

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В AgAsS_2 ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Куряева Р. Г., Киркинский В. А.

В камере с алмазными наковальнями изучено влияние давления до 4.2 ГПа на спектры комбинационного рассеяния кристаллического AgAsS_2 . Показано, что при давлениях 2.0, 2.4—2.5, 3.1—3.2 и 3.9—4.1 ГПа в AgAsS_2 происходят фазовые превращения, причем при давлениях 2.0, 3.1—3.2 и 3.9—4.1 ГПа имеют место переходы первого рода. Для большинства полос, наблюдаемых в спектрах КР, определены модовые параметры $\gamma_j = (1/\nu_j) (d\nu_j/dP)$. По величинам этих параметров и их поведению в разных интервалах давлений выделены области частот валентных колебаний As—S-связей и межслоевых колебаний в AgAsS_2 .

Как показало проведенное ранее исследование [1], в барическом поведении краевого поглощения кристаллического AgAsS_2 имеются нарушения монотонности при давлениях 1.3, 2.0, 2.5, 3.1, 3.9 и 4.5 ГПа, которые были интерпретированы как фазовые превращения. Наличие гистерезиса до 0.5 ГПа позволило предположить, что были зафиксированы переходы первого рода.

В данной работе проведено исследование влияния гидростатического давления на спектры комбинационного рассеяния (КР) кристаллического AgAsS_2 , которые также должны быть чувствительны к фазовым превращениям.

Эксперимент

Исследование проводилось в камере с алмазными наковальнями-окнами, конструкция которой описана в работе [2]. Для исследования отбирались отдельные по плоскости спайности толщиной 30—40 мкм образцы монокристаллического AgAsS_2 , полученного методом пиросинтеза из элементов высокой чистоты. Сжатие образца проводилось в прокладке из нержавеющей стали в гидростатических условиях. В качестве среды, передающей давление, использовалась стандартная смесь метанол—этанол 4 : 1. Величину давления определяли по смещению R_1 — линии люминесценции рубина, помещенного в отверстие прокладки рядом с образцом. Неопределенность по давлению составляла ± 0.1 ГПа. Спектры КР возбуждались криптоновым лазером ($\lambda = 647.1$ нм) и регистрировались при помощи спектрометра U 1000 со спектральным разрешением $\Delta\nu \approx 1$ см⁻¹. Все приведенные в работе спектры деполяризованы. Различные поляризационные конфигурации спектров получить не удалось из-за деполяризационного эффекта, обусловленного напряжением алмазных наковален. Интервал давлений, в котором проведено исследование, ограничивается значением 4.2 ГПа, поскольку выше этого давления из-за смещения края полосы поглощения AgAsS_2 в длинноволновую область кристаллы становятся мало прозрачными для лазерного излучения.

Результаты эксперимента

На рис. 1 приведено несколько спектров КР в интервале частот 10—400 см⁻¹, полученных при комнатной температуре и давлениях, несколько превышающих

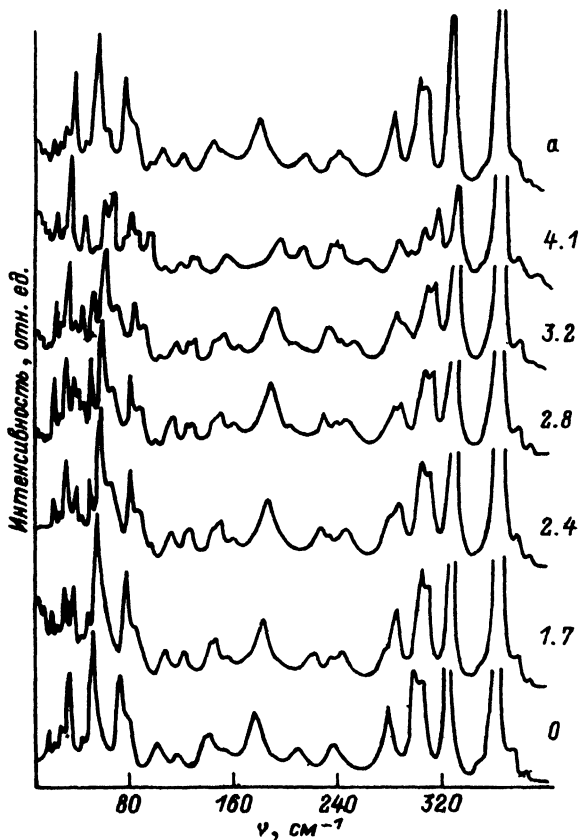


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния AgAsS_2 при различных давлениях. Цифры у кривых соответствуют P (в ГПа). a — давление снижено до атмосферного.

точки обнаруженных в работе [1] полиморфных превращений, а на рис. 2 представлены барические зависимости частот фононов кристаллического AgAsS_2 . Изменения, происходящие в спектрах КР, выражаются в исчезновении некоторых полос и появлении новых, в изменении соотношения интенсивностей ряда полос и в смещении под действием давления подавляющего большинства полос в сторону больших частот. Исключением являются полосы в самой низкочастотной части спектра (10 — 20 см^{-1}), которые ведут себя как мягкие моды. Скорости смещения для разных полос и интервалов давлений различны. Остановимся более подробно на измерениях в спектрах комбинационного рассеяния, которые сопровождают нарушения монотонности в барическом поведении краевого поглощения [1] кристаллического AgAsS_2 . Последовательные переходы от одного интервала давлений к другому в окрестностях 1.3 , 2.0 , 2.5 , 3.1 и 3.9 ГПа обозначим соответственно цифрами 1, 2, 3, 4 и 5.

После перехода 1 при давлении 1.3 ГПа (на рис. 1 представлен спектр, снятый при $P = 1.7$ ГПа) происходит существенное уменьшение интенсивности полосы 36 см^{-1} . Появляются новые полосы 46 и 234 см^{-1} , плечо с низкочастотной стороны у полосы 281 см^{-1} , а также три полосы в самой низкочастотной части спектра: 11 , 14 и 17 см^{-1} (при $P = 1.0$ ГПа). Барическая кривая на участке давлений 0 — 2.0 ГПа характеризуется монотонным увеличением частот, за исключением самых низкочастотных мод, частоты которых по мере увеличения давления

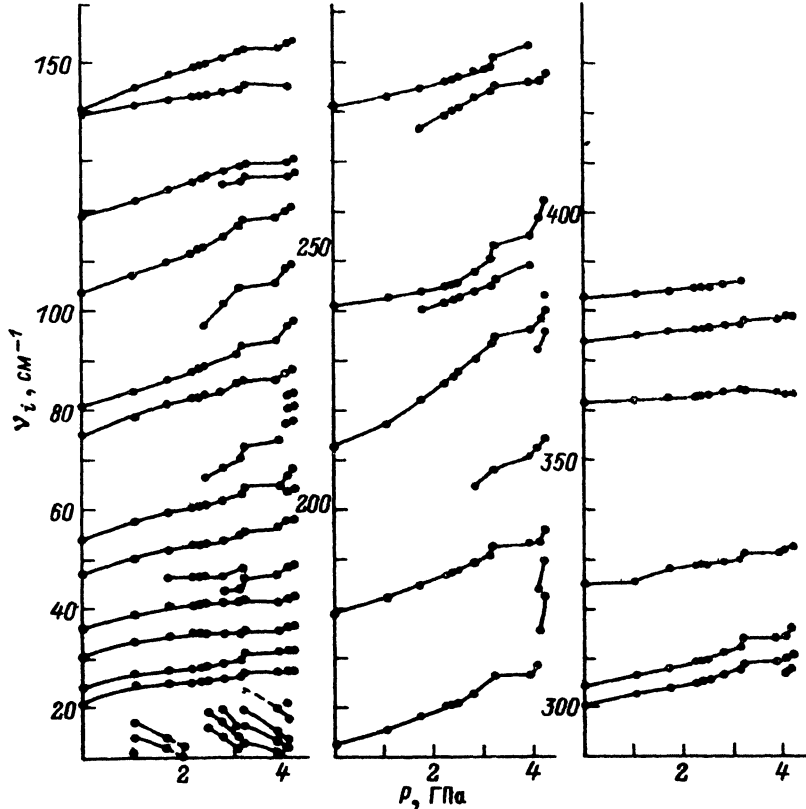


Рис. 2. Барические зависимости частот фононов в кристаллическом AgAsS_2 .

уменьшаются. Следует также отметить более резкое смещение полос $21, 24, 30$ и 36 см^{-1} на участке давлений $0-1.0 \text{ ГПа}$, чем на участке $1.0-2.0 \text{ ГПа}$.

При давлении выше перехода 2 при $P=2.0 \text{ ГПа}$ (на рис. 1 представлен спектр для $P=2.4 \text{ ГПа}$) увеличивается интенсивность полосы 47 см^{-1} , имеющейся в исходном спектре, и полосы 46 см^{-1} , появившейся при давлении выше 1.3 ГПа , но уменьшается интенсивность полосы 36 см^{-1} . Более четко проявляется полоса, имеющая при $P=0$ частоту 152 см^{-1} ; появляются полосы 97 см^{-1} и в виде плеча полоса 65 см^{-1} . Барические кривые в интервале давлений $2.0-2.5 \text{ ГПа}$ являются монотонным продолжением кривых на участке $0-0.2 \text{ ГПа}$.

Переход 3 при 2.5 ГПа (на рис. 1 представлен спектр при $P=2.8 \text{ ГПа}$) сопровождается появлением полос $43, 125$ и 204 см^{-1} и возникновением при давлении 2.5 ГПа низкочастотных мод 16 и 19 см^{-1} , которые по мере увеличения давления смещаются в сторону еще более низких частот. Для барических кривых большинства полос в интервале давлений $2.5-3.1 \text{ ГПа}$ характерно возрастание скорости смещения в высокочастотную область.

Для перехода 4 при давлении выше 3.1 ГПа (на рис. 1 представлен спектр, полученный при $P=3.2 \text{ ГПа}$) характерно изменение соотношения интенсивностей группы полос в интервале частот $40-50 \text{ см}^{-1}$ и попарно для полос $284, 290$ и $308, 314 \text{ см}^{-1}$. На барических кривых при $P=3.2 \text{ ГПа}$ наблюдается скачкообразное смещение полос, в 2-3 раза превышающее спектральное разрешение прибора. В низкочастотной части спектра имеют место исчезновение полос $12, 14, 16 \text{ см}^{-1}$, еще имевшихся при $P=3.1 \text{ ГПа}$, и появление при $P=3.2 \text{ ГПа}$ новых полос $13, 17$ и 20 см^{-1} .

В спектре КР, полученном при давлении 4.1 ГПа (выше перехода 5), наблюдаются очень существенные изменения, особенно в области 40—90 см^{-1} , где появляется группа новых полос с одновременным исчезновением там имевшихся. В то же время исчезают полосы, имевшие частоты 147, 166 и 245 см^{-1} при давлении 3.2 ГПа. Происходят также заметное изменение соотношения интенсивностей полос 121, 128 и 130 см^{-1} , уменьшение интенсивностей полос 332, 307, 289 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 212 см^{-1} . В интервале давлений 3.9—4.1 ГПа большинство полос спектра резко смещается в сторону больших частот; для некоторых из них смещение в 5 раз превосходит спектральную ширину линии. Низкочастотные моды 13, 17, 20 см^{-1} (при $P = 3.2$ ГПа) ведут себя так, как и на предыдущих участках давлений: их частоты быстро уменьшаются по мере увеличения давления.

После возвращения от высокого давления к атмосферному вид спектров комбинационного рассеяния AgAsS_2 идентичен первоначальному, за исключением полос 63, 97 см^{-1} , появившихся при давлениях, отличных от нуля, и низкочастотных полос 12, 15, 18 см^{-1} , оставшихся после снятия давления. Кроме того, все полосы спектра остались смещенными в сторону высоких частот на 1—2.5 см^{-1} по сравнению с первоначальным спектром.

Обсуждение результатов

Ранее в работе [3] для кристаллического AgAsS_2 был проведен теоретико-групповой анализ, на основании которого были определены частотные границы раздела нормальных колебаний: от 400 до 260 см^{-1} — область преимущественно валентных колебаний As—S-связей в комплексах As_3S_6 , от 260 до 115 см^{-1} — область деформационных колебаний S—As—S-связей в тех же комплексах, ниже 115 см^{-1} — область внешних колебаний слоевой решетки, включая три жестко-слоевые моды. В той же работе приведены спектры КР кристалла AgAsS_2 , зарегистрированные при $T = 77$ и 300 К и нормальном давлении в $V(\text{XX})Z$ - и $V(\text{XV})Z$ -геометриях, дающих информацию соответственно об A_g - и B_g -фононах. Сопоставлением полученных нами при нормальных условиях деполаризованных спектров КР AgAsS_2 с частотным расположением и интенсивностями мод того же соединения в работе [3] установлена принадлежность каждой полосы к определенной симметрии. Результаты сопоставления проведены в табл. 1.

Таблица 1

Частотное положение спектральных полос в AgAsS_2 при атмосферном давлении и комнатной температуре в сравнении с данными [3]

A_g [3]	B_g [3]	A_g	B_g	A_g [3]	B_g [3]	A_g	B_g
20	24	21	24	150	152	—	152
—	28	—	30	165	—	—	—
29	36	—	36	179	179	179	—
34	41	—	—	192	—	—	—
45	—	47	—	212	213	213	—
53	57	54	—	233	234	—	—
61	—	—	—	238	240	—	241
—	66	—	—	263	269	—	—
75	71	75	—	281	282	281	—
—	81	—	81	302	306	300	304
85	—	—	—	325	325	—	325
103	102	—	—	333	—	—	—
110	106	—	104	350	349	349	—
116	119	—	119	362	362	362	—
135	128	—	—	377	375	—	374
143	140	140	139	384	388	383	—

Полезную информацию относительно деления на внешние и внутренние моды и характера связи в AgAsS_2 можно получить сравнением величин относительного сдвига частот с давлением $\gamma_i = (1/\nu_i) (d\nu_i/dP)$ для разных полос (табл. 2). Как видно из таблицы, величина модового параметра γ_i изменяется на 1—2 порядка при переходе от внешних колебаний к внутренним, что характерно для слоистых кристаллов [4, 5], где связь между слоями осуществляется за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил. Более наглядная и точная информация о влиянии давления на разные моды получена построением в двойном логарифмическом масштабе, как предложено в работе [4], частотной зависимости модового параметра в интервалах давлений 0—1.0, 0—1.7, 0—2.4, 0—3.1 и 0—3.9 ГПа (рис. 3, табл. 2)

Таблица 2

Значения модового параметра γ_i в различных интервалах давлений

$\nu_i, \text{см}^{-1}$	$\gamma_i = (1/\nu_i) (d\nu_i/dP) \cdot 10^2, \text{ГПа}^{-1}$ в интервалах давлений (0—P), ГПа					
	0—1.0	0—1.7	0—2.4	0—3.1	0—3.9	0—4.2
21	13.6	11.2	8.6	8.3	7.3	7.3
24	12.0	9.8	7.5	7.3	7.5	7.4
30	9.5	7.8	6.0	5.3	4.7	4.7
36	7.9	6.5	5.5	4.8	3.6	3.6
47	6.1	5.0	5.1	5.1	4.9	5.3
54	5.3	5.4	5.1	5.3	5.0	—
75	3.8	4.7	4.3	4.4	3.8	—
81	3.5	4.3	4.0	3.9	3.9	—
104	2.7	3.4	3.1	3.4	—	—
119	2.4	2.5	2.6	2.5	2.2	2.2
140	2.0	2.5	2.5	2.5	2.1	2.1
152	1.9	1.9	2.1	2.7	2.5	—
179	1.6	1.6	1.8	2.0	2.0	2.1
213	1.4	2.5	2.6	2.8	2.7	2.9
241	1.2	1.0	1.0	1.3	1.6	2.2
281	0.7	0.6	0.7	0.9	1.1	—
300	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.5
304	0.6	0.8	0.8	0.8	0.9	1.0
325	0.6	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5
362	0.1	0.1	0.1	0.08	0.07	0.07
374	0.25	0.3	0.25	0.3	0.35	0.3
383	0.25	0.25	0.2	0.25	0.25	—

В интервале давлений 0—1.0 ГПа зависимость γ_i (ν_i) можно представить двумя прямыми. В окрестностях линии с большим наклоном сгруппированы точки, соответствующие значениям барических коэффициентов мод валентных колебаний As—S-связей, согласно делению в работе [3], а в окрестностях линии с меньшим наклоном — точки, соответствующие модам деформационных колебаний в комплексах As_3S_6 и внешних колебаний слоевой решетки. Дальнейшее увеличение давления (интервал 0—1.7) приводит к разделению верхней прямой с меньшим наклоном на две части: первая — включающая моды с частотами от 21 до 47 см^{-1} и отвечающая более низким значениям барических коэффициентов смещения по сравнению с предыдущим интервалом давлений; вторая — проходящая через точки, соответствующие частотам от 75 до 240 см^{-1} . В промежутке между двумя прямыми остается одна точка, относящаяся к частоте 54 см^{-1} при $P=0$. При дальнейшем увеличении давления (интервал 0—2.4 ГПа) не принадлежащими ни одной прямой являются две точки, соответствующие частотам 47 и 54 см^{-1} . Такая позиция сохраняется и в следующем интервале давлений 0—3.1 ГПа. Увеличение давления до 3.9 ГПа приближает точки, соответствующие частотам 47 и 54 см^{-1} , ко второй прямой.

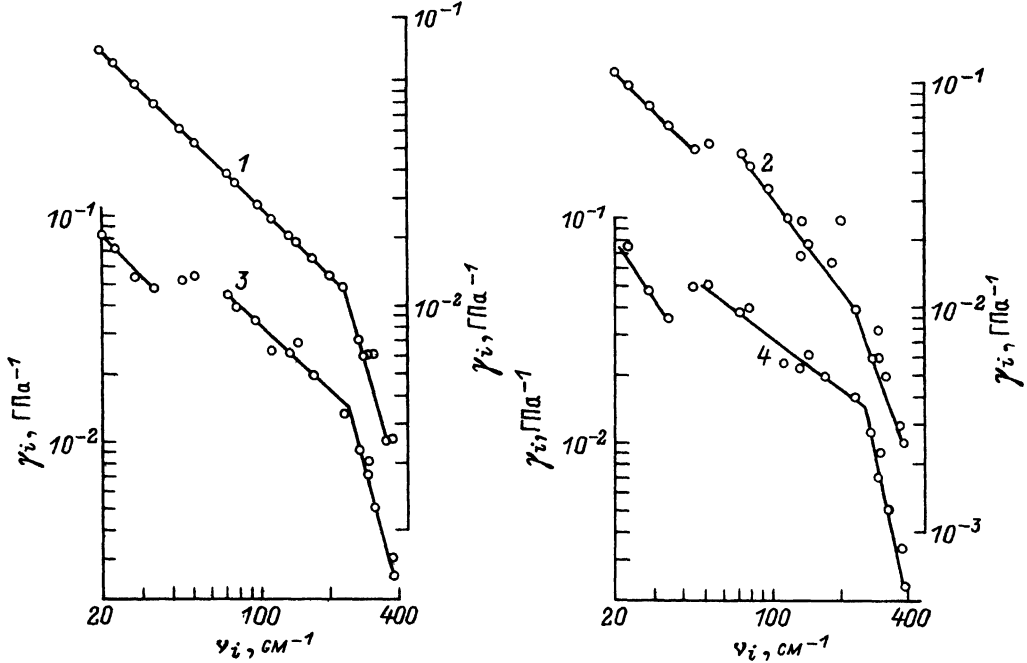


Рис. 3. Частотная зависимость модового параметра γ_i для кристаллического AgAsS_2 в различных интервалах давлений.

0— P , ГПа: 1 — (0—1.0), 2 — (0—1.7), 3 — (0—3.1), 4 — (0—3.9).

Наиболее стабильно при переходе от одного интервала давлений к другому ведут себя высокочастотные моды от 280 до 380 см^{-1} . Такая стабильность наряду с аномалией на кривой $\gamma_i(\nu_i)$, проявляющейся в виде перегиба в окрестностях точки, соответствующей частоте 240 см^{-1} , подтверждает правильность частотной границы раздела, предложенной в работе [3], между валентными и деформационными колебаниями. Согласно работам [4, 6, 7], следовало ожидать аномалии и на границе раздела между внутренними и внешними модами. Однако никакого перегиба на зависимости $\gamma_i(\nu_i)$ в интервале частот 100—115 см^{-1} , отвечающих, согласно [3], частотной границе раздела колебаний в AgAsS_2 на внутрикомплексные и внешние моды, не обнаружено, из чего следует, что деление, по-видимому, должно быть более сложным. Важно отметить, что поскольку в любых слоистых кристаллах давление в первую очередь уменьшает расстояние между слоями, то, судя по первоначальному резкому смещению полос 21, 24, 30, 36 см^{-1} под действием давления в высокочастотную область и последующему уменьшению параметра γ_i , эти моды обусловлены межслоевыми колебаниями.

Известно, что появление новых полос в спектрах комбинационного рассеяния наряду с немонотонным поведением барической частотной кривой, а также исчезновением мягкой моды, если она была, служит признаком фазовых превращений [5, 8—11].

Анализ частотного расположения полос, появившихся в спектре в процессе действия давления, показал, что новыми являются моды с частотой 97, 443 см^{-1} и группа мод 77, 83, 87, 95, 97 см^{-1} , зарегистрированные соответственно при давлениях выше 2.0, 2.5 и 4.0 ГПа. Остальные появившиеся под давлением в спектрах КР полосы являются результатом либо расщепления мод, либо проявления слабых полос, близкорасположенных к сильным и в силу этого замаскированных при нормальном давлении. Их проявление становится возможным из-за разных скоростей смещения отдельных линий. Появление новых полос в

области 20—100 см⁻¹ свидетельствует о структурных изменениях деформационно-го типа, практически не затрагивающих связи As—S.

В результате обработки экспериментальных данных отмечено два скачкообразных смещения барической кривой в интервалах давлений 3.1—2.2 и 3.9—4.1 ГПа, что является признаком фазовых переходов I рода, и изменение наклона этой кривой на участке давлений 2.5—3.1 ГПа.

Как отмечалось выше, на спектрах КР, полученных под давлением, имеется несколько полос в самой низкочастотной области 10—20 см⁻¹, которые ведут себя как мягкая мода [11]. Во всем интервале исследуемых давлений 0—4.2 ГПа возникновение этих полос наблюдалось 3 раза: впервые при $P=1.0$, а затем при $P=2.5$ и 3.2 ГПа (рис. 2). В отличие от всех остальных эти моды имеют отрицательное значение модового параметра γ_i , т. е. их частоты уменьшаются по мере увеличения давления. При достижении предельного давления, после которого эти полосы исчезают, их частоты не обращаются в нуль, что характерно для фазовых переходов I рода. При исследовании спектров КР соединений CuGaS₂ и AgGaS₂ [12] обнаружено, что в этих соединениях фазовые превращения I рода происходят, когда частота мягкой моды уменьшается до 0.7 от ее первоначальной величины. Эту закономерность, по-видимому, можно распространить и на исследованное нами соединение AgAsS₂, поскольку именно такое уменьшение частот, до 0.7 от их первоначальных величин, самых низкоэнергетических фононов в области 10—20 см⁻¹ наблюдалось при давлениях 2.0, 3.1, 4.1 ГПа, где, судя по спектрам оптического поглощения [1], имели место фазовые превращения.

Из изложенного выше следует, что переход 5 при $P=3.9$ —4.1 ГПа сопровождается всеми характерными для фазовых переходов I рода изменениями в спектрах КР: существенным изменением вида спектров, резким смещением большинства полос в высокочастотную область, соответствующим поведением мягкой моды. Изменения в спектрах КР при достижении давления 2.0, 2.4—2.5, 3.1—3.2 ГПа характеризуются только частью перечисленных выше признаков, каждый из которых наряду с аномалиями в спектрах оптического поглощения [1] является достаточно убедительным свидетельством фазовых превращений. Так, доказательствами фазового перехода при $P=2.0$ ГПа (переход 2) служат появление новой полосы 97 см⁻¹ и исчезновение мягкой моды выше этого давления, а при $P=3.1$ —3.2 ГПа (переход 4) — исчезновение мягкой моды и скачкообразное смещение барической частотной кривой. Судя по поведению мягкой моды, а для перехода 4 и по скачку на зависимости $\nu_i(P)$, при давлениях 2.0 и 3.1—3.2 ГПа имеют место фазовые переходы I рода. Фазовое превращение при $P=2.4$ —2.5 ГПа (переход 3) сопровождается появлением новой полосы 43 см⁻¹ и изменением наклона барических кривых для некоторых частот. Так как в этом случае отсутствует такой характерный признак фазового перехода I рода, как скачкообразное смещение барических кривых, можно предположить, что при давлении 2.4—2.5 ГПа имеет место фазовый переход более высокого рода.

Переход 1 при давлении 1.3 ГПа не сопровождается изменениями в спектрах комбинационного рассеяния, присущими фазовым превращениями. Судя по поведению мод с частотами 21, 24, 47, 54 см⁻¹, в кристаллическом AgAsS₂ в интервале давлений 0—1.3 ГПа происходит резкое уменьшение расстояния между слоями, которое, возможно, проявляется и в спектрах оптического поглощения.

Таким образом, спектры комбинационного рассеяния подтвердили наличие фазовых переходов при давлениях 2.0, 2.4—2.5, 3.1—3.2 и 3.9—4.1 ГПа, обнаруженных при исследовании краевого поглощения в кристаллическом AgAsS₂.

Авторы выражают благодарность Ж. Н. Федоровой за предоставленные образцы синтетического AgAsS₂ и А. П. Шебанину за съемку спектров.

- [1] Куряева Р. Г., Киркинский В. А., Фурсенко Б. А. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 6. С. 1040—1046.
- [2] Фурсенко Б. А., Литвин Ю. А., Кропачев В. Д., Холдеев О. В. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 5. С. 174—178.
- [3] Сливка В. Ю., Высочанский Ю. М., Стефанович В. А., Герасименко В. С., Чупур Д. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 3. С. 696—706.
- [4] Zallen R. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 10. P. 4485—4496.
- [5] Vinogradov E. A., Zhizhin G. N., Melnik N. N., Subbotin S. I., Panfilov V. V., Allakhverdiev K. R., Salaev E. Yu., Nani R. Kh. // Phys. St. Sol. (b). 1979. V. 95. P. 383—390.
- [6] Грибар А. А., Высочанский Ю. М., Мельник Н. Н., Субботин С. И., Панфилов В. В., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 1. С. 65—68.
- [7] Rollo J. R., Burns G. R. // J. Phys. Chem. Sol. 1989. V. 50. N 4. P. 399—405.
- [8] Brafman O., Cardona M., Vardeny Z. // Phys. Rev. 1977. V. 15. N 2. P. 1081—1086.
- [9] Adams D. M., Hatton P. D. // J. Raman Spectrosc. 1983. V. 14. N 3. P. 154—161.
- [10] Tsuboi T., Hanyo M., Kleemann W. // J. Am. Phys. Soc. 1989. V. 39. N 12. P. 8753—8756.
- [11] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХз. Новосибирск, 1981. 265 с.
- [12] Carlone C., Olego D., Jayaraman A., Cardova M. // Phys. Rev. B. 1980. N 8. P. 3877—3885.

Институт минералогии и петрографии
СО РАН
Новосибирск

Получена 12.11.1991
Принята к печати 4.12.1991