

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА
В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $Ag_3As_{1-x}Sb_xS_3$ Ю. Н. Ажнюк, М. П. Боднар, Ю. М. Высочанский,
А. В. Гомоннай, Д. Б. Гоер, В. Г. Малеш,
В. В. Панько

В области низких температур кристаллы прустита Ag_3AsS_3 (при 60, 48 и 26 К [1]) и пираргирита Ag_3SbS_3 (при 4.8 К [2]) претерпевают фазовые переходы, приобретая в низкотемпературной фазе сегнетоэлектрические свойства. Поэтому можно предположить существование на x , T -диаграмме для системы твердых растворов $Ag_3As_{1-x}Sb_xS_3$ поликритической точки, наблюдавшейся ранее для других объектов [3, 4]. Это наряду с применением Ag_3AsS_3 и Ag_3SbS_3 в нелинейно-оптических устройствах [5] возбуждает интерес к изучению фононных спектров твердых растворов на их основе.

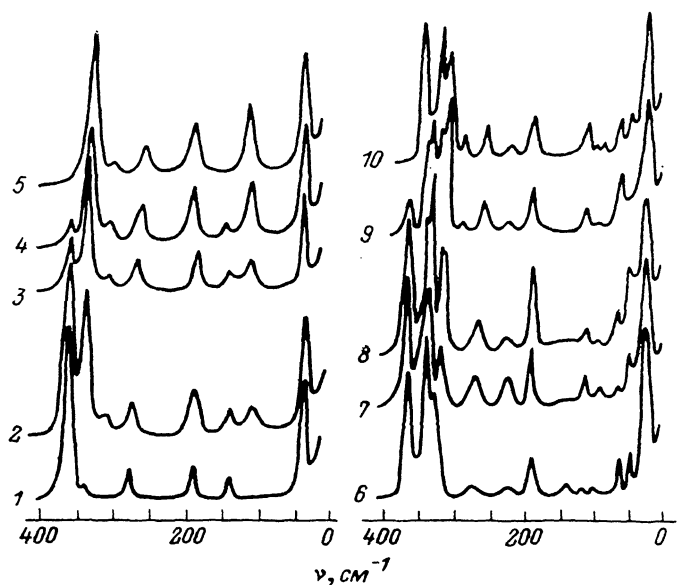


Рис. 1. Спектры КР первого порядка кристаллов $Ag_3As_{1-x}Sb_xS_3$ в геометриях рассеяния $X(ZZ)Y$ (1-5) и $X(ZY)Z$ (6-10).

$x=0$ (1, 6), 0.25 (2, 7), 0.5 (3, 8), 0.75 (4, 9), 1 (5, 10).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) монокристаллов $Ag_3As_{1-x}Sb_xS_3$ ($0 \leq x \leq 1$) исследованы нами при $T=80 \pm 1$ К на спектрометре ДФС-24 с использованием He-Ne лазера ($\lambda=632.8$ нм) и системы счета фотонов в $X(ZZ)Y$ - и $X(ZY)Z$ -геометриях рассеяния ($Z \parallel c$, где c — оптическая ось кристалла), где, согласно правилам отбора [6], проявляются TO -фононы A_1 - и E -симметрии соответственно (рис. 1).

Прустит и пираргирит при 80 К имеют пространственную группу симметрии C_{3v}^6 с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Наиболее полная, на наш взгляд, интерпретация их фононных спектров, которые, согласно теоретико-групповому анализу [7], содержат 28 оптических мод ($6A_1+7A_2+13E$), дана в [6-8], поэтому ниже обратим главное внимание на их трансформацию с замещением $As \rightarrow Sb$.

Как видно из рис. 1, в низкочастотной области спектров КР всех исследованных кристаллов проявляется группа полос, которые при изменении x от 0 до 1 либо вовсе не изменяют своего положения (полосы с частото-

тами $\nu=25$ и 37 см^{-1}), либо испытывают слабый монотонный сдвиг по частоте (от 48 и 64 см^{-1} в прустите до соответственно 46 и 60 см^{-1} в пираргирите). При этом ощутимых изменений их относительных интенсивностей не наблюдается. Т. е. обсуждаемые фононы обнаруживают типично одномодовое поведение. Согласно [7], эти полосы соответствуют либрационным колебаниям пирамид AsS_3^{3-} (SbS_3^{3-}) вокруг оси c (в случае симметрии A_1) и гексагональных осей a_1, a_2, a_3 (для колебаний типа E) с изменением при этом величин углов связи $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$. Частота их весьма слабо зависит от x , поскольку при указанных колебаниях находящиеся в вершинах пирамид взаимозамещаемые атомы As и Sb не испытывают заметных смещений. Отметим, что угол $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$ для кристаллов Ag_3AsS_3 и Ag_3SbS_3 практически одинаков и равен 165° [7].

Согласно модели однородных смещений [9, 10], предполагающей хаотическое распределение взаимозамещаемых атомов по узлам подрешетки твердого раствора и одинаковые смещения частиц одного сорта по всему кристаллу, низкочастотные полосы спектров КР $\text{Ag}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_3$, отвечающие нелокализованным колебаниям

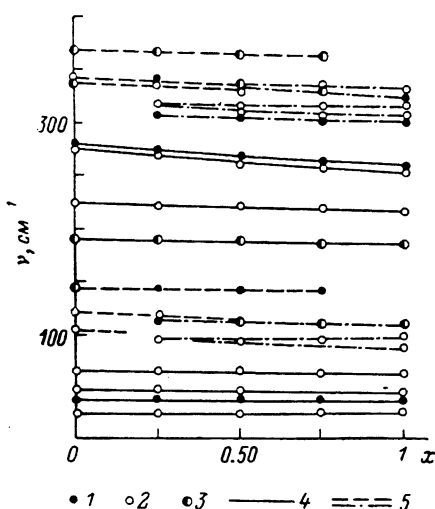


Рис. 2. Зависимость частот колебаний симметрии A_1 (1) и E (2) от состава смешанных кристаллов $\text{Ag}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_3$.

3 — случаи совпадения частот колебаний обоих типов симметрии, 4 — одномодовый, 5 — двухмодовый характер концентрационной перестройки фононного спектра.

решетки, должны обладать одномодовым характером, что экспериментально и наблюдается.

Аналогичный одномодовый характер носит перестройка фононного спектра в области частот $180-280$ см^{-1} , соответствующих преимущественно либрационным колебаниям тетраэдров с изменением при этом длины связей $\text{Ag}-\text{S}$.

Как видно из рис. 1, в области частот $80-150$ см^{-1} в спектрах прустита и пираргирита имеется по одной полосе колебаний симметрии A_1 при $\nu=143$ и 114 см^{-1} соответственно (кривые 1, 5) и по три полосы симметрии E с $\nu=104, 120$ и 142 см^{-1} для Ag_3AsS_3 (кривая 6) и $\nu=88, 100, 112$ см^{-1} для Ag_3SbS_3 (кривая 10). Эти полосы соответствуют изгибным колебаниям связей $\text{S}-\text{As}-\text{S}$, $\text{S}-\text{Sb}-\text{S}$ с изменением углов при вершинах анионных пирамид [7]. В спектрах смешанных кристаллов в обсуждаемой области присутствуют полосы с частотами, близкими к частотам колебаний, свойственных обоим соединениям. При этом с увеличением x интенсивности полос «пруститовой» компоненты твердого раствора падают, несколько понижаются и их частоты. По аналогии интенсивности полос «пираргиритовой» компоненты смешанного кристалла уменьшаются, а их частоты несколько возрастают с понижением x . Это свидетельствует о том, что обсуждаемые колебания обладают двухмодовым характером перестройки. Отметим, что для мод E -симметрии в спектрах твердых растворов проявляются не все соответствующие двухмодовому типу перестройки полосы, что связано со слабой их интенсивностью и возможностью наложения отдельных полос.

Высокочастотные ($300-370$ см^{-1}) валентные внутренние колебания тетраэдрических анионов AsS_3^{3-} и SbS_3^{3-} обоих типов симметрии также проявляют двухмодовый тип перестройки, что отчетливо видно из рис. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о проявлении в твердых растворах $\text{Ag}_3\text{As}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_3$ как одномодового, так и двухмодового типов транс-

формации фононного спектра с составом (рис. 2). Установленный характер концентрации перестройки спектральных полос подтверждает выполненную ранее для крайних соединений ряда [7] идентификацию форм соответствующих нормальных колебаний и представляется важным для анализа концентрационной зависимости фазовых переходов в обсуждаемой системе твердых растворов.

Список литературы

- [1] Хасанов С. С. // Автореф. канд. дис. Черноголовка, ИФТТ АН СССР, 1987.
- [2] Гаврилова Н. Д., Новик В. К., Попова Т. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 3068—3073.
- [3] Анисимов М. А., Городецкий Е. Е., Запрудский В. М. // УФН. 1981. Т. 133. № 1. С. 103—137.
- [4] Гомоннай А. В., Грабар А. А., Высочанский Ю. М., Беляев А. Д., Мачулин В. Ф., Гурзан М. И., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 12. С. 3602—3607.
- [5] Воронин Э. С., Сахновский В. Л. // УФН. 1979. Т. 127. № 1. С. 99—133.
- [6] Ребане Л. А., Халлер К. Э. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 8. С. 2351—2360.
- [7] Byer N. H., Bobb L. C., Lefkowitz I., Deaver B. S. Jr. // *Ferroelectrics*. 1973. V. 5. N 3/4. P. 207—217.
- [8] Ewen P. J. S., Taylor W. // *Sol. St. Comm.* 1983. V. 45. N 3. P. 227—230.
- [9] Genzel L., Martin T. P., Perry C. H. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1974. V. 62. N 1. P. 83—92.
- [10] Зингер Г. М., Ипатова И. П., Субашнев А. В. // ФТП. 1976. Т. 10. № 3. С. 479—485.

Институт ядерных исследований АН УССР
Киев
Ужгородский государственный университет
Ужгород

Поступило в Редакцию
18 октября 1988 г.
В окончательной редакции
13 февраля 1989 г.

УДК 538.945

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

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

О. Ю. Сердобольская, Г. П. Морозова

Акустическая эмиссия в твердых телах обычно возникает в процессе изменения их структуры под влиянием внешних воздействий, например при образовании микротрещин под действием давления или температуры, при прорастании доменов в сегнетоэлектрических и магнитных материалах. В последнем случае акустическая эмиссия связана со скачками Баркгаузена при переключении кристалла и может сопровождаться люминесценцией кристалла.

При акустических исследованиях высокотемпературных сверхпроводящих керамик многими авторами отмечалось скачкообразное изменение амплитуды звука, которое может быть ошибочно принято за скачки затухания, хотя это скорее всего связано с интерференционными явлениями при перестройке отдельных кристаллитов. Более подробно эту перестройку можно исследовать методом акустической эмиссии.

Исследовался образец сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, имеющий коэффициент заполнения 0.8 и температуру сверхпроводящего перехода 90—93 К. Образец имел форму таблетки диаметром 15 и толщиной 2 мм. Каждый акт случайного процесса акустической эмиссии представлял собой генерацию акустического импульса, который, расходясь от центра эмиссии и отражаясь от краев образца, вызывал ударное возбуждение всего образца с наклеенным на него преобразователем звука. Преобразователь из ниобата лития с резонансной частотой 5 МГц притирался на си-