

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕКОЛ И КРИСТАЛЛОВ (ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ) СИСТЕМ Sm(Yb)-As-S

Т.М. ИЛЬЯСЛЫ, С.А. КУЛИЕВА

*Бакинский Государственный Университет,
370145, г. Баку, ул. З. Халилова, 23*

Целью настоящей работы является установление влияния изовалентного замещения самария иттербием на спектр ИК-пропускания As_2S_3 в области валентных колебаний решетки.

Длинноволновые оптические фононы в As_2S_3 исследовались достаточно подробно [1-6]. Такой интерес к этому соединению вызван его предельно анизотропной слоистой структурой, что является следствием особенностей в формировании его колебательного спектра (КС).

Из сравнения работ по изучению КС закристаллизованного As_2S_3 следует, что в области частот валентных колебаний связей As-S ($280-400\text{ см}^{-1}$) расположено около 6 КР активных и ИК активных мод. КС стеклообразного As_2S_3 слабочувствительны к поляризации и присутствуют практически во всех геометриях эксперимента.

Так как анализ спектров стеклообразных сплавов [7] дает менее конкретные рассуждения об установлении влияния на матрицу стекла, - которые характеризуются локализованными замещениями ионов РЗЭ по всему объему стекла, а также наличием широкой полосы поглощения, где интерпретация полос поглощения связей трудоемкая и менее эффективная, - нами исследованы закристаллизованные материалы. Кроме этого, имелось в виду, что КС иттербия и самария в стеклах частично похожи на спектры в кристаллах, слабые и узкие полосы поглощения принадлежат неразрешенному переходу в $4f$ -оболочке. Вследствие экранирующего действия $5s$ и $5p$ электронов, а также благодаря влиянию окружающей координационной сферы иттербия, спектры расщепляются на незначительные части, что обуславливается межзонными переходами.

В связи с вышесказанным нами были изучены твердые растворы на основе As_2S_3 . На рис. 1 представлены ИК спектры - пропускания твердых растворов $(As_2S_3)_{1-x}Yb_x$, $(As_2S_3)_{1-x}(YbS)_x$, $(As_2S_3)_{1-x}(Yb_2S_3)_x$, $(As_2S_3)_{1-x}Sm_x$, $(As_2S_3)_{1-x}(SmS)_x$ и $(As_2S_3)_{1-x}(Sm_2S_3)_x$ (где $x=0,0-0,02$).

Концентрационная зависимость частот фононов приведена на рис. 2. Как видно из графика в спектре исследованных образцов отсутствуют локальные и щелевые колебания самария и иттербия.

Известно, что в зависимости от характера перестройки КС наблюдается три типа твердых растворов. Если в фононном спектре не наблюдаются локальные (или щелевые) колебания примесного атома, а частоты фононов плавно проходят весь состав от одного крайнего составляющего раствора к другому, такой твердый раствор называется одномодовым. В случае, когда в спектре имеются локальные (или щелевые) колебания, то твердый раствор представляется двумодовым. Известны случаи, когда в спектре наблюдаются особенности обоих типов поведения. Такой тип твердого раствора называют смешанным или многомодовым, которому характерно перестройка фононного спектра.

В нашем случае мы имеем дело с твердым раствором одномодового характера перестройки спектра. Конечно,

для окончательного ответа на этот вопрос необходимо исследование всего фононного спектра. Однако, наиболее яркие особенности КС проявляются именно в области валентных колебаний решетки. Практически этот результат свидетельствует о том, что самарий и иттербий не сильно искажают решетку As_2S_3 , так как радиус атомов Sm($1,80\text{ \AA}$) и Yb($1,37\text{ \AA}$) почти на 30% превышает атомный радиус As($1,22\text{ \AA}$).

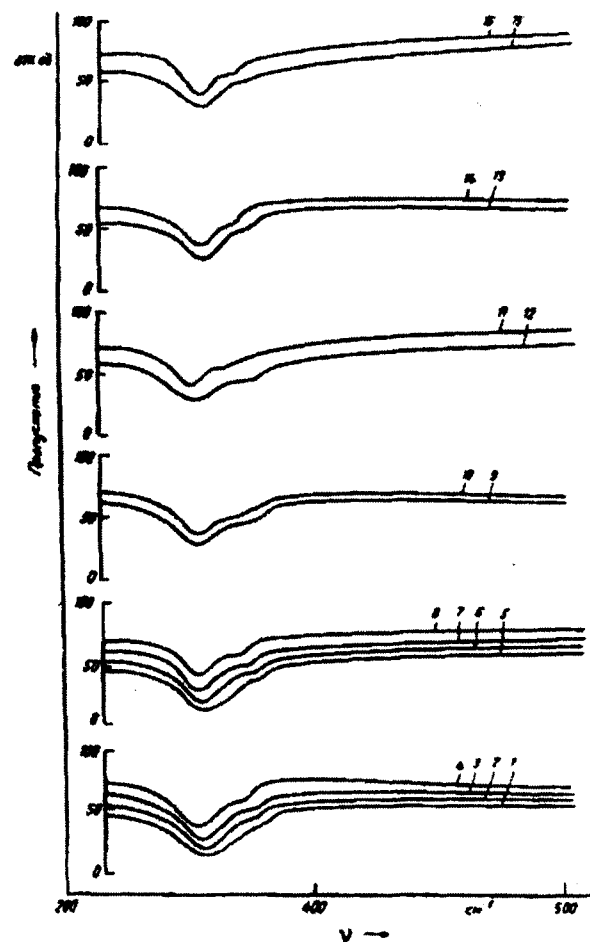


Рис. 1. Спектры ИК-пропускания твердых растворов:

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1- As_2S_3 | 9- $(As_2S_3)_{0,99}(YbS)_{0,01}$ |
| 2- $(As_2S_3)_{0,995}Yb_{0,005}$ | 10- $(As_2S_3)_{0,98}(YbS)_{0,02}$ |
| 3- $(As_2S_3)_{0,99}Yb_{0,01}$ | 11- $(As_2S_3)_{0,99}(SmS)_{0,01}$ |
| 4- $(As_2S_3)_{0,98}Yb_{0,005}$ | 12- $(As_2S_3)_{0,98}(SmS)_{0,02}$ |
| 5- $(As_2S_3)_{0,998}Sm_{0,002}$ | 13- $(As_2S_3)_{0,99}(Yb_2S_3)_{0,01}$ |
| 6- $(As_2S_3)_{0,995}Sm_{0,005}$ | 14- $(As_2S_3)_{0,98}(Yb_2S_3)_{0,02}$ |
| 7- $(As_2S_3)_{0,99}Sm_{0,01}$ | 15- $(As_2S_3)_{0,99}(Sm_2S_3)_{0,02}$ |
| 8- $(As_2S_3)_{0,98}Sm_{0,02}$ | 16- $(As_2S_3)_{0,98}(Sm_2S_3)_{0,02}$ |

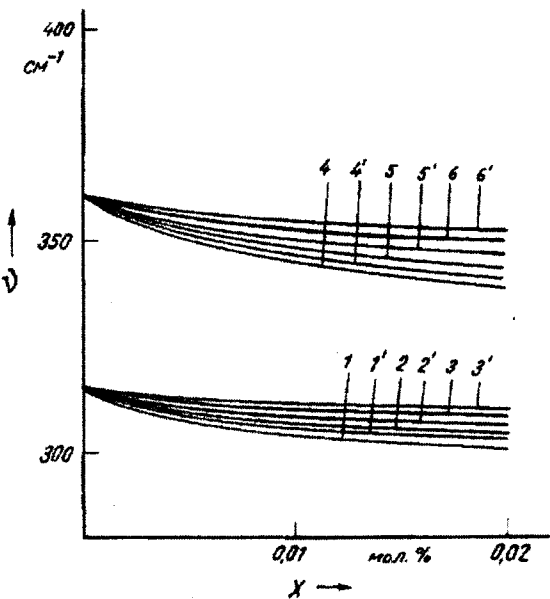


Рис.2. Концентрационная зависимость частот ИК-активных оптических фононов твердых растворов (где $x=0,02$):
 1,4-(As₂S₃)_{1-x}Yb_x 1', 4' - (As₂S₃)_{1-x}Sm_x
 2,5-(As₂S₃)_{1-x}(YbS)_x 2', 5' - (As₂S₃)_{1-x}(SmS)_x
 3,6-(As₂S₃)_{1-x}(Yb₂S₃)_x 3', 6' - (As₂S₃)_{1-x}(Sm₂S₃)_x

Сила связи по частотам валентных колебаний рассчитывается по формуле

$$f = (2\pi c\nu)^2 \cdot \mu, \quad (1)$$

где $\pi=3,14$

$c=3 \cdot 10^8$ м/сек (скорость света)

ν - частота валентных колебаний (см⁻¹)

μ - 53,5 (приведенная масса).

На основании указанной формулы рассчитана сила связи As-S в соединении As₂S₃ по частотам валентных (360 см⁻¹) и деформационных (351 см⁻¹) колебаний. Сила связи для колебаний на частоте 360 см⁻¹ равна $f=3,9 \cdot 10^2$ н/м, а на частоте 351 см⁻¹ $f=3,0 \cdot 10^2$ н/м. Как видно, сила связи характеризуется довольно большой величиной, и вряд ли следует ожидать больших значений растворимости самария и иттербия в As₂S₃. Впрочем это и наблюдается на эксперименте, т.е. максимальная величина растворимости самария и иттербия в As₂S₃ не превышает 2,0 мол%.

В работе [9] предложен критерий для установления модовости поведения твердого раствора.

В случае, если параметр $Z = \frac{m_B^{-1} - m_C^{-1}}{m_A^{-1}}$ твердого

раствора A_{1-x}B_xC (где $m_{A,B,C}$ - есть массы атомов) будет меньше единицы ($Z < 1$), то ожидается одномодовое поведение, а в случае ($Z > 1$) двухмодовое. В нашем случае для твердых растворов (As₂S₃)_{1-x}Sm_x и (As₂S₃)_{1-x}Yb_x величина $Z=0,02$ т.е. $Z < 1$. Согласно этому критерию следует ожидать одномодовое поведение. Таким поведением характеризуются исследуемые твердые растворы.

[1] K. Zallen, M.L. Slade, A.J.Wavd. J.Phys. Rev B-1971, v.3, №12, p.4257-4273.
 [2] C. Razetti; P.P. Latticy. J.Solid. State. Commun., 1979, v.29. №4, p.361-364.
 [3] М.П. Лисица, М.Я. Валлах, Л.И. Березинский, В.И. Шена. Укр. физ. журн., 1973, т. 18, №1, с.97-103.
 [4] K. Zallen, M.L. Slade. J.Phys. Rev. B., 1974, №9 - №4, p.431-437.
 [5] Ю.Ф. Марков, Н.Б. Решетняк. ФТТ, 1972, т.14, №4, с.1242-1245.

[6] Z. Trogeg, P.C. Teylop. J. Phys. Rev. B, 1975, v. II, №8, p.2941-2947.
 [7] П.Г. Рустамов, Т.М. Ильясов, А.И. Мамедов. Оптические свойства стекол системы As-Yb-S. Аморфные полупроводники - 84: Тез. докл. междуна. конф., Болгария, 1984, т. II, с.130.
 [8] A.S. Bareev, A.A. Sineis. J. Phys. Rev. B. 1975, v.42, №2, p.171-179.
 [9] R.W. Dixon. J. Appl. Phys., 1967, v.38, №13, p.5149-5153.

Т.М. Ильяш, С.А. Кулиева

Sm(Yb)-As-S SİSTEMLİ ŞÜŞƏ VƏ KRİSTALLARIN (BƏRK MƏHLULLARIN) SPEKTRAL XARAKTERİSTİKASI

İşdə Sm(Yb)-As-S sistemlərindən alınmış şüşə və bərk məhlulların İQ - buraxma spektrləri öyrənilmiş və izovalent əvəzətmənin ona təsiri müəyyənləşdirilmişdir.

Т.М. Ильяш, С.А. Кулиева

SPECTRAL CHARACTERISTICS OF GLASSES AND CRYSTALS (SOLID SOLUTIONS) OF Sm(Yb)-As-S SYSTEMS

IR spectrums of glasses and solid solutions obtained in the systems Sm(Yb)-As-S have been investigated and the influence of isovalent substitution on them have been established.

Дата поступления: 01.03.01

Редактор: Б.Г. Тагиев