Classification
 Physics Abstracts
 8.822

SPECTRES DE RÉFLEXION ET CONSTANTES OPTIQUES DE LA PROUSTITE (Ag_3AsS_3) ENTRE 14 ET 600 cm^{-1} A 300 K ET 80 K

J. CLAUDEL, G. MORLOT, G. VILLERMAIN-LECOLIER et A. HADNI

Laboratoire d'Optique IR et du Solide, Université de Nancy I, 54307 Nancy, France

(Reçu le 25 novembre 1976, révisé le 5 janvier 1977, accepté le 6 janvier 1977)

Résumé. — Les constantes optiques de la proustite (Ag_3AsS_3), à 300 K et à 80 K, ont été déterminées par la méthode de Kramers-Kronig. Les spectres de réflexion infrarouge sont étudiés entre $18\text{ }\mu$ et $700\text{ }\mu$ sur un spectromètre ayant une grande résolution aux basses fréquences. Ces mesures mettent en évidence, en particulier, deux modes de basses fréquences, 18 cm^{-1} et 26 cm^{-1} à 300 K, de symétrie A_1 et un mode à 20 cm^{-1} de symétrie E qui n'avaient pas été signalés.

Abstract. — Optical constants of proustite (Ag_3AsS_3) are determined from 18 to $700\text{ }\mu\text{m}$ by Kramers-Kronig analysis at 300 K and 80 K from infrared reflectivity. The data are obtained with a high performance far infrared spectrometer. The measurements show two low frequency A_1 modes at 18 cm^{-1} and 26 cm^{-1} at room temperature and one E mode at 20 cm^{-1} which had not been described.

La proustite Ag_3AsS_3 que l'on sait préparer en monocristaux de taille importante, présente un intérêt particulier dans l'infrarouge moyen du fait de sa transparence dans un grand domaine spectral ($0,6\text{ }\mu\text{m}$ à $13\text{ }\mu\text{m}$), de sa biréfringence négative, de sa dispersion et de termes non linéaires importants que présente l'expression de sa polarisation optique.

Dans l'infrarouge lointain on dispose, d'une part de l'étude par Riccius *et al.* [1] de la transmission et de la réflexion d'un monocristal à 300 K montrant plusieurs bandes d'absorption importantes et d'autre part du travail de Byer *et al.* [2] sur la transmission de la poudre à 300 K publié presque simultanément. Leurs résultats sont en bon accord. Les auteurs en concluent [1] que les applications de la proustite à l'infrarouge lointain sont peu prometteuses. Bien souvent la transparence s'améliore à basse température. Nous avons donc repris l'étude du spectre de réflexion pour vérifier les résultats de Riccius *et al.* à 300 K [1] et nous l'avons étendue à 80 K. Les constantes optiques ont été déterminées par la méthode de Kramers-Kronig. Nous verrons qu'elles sont peu modifiées par l'abaissement de température.

1. Expérimentation. — L'échantillon étudié, préparé par M. Margolin de la Compagnie Générale d'Electricité à Marcoussis, est constitué d'une mosaïque de quatre monocristaux identiques accolés l'un à l'autre et collés à la paraffine sur un support en quartz. Il se présente ainsi comme une lame carrée

de 16 mm de côté et de 3 mm d'épaisseur. L'axe C du cristal est parallèle à un côté du carré.

La transmission infrarouge de l'échantillon apparaît négligeable entre 20 et $700\text{ }\mu$. L'énergie réfléchie par l'échantillon provient donc en totalité de la réflexion sur la première face et l'on obtient directement le facteur de réflexion vrai R^* de la proustite.

Les spectres de réflexion infrarouge ont été obtenus entre 18 et $700\text{ }\mu$ sur un spectromètre performant, construit au laboratoire, ayant une grande résolution du côté basses fréquences [3]. Les mesures ont été faites à température ordinaire et à celle de l'azote liquide, la lumière incidente est polarisée par une grille métallique formée de traits d'or distants de $4\text{ }\mu\text{m}$ avec un support de polyéthylène d'épaisseur 1 mm . Le récepteur infrarouge utilisé est une cellule Golay à fenêtre de diamant entre $20\text{ }\mu\text{m}$ et $80\text{ }\mu\text{m}$ et un bolomètre au germanium entre $80\text{ }\mu\text{m}$ et $700\text{ }\mu\text{m}$.

2. Résultats. — Les figures 1 et 2 représentent le facteur de réflexion R^* à 300 K et à 80 K pour les deux orientations de la polarisation. A basse température, on constate le phénomène habituel [4] de renforcement des maximums et leur déplacement vers les hautes fréquences.

L'analyse de Kramers-Kronig permet de préciser la fréquence des modes existants en pointant les maximums de l'indice d'absorption k (Figs 3 et 4).

Nous avons porté ces fréquences dans le tableau I. Nous y faisons figurer également les résultats de

FIG. 1. — Facteur de réflexion R^* de la proustite à 300 K et 80 K pour l'orientation $E // (006)$. FIG. 2. — Facteur de réflexion R^* de la proustite à 300 K et 80 K pour l'orientation $E \perp (006)$. FIG. 3. — Indice d'absorption k de la proustite à 300 K et 80 K pour l'orientation $E // (006)$. FIG. 4. — Indice d'absorption k de la proustite à 300 K et 80 K pour l'orientation $E \perp (006)$.

Byer *et al.* ainsi que ceux de Riccius *et al.* en infrarouge. Notons les données Raman obtenues à 65 K et rappelons que les spectres infrarouge doivent ici correspondre [2]. Nos résultats à 300 K sont en bon accord avec ceux déjà cités. La bande à 20 cm^{-1} (du type E) et celle à 26 cm^{-1} (du type A_1) n'avaient pas été trouvées.

On voit sur les figures 3 et 4 que l'abaissement de température n'augmente pas sensiblement la transmission dans l'infrarouge lointain. Par contre entre 50 et 100 cm^{-1} par E parallèle à l'axe et entre 170 et 200 cm^{-1} pour E perpendiculaire à l'axe du cristal, l'absorption apparaît négligeable.

TABLEAU I

Modes de symétrie E						Modes de symétrie A ₁					
Nos résultats en cm ⁻¹		H. D. Riccius et K. J. Siemsen en cm ⁻¹ [1]		H. B. Byer et L. C. Bobb en cm ⁻¹ [2]		Nos résultats en cm ⁻¹		H. D. Riccius et K. J. Siemsen en cm ⁻¹ [1]		H. B. Byer et L. C. Bobb en cm ⁻¹ [2]	
par réflex. à 80 K	par réflex. à 290 K	par réflex. à 290 K	par transmis. à 290 K	transmis. d'une bande à 290 K	effet Raman à 65 K	par réflex. à 80 K	par réflex. à 290 K	par réflex. à 290 K	par transmis. à 290 K	par transmis. d'une poudre à 290 K	effet Raman à 65 K
19	22				25,1	14,9	18				
41	36,4	35	40	36	36	27,9	26				
66		70		44	47,9						
102	102			64	65,1	36,9	35	35	39	36	37,1
				104	105,2	43					
135	125	130	137	120	120,3						
153,3	146	155		136	142,9	62,5	61	60			
185	180	202						90			
223	231	235		188	192	140	127,4	130	130	136	142,9
				225	228						
268	264	260							186	188	189,9
330	327	335		268	274,6						
				335	336,4	274	267	270		268	278,8
						306					
				360	360,4						
						335				335	337,5
					366,6						
						356	351	360			365,6
						374	380				

Bibliographie

[1] RICCIUS, H. D. et SIEMSEN, K. J., Far Infrared Optical properties of proustite (Ag₃AsS₃), *Opt. Commun.* **8** (1973) 207.

[2] BYER, H. H., BOBB, L. C., LEFKOWITZ, I. and DEAYER, B. S., Raman and far Infrared spectra of proustite (Ag₃AsS₃) and pyrargyrite (Ag₃SbS₃), *Ferroelectrics* **5** (1973) 207.

[3] HADNI A., *Essentials of Modern physics Applied to the Study of the Infrared* (Pergamon Press) 1967, p. 642.

[4] HADNI, A., CLAUDEL, J., CHANAL, J., STRIMER, P. et VERGNAT, P., Optical Constants of Potassium bromide in the far infrared, *Phys. Rev.* (1967) 836.