

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ Rb_2CoCl_4 В НЕСОРАЗМЕРНОЙ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФАЗАХ

Б. Бржезина,¹ П. Ванек,¹ Л. М. Рабкин,
Ф. Смутный,¹ В. И. Торашев, Ю. И. Юзук

Дирубийный тетрахлорид кобальта — Rb_2CoCl_4 (сокращенно RCC) — выше 293 К имеет орторомбическую структуру типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. [1]. Ниже $T_c \approx 192$ К RCC — сегнетоэлектрик [2]. Кроме указанного, обнаружены еще два фазовых перехода при $T_i \approx 293$ К и $T_0 \approx 66$ К [3]. В силу близости структур и свойств RCC и Rb_2ZnCl_4 предполагается, что в интервале $T_c < T < T_i$ кристаллическая структура RCC несоизмерима с вектором модуляции вдоль a^* -оси [3-5].

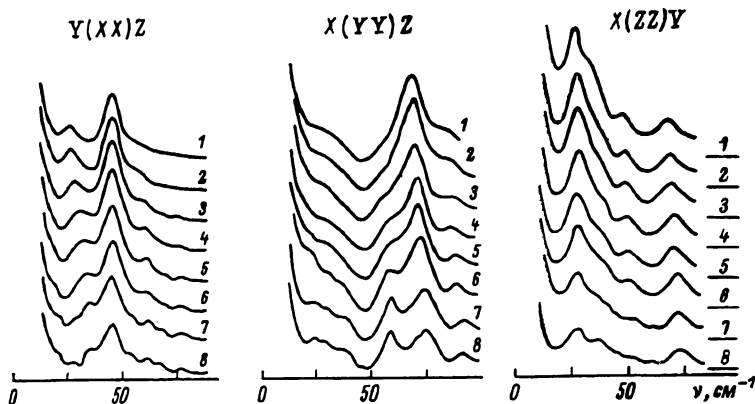


Рис. 1. Низкочастотные спектры КР RCC диагональных ориентаций.

Номера кривых соответствуют температурам, К: 1 — 297, 2 — 260, 3 — 220, 4 — 192, 5 — 170, 6 — 150, 7 — 120, 8 — 90.

В аналогичных RCC кристаллах K_2SeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 были обнаружены мягкие моды [6-11]. Если механизмы фазовых переходов во всех этих соединениях близки, то можно ожидать и в RCC, наличие в спектрах комбинационного рассеяния (КР) линий с сильной температурной зависимостью.

В этой статье мы сообщаем о результатах измерений шести компонент тензора КР кристалла RCC в интервале температур $90 < T < 300$ К.

Техника эксперимента. Кристаллы выращены методом Бриджмена [5]. Кристаллографические оси определялись рентгенографически. Отклонение граней образца, представляющей собой кубик размером $3 \times 3 \times 3$ мм, от плоскостей (100), (010), (001) не превышало $\pm 1^\circ$.

Измерения выполнены на спектрометре ДФС-24. Спектральная ширина щелей не превышала 3 см^{-1} . Источником возбуждения служил аргоновый лазер ILA-120. Из-за темно-синей окраски образца в качестве возбуждающей использовалась линия 4765 \AA (~ 150 мВт). Более длинноволновый свет образец интенсивно поглощает.

Результаты и обсуждение. Измерения выполнены для шести геометрий рассеяния.² $Y(XX)Z$, $X(YY)Z$, $X(ZZ)Y$ (A_g -моды

¹ Физический институт Чехословацкой АН, г. Прага, ЧССР.

² Мы используем установку для группы D_{3h}^2 , принятую в Международных таблицах по кристаллографии: $R\bar{3}m$, так что $a=9.272$, $b=7.283$, $c=12.723 \text{ \AA}$ [1]. Фактор-групповой анализ структуры $A_2\text{BX}_4$ для D_{3h}^2 и несоизмерной фаз дан в [12].

фазы D_{2h}^{16} и A_1 -моды фазы C_{2v}^9); $Y(XY)Z$ (B_{1g} - и B_2 -моды); $X(ZX)Y$ (B_{2g} - и A_2 -моды); $Z(YZ)X$ (B_{3g} - и B_1 -моды). Температурная эволюция спектров близка к той, что наблюдалась в кристаллах Rb_2ZnCl_4 и Rb_2ZnBr_4 [8-11]. Наиболее существенные изменения спектров полносимметричных мод имеют место в геометриях $Y(XX)Z$ и $Z(Y\bar{Y})X$ (рис. 1). При 90 К в $X(Y\bar{Y})Z$ ориентации на низких частотах наблюдается триплет из трех сильно перекрытых линий с максимумами 23, 27 и 35 $см^{-1}$. При повышении температуры частота линии 23 $см^{-1}$ уменьшается, и она исчезает в контуре рэлеевской линии вблизи T_c , так что ее дальнейшее температурное поведение проследить не удается. Аналогичное поведение соответствующей линии наблюдалось в цинкатах [8-11]. Выше 200 К данный участок спектра представляет собой бесструктурное «плечо» рэлеевской линии. В $Y(XX)Z$ ориентации при 90 К указанные три моды также видны, однако самая низкочастотная линия (20 $см^{-1}$) передемпфи-

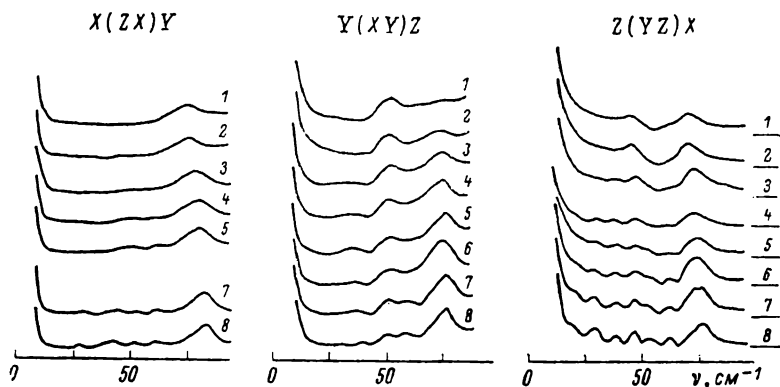


Рис. 2. Низкочастотные спектры КР RCC недиагональных ориентаций.

Номера кривых соответствуют температурам, К: 1 — 297, 2 — 253, 3 — 210, 4 — 192, 5 — 170, 6 — 150, 7 — 120, 8 — 90.

рована и при повышении температуры быстро сливается с контуром рэлеевского крыла. Здесь обращает внимание поведение двух более высокочастотных компонент (27 и 36 $см^{-1}$ при 90 К). По мере повышения температуры частота линии 36 $см^{-1}$ уменьшается и вблизи 190 К, по-видимому, имеет место ее антипересечение с линией 27 $см^{-1}$. Выше 190 К обе линии представлены одной компонентой, максимум которой понижается от 32 $см^{-1}$ (при 195 К) до 27 $см^{-1}$ (при 297 К). Более высокочастотные внешние моды в этой ориентации не проявляют существенного температурного поведения, так же как и в $X(ZZ)Y$ ориентации. Отметим, правда, что низкотемпературные спектры содержат несколько новых слабых линий (рис. 1).

Известно [12], что когда ниже T_c несоразмерность структуры исчезает, фазовое искажение фиксируется, то фазовая мода пропадает. Вместо нее в спектре должна появиться обычная оптическая мода с температурно-зависимой частотой — так называемый псевдофазон. Согласно правилам отбора [12] для структуры типа $\beta-K_2SO_4$ (каковым является RCC) эта псевдофазонная мода должна наблюдаться в $X(ZX)Y$ - и $Y(XY)Z$ -ориентациях. Такой псевдофазон наблюдается в селенате калия [7]. В нашем случае, как видно из рис. 2, в исследуемом температурном интервале в соответствующих ориентациях каких-либо новых низкочастотных линий не появляется. Возможно, частота псевдофазона ниже 9 $см^{-1}$ (предельно достижимая частота в нашем случае из-за существенного рэлеевского рассеяния). Температурные изменения в спектрах выше 50 $см^{-1}$ связаны с изменением правил отбора и уменьшением ангармонизма колебаний при низких температурах.

В ориентации $Z(YZ)X$ обращает на себя внимание факт появления при низких температурах в низкочастотной части спектра нескольких

новых линий. Однако их частоты в пределах точности эксперимента совпадают с частотами линий, наблюдаемых в диагональных ориентациях, и мы считаем, что они появляются в силу поляризационных нарушений из-за доменной структуры. Как и в диагональных ориентациях, линия вблизи 20 см^{-1} быстро исчезает в крыле рэлеевской линии при повышении температуры, так что выше 170 K она не наблюдается.

Полученные результаты показывают, что температурная зависимость спектров КР в кристалле RSC аналогична случаям Rb_2ZnCl_4 и Rb_2ZnBr_4 и не столь проста, как в K_2SeO_4 . Хотя в RSC и наблюдается квазиамплитудная мода вблизи 23 см^{-1} , но она исчезает в крыле рэлеевской линии еще в пределах соразмерной сегнетоэлектрической (lock-in) фазы и ее температурную зависимость через несоразмерную фазу проследить не удастся. Признаков квазифазона в исследованном температурном интервале обнаружить не удалось. Значительные ширины линий спектров указывают на большой ангармонизм колебаний. Отсутствие структурных данных для RSC не позволяет сделать каких-либо количественных выводов. Однако мы считаем, что в RSC амплитуды тепловых колебаний как анионов, так и катионов весьма значительны, так что механизм упорядочения в этом кристалле (в отличие от селената калия) играет большую роль — ситуация, имеющая место во многих соединениях со структурой $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ [13].

Л и т е р а т у р а

- [1] Amit M., Horowitz A., Makovsky J. Israel J. Chem., 1972, vol. 10, № 3, p. 715—719.
- [2] Sawada S., Shiroishi Y., Yamamoto A. Ferroelectrics, 1978, vol. 21, № 1/2/3/4, p. 413—414.
- [3] Gesi K. J. Phys. Soc. Jap., 1985, vol. 54, № 7, p. 2401—2403.
- [4] Vanek P., Břesina B., Havránková M., Biroš J. Phys. St. Sol. (a), 1986, vol. 95, № 2, p. K101—K103.
- [5] Бржезина Б., Ванек П., Есаян С. Х., Караев А. Д., Леманов В. В. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2802—2807.
- [6] Wada M., Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y. J. Phys. Soc. Jap., 1977, vol. 42, № 4, p. 1229—1234.
- [7] Inoue K., Ishibashi Y. J. Phys. Soc. Jap., 1983, vol. 52, № 2, p. 556—561.
- [8] Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. J. Phys. Soc. Jap., 1978, vol. 45, № 4, p. 1429—1430.
- [9] Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. J. Phys. Soc. Jap., 1979, vol. 47, № 4, p. 1185—1190.
- [10] Takahige M., Nakamura T., Udagawa M., Kojima S., Hirotsu S., Sawada A. J. Phys. Soc. Jap., 1980, vol. 48, № 1, p. 150—156.
- [11] Francke E., Le Postollec M., Mathieu J. P., Poulet H. Sol. St. Commun., 1980, vol. 35, № 2, p. 183—185.
- [12] Rasing Th., Wyder P., Janner A., Janssen T. Phys. Rev. B, 1982, vol 25, № 12, p. 7504—7519.
- [13] Itoh K., Hinasada A., Matsunaga H., Nakamura E. J. Phys. Soc. Jap., 1983, vol. 52, № 2, p. 664—670.

Ростовский-на-Дону
государственный университет НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
8 июля 1987 г.

УДК 621.315.592

Физика твердого тела, том 30, в. 1, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 1, 1988

ИЗОКОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ БОРА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

Е. Н. Мохов, Е. Е. Гончаров, Г. Г. Рябова

Диффузионное распределение многих примесей в SiC имеет сложный ступенчатый профиль с отчетливо выраженным крутым приповерхностным участком [1]. Природа такого аномального характера диффузии