

# О фотоиндуцированном фазовом переходе в кристаллах $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

© Ю.П. Гололобов

Украинский транспортный университет,  
252010 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 7 апреля 1998 г.  
В окончательной редакции 14 сентября 1998 г.)

Показано, что освещение образцов приводит к возникновению при  $T \sim 150$  К аномалий на температурных зависимостях скорости распространения продольных ультразвуковых волн вдоль основных кристаллографических направлений прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ). Обнаруженные особенности связываются с фотоиндуцированным фазовым переходом, обусловленным перестройкой катионной подрешетки прустита.

К уникальным физическим явлениям, обнаруженным в кристаллах прустита, относится и фотоиндуцированный фазовый переход (ФП) — переход, который происходит при определенной температуре только при наличии света. Предположение о существовании в  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  такого ФП впервые было высказано в работе [1], авторы которой в ходе дальнейших исследований пришли к выводу, что фотоиндуцированный ФП происходит в прустите при  $T \sim 200$  К [2–4]. В то же время другие авторы, которые использовали те же экспериментальные методы, не выявили признаков существования указанного ФП [5,6]. Таким образом, вопрос о существовании и природе фотоиндуцированного ФП в  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  остался невыясненным.

В связи с этим было решено тщательно изучить температурные зависимости ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и скорости продольных ультразвуковых волн (УЗВ), распространяющихся вдоль основных кристаллографических направлений кристаллов прустита. Предложенные методы исследования, как известно, чрезвычайно чувствительны к наличию ФП, кроме того, последний из них позволяет непосредственно проводить сравнительные исследования затемненных и освещенных образцов, т.е. предоставляет принципиальную возможность выяснить является ли ФП действительно фотоиндуцированным.

Исследовались ориентированные образцы, вырезанные из синтетических монокристаллов прустита, выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера. Оси  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  были выбраны обычным для кристаллов тригональной симметрии образом [1]. Ширину запрещенной зоны определяли по методике, которая использовалась ранее при изучении  $E_g$  изоморфного аналога прустита — кристаллов  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  [7]. Относительные изменения скорости распространения продольных УЗВ на частоте  $f = 11$  НГц, регистрировались с помощью метода, описанного в [8], погрешность определения величины  $\Delta V/V$  не превышала 0.01%. Измерения проводили в динамическом режиме — скорость изменения температуры не превышала 1.5 К/мин. Температура в интервале 100–240 К измерялась с помощью медь-константановой термопары, один спай которой крепился непосредственно к образцу, точность определения температуры  $\pm 0.5$  К. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер ЛГ-78.

На рис. 1 представлены температурные зависимости ширины запрещенной зоны кристаллов прустита в случае света, поляризованного параллельно (кривая 1) и перпендикулярно (кривая 2) оси  $C$ . Как видно, на обеих зависимостях при  $T \sim 150$  К наблюдаются отчетливо выраженные изломы, а коэффициент  $\partial E_g/\partial T$  претерпевает характерный для ФП II рода скачок (в случае  $E \parallel C$   $\Delta(\partial E_g/\partial T) = 4.1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, а при  $E \perp C$   $\Delta(\partial E_g/\partial T) = 2.1 \cdot 10^{-4}$  эВ/К). Полученные температурные зависимости относительного изменения скорости  $\Delta V/V$  для  $Z$ -,  $Y$ - и  $X$ -направлений представлены на рис. 2 и 3. В случае затемненных образцов зависимости  $\Delta V/V = f(T)$  совпадают с полученными ранее [9]. При освещении образцов на температурных зависимостях скорости в районе  $T \sim 150$  К для всех трех направлений наблюдаются аномалии (см. кривые 2 и 5), причем наиболее значительной из них является типичный для ФП скачок скорости для пьезоактивной УЗВ, распространяющейся вдоль оси  $C$  кристаллов прустита. Таким образом,

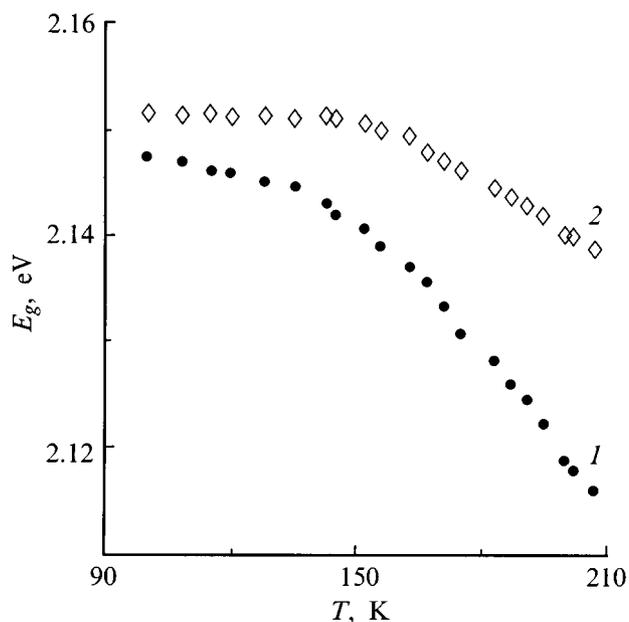
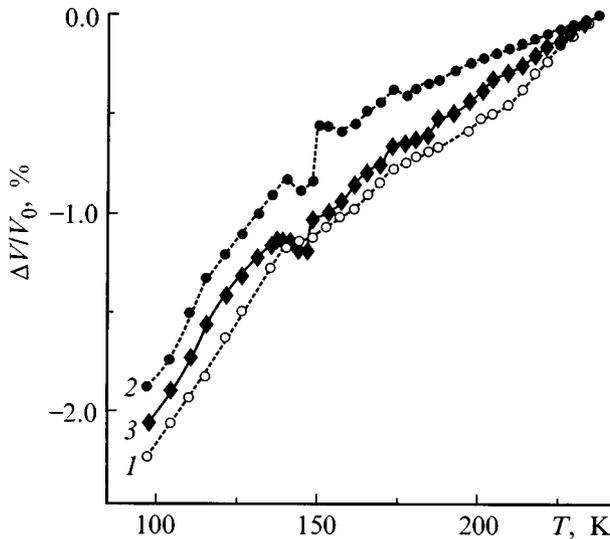


Рис. 1. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны кристаллов прустита для прямых запрещенных переходов: 1 —  $E \parallel C$ , 2 —  $E \perp C$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости скорости распространения УЗВ вдоль оси  $Z$  кристалла прустита: 1 — без подсветки; 2 — с подсветкой; 3 — без подсветки через один час после нагрева с подсветкой.

именно освещение образцов приводит к возникновению аномалий, что свидетельствует в пользу наличия в кристаллах прустита фотоиндуцированного ФП.

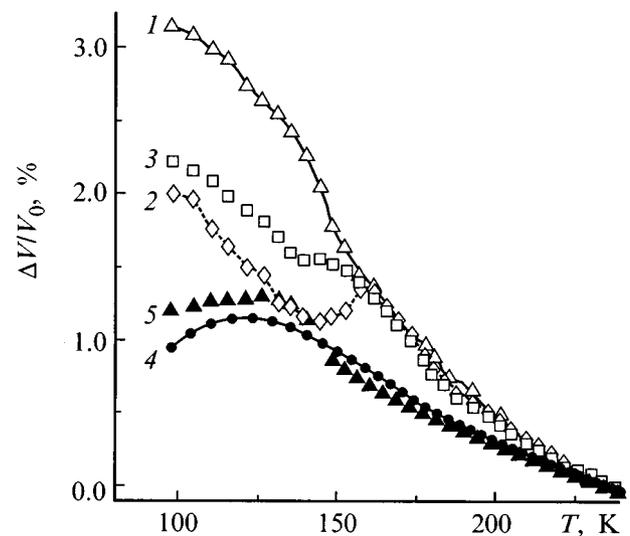
Для пьезоактивных УЗВ, распространяющихся вдоль  $Y$ - и  $Z$ -направлений, обращает на себя внимание более плавное изменение с температурой величины  $\Delta V/V$  для освещенных образцов. Это, по-видимому, связано с экранировкой пьезополя свободными зарядами, генерируемыми светом. Действительно, измерения проводимости  $\sigma$  освещенных образцов прустита при  $T = 100$  К показали, что на частоте 11 МГц  $\sigma_y = 9.1 \cdot 10^{-2}$  S/m, а  $\sigma_z = 2.3 \cdot 10^{-3}$  S/m. Следовательно, при наличии света условие экранировки  $\omega_c > \omega$  ( $\omega_c = \sigma/\epsilon\epsilon_0$  — максвелловская частота релаксации,  $\omega = 2\pi f$  — циклическая частота УЗВ) выполняется для УЗВ, распространяющихся вдоль  $Y$ -направления, и не выполняется для  $Z$ -среза. Поэтому можно считать, что при  $T = 100$  К  $V_y = V_0(1 + K_{22}^2)^{1/2}$ , где  $V_0$  — скорость УЗВ вдоль оси  $Y$  освещенных, а  $V_y$  — неосвещенных кристаллов прустита. Это дает возможность по различию  $\Delta V/V$  для таких образцов (см. рис. 3) оценить коэффициент электромеханической связи  $K_{22}$ . Из расчетов следует, что при  $T = 100$  К для прустита  $K_{22} = 0.14$ , что с учетом различия температур достаточно хорошо согласуется со значениями  $K_{22} = 0.10$ – $0.11$ , определенными другими независимыми методами [10,11].

Отметим некоторые особенности аномального поведения исследованных зависимостей при  $T \sim 150$  К. Обнаружено, что величина и характер зарегистрированных аномалий зависят от предыстории образца. Например, на рис. 3 показаны температурные зависимости скорости УЗВ для  $Y$ -среза вновь приготовленного образца и для того же образца после двух циклов охлаждения–нагрев

(кривые 2 и 3). Как видно, термоциклирование освещенных образцов приводит к сглаживанию первоначального скачка скорости в "ступеньку", которая хорошо воспроизводится при повторных измерениях.

Кроме того, обнаружено, что кристаллы прустита обладают фотоструктурной памятью не только вблизи сегнетоэлектрического ФП ( $T_c = 28$  К), но и при более высоких температурах. Так, если через час после нагрева прустита от 100 до 300 К при наличии лазерной подсветки вновь повторить цикл охлаждения–нагрев для того же, но уже тщательно затемненного образца, скачок скорости при  $T \sim 150$  К сохраняется, хотя и заметно меньший по величине (см. рис. 1). Однако после хранения образца в течение суток при комнатной температуре его свойства восстанавливаются и вновь наблюдается обычная для затемненных образцов температурная зависимость скорости УЗВ. Наблюдаемый эффект, по-видимому, является проявлением фотоструктурной памяти, обусловленной появлением под действием света новой системы дефектов, отличной от возникающей при термоциклировании затемненных образцов.

Таким образом, полученные данные подтверждают наличие в кристаллах прустита фотоиндуцированного ФП, однако по нашим данным такой ФП происходит при  $T \sim 150$  К, а не 200 К, как отмечалось ранее [1]. В связи с этим, напомним, что авторы [1] надежно фиксировали расщепление  $E$ -моды при повышении температуры вплоть до  $T \sim 150$  К, температура же 200 К была получена как результат экстраполяции до более высоких температур экспериментально полученных зависимостей. В пользу наличия ФП именно при  $T \sim 150$  К свидетельствуют также обнаруженные при этой температуре перегибы на температурных зависимостях частот акустических фотонов [2], аномальное поведение частот



**Рис. 3.** Температурные зависимости скорости распространения УЗВ вдоль осей  $Y$  (1–3) и  $X$  (4, 5) кристалла прустита: 1 — без подсветки; 2 — вновь приготовленный образец при наличии подсветки; 3 — третий из непрерывных циклов с подсветкой; 4 — без подсветки; 5 — с подсветкой.

линий спектра КРС [12], а также температурное тушение остаточной проводимости [13]. Что касается природы фотоиндуцированного ФП, то она, скорее всего, связана с процессами разупорядочения подрешетки серебра. Поскольку освещение кристаллов  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  приводит к разупорядочению ионов  $\text{Ag}^+$  преимущественно в левовинтовых цепочках  $(\text{AgS})_\infty$ , а повышение температуры сопровождается разупорядочением в первую очередь правовинтовых цепочек [14], то одновременное действие света и температуры может сопровождаться процессами дефектообразования, связанными с перестройкой всей катионной подрешетки прустита.

## Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, И.Г. Синий, Е.Г. Кузьминов, А.А. Годовиков. ФТТ **21**, 8, 2332 (1979).
- [2] Г.А. Смоленский, И.Г. Синий, С.Д. Прохорова, А.А. Годовиков, Р.Лайхо, Т. Ливола, Е. Караемяки. ФТТ **23**, 7, 2017 (1981).
- [3] Г.А. Смоленский, И.Г. Синий, С.Д. Прохорова, Е.Г. Кузьминов, А.А. Годовиков. Кристаллография **27**, 1, 140 (1982).
- [4] Л.А. Кот, С.Д. Прохорова, Ю.М. Сандлер, И.Г. Синий, И.Н. Флеров. ФТТ **25**, 5, 1535 (1983).
- [5] P.J.S. Ewen, W. Taylor, G.L. Paul. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **16**, 33, 6475 (1983).
- [6] Л.А. Ребане, К.Э. Халлер. ФТТ **25**, 6, 1789 (1983).
- [7] Д.Ф. Байса, Д.Д. Колендрицкий, М.И. Головей, И.Ю. Роман, А.И. Коваленко. ФТТ **30**, 2, 573 (1988).
- [8] А.Д. Беляев, Ю.П. Гололобов, В.Ф. Мачулин. Дефектоскопия **6**, 92 (1984).
- [9] А.Д. Беляев, Ю.П. Гололобов, В.Ф. Мачулин, Е.Г. Миселюк. ФТТ **25**, 5, 1349 (1984).
- [10] Ya.M. Olikh. Phys. Stat. Sol. (a) **80**, K81 (1983).
- [11] А.Д. Беляев, Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, В.Ф. Мачулин, Е.Г. Миселюк. ФТТ **26**, 6, 1890 (1984).
- [12] Л.А. Ребане, К.Э. Халлер. ФТТ **24**, 8, 2351 (1982).
- [13] А.Н. Бабушкин, В.Б. Злоказов, Л.Я. Кобелев, А.Б. Шайкин. Изв. вузов СССР. Физика. Деп. в ВИНТИ № 1117-79 (1979). 8 с.
- [14] Н.А. Боровой, Ю.П. Гололобов, И.Н. Саливонов. ФТТ **41**, (1999), в печати.