

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СУЛЬФИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СОСТАВА La_2S_3

АБУТАЛЫБОВ Г.И., АБДУЛЛАЕВ И.И., ЛОЗИЦКИЙ С.А., МАМЕДОВ А.А.

Институт Физики НАН Азербайджана

Исследованы спектры пропускания и отражения в инфракрасной области, спектры комбинационного рассеяния полупроводниковых сульфидов редкоземельных металлов La_2S_3 и Nd_2S_3 .

Одной из важных проблем квантовой электроники, является создание эффективных кристаллических миниатюрных лазеров, работающих в ИК-диапазоне. Создание миниатюрных лазеров в ИК-диапазоне (>2 мкм), особенно работающих при комнатной температуре, составляет особый раздел в физике кристаллических лазеров. Это связано с рядом особенностей лазерных переходов в этой области спектра: как правило, малые сечения лазерных переходов, требующие высокой концентрации активатора для обеспечения необходимого коэффициента усиления, малые энергетические зазоры между уровнями переходов, приводящие к сильной конкуренции безызлучательных переходов по сравнению с излучательными.

Раньше в ИК-диапазоне работали лишь химические и газовые лазеры. Однако, уже очевидно, что наиболее перспективными кристаллами для создания лазеров в ИК-диапазоне, должны быть кристаллы, активированные редкоземельными ионами. Для создания миниатюрного лазера в ИК-диапазоне, нами было предложено использовать полупроводниковые кристаллы $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{P}^{3+}$, и был проведен широкий круг спектрально-люминесцентных исследований кристаллов $\text{La}_{2(1-x)}\text{Nd}_{2x}\text{S}_3$ [1].

Как отмечалось выше, с точки зрения создания кристаллических лазеров среднего ИК-диапазона наибольший интерес представляет изучение многофононных безызлучательных переходов в активных средах, поскольку они накладывают принципиальное ограничение на длину волны генерации в лазерах. Многофононные переходы играют существенную роль в формировании населенностей лазерных уровней. Строгий расчет вероятностей многофононных безызлучательных переходов, как показано в работе [2], сложен и требует знания адекватной модели примесного центра, оператора электрон-фононного взаимодействия и сведений о примесно-активных фононах.

В данной статье представлены результаты исследований динамики кристаллической решетки кристаллов La_2S_3 и Nd_2S_3 .

Редкоземельные элементы (La) образуют с халькогенами (X) фазы (съемно-центрированная кубическая решетка, структурный тип Th_3P_4 пространственная группа $T_d^6 - 143d$; $M=4$) с граничными составами La_2X_3 и La_3X_4 . В пределах этих составов в решетке соединений имеются стехиометрические катионные вакансии V_k , распределенные в ней беспорядочно. Соединение в пределах фазы можно представить общей формулой $\text{La}_{2-x}V_xX_3$, где $0 < x < 1/3$ [3].

Измерения спектров отражения La_2S_3 в области от 2 до 50 мкм проводились на спектрофотометре Перкин-Эльмер, а Nd_2S_3 на спектрометре фирмы Бекман (модель 4260). В последнем случае для измерения отражения была изготовлена специальная приставка. Спектры КР возбуждались лазером на парах меди. Его основные характеристики таковы:

Частота следования импульсов	11 кГц
Длительность импульса	10нс
Импульсная мощность	до 30 кВт
Средняя мощность	до 3 кВт
Длина волны излучения	510,5 и 578,2 нм

Поляризованное сфокусированное излучение через зеркало с отверстием направлялось на исследуемый образец.

Рассеянное излучение фокусировалось объективом на щель спектрометра, перед которой был установлен анализатор. Для получения спектра использовался двойной монохроматор фирмы «Srex» (модель 1403) с голографическими дифракционными решетками, обладающий крайне низким уровнем паразитного рассеянного света от возбуждающей линии ($I_{\Delta}/I_{\nu} < 10^{-14}$ при $\Delta\nu > 20 \text{ см}^{-1}$). Максимальное спектральное разрешение для данного монохроматора составляло примерно $0,15 \text{ см}^{-1}$.

Сигнал КР на выходе спектрометра регистрировался фотоумножителем ФЭУ-79 (с мультищелочным фотокатодом). С выхода формирователя отобранные и стандартизированные одноэлектронные импульсы подавались на 1-й вход схемы совпадений. Второй канал служил для подачи стробирующих, стандартизированных импульсов на 2-й вход схемы совпадений. Линия задержки обеспечивала одновременный приход на схему совпадений стробирующего импульса и импульса сигнала КР. Временное окно схемы совпадений составляло $\tau_{\text{ср}}=10 \text{ нс}$. Таким образом, счет фононов осуществлялся только в течение времени $\tau_{\text{ср}}$, равного в нашем случае длительности лазерного импульса, причем среднее число импульсов сигнала от одного возбуждающего лазерного импульса было, естественно, меньше единицы (временное разрешение ФЭУ-79 не превышало 10 нс). Формирователи счетных импульсов, линия задержки, а также схема совпадений представляли собой блоки, выполненные в стандарте NIM (фирма EG&G).

С выхода схемы совпадений импульсы сигнала подавались на цифровой счетчик фотонов, осуществляющий счет импульсов сигнала за выбранное время накопления и выдающий информацию в виде скорости счета импульсов сигнала (импульсы в секунду). Большая частота следования возбуждающих импульсов (11 кГц) давала возможность выбирать малые времена накопления схемы счета фотонов (0,2 - 1 с), что существенно сокращало время регистрации спектров КР. Далее сигнал в цифровом виде подавался на вход процессора "SCAMP", на экран дисплея которого в процессе эксперимента выводился спектр КР. С экрана дисплея спектры КР можно было переносить на магнитные диски. Вывод спектра КР на самописец можно было проводить как в процессе записи спектра, так и из магнитных дисков. Помимо обработки сигнала КР, процессор осуществлял также автоматическое управление шаговым двигателем поворота дифракционных решеток спектрометра при записи спектра КР, причем выбор режима записи проводился с клавиатуры процессора. Применение автоматизированной системы существенно сокращало время эксперимента и облегчало процедуру записи и обработки спектров КР, а также позволяло повысить соотношение сигнал/шум за счет использования режима многократного сканирования выбранного участка спектра.

На рис.1 показаны спектры отражения от кристаллов La_2S_3 и Nd_2S_3 . В спектре отражения La_2S_3 в исследованной нами области частот структура оказывается плохо разрешенной, имеет вид широкой полосы без четко выраженных особенностей с максимумом отражения 75-80% при частотах $\omega=230\text{-}240 \text{ см}^{-1}$.

Для определения оптических постоянных предполагалось, что спектр отражения обусловлен линейной комбинацией из N классических осцилляторов с затуханием. В этом случае комплексная диэлектрическая проницаемость определяется выражением.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_i \omega_{TOi}^2}{\omega_{TOi}^2 - \omega^2 + i\gamma_i \omega} \quad (1)$$

где ω_{TOi} - резонансная частота поперечной оптической моды i -го осциллятора с константой затухания γ_i , а $\Delta\varepsilon_i = (\varepsilon_i - \varepsilon_{\infty})$ - сила i -го осциллятора.

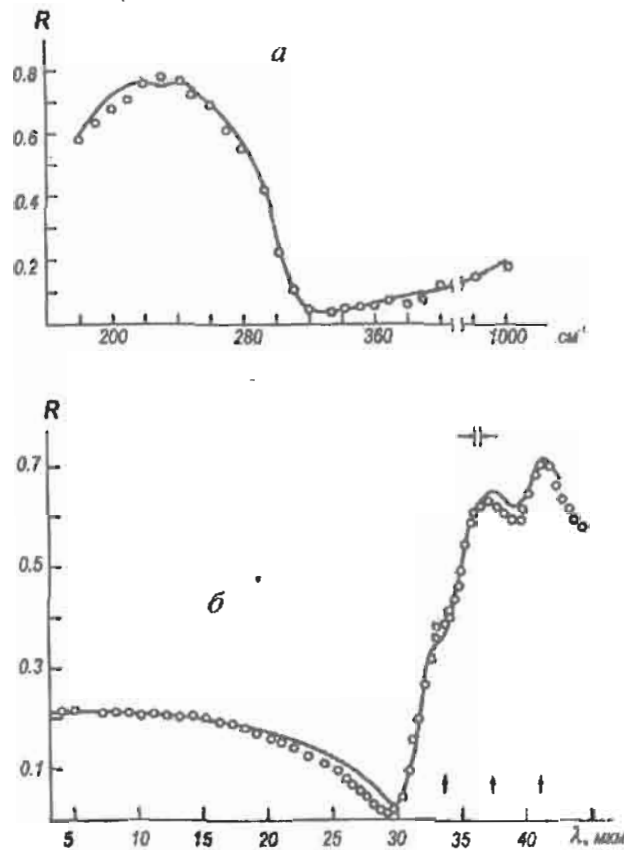


Рис. 1. Спектры отражения La_2S_3 (а) и Nd_2S_3 (б)

Параметры осцилляторов определяются путем подбора значений N , ω_{TO} , γ и $\Delta\epsilon_i$, дающих наилучшее совпадение рассчитанного спектра отражения

$$R = \left(\frac{\epsilon^{1/2} - 1}{\epsilon^{1/2} + 1} \right)^2 \quad (2)$$

с экспериментальным. Оказалось, что в случае La_2S_3 для хорошего аналитического описания их спектров отражения достаточно двух осцилляторов с параметрами, приведенными ниже:

La_2S_3	$\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	γ, cm^{-1}	$\Delta\epsilon_i$	$\omega_{\text{LO}}, \text{cm}^{-1}$	ϵ_∞	ϵ_0
	195	29,2	10,0	301	7,0	17,2
	230	23,0	0,2			

Продольная мода ω_{LO} основного осциллятора определялась по положению $\epsilon_1 = 0$, где ϵ_1 действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости. Большая разность ω_{TO} и ω_{LO} указывает на сильно выраженный полярный характер химической связи в La_2S_3 .

В спектрах отражений, при длинах волн больше 30 мкм наблюдается пик селективного отражения со сложной структурой, типичный для ионных решеток. По

величине отражения в области прозрачности определяется показатель преломления

$$n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R})$$

Его значение в интервале диэлектрическую постоянную $\lambda < 10 \mu\text{м}$ позволили вычислить высокочастотную диэлектрическую постоянную $\epsilon_{\infty} = n^2 = 7.0 \pm 0.2$. Затем методом дисперсионного анализа (ДА) в модели 3-х осцилляторов с помощью ЭВМ были найдены частоты поперечных ω_{TO} и продольных ω_{LO} оптических колебаний, времена жизни фононов τ_{ϕ} :

ω_{LO}	ω_{TO}	$\tau_{\phi} \times 10^{13}, \text{с}$
250,9	243,9	6,6
292,3	270,2	2,08
338,4	298,5	1,9

Сущность метода ДА состоит в подгонке расчетного спектра отражения R_{T} к экспериментальному $R_{\text{Э}}$ с помощью метода наименьших квадратов, т.е. в минимизации среднеквадратичного отклонения. Расчеты проводились в варианте, рассмотренном в [4,5]. По значениям частот и ϵ_{∞} , была найдена статическая диэлектрическая постоянная

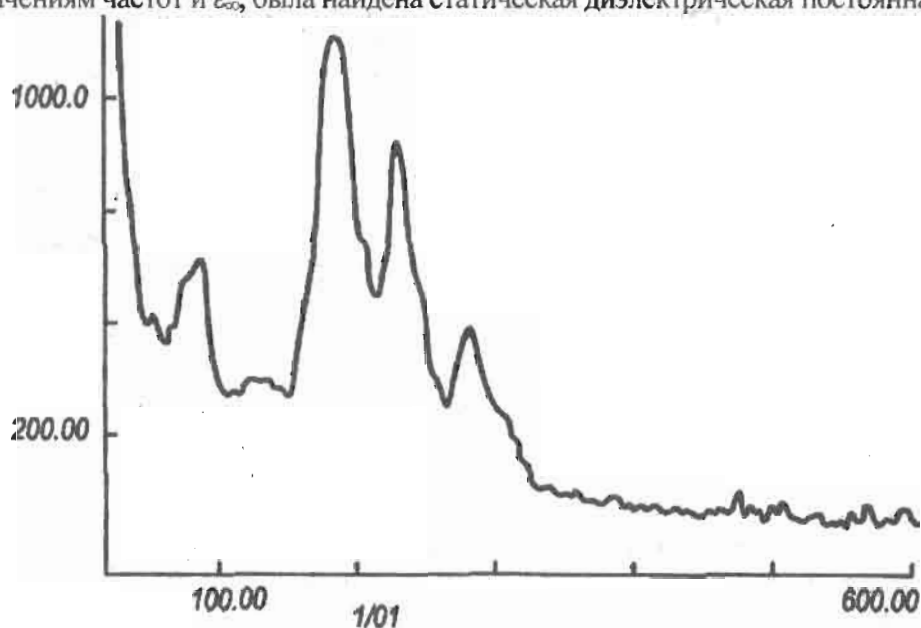


Рис.2. Спектр комбинационного рассеяния La_2S_3

Для этого использовалась формула Лидцена-Сакса-Теллера. На рис.2 показан спектр КР кристалла La_2S_3 . Ниже указано положение полос в спектрах КР La_2S_3 :

$85\text{см}^{-1}, 122\text{см}^{-1}, 185\text{см}^{-1}, 232\text{см}^{-1}, 273\text{см}^{-1}, 300\text{см}^{-1}$

Частоты сильных полос $122\text{см}^{-1}, 185\text{см}^{-1}, 232\text{см}^{-1}, 273\text{см}^{-1}, 300\text{см}^{-1}$ в спектре КР совпали с частотами максимумов полос в ИК спектре поглощения. Спектры КР Nd_2S_3 в стоксовой и антистоксовой областях приведены на рис.3. Запись производилась в неполяризованном и поляризованном свете при следующих ориентациях электрического вектора падающего и рассеянного света (в обозначениях Порто) $Z(X, X)\bar{Z}$, $Z(X, Y)\bar{Z}$, $Z(X, XY)\bar{Z}$.

Хотя опыты с поляризованным светом на блочных кристаллах не позволяют сопоставить частоты колебаний с определенными межатомными связями, тем не менее

они дают представление о наборе частот, характеризующих данный кристалл, и создают дополнительные условия для более уверенного выявления линий КР по сравнению с неполяризованными спектрами. В спектрах КР на рис.3 мы сочли возможным выделить шесть частот, которые указаны ниже:

$$90\text{см}^{-1}, 142\text{см}^{-1}, 196\text{см}^{-1}, 245,3\text{см}^{-1}, 297,3\text{см}^{-1}, 357\text{см}^{-1}.$$

Видно, что некоторые из них хорошо согласуются с частотами, найденными из измерений отражения и пропускания. Наблюдаемая зависимость интенсивности пиков от поляризации указывает на особенность отдельных колебаний, а также на проявление блочности.

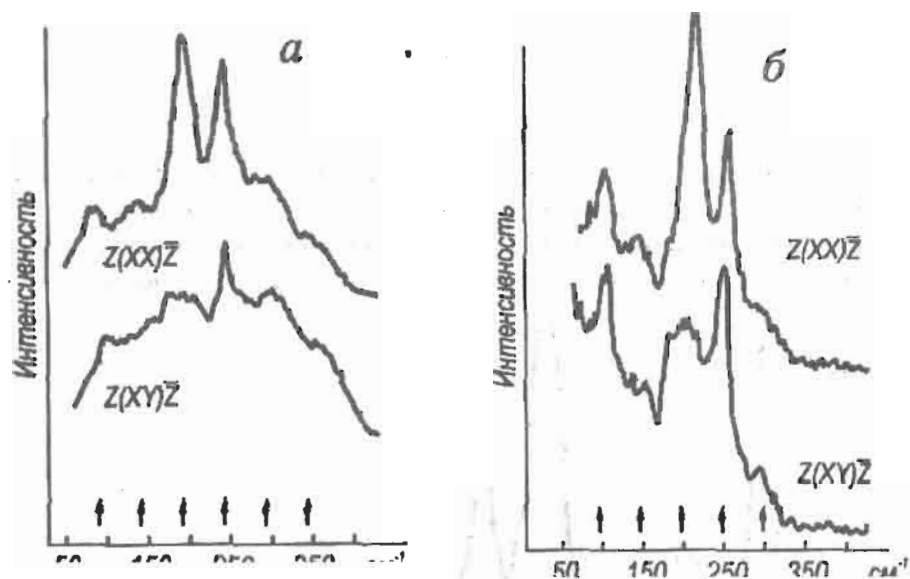


Рис. 3. Спектры КР γ - Nd_2S_3 с стоксовой (а) и антистоксовой (б) областях при различных поляризациях.

В работе [6] проведен теоретико-групповой анализ фононного спектра в кристаллах типа Th_3P_4 , имеющих пространственную группу симметрии T_d^6 . Для представления $T(k, g)$ было найдено следующее разложение на неприводимое представления в центре зоны Бриллюэна

$$T(\Gamma, g) = \Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 6\Gamma_4 + 5\Gamma_5.$$

Полученное разложение позволяет проанализировать характер фононного спектра. В частности, из того факта, что дипольный момент преобразуется по представлению Γ_4 группы T_d^6 , следует участие в однофонных процессах поглощения света пяти оптических фононов Γ_4 . Что касается КР, то было показано, что в однофонном рассеянии будут участвовать также пять оптических фононов Γ_4 , три фонона Γ_3 и один Γ_1 . Отсюда следует, что в эксперименте следует ожидать пять колебаний Γ_4 , активных одновременно в ИК и КР спектрах. Кроме частоты 85см^{-1} , все частоты в спектре комбинационного рассеяния кристалла La_2S_3 , совпадают с частотами максимумов полос в ИК спектре поглощения. Опыты по отражению кристалла Nd_2S_3 дают две частоты: 244 и $298,5\text{см}^{-1}$, которые можно сопоставить с частотами $245,3$ и $297,3\text{см}^{-1}$ в спектре КР. Что касается колебания $270,2\text{см}^{-1}$ в спектре отражения кристалла Nd_2S_3 , то соответствующая ему частота

в КР не обнаруживается. Две частоты, активные в ИК спектре Nd_2S_3 , 130 и 363см^{-1} , близки к частотам 142 и 357см^{-1} в спектре КР. Таким образом, одновременная активность в ИК и КР спектрах перечисленных выше частот дает основание отнести их к фононам типа Γ_4 . Заметим, что колебания 85см^{-1} (La_2S_3) и 90см^{-1} Nd_2S_3 могут быть приписаны связи $\text{S} - \text{S}$, для которой в кристаллической сере были получены частоты 82, 147, 215, 470см^{-1} [7]. Обоснованные суждения о принадлежности остальных колебаний в спектре КР должны опираться на опыты с однофазными ориентированными кристаллами.

В спектрах КР обращает на себя внимание необычно большая ширина линий. Причинами этого могут быть, в частности, структурное несовершенство или же аморфность кристалла и вследствие этого несоблюдение правил отбора [8]. Вероятнее первое предположение, так как для полуторных сульфидов характерна дефектность решетки из-за большого числа катионных вакансий. В таких кристаллах вследствие нарушения трансляционной симметрии условие равенства волновых векторов падающего и рассеянного света $K_1 = K_2$ ($q = 0$) становится необязательным и заменяется условием $K_1 = K_2 + q$, где q - волновой вектор фонона. Таким образом, появляется возможность участия в рассеянии фононов с любым q , и амплитудная характеристика в спектре КР коррелирует с полностью фононными состояниями в кристалле. Некоторым подтверждением этому является наблюдаемое на рис.3 совпадение спада интенсивности КР с частотой в стоксовом и антистоксовом спектрах, поскольку последний более явно связан с плотностью фононных состояний.

Остановимся еще на результатах, вытекающих из различия в поляризованных свойствах линий КР (рис. 3). Прежде всего, отметим, что существенная зависимость интенсивности линий от направления поляризации свидетельствует об анизотропии электрооптических свойств решетки Nd_2S_3 . Далее из приближенной оценки степени деполаризации $p = I_y/I_x$ можно заключить, что колебание с частотой 196см^{-1} имеет $p \approx 0$ и может классифицироваться как полносимметричное. Для других, в частности, более высокоэнергетических колебаний оценка p затруднена, однако их с большим основанием можно отнести к последнему типу.

Таким образом, наши исследования показали, что у кристаллов La_2S_3 и Nd_2S_3 граница высокочастотных колебаний расположена ниже, чем у известных лазерных материалов. Поэтому на этих активированных P^{3+} ионами кристаллах возможна генерация более длинноволнового излучения.

-
- [1] А.А. Мамедов. Процессы возбуждения и релаксации Nd^{3+} в некоторых полупроводниковых матрицах.. Кандидатская диссертация. Москва 1984.
 - [2] Андриеш КС., Гамураль В.Я., Вылегжанин Д.Н. и др. Электрон-фононное взаимодействие в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{Nd}^{3+}$ ФТТ.1972, т.14, №10 с.2967-2978.
 - [3] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов, под ред. В.П. Жузе, с.20. " Наука " Л. 1973. ^
 - [4] М.В. Белоусов, Д.Е.Погарев. Оптика и спектроскопия, 38, 1018, 1975
 - [5] А.А. Кукаречни. Оптика и спектроскопия, 41,499,1976
 - [6] Г.Ф. Караваев, А.В. Храпов. Изв. Вузов СССР, Физика, 11,62, 1975
 - [7] A.T. Ward. J. Phys.Chem., 72 4133, 1968
 - [8] Рассеяние света в твердых телах (под ред. Кордоны) гл.5 " Мир ", М.,1979

La₂S₃ NADİR TORPAQ METALLARI SULFİDLƏRİNİN RƏQS SPEKTRLƏRİ

ABUTALIBOV H.İ., ABDULLAYEV İ.İ., LOZİTSKİY S.A., MƏMMƏDOV A.A.

La₂S₃ və Nd₂S₃ nadir torpaq metalları sulfidlərinin infraqırmızı oblastda buraxma və qaytarma spektrləri həmçinin kombinasiya spektrləri tədqiq edilmişdir.

VIBRATIONAL SPECTRUM OF SULFIDES RARE-EARTH METALS OF COMPOSITION La₂S₃

ABUTALIBOV G.I., ABDULLAYEV I.I., LOZITSKIY S.A., MAMEDOV A.A.

In this work are investigated the spectra missing and reflection in infra-red area, spectra of combinational dispersion of La₂S₃ and Nd₂S₃ one-and-half sulphide rare-earth metals.