

## Терморазупорядочение катионной подрешетки прустита

Н. А. Боровой, Ю. П. Гололобов, И. Н. Салионов

Киевский университет им. Тараса Шевченко, Украина, 252127, г. Киев, пр. Ак. Глушкова, 6  
E-mail: reckon@inec.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 30 ноября 1998 г., после переработки 9 марта 1999 г.

В интервале  $T = 100\text{--}300$  К исследованы температурные зависимости акустической эмиссии и относительной интенсивности ряда структурных рентгеновских максимумов образцов прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ). Обнаружено аномальное поведение исследованных зависимостей при  $T \sim 150$  К. Экспериментальные результаты проанализированы с использованием различных предельных типов разупорядочения подрешетки серебра. Совокупность полученных данных удается качественно объяснить в предположении, что повышение температуры, начиная с  $T \sim 150$  К, приводит к преимущественному разупорядочению той части катионной подрешетки прустита, которая образована правовинтовыми спиралями ( $\text{AgS}_\infty$ ).

В інтервалі  $T = 100\text{--}300$  К досліджено температурні залежності акустичної емісії та відносної інтенсивності ряду структурних рентгеновських максимумів зразків пруститу ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ). Виявлено аномальну поведінку досліджених залежностей при  $T \sim 150$  К. Експериментальні результати проаналізовано з використанням різних граничних типів розупорядкування підґратки срібла. Сукупність отриманих даних вдається якісно пояснити в припущенні, що підвищення температури, починаючи з  $T \sim 150$  К, призводить до переважного розупорядкування тієї частини катіонної підґратки пруститу, яку утворено правогвинтовими спіралями ( $\text{AgS}_\infty$ ).

PACS: 64.70.Kb, 71.35.-y

Уникальные физические свойства кристаллов прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) при низких температурах во многом обусловлены его лабильной катионной подрешеткой. В частности, с неустойчивостью подсистемы ионов серебра связываются известные фазовые переходы (ФП): ФП-1 ( $T_1 \sim 60$  К), приводящий к возникновению несоразмерной фазы; ФП-2 ( $T_2 \sim 50$  К), сопровождающийся изменением величины и направления вектора модуляции структуры; ФП-3 ( $T_3 \sim 28$  К) — сегнето-электрический переход, в результате которого возникает реориентируемая полем спонтанная поляризация. Кроме того, авторы [1], обнаружив при  $T \sim 150$  К в спектрах КРС расщепление  $E$ -моды, пришли к выводу, что в кристаллах прустита имеет место еще и ФП-4, сопровождающийся понижением симметрии до моноклинной (предположительно  $C_{3V} \rightarrow C_S$ ). Температура ФП-4 ( $T \sim 200$  К) была определена путем экстраполяции полученных экспериментальных зависимостей в область более высоких температур [1,2]. В то же время независимые исследования, прове-

денные с использованием того же метода КРС, не подтвердили наличия в кристаллах  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  указанного ФП [3,4]. Таким образом, вопрос не только о природе, но и о самом наличии ФП-4 остался невыясненным. В связи с этим было решено провести комплексные исследования прустита в интервале  $T = 100\text{--}300$  К.

Поскольку ФП-4 может зависеть от внешних воздействий, в частности от электромагнитного поля [5], для исследований нами был выбран метод акустической эмиссии. Как показано ранее, этот метод является не только чрезвычайно чувствительным к различного рода ФП, но и позволяет проводить измерения без всякого внешнего воздействия на образец [6,7]. Кроме того, в указанном интервале температур были исследованы рентгеновские дифрактограммы прустита и, в частности, температурные зависимости относительной интенсивности ряда структурных максимумов.

Синтетические монокристаллы  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  были выращены методом Бриджмена—Стокбаргера в

г. Ужгороде. Образцы для акустических исследований представляли собой плоскопараллельные пластинки  $Y$ - или  $Z$ -среза толщиной 0,8–1,7 мм и площадью поверхности 30–56 мм<sup>2</sup>. Детально методика измерения температурных зависимостей акустической эмиссии описана в [6]. При проведении рентгеновских измерений использовались поликристаллические образцы, полученные путем растирания монокристаллов прустита. Порошки  $Ag_3AsS_3$  просеивались через сито 400 ячеек/дюйм. Образцы изготавливались в виде дисков толщиной 1 мм и диаметром 15 мм с использованием цапонлака. Рентгеновские дифрактограммы были получены на монохроматизированном  $Co K_\alpha$ -излучении (рабочий режим рентгеновской трубки БСВ-29 Со:  $U = 35$  кВ,  $I = 30$  мА) в режиме сканирования с шагом  $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ , временем накопления в точке 10–30 с и вращением образца в плоскости отражающей поверхности с частотой  $2\text{ с}^{-1}$  (дифрактометр ДРОН-4-07, фокусировка по Бреггу – Брентано). Интегральная интенсивность структурных максимумов определялась как площадь под соответствующей кривой на дифрактограммах. Погрешность определения интенсивности максимумов не превышала 5%. Для получения дифрактограмм в интервале температур 100–293 К использовалась низкотемпературная приставка УРНТ-180 в стандартном варианте. Точность поддержания температуры была не хуже  $\pm 0,5$  К. В целом методика проведения рентгеновских измерений аналогична использованной ранее в [8].

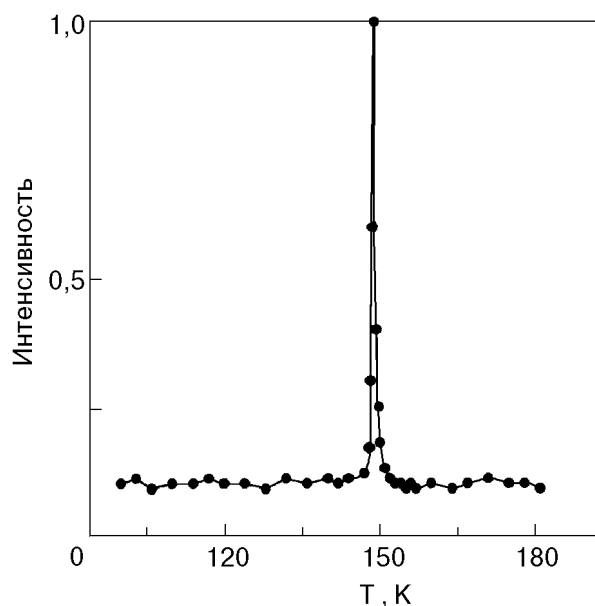


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности акустической эмиссии кристалла прустита  $Z$ -среза. Нагрев со скоростью  $\approx 1$  К/мин.

Температурная зависимость интенсивности акустической эмиссии кристалла прустита  $N(T)$ , полученная при относительно медленном изменении температуры ( $\approx 1$  К/мин), представлена на рис. 1. Как видно, при  $T \sim 150$  К на зависимости  $N(T)$  наблюдается отчетливый максимум (хорошо воспроизводимый при повторных измерениях), который свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в прустите при этой температуре.

Для выяснения вопроса о возможном изменении структуры прустита нами были исследованы его рентгеновские дифрактограммы при четырех различных температурах: 100, 130, 170 и 293 К. Проведенный анализ геометрии дифракционной картины позволяет сделать вывод о неизменности пространственной группы кристаллов  $Ag_3AsS_3$  ( $C_{3V}^6$ ) в диапазоне температур 100–293 К, что согласуется с ранее полученными данными [9]. Вместе с тем, наряду с обычным уменьшением интенсивности дифракционных максимумов при повышении температуры (характерным для большинства рефлексов прустита), нами обнаружено аномальное температурное поведение относительной интенсивности четырех структурных максимумов, индексы которых (12.2), (23.2), (31.2) и (20.2). Для каждого из указанных рефлексов были получены температурные зависимости относительной интенсивности с шагом по температуре 6–8 К (рис. 2). Как видно, существуют две температурные области, в пределах которых характер этих зависимостей принципиально разный: при повыше-

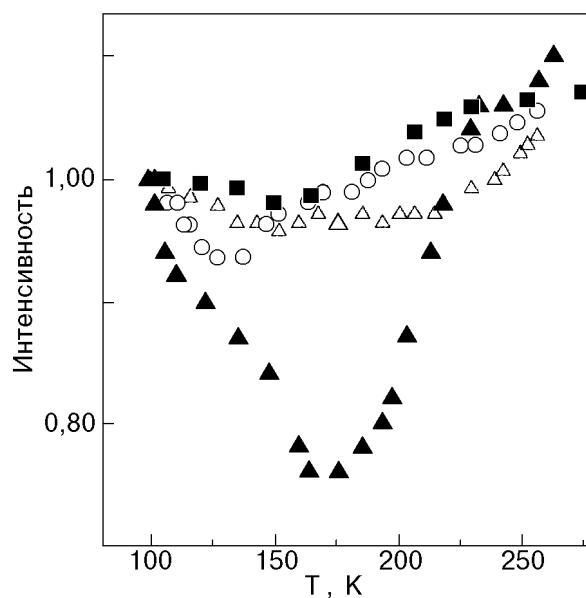


Рис. 2. Температурные зависимости относительной интегральной интенсивности дифракционных максимумов прустита с различными индексами ( $hkl$ ): (23.2) (▲); (20.2) (△); (31.2) (○); (12.2) (■).

нии температуры от 100 до 140–160 К относительная интенсивность уменьшается (нормальный участок), а при более высоких температурах, наоборот, увеличивается (аномальный участок). Особенно отчетливо это проявляется для дифракционного максимума (23.2), интенсивность которого изменяется более чем на 25%.

Проанализируем полученные экспериментальные данные. Гексагональная элементарная ячейка  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  содержит шесть формульных единиц. Каркас ячейки определяется анионными пирамидальными группами  $\text{AsS}_3$ , ориентированными вершинами в направлении полярной оси  $C$ . Между комплексами  $\text{AsS}_3$  имеются октаэдрические пустоты, которые образуют винтовые каналы, расположенные параллельно оси  $C$ . В гексагональной ячейке таких пустот 36, из них ионами  $\text{Ag}^+$  заняты только 18. Полностью упорядоченной подрешетке серебра соответствует равновесное положение  $\text{Ag}^+$  в центре каждой второй пустоты, в результате ионы  $\text{Ag}^+$  образуют спиральные право- и левовинтовые цепочки  $(\text{AgS})_\infty$  с шагом  $c/3$ , которые параллельны оси третьего порядка. Ближайшие ионы двух соседних цепочек не связаны между собой и смещены в направлении оси  $C$  на  $c/2$ . Таким образом, в структуре прустита выделяются две взаимопроникающие подрешет-

ки, причем в одной подрешетке (обозначим ее  $A$ ) имеются только левовинтовые спирали  $(\text{AgS})_\infty$ , а во второй подрешетке ( $B$ ) только правовинтовые. При полном упорядочении в каждой из спиралей чередуются вакантные и занятые ионами  $\text{Ag}^+$  кристаллографические позиции. Совокупность вакантных позиций в подрешетках  $A$  и  $B$  обозначим соответственно  $VA$  и  $VB$ . Следовательно, в кристаллической структуре прустита для ионов серебра можно выделить четыре группы позиций, две из которых ( $A$  и  $B$ ) в идеальном кристалле полностью заняты ионами  $\text{Ag}^+$ , а две другие ( $VA$  и  $VB$ ) вакантны (см. иллюстративный материал в [2,4]).

Однако в реальном кристалле часть вакантных позиций занята ионами  $\text{Ag}^+$  [3]. Поэтому степень заполнения каждой из подрешеток ионами будем задавать с помощью средней заселенности позиций  $P_i = n_i / N_i$ , где  $n_i$  – среднее количество ионов  $\text{Ag}^+$  в  $i$ -подрешетке;  $N_i$  – число доступных кристаллографических позиций в данной подрешетке. Очевидно, для гексагональной ячейки прустита  $N(A) = N(B) = N(VA) = N(VB) = 9$ . Тогда структурную амплитуду подрешетки серебра  $\mathbf{S}_{\text{Ag}}(\mathbf{q})$  можно представить в виде четырех слагаемых, отражающих заполнение указанных групп позиций. Следовательно, структурная амплитуда прустита  $\mathbf{S}(\mathbf{q})$  имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\mathbf{q}) &= \mathbf{S}_{\text{Ag}}(\mathbf{q}) + \mathbf{S}_{\text{As}}(\mathbf{q}) + \mathbf{S}_{\text{S}}(\mathbf{q}) = \\ &= f_{\text{Ag}}(\mathbf{q}) B_{\text{Ag}}(\mathbf{q}) \left[ P_A \sum_{j=1}^9 \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(A)_j) + P_B \sum_{j=1}^9 \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(B)_j) + P_{VA} \sum_{j=1}^9 \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(VA)_j) + \right. \\ &+ P_{VB} \sum_{j=1}^9 \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(VB)_j) \left. \right] + f_{\text{As}}(\mathbf{q}) B_{\text{As}}(\mathbf{q}) \sum_{j=1}^6 \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\text{As})_j) + f_{\text{S}}(\mathbf{q}) B_{\text{S}}(\mathbf{q}) \sum_{j=1}^{18} \exp(-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}(\text{S})_j), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mathbf{q}$  – вектор рассеяния;  $B_{\text{Ag}}(\mathbf{q}) = \exp(-M_{\text{Ag}})$ ,  $M_{\text{Ag}}$  – фактор Дебая–Валлера для ионов  $\text{Ag}^+$ ;  $\mathbf{R}(A)_j$ ,  $\mathbf{R}(B)_j$ ,  $\mathbf{R}(VA)_j$ ,  $\mathbf{R}(VB)_j$  – радиусы-векторы кристаллографических позиций соответствующих подрешеток;  $f_{\text{Ag}}(\mathbf{q})$  – атомная функция рассеяния иона  $\text{Ag}^+$ . Аналогичным образом обозначены соответствующие величины для серы и мышьяка. Необходимые для расчетов  $|\mathbf{S}(\mathbf{q})|^2$  значения фактора Дебая–Валлера и координат всех атомов каждого сорта определены в [10,11]. Координаты вакантных мест для ионов  $\text{Ag}^+$  были рассчитаны исходя из данных тех же работ.

На первом этапе анализировалось влияние температурной зависимости фактора Дебая–Валлера

(в дебаевском приближении) на относительную интенсивность каждого из четырех указанных максимумов при неизменных заселенностях позиций атомов в структуре прустита. Расчеты с использованием формулы (1) показали, что из четырех дифракционных максимумов только для максимума (20.2) аномальное поведение относительной интенсивности может быть обусловлено инверсной температурной зависимостью (как это наблюдалось ранее для некоторых других соединений [12]). Что касается рефлексов (12.2), (23.2), (31.2), то увеличение их относительной интенсивности с ростом температуры можно объяснить только изменением заселенности кристаллографических позиций от-

Возможные предельные типы разупорядочения катионной подрешетки кристаллов прустита.

Тип	Переходы	Заселенность позиций
I	$A + B \rightarrow VA + VB$	$P = P_A = P_B, P_{VA} = P_{VB} = 1 - P_A$
II	$A + B \rightarrow VA$	$P = P_A = P_B, P_{VB} = 0, P_{VA} = 2(1 - P_A)$
III	$A + B \rightarrow VB$	$P = P_A = P_B, P_{VA} = 0, P_{VB} = 2(1 - P_A)$
IV	$A + B \rightarrow \text{поверхность}$	$P = P_A = P_B, P_{VA} = P_{VB} = 0$
V	$A \rightarrow VA + VB$	$P = P_A, P_B = 1, P_{VA} = P_{VB} = 0,5(1 - P_A)$
VI	$A \rightarrow VA$	$P = P_A, P_B = 1, P_{VB} = 0, P_{VA} = 1 - P_A$
VII	$A \rightarrow VB$	$P = P_A, P_B = 1, P_{VA} = 0, P_{VB} = 1 - P_A$
VIII	$A \rightarrow \text{поверхность}$	$P = P_A, P_B = 1, P_{VA} = P_{VB} = 0$
IX	$B \rightarrow VA + VB$	$P = P_B, P_A = 1, P_{VA} = P_{VB} = 0,5(1 - P_B)$
X	$B \rightarrow VA$	$P = P_B, P_A = 1, P_{VB} = 0, P_{VA} = 1 - P_B$
XI	$A \rightarrow VB$	$P = P_B, P_A = 1, P_{VA} = 0, P_{VB} = 1 - P_B$
XII	$B \rightarrow \text{поверхность}$	$P = P_B, P_A = 1, P_{VA} = P_{VB} = 0$

Примечание:  $A$  и  $B$  — соответственно подрешетки с левовинтовыми и правовинтовыми спиралями;  $VA$  и  $VB$  — соответственно вакантные позиции в подрешетках  $A$  и  $B$ ;  $P_i = n_i / 9$  — средняя заселенность позиций  $i$ -подрешетки;  $n_i$  — среднее число ионов серебра в  $i$ -подрешетке (число позиций для каждой из подрешеток равно 9).

дельными атомами. В кристаллах  $Ag_3AsS_3$  атомы мышьяка и серы связаны достаточно сильной ковалентной связью, а атомы серебра — относительно слабой ионной, о чем свидетельствует, в частности, высокая ионная проводимость прустита, которая при комнатной температуре достигает значений  $\sim 10^{-3}$  См/м [13]. Поэтому было рассмотрено влияние на структурную амплитуду прустита возможной миграции ионов серебра. Анализ различных возможных типов разупорядочения катионной подрешетки прустита позволил выделить двенадцать предельных вариантов разупорядочения, представленных в таблице. К сожалению, проанализировать непосредственно зависимость  $|\mathbf{S}(\mathbf{q})|^2$  от температуры для каждого типа разупорядочения не представляется возможным, поскольку для кристаллов  $Ag_3AsS_3$  зависимость заселенности основных позиций ионами  $Ag^+$  от температуры  $P(T)$  отличается от экспоненциальной и, насколько известно авторам, в общем виде пока не определена. Поэтому для каждого типа разупорядочения при неизменном факторе Дебая—Валлера были рассчитаны зависимости  $|\mathbf{S}(\mathbf{q})|^2$  рефлексов (23.2), (12.2) и (31.2) от заселенности основных позиций  $P$  в диапазоне  $P = 0,5-1,0$ . На рис. 3 показаны рассчитанные зависимости  $|\mathbf{S}(\mathbf{q})|^2$  от  $P$  для рефлекса (23.2). Как видно, увеличение интенсивности

этого рефлекса с ростом температуры возможно только в трех случаях (подразумевается, что нагрев кристалла сопровождается уменьшением  $P$ ). Дальнейшие расчеты показали, что при повыше-

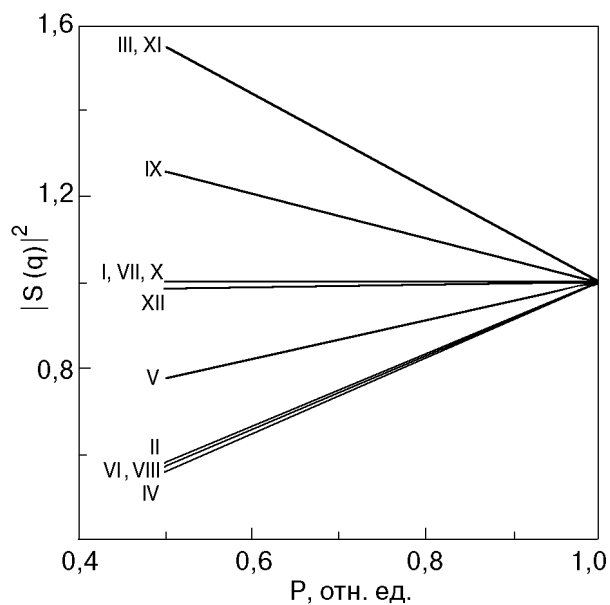


Рис. 3. Зависимости структурного фактора от заселенности позиций ионами  $Ag^+$  для дифракционного максимума (23.2). Цифры возле кривых обозначают номер соответствующего типа разупорядочения (см. таблицу).

нии температуры увеличение интенсивности дифракционных максимумов (23.2), (12.2), (31.2) и одновременное уменьшение относительной интенсивности остальных наблюдаемых рефлексов удастся объяснить лишь в рамках одного из трех типов разупорядочения — III, IX или XI.

Далее для каждого из указанных типов были рассчитаны зависимости  $|S(\mathbf{q})|^2$  от заселенности позиций для всех наблюдаемых на дифрактограммах структурных максимумов. Оказалось, что для случая III увеличение относительной интенсивности рефлекса (51.1) с ростом температуры должно быть почти на порядок выше, чем рефлекса (23.2), что противоречит экспериментальным данным. Таким образом, аномальное поведение интенсивности дифракционных максимумов можно объяснить в рамках IX либо XI типа разупорядочения. Интересно, что обе эти модели связаны с разупорядочением ионов  $\text{Ag}^+$  правовинтовых спиралей, причем если в первом случае разупорядочение происходит с равной вероятностью по всем вакантным позициям, то во втором случае только по свободным позициям в правовинтовых спиральных. Численное сопоставление экспериментальных данных (рис. 2) с расчетными значениями изменения интенсивности максимума (23.2) (рис. 3) свидетельствует в пользу XI модели разупорядочения. Терморазупорядочение, скорее всего, происходит по всем возможным позициям, однако вероятности заполнения вакантных позиций в различных спиральных, по-видимому, отличаются.

Поскольку движение ансамблей точечных дефектов является мощным источником акустической эмиссии [7], начало процесса терморазупорядочения правовинтовых спиралей должно сопровождаться появлением значительных акустоэмиссионных шумов. Вероятно, этим и обусловлен обнаруженный при  $T \sim 150$  К максимум на зависимости  $N(T)$ .

Таким образом, экспериментальные результаты данной работы удастся качественно объяснить в предположении, что в кристаллах прустита при повышении температуры, начиная с  $T \sim 150$  К, происходит преимущественное разупорядочение той части катионной подрешетки, которая образована правовинтовыми спиральными  $(\text{AgS})_\infty$ . Если это так, то при температуре 150 К только часть катионной подрешетки прустита претерпевает своеобразный фазовый переход, характерный для суперионных кристаллов класса III по классификации О'Кифа [14]. Следует отметить, что предложенный подход не претендует на однознач-

ность, проверка его справедливости требует дополнительных исследований.

Вместе с тем о структурных изменениях в прустите при  $T \sim 150$  К свидетельствуют также данные, полученные ранее другими авторами: изменение при указанной температуре энергии активации носителей заряда [15], значительное возрастание пироэлектрического коэффициента [16], а также отчетливо выраженный излом на температурной зависимости скорости продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль оси C [17].

Авторы выражают благодарность С. М. Рябенко за полезные замечания, высказанные при обсуждении результатов работы.

1. Г. А. Смоленский, И. Г. Синий, Е. Г. Кузьминов, А. А. Годовиков, *ФТТ* **21**, 2332 (1979).
2. Г. А. Смоленский, И. Г. Синий, С. Д. Прохорова, Е. Г. Кузьминов, А. А. Годовиков, *Кристаллография* **27**, 140 (1982).
3. Л. А. Ребане, К. Э. Халлер, *ФТТ* **25**, 1789 (1983).
4. W. Taylor, P. J. S. Ewen, and T. Han, *Ferroelectrics* **55**, 751 (1984).
5. Л. А. Кот, С. Д. Прохорова, Ю. М. Сандлер, И. Г. Синий, И. Н. Флеров, *ФТТ* **25**, 1535 (1983).
6. Ю. П. Гололобов, И. Н. Саливонов, *ФТТ* **33**, 298 (1991).
7. Ю. П. Гололобов, В. М. Перга, И. Н. Саливонов, Е. Е. Шиголь, *ФТТ* **34**, 115 (1992).
8. Н. А. Боровой, Ю. П. Гололобов, *ФТТ* **39**, 1652 (1997).
9. И. М. Шмытько, В. Ш. Шехтман, Б. Ш. Багаутдинов, Н. С. Афонникова, *ФТТ* **32**, 2441 (1990).
10. D. Harker, *J. Chem. Phys.* **4**, 381 (1936).
11. P. Engel and W. Nowacki, *N. Jahrb. Min. Monatsh.* **6**, 181 (1966).
12. М. А. Кривоглаз, *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах*, Наукова думка, Киев (1983).
13. В. Б. Злоказов, Л. Я. Кобелев, С. В. Карпачев, *ДАН СССР* **259**, 344 (1981).
14. М. Саламон, *Физика суперионных проводников*, Зинатне, Рига (1982).
15. А. Н. Бабушкин, В. Б. Злоказов, Л. Я. Кобелев, *ФТТ* **25**, 573 (1983).
16. С. Л. Бравина, Л. С. Кременчугский, Н. В. Морозовский, В. Б. Самойлов, И. Л. Стоянов, *Препринт № 26*, Институт физики АН УССР, Киев (1982).
17. А. Д. Беляев, Ю. П. Гололобов, В. Ф. Мачулин, Е. Г. Миселюк, *ФТТ* **26**, 1349 (1984).

### Thermal disorder of the proustite cationic sublattice

N. A. Borovoy, Yu. P. Gololobov,  
and I. N. Salivonov

The temperature dependences of acoustic emission and relative intensity of some structure x-ray maxima of proustite ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) samples are investi-

---

gated in a temperature range  $T = 100\text{--}300$  K. The temperature dependences are found to be anomalous at  $T \sim 150$  K. The experimental results were analyzed by using different models of disorder of the silver sublattice. The data obtained may be qualita-

tively explained assuming that the increase in temperature with  $T \sim 150$  K results in the disorder of that part of the proustite cationic sublattice which is formed by rightspirals of  $(\text{AgS})_\infty$ .