

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ФОНОННЫЙ СПЕКТР И КРАЕВОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СОЕДИНЕНИИ CdAl_2S_4

И. М. Тигиняну, Н. А. Молдовян, О. Б. Стойка

Соединение CdAl_2S_4 относится к классу дефектных алмазоподобных полупроводников (типа титгаллата кадмия — CdGa_2S_4 [1] с пространственной группой S_4^2 . Фононный спектр таких материалов при $k=0$ состоит из $3A + 6B + 6E$ мод, две из которых ($B + E$) акустические, а остальные оптические [2]. Все оптические моды активны в комбинационном рассеянии света (КРС), а B - и E -моды активны также в инфракрасном (ИК) поглощении. Ранее был опубликован спектр ИК-поглощения поликристаллического порошка CdAl_2S_4 [3]. В данном сообщении приводятся результаты исследования фононного спектра монокристаллов CdAl_2S_4 методом КРС, а также спектра краевого поглощения материала при различных температурах.

Монокристаллы CdAl_2S_4 получены методом иодидного транспорта. Для изучения краевого поглощения изготавливались плоскопараллельные пластины толщиной 50—100 мкм. Вычисление коэффициента поглощения α производили с учетом спектрального распределения отражения. Спектры КРС (стоксовые компоненты) измерялись в 90° -геометрии на автоматизированной установке на базе спектрометра ДФС-52 с использованием лазерного излучения с длиной волны 632.8 нм. Фотоприемником служил ФЭУ-79, работающий в режиме счета квантов.

На рис. 1 приводятся спектры КРС CdAl_2S_4 и (в целях сравнения) CdGa_2S_4 при $T = 300$ К. Наиболее интенсивные полосы при 216 см^{-1} (CdAl_2S_4) и 218 см^{-1} (CdGa_2S_4) соответствуют так называемой «дыхательной» моде [4]. Это наиболее низкочастотная мода A -симметрии обусловлена колебаниями четырех атомов серы, окружающих стехиометрическую пустоту [4]. В связи с этим в изоанионных соединениях фононы, соответствующие дыхательной моде, практически изоэнергетичны.

Попробуем расшифровать более низкочастотные полосы КРС CdAl_2S_4 , используя аналогию с CdGa_2S_4 . Дублет при 94 — 102 см^{-1} соответствует, по-видимому, $E_{TO} - E_{LO}$ полярным модам (84 и 88 см^{-1} для CdGa_2S_4 [5]). Согласно [6], эти моды обусловлены колебаниями катионов второй группы (в данном случае атомов кадмия) и анионов. Линии при 184 и 206 см^{-1} могут быть отнесены к дублету $E_{TO} - B_{TO}$ (136 и 165 см^{-1} в CdGa_2S_4 [2]). Возможно, что эти моды формируются главным образом колебаниями анионов и катионов третьей группы. На это указывает смещение полос КРС в область высоких энергий при переходе от CdGa_2S_4 к CdAl_2S_4 . С учетом различия масс алюминия и галлия понятно появление полос КРС в CdAl_2S_4 при частотах $\Delta\nu > 400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1): В частности,

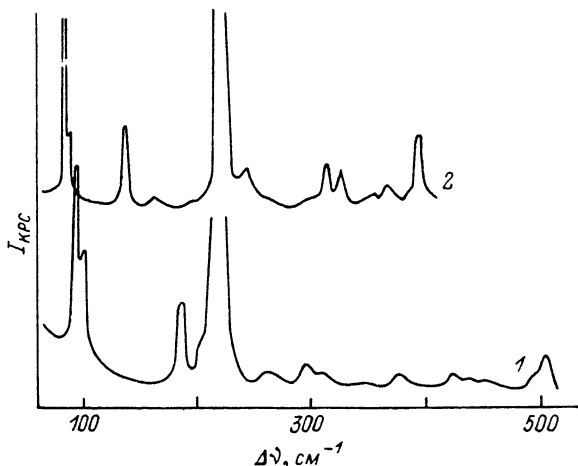


Рис. 1. Спектры КРС монокристаллов CdAl_2S_4 (1) и CdGa_2S_4 (2) при $T = 300$ К.

самая высокоэнергетичная полоса при 504 см^{-1} может быть аналогом для полосы титгаллата кадмия при 395 см^{-1} , соответствующей B_{LO} -моду [5].

Ранее установлено, что высокоэнергетичные LO -фононы участвуют в размытии края поглощения CdGa_2S_4 через экситон-фононное взаимодействие [7]. Для выяснения этого вопроса в случае CdAl_2S_4 рассмотрим результаты исследования температурной зависимости края поглощения материала.

На рис. 2 приведены кривые околокраевого поглощения монокристаллов CdAl_2S_4 при разных температурах. Наблюдается экспоненциальный рост коэффициента поглощения с увеличением энергии фотонов, причем наклон прямых $\lg \alpha = f(\hbar\omega)$ зависит от температуры. Анализ показывает, что край собственного поглощения CdAl_2S_4 соответствует правилу Урбаха

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[-\frac{\sigma(E_0 - \hbar\omega)}{kT} \right],$$

где α_0 и E_0 — параметры материала, которые в данном случае оказались равными $1.46 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и 4.33 эВ соответственно. Параметр σ при заданной температуре определяет крутизну края поглощения. Для температур 80, 300 и 470 К значения σ составляют соответственно 0.091, 0.287 и 0.355.

Такое поведение края собственного поглощения CdAl_2S_4 с температурой указывает на участие фононов в процессе поглощения. Энергию фононов $\hbar\omega_\phi$ можно оценить, используя формулу [8]

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_\phi} \text{th} \frac{\hbar\omega_\phi}{2kT},$$

где σ_0 — параметр кристалла. Получено значение $\hbar\omega_\phi = 58 \text{ мэВ}$, что коррелирует с энергией высокочастотных колебательных мод CdAl_2S_4 .

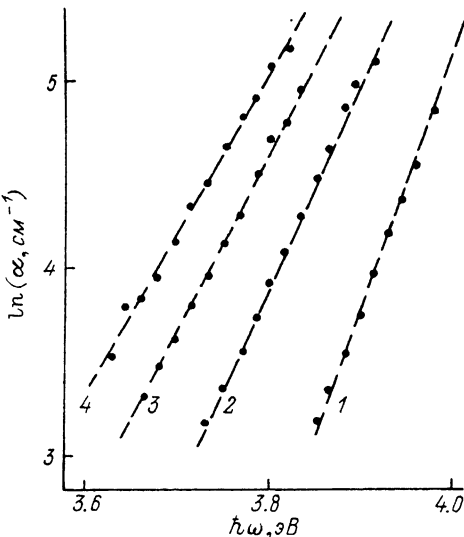


Рис. 2. Спектры околокраевого поглощения монокристаллов CdAl_2S_4 при $T = 80$ (1), 300 (2), 390 (3), 470 К (4).

Таким образом, в результате исследования спектров КРС монокристаллов CdAl_2S_4 и сопоставления CdGa_2S_4 дана интерпретация ряду обнаруженных полос. Показано, что окологкраевое поглощение CdAl_2S_4 подчиняется правилу Урбаха, и определена энергия фононов, участвующих в процессе поглощения.

Список литературы

- [1] Hahn H., Frank G., Kligler W., Storger A. D., Storger G. // *Zs. Anorg. Allg. Chem.* 1955. V. 279. P. 241—271.
- [2] Lottici P. P., Razzetti C. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* 1983. V. 16. N 18. P. 3449—3456.
- [3] Haeuser H., Cansiz A., Z. *Naturf.* 1983. V. B38. N 3. P. 311—316.
- [4] Miller A., Mackinnon A., Weaire D. // *Sol. St. Phys.* 1981. V. 36. P. 119—175.
- [5] Maeyama Yo., Uchihashi Yo., Kasahara H., Yamomoto K., Abe K. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1983. V. 22 (Suppl. 22—3). P. 193—195.
- [6] Lottici P. P., Razzetti C. // *J. Molecular Structure.* 1984. V. 115. P. 133—136.
- [7] Georgobiani A. N., Ursaki V. V., Radautsan S. I., Tiginyanu I. M. // *Sol. St. Commun.* 1985. V. 56. N 2. P. 155—157.
- [8] Toyozava Y. // *Progress Theoret. Phys.* 1959. N 12 (Suppl.). P. 111—140.

Институт прикладной физики
АН Молдовы
Кишинев

Поступило в Редакцию
23 июля 1991 г.

УДК 537.638.5 : 538.945

© Физика твердого тела, том 34, № 3, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 3, 1992

ЭНТРОПИЯ СМЕШАННОГО СОСТОЯНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$

А. М. Быков, В. Н. Коренивский, А. Н. Ульянов, Я. И. Южелевский

В работе [1] изучены магнитокалорический эффект (МКЭ) и магнитосопротивление (МС) ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Показано, что такие комплексные измерения — эффективный способ определения наклона верхнего критического поля dH_{c2}/dT и параметра Гинзбурга—Ландау κ .

В настоящей работе исследована текстурированная ВТСП-керамика $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, синтезированная в трех циклах по 30 ч каждый из карбонатов CaCO_3 , SrCO_3 и окислов Bi_2O_3 , PbO и CuO . Рентгенограмма образца, который представлял собой диск диаметром 10.3 и высотой 0.9 мм, показала присутствие только фазы 2223, а также очень сильную преимущественную ориентацию *c*-оси гранул перпендикулярно плоскости образца. Критическая температура $T_c = 108.2$ К определена из резистивных измерений по уровню $0.5 \rho_n$. Относительное количество сверхпроводящей фазы $\eta_s(T)$ найдено методом диамагнитного отклика [2]. При 4.2 К $\eta_s = 0.4$. Как будет показано ниже, специфика этой керамики позволила, кроме упомянутых dH_{c2}/dT и κ , оценить длины когерентности, соответствующие различным кристаллографическим направлениям, и скачок теплоемкости при T_c .

Сверхпроводник II рода, помещенный в магнитное поле $H > H_{c1}$ (H_{c1} — нижнее критическое поле), переходит в смешанное состояние, и его температура понижается, т. е. имеет место МКЭ. Причина этого следующая: абрикосовские вихри, пронизывающие сверхпроводник, включают в себя коры, которые перешли в нормальное состояние с большей энтропией. Если изменение энтропии при