

УДК [535.34-15+535.375.5]: 548.0

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КРИСТАЛЛОВ ПРУСТИТА (Ag_3AsS_3)

В. Ю. Сливка, В. С. Герасименко, А. С. Князев и М. И. Головей

При $T=300$ К в поляризованном свете исследованы спектры ИК отражения в области $33-1100$ см^{-1} и спектры КР в области $20-450$ см^{-1} монокристаллов прустита, выращенных методом Бриджмена—Стокбаргера. Наблюдаемые полосы отождествлены с нормальными колебаниями симметрии A_1 и E . С помощью анализа Крамерса—Кронига вычислена дисперсия вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Определены силы осцилляторов и константы затухания фононов.

Кристаллы прустита в настоящее время являются эффективным материалом для различных устройств лазерной техники. Большое двулучепреломление прустита допускает синхронизованные по фазе нелинейные взаимодействия в области прозрачности ($0.6-13$ $\mu\text{м}$). Прустит используется для удвоения излучения 10.6 $\mu\text{м}$ CO_2 лазера и для преобразования излучения 10.6 $\mu\text{м}$ в видимое, как параметрический генератор, в акустооптических устройствах [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению колебательного спектра кристаллов прустита по данным длинноволновых ИК спектров отражения, спектров комбинационного рассеяния.

ИК спектры отражения были получены от полированной поверхности монокристалла Ag_3AsS_3 размером 70×30 мм^2 , полученного методом Бриджмена—Стокбаргера [3].

Для исследования спектра в области частот от 33 до 400 см^{-1} использовался двухлучевой спектрофотометр FIS-3, а в области частот от 400 до 4000 см^{-1} — DS-402 G. Все измерения проводились при комнатной температуре, причем положение «линии 100%» обоих приборов контролировалось исследованием ИК отражения от алюминиевого зеркала. Ось S монокристалла прустита была параллельной его полированной поверхности.

Измерения ИК отражения Ag_3AsS_3 проведены в поляризованном свете для случаев, когда электрический вектор был параллелен и перпендикулярен оптической оси C образца (см. рисунок). Спектры отражения обрабатывались с помощью соотношения Крамерса—Кронига. Численное интегрирование проводилось в интервале частот $1-2000$ см^{-1} , за пределами которого величина коэффициентов отражения вещества считалась постоянной. В прустите выше 2000 см^{-1} и ниже 1 см^{-1} отсутствует какая-либо структура в спектральном ходе $R(\nu)$, связанная с колебаниями его кристаллической решетки. В области $33-1$ см^{-1} ИК спектры отражения экстраполировались до значений R , вычисленных по данным измерений диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне. Данные расчетов сведены в табл. 1.

Спектры комбинационного рассеяния получены от кристалла размером $10 \times 10 \times 10$ мм^3 с ориентированными кристаллографическими направлениями. Приведенные в работе данные получены для 90 -градусной конфигурации рассеяния. Экспериментальная установка состояла из гелий-

Таблица 1

Параметры колебаний для A_1 и E симметрии кристалла Ag_3AsS_3

КР $A_1 (zz)$	$A_1 (E \parallel C)$				КР $E (zx)$	$E (E \perp C)$			
	$\epsilon'' (\nu_j) (cm^{-1})$	$\gamma (cm^{-1})$	Γ	F		$\epsilon'' (\nu_j) (cm^{-1})$	$\gamma (cm^{-1})$	Γ	F
34	$\nu_1 = 35$	14	0.41	10	36	$\nu_1 = 40$	13	0.325	4.55
143	$\nu_2 = 46$	Просчет невозможен			65	$\nu_2 = 66$	20	0.3	0.69
188	$\nu_3 = 132$				120	$\alpha_3 = 102$	22	0.215	0.86
279	$\nu_4 = 270$				190	$\nu_4 = 190$	Просчет невозможен		
334	$\nu_5 = 288$	52	0.193	0.7	226	$\nu_5 = 264$	39	0.148	1.05
364	$\nu_6 = 360$	18	0.05	0.3	275	$\nu_6 = 302$	Просчет невозможен		
	$\sum_{j=1}^6 F_j = 11;$	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 2f - 5.5 = 15.5$			337	$\nu_7 = 332$	16	0.048	1.12
					366	$\sum_{j=1}^7 F_j = 9;$	$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = 16.4 - 5.5 = 10.9$		

неонового лазера ЛГ-36А, ДФС-12 и приемно-регистрирующего устройства. Линии спектров КР для zz - и zx -поляризаций сведены в табл. 1.

В случае однофононных процессов ($k=0$) для Ag_3AsS_3 [4]

$$\Gamma_{\text{опт. вол.}} (k=0) = 6A_1 + 7A_2 + 13E.$$

Согласно правилам отбора (табл. 2), колебательный спектр Ag_3AsS_3 для обыкновенного луча ($E \parallel C$) должен состоять из шести полос. В высокочастотной области спектра $\epsilon'' (\nu)$ наблюдается полоса, соответствующая колебанию с частотой 360 см^{-1} , характерной для валентного колебания атомов мышьяка и серы в составе пирамид AsS_3 .

Затем в спектре наблюдаются три достаточно слабые и сильно размытые полосы с частотами 288, 270 и 132 см^{-1} . В низкочастотной области спектра зафиксированы два колебания с частотами 46 и 35 см^{-1} . Наиболее низкочастотное из них резко отличается от всех остальных колебаний прустита по своим дисперсионным параметрам [5]. В частности, оно обладает сравнительно большой величиной затухания ($\Gamma = 0.4 \pm 0.1$) и обуславливает существенный вклад в статическую диэлектрическую проницаемость ($F=10$), который определяет около 80% величины низкочастотной поляризации Ag_3AsS_3 . Именно это колебание обуславливает сильную длинноволновую дисперсию $\epsilon'' (\nu)$. Разрешение слабой несимметричной полосы 46 см^{-1} на фоне весьма интенсивного низкочастотного колебания затруднительно, поэтому вклад указанного колебания в диэлектрическую проницаемость не определялся.

В колебательных спектрах Ag_3AsS_3 для необыкновенного луча ($E \perp C$) зафиксировано пять четких резонансов вместо тринадцати, ожидаемых на основании теоретико-группового анализа. Однако сложная структура $\epsilon'' (\nu)$ в области 170–210 и 290–310 см^{-1} позволяет предположить, что

Таблица 2

Таблица характеров для точечной группы C_{3v}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Симметрия	Активные	Оптические	Акустические
A_1	1	1	1	$\mu_z, \alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	КР, ИК	6	1
A_2	1	-1	-1	$\mu_x, \mu_y, (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx})$	КР, ИК	7	0
E	2	-1	0			13	1

некоторые резонансы не проявились в спектре из-за их слабой интенсивности. Как и в предыдущем случае, обнаружено высокочастотное колебание атомов мышьяка и серы при 332 см^{-1} . Полосы на кривой $\epsilon''(\nu)$ при 254, 102 и 66 см^{-1} относятся к колебаниям осцилляторов примерно одной и той же силы, затухание которых возрастает с увеличением длины волны.

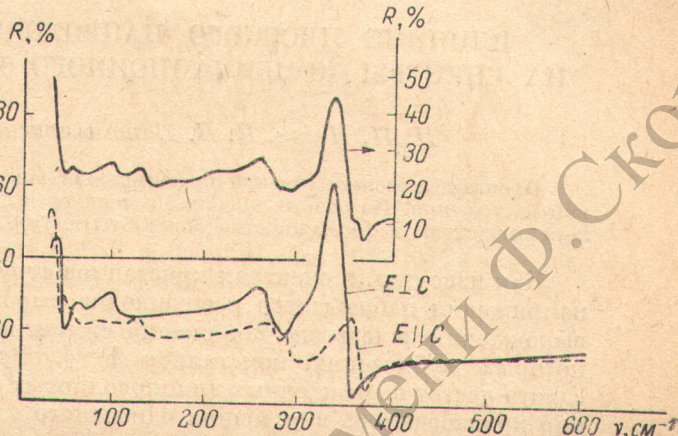
Низкочастотное колебание с максимумом при 40 см^{-1} характеризуется наибольшей величиной затухания ($\Gamma=0.32$) и вкладом в ϵ_0 прустита ($F=4.55$). Таким образом, именно низкочастотные резонансы при $E \perp C$ и $E \parallel C$ ответственны за относительно высокое значение статической диэлектрической постоянной Ag_3AsS_3 , что следует признать характерной особенностью анализируемых колебательных спектров.

Положение и интенсивность максимумов спектра отражения (в неполяризованном свете) коррелирует с соответствующими характеристиками полос в спектре поглощения [4].

Из табл. 1 следует, что общий диэлектрический вклад колебаний для случая $E \parallel C$ заведомо меньше истинного, так как не учтен вклад от ν_2 и ν_3 , а кроме того, не разрешен вклад от ν_4 и ν_5 . Для случая $E \perp C$ также получены заниженные значения вследствие того, что из 13 полос обнаружено только семь, и при расчетах не учтены вклады от ν_4 и ν_6 . Их, вероятно, можно будет учесть при низкотемпературных измерениях, когда структура полос выражена более четко.

Полосы комбинационного рассеяния в прустите для колебаний симметрии $A_1(zz)$ (дающие информацию о ТО колебаниях кристаллической решетки) при 364 и 143 см^{-1} являются результатом колебаний, связанных с удлинением As-S и изгибом S-As-S связей. Положения полос при 188 и 34 см^{-1} , по-видимому, обусловлены валентными и деформационными колебаниями Ag-S и S-Ag-S связей соответственно [4].

Низкотемпературные измерения спектров КР при 77 К не приводят к изменению числа и формы полос. Однако измерения КР при 4.2 К указывают на существенное изменение симметрии кристаллической решетки и, возможно, на проявление «мягкой» моды из-за наличия фазовых переходов второго (52 К) и первого (24 К) рода, имеющих место в данных кристаллах [6].



Спектры инфракрасного отражения кристалла Ag_3AsS_3 в поляризованном и неполяризованном свете при $T=300 \text{ К}$.

Литература

- [1] И. И. Головач, В. Ю. Сливка, Н. И. Довгошей, Н. Н. Сырбу, М. И. Головей, М. И. Гурзан. ФТП, 8, 2316, 1974.
- [2] И. С. Рез. В сб.: Свойства материалов, используемых в устройствах оптоэлектроники, 10. Красноярск, 1975.
- [3] M. I. Holovey, I. D. Olexeyuk, M. I. Gurzan, I. S. Rez, V. V. Panuko, Yu. V. Voroshilov, M. Yu. Rigan, I. G. Caneyew, A. V. Bogdanova. Kristall und Technik, 6, 631, 1971.
- [4] Н. Н. Вуер, Л. С. Вобб, I. Lefkowitz, B. S. Deaver. Ferroelectrics, 5, 207, 1973.
- [5] H. D. Riccius, K. Siemsen. Opt. Commun., 8, 207, 1973.
- [6] А. Д. Беляев, Д. Ф. Байса, А. В. Боднар, В. Ф. Мачулин, Е. Г. Миселюк. ФТТ, 18, 1749, 1976.

Поступило в Редакцию 30 марта 1966 г.
В окончательной редакции 9 августа 1976 г.