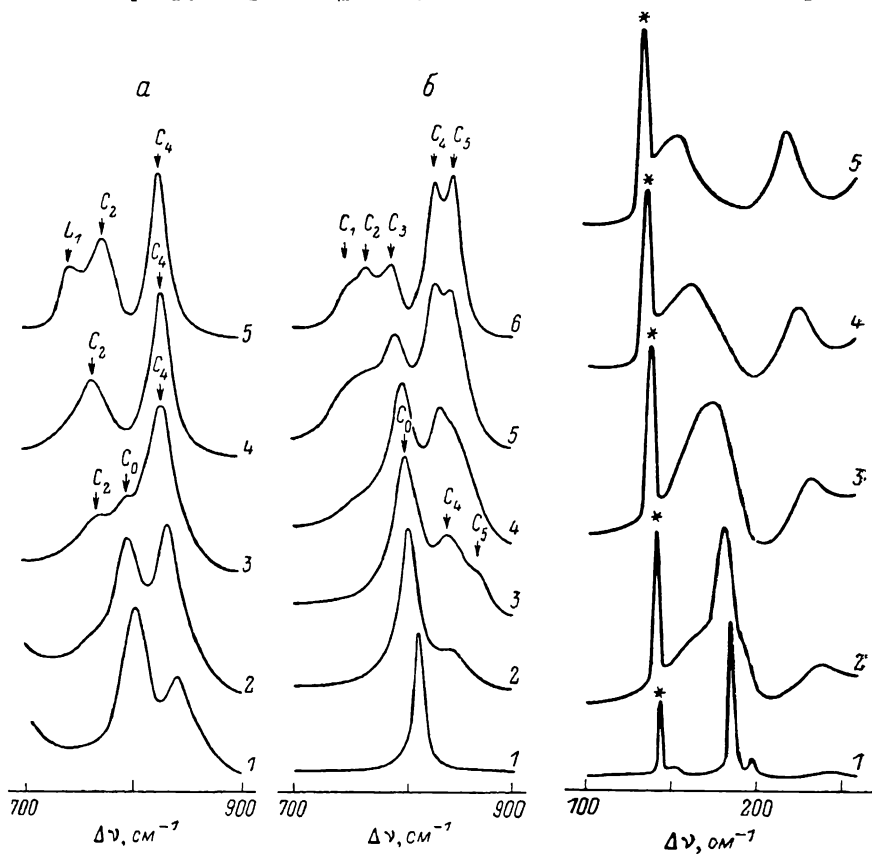


Рис. 3. Спектры КР твердых растворов КГГГ — КНГГ в области 700—900 см^{-1} .

а — $x(\text{Ca}_3\text{Nb}_{1.69}\text{Ga}_{3.2}\square_{0.11}\text{O}_{12}) - (1-x)(\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12})$. Образцы получены путем спекания; неполяризованные спектры. 1 — $x=0.5$, 2 — 0.7, 3 — 0.9, 4 — 1; 5 — КНГГ: Li^+ (монокристалл). б — $x(\text{Ca}_3\text{Nb}_{1.69}\text{Ga}_{3.2}\square_{0.11}\text{O}_{12}) - (1-x)(\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12})$. Монокристаллические образцы, симметрия A_g . 1 — $x=0$, 2 — 0.38, 3 — 0.6, 4 — 0.78, 5 — 0.9, 6 — 1.

Рис. 4. Неполяризованные спектры КР твердых растворов КГГГ — КНГГ в области 100—250 см^{-1} .

1 — $x=0$, 2 — 0.2, 3 — 0.52, 4 — 0.7, 5 — 1. Звездочкой отмечено колебание типа E_g .

состава вместо одного колебания типа A_{1g} , характерного для упорядоченной структуры граната, наблюдается два, легко интерпретируемые как колебания типа ν_1 $[\text{GaO}_4]$ и $[\text{NbO}_4]$ тетраэдров (соответственно линии C_2 и C_4 на рис. 3, а). В КНГГ конгруэнтного состава в области линий C_2 и C_4 в спектре КР появляются дополнительные колебания, также с симметрией A_{1g} : C_1 и C_3 около линии C_2 и C_5 вблизи линии C_4 (рис. 3, б). Линии C_1 , C_3 и C_5 в кристалле, синтезированном из расплава, связывают с вакансиями [13]. Высокая относительная интенсивность линий типа A_{1g} для $[\text{NbO}_4]$ тетраэдра (C_4 и C_5) не противоречит данным работы [12] о незначи-

¹ В данной работе мы придерживаемся обозначений высокочастотных A_{1g} -колебаний, принятых в [13].

тельном проценте замещения тетраэдрических узлов ионами Nb^{5+} (около 2%), поскольку, как показано в [13], величины компонент тензора рассеяния для колебания ν_1 тетраэдра $[NbO_4]$ по крайней мере на порядок выше таковых для тетраэдра $[GaO_4]$. Различия в спектрах колебаний стехиометрического и конгруэнтного КНГГ предопределили выбор объектов. Были исследованы два ряда смешанных гранатов: $x(Ca_3Nb_{1.5}Ga_{3.5}O_{12}) - (1-x)(Ca_3Ga_2Ge_3O_{12})$ и $x(Ca_3Nb_{1.69}Ga_{3.2}O_{12}) - (1-x)(Ca_3Ga_2Ge_3O_{12})$.

В твердых растворах КГГГ — стехиометрический КНГГ при $x=1$ появляется новое A_{1g} -колебание (C_0), занимающее по частоте промежуточное положение между линиями C_2 и C_4 (рис. 3, а). Его интенсивность быстро растет с уменьшением x и при x , близком к нулю, это колебание становится доминирующим. Такое поведение этой линии позволяет отнести ее к колебанию типа $\nu_1 [GeO_4]$ -тетраэдра. Подобные закономерности наблюдаются и в твердых растворах КГГГ—конгруэнтный КНГГ с той разницей, что при уменьшении x наряду с уменьшением интенсивностей линий C_2 и C_4 и ростом линии C_0 быстро уменьшаются также интенсивности линий C_1 , C_3 и C_5 , связанных с присутствием катионных вакансий, (рис. 3, б). Таким образом, разбавление КНГГ, полученного из расплава, гранатом $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$ приводит к снижению концентрации катионных вакансий.

В низкочастотной области спектра при движении по ряду твердых растворов КГГГ—КНГГ в отличие от приведенных выше примеров не происходит изменений, которые можно было бы приписать двух- или многомодовому поведению (рис. 4). В частности, наиболее чувствительное к замещению катиона в додекаэдрической подрешетке интенсивное колебание симметрии E_g с частотой $130-140 \text{ см}^{-1}$ не испытывает уширения и не расщепляется, как это имело место в описанных выше системах. Это свидетельствует о практическом отсутствии эффектов разупорядочения в додекаэдрической подрешетке во всем ряду твердых растворов, включая конечные соединения КГГГ и КНГГ.

3. Обсуждение результатов

Теория колебательных спектров твердых растворов приводит к выводу, что многомодовое поведение должно наблюдаться для колебаний, попадающих в область частот с низкой плотностью фононных состояний кристалла [1, 2]. Кроме этого, для колебаний с малой дисперсией при многомодовом характере спектра линии остаются узкими [2]. Как показывают приведенные выше примеры спектров твердых растворов, в структуре граната такие признаки соответствуют трансляционным колебаниям катиона в додекаэдрической позиции и пульсационным движениям тетраэдрической группировки $[RO_4]$. Хотя особенности высокочастотных колебаний гранатов как движений локализованных комплексов $[RO_4]$ исследовались ранее [4, 14], до сих пор нет согласия в их интерпретации. Наблюдаемое в наших экспериментах многомодовое поведение спектров КР смешанных гранатов в высокочастотной области спектра такое же, как и для смешанных структур — аналогов островных силикатов [15], позволяет сделать однозначный вывод о локализации движения тетраэдрической $[RO_4]$ группировки в структуре граната. Вместе с тем движение $[RO_4]$ тетраэдра в гранате для $R=Ga, Ge$ заметно возмущается кристаллическим и корреляционным полем по сравнению с колебанием свободного $[RO_4]$ тетраэдра. Это следует из сравнения положения высокочастотного A_{1g} -колебания в структуре граната с частотой ν_1 -колебаний изолированного комплекса $[RO_4]$ в расплавах щелочных германатов и галлатов, являющихся хорошей моделью свободных $[RO_4]$ тетраэдров (табл. 2). В то же время частота A_{1g} -колебания $[NbO_4]$ группировки не испытывает смещения относительно свободного $[NbO_4]$ тетраэдра (табл. 2).

Это обстоятельство объясняет большую чувствительность частоты пульсационного A_{1g} -колебания $[GaO_4]$ группировки по сравнению с таковой для $[NbO_4]$ группировки к возмущениям, создаваемыми присутствием

в структуре КНГГ катионных вакансий. По-видимому, расположение катионных вакансий в октаэдрической и тетраэдрической подрешетках вызывает возмущение A_{1g} -колебания тетраэдров $[RO_4]$ как из-за искажения их кристаллического окружения, так и из-за вывода внутренних колебаний $[RO_4]$ тетраэдров из резонанса. В частности, это приводит к появлению линий C_1 и C_3 около невозмущенного вакансиями колебания C_2 $[GaO_4]$ тетраэдра, и линии C_5 рядом с линией C_4 колебания $[NbO_4]$ группировки (рис. 3, б). Не исключено, что разноименные заряды вакансии и иона Nb^{5+} приводят к притяжению этих структурных элементов, вследствие чего интенсивность линии такого кластера (C_5) оказывается сравнимой с интенсивностью линии A_{1g} невозмущенного $[NbO_4]$ тетраэдра C_4 (рис. 3, б).

Этот факт, что катионные вакансии являются возмущающим фактором для внутренних колебаний как $[GaO_4]$, так и $[NbO_4]$ тетраэдров в кристаллах КНГГ, полученных из расплава, можно проверить, вводя в кристалл примеси-компенсаторы, например ионы лития. Как видно из рис. 3, в кристаллах КНГГ с примесью лития сохраняются линии C_2 и C_4 , но исчезают линии C_1 , C_3 и C_5 , которые связаны с вакансиями. Вместо них появляется линия L_1 (рис. 3, а). Катионные вакансии оказались заполненными ионами лития, оказывающими меньшее возбуждающее влияние на колебания группы $[GaO_4]$, чем вакансии и практически не возмущающими пульсационные колебания $[NbO_4]$ тетраэдра.

Возможность реализации многомодового поведения спектра КР, связанного с трансляционным колебанием катиона в додекаэдрической позиции (область частот $80-220 \text{ см}^{-1}$), свидетельствует, что в гранатовой структуре эти колебания не смешиваются с низкочастотным спектром тетраэдрических групп и лежат ниже края зоны оптических колебаний в области малой плотности фононных состояний. В этой связи дефект массы в додекаэдрической подрешетке приводит к появлению щелевого или квазилокального колебания. Этот вывод соответствует результатам работы [17], где исследовался фононный спектр твердых растворов $(Y_xLu_{1-x})_3Al_5O_{12}$ методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) и интервал $120-160 \text{ см}^{-1}$ приписывался области энергий трансляционных колебаний катионов в узлах с-типа. В этой работе также было зарегистрировано перераспределение интенсивностей между пиками фононного спектра с $\hbar\omega=18 \text{ мэВ}$ (144 см^{-1}) и $\hbar\omega=12 \text{ мэВ}$ (96 см^{-1}) при замещении ионов Y^{3+} ионами Lu^{3+} . Это явление коррелирует с нашими результатами по наблюдению аналогичного перераспределения интенсивностей двух колебаний типа F_{2g} ($104-146 \text{ см}^{-1}$) в спектрах КР этих твердых растворов. Из спектра НРН, приведенного в [17], можно также выделить особенности, коррелирующие с многомодовым поведением трансляционных колебаний E_g ($128-164 \text{ см}^{-1}$) и F_{2g} ($158-220 \text{ см}^{-1}$), хотя в данном случае такое сопоставление не выглядит столь очевидным, поскольку эти более высокочастотные колебания попадают на край пика плотности фононных состояний гранатовой структуры.

Л и т е р а т у р а

- [1] Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.
- [2] Ипатова И. П., Субашиев А. В. В кн.: Материалы VII Зимней школы по физике полупроводников. Л.: Изд-во ЛФТИ, 1975, с. 52-76.

- [3] Виноградов Е. А., Митягин Ю. А. ФТТ, 1978, т. 20, № 10, с. 3162—3164.
- [4] Hurrell J. P., Porto S. P. S., Chang I. F., Mitra S. S., Bauman R. P. Phys. Rev., 1968, vol. 173, N 3, p. 851—856.
- [5] Воронько Ю. К., Соболев А. А. Труды ФИАН, 1977, т. 98, с. 41—77.
- [6] Жекон В. К., Мурина Т. М., Поливанов Ю. Н., Попова Н. И., Прохоров А. М., Студеникин М. И. ФТТ, 1983, т. 25, № 5, с. 1510—1512.
- [7] Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 410 с.
- [8] Воронько Ю. К., Кудряцев А. Б., Осико В. В., Соболев А. А., Сорокин Е. В., Спиридонов Ф. М. ДАН СССР, 1988, т. 298, № 2, с. 306—309.
- [9] Воронько Ю. К., Кудряцев А. Б., Осико В. В., Соболев А. А., Спиридонов Ф. М. ДАН СССР, 1985, т. 283, № 6, с. 1333—1336.
- [10] Шварц А. А., Духовская Е. Л., Аграновская А. И. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1965, т. 1, № 9, с. 1617—1619.
- [11] Еськов Н. А., Фаерман М. Д., Сурова Н. А., Островский И. В., Грошенко Н. А. УХЖ, 1985, т. 51, № 5, с. 457—465.
- [12] Каминский А. А., Белоконова Е. Л., Буташии А. В., Курбанов К., Маркосян А. А., Милль Б. В., Никольская О. К., Саркисов С. Э. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1986, т. 22, № 7, с. 1061—1071.
- [13] Воронько Ю. К., Кудряцев А. Б., Еськов Н. А., Соболев А. А., Сорокин Е. В., Спиридонов Ф. М. ДАН СССР, 1988, т. 298, № 5, с. 1111—1114.
- [14] Kopningstein J. A., Toaning-Ng J. Opt. Sol. Am., 1968, vol. 58, N 11, p. 1462—1470.
- [15] Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатъев И. С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975, 295 с.
- [16] Воронько Ю. К., Кудряцев А. Б., Осико В. В., Соболев А. А., Сорокин Е. В. КСФ, 1987, № 2, с. 34—36.
- [17] Морозов С. И., Данилкин С. А., Закуркин В. В., Иванов С. Н., Медведь В. В., Ахметов С. Ф., Дагыдченко А. Г. ФТТ, 1983, т. 25, № 4, с. 1135—1142.

Институт общей физики
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
22 мая 1987 г.
В окончательной редакции
31 августа 1987 г.