

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА И СЕЛЕНИДА ТЕРБИЯ

© А.В.Прокофьев, А.И.Шелья

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 17 февраля 1995 г. Принята к печати 28 февраля 1995 г.)

Ион тербия  $Tb^{+3}$  является аналогом иона церия  $Ce^{+3}$  — оба характеризуются аномально низкой величиной энергии перехода  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ . Ранее были обнаружены необычные оптические свойства сульфида и селенида церия, обусловленные, предположительно, этим переходом. В данной работе исследуются спектры пропускания, показатели преломления и эффект Фарадея сульфида и селенида тербия. Показано, что по положению края фундаментального поглощения халькогениды тербия не имеют аномалии в ряду редкоземельных элементов. Поведение эффекта Фарадея в  $Tb_2S_3$  и  $Tb_2Se_3$  отличается от такового в сульфидах и селенидах редкоземельных элементов начала ряда.

Интерес к халькогенидам редкоземельных элементов (РЗЭ), кристаллизующихся в структуре типа фосфида тория, возник в связи с тем, что в сульфидах РЗЭ в 1980-е годы был обнаружен комплекс свойств, благодаря которым эти материалы можно считать перспективными для применения в оптоэлектронных устройствах [1]. В селенидах легких РЗЭ, монокристаллы которых впервые были получены в [2], исследовался в первую очередь эффект Фарадея (ЭФ). Парамагнитный ЭФ, как было показано в этой работе, весьма велик в селенидах, в частности, благодаря высоким значениям показателя преломления, от которого ЭФ сильно зависит. Максимальная величина эффекта наблюдалась в селениде и сульфиде церия. Считается, что соединения РЗЭ ЭФ определяется главным образом электродипольным переходом  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$  [3]. В трехвалентном ионе церия этот переход по энергии наиболее близок к краю области прозрачности халькогенидов церия. Ион церия имеет один избыточный  $f$ -электрон по сравнению с устойчивой  $4f^0$ -конфигурацией, что обуславливает низкую энергию перехода. В некоторой мере аналогом иона церия является ион тербия  $Tb^{+3}$ , в котором появляется восьмой  $f$ -электрон, или первый после устойчивой  $4f^7$ -конфигурации. Действительно, энергии перехода  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$  в трехвалентном ионе тербия в свободном состоянии [4] или во фторидах [5] оказываются, как и у иона  $Ce^{+3}$ , аномально низкими. Поэтому следовало бы ожидать большой ЭФ в сульфиде и

селениде тербия, тем более, что магнитный момент  $\mu$  иона  $Tb^{+3}$  в 3 раза выше, чем иона  $Ce^{+3}$  ( $7.56\mu_B$  и  $2.54\mu_B$  соответственно), а величина ЭФ пропорциональна  $\mu$ .

Задачей данной работы являлось исследование в основном ЭФ сульфида и селенида тербия, а также других оптических свойств.

## 1. Методика эксперимента

Синтез соединений проводился по реакции сульфидирования и селенидирования окиси тербия. Монокристаллы получались выращиванием из расплава в атмосферах, предотвращающих термическую диссоциацию соединений. Этот способ позволяет получать прозрачные кристаллы, пригодные для измерения оптических свойств [2,6]. Из рентгеноструктурного анализа установлено, что это кубические кристаллы структурного типа  $Th_3P_4$  ( $\gamma$ -фаза) с параметрами  $a = 8.290$  и  $8.677 \text{ \AA}$  для  $Tb_2S_3$  и  $Tb_2Se_3$  соответственно. Оптические свойства кристаллов исследовались на пластинках толщиной  $0.8 \div 3.0$  мм, вырезанных из кристаллов и полированных. Были измерены коротковолновые и длинноволновые участки спектра пропускания в диапазоне  $0.5 \div 1.25$  и  $20 \div 35$  мкм, показатели преломления  $n$  и ЭФ в диапазоне  $500 \div 100$  нм. Показатель преломления измерялся методом призмы. Призмы вырезались из кристаллов и имели угол  $9.5^\circ$ . Измерения  $n$  проводились на длине волны  $633$  нм. Получены значения  $n = 2.80$  и  $2.92$  для  $Tb_2S_3$  и  $Tb_2Se_3$  соответственно. Все измерения проводились при комнатной температуре.

## 2. Результаты и их обсуждение

Длинноволновая часть спектра пропускания селенида тербия показана на рис. 1. Край поглощения, обусловленный решеточными колебаниями, лежит около  $33$  нм. Для сравнения: характерное положение краев поглощения сульфидов РЗЭ находится при более коротких волнах, около  $25$  мкм [7]. Таким образом, селениды имеют более широкую область прозрачности в инфракрасном диапазоне по сравнению с сульфидами РЗЭ.

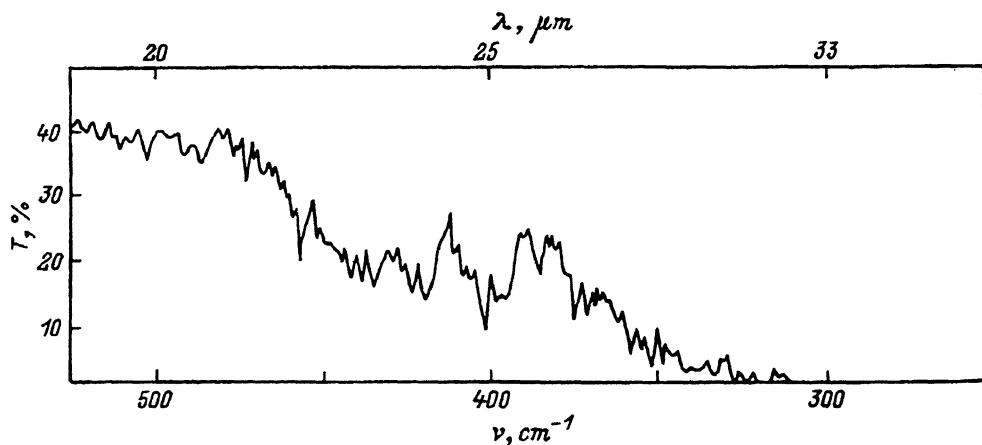


Рис. 1. Инфракрасный спектр пропускания  $Tb_2Se_3$ .

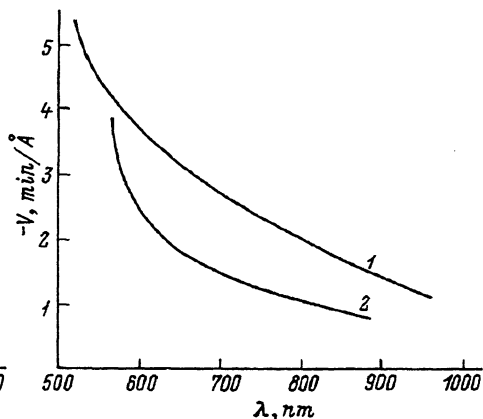
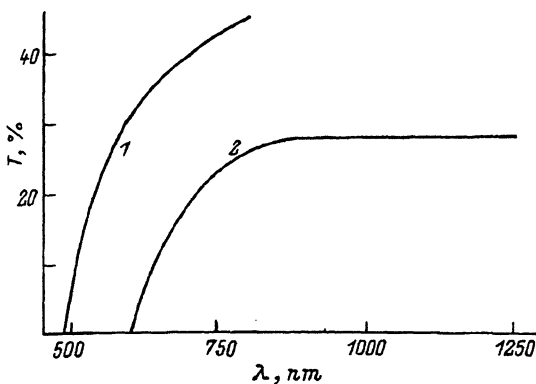


Рис. 2. Спектры пропускания  $Tb_2S_3$  (1) и  $Tb_2Se_3$  (2). Рис. 3. Спектр постоянной Верде  $Tb_2S_3$  (1) и  $Tb_2Se_3$  (2).

Пропускание со стороны коротких волн представлено на рис. 2. Из положения краев поглощения оценена ширина запрещенной зоны  $E_g$  этих соединений. Она составляет 2.2 эВ для  $Tb_2Se_3$  и 2.55 эВ для  $Tb_2S_3$ . Вследствие аномально высокого положения по энергии  $4f$ -зоны в ионе  $Tb^{+3}$  можно было ожидать меньших величин запрещенной зоны, как это наблюдалось в халькогенидах церия [2]. В [2] предлагалось объяснение этого явления для соединений церия в предположении, что  $f$ -зона находится выше валентной зоны, образованной преимущественно  $p$ -состояниями халькогена. Однако в халькогенидах тербия аномалии в данных по запрещенной зоне  $E_g$  нами не обнаружено. Несколько меньшее значение  $E_g$  для сульфида тербия по сравнению с сульфидами соседних по ряду лантаноидов гадолиния и диспрозия (2.7 и 2.8 эВ), вероятно, объясняется тем, что вблизи края поглощения  $Tb^{+3}$  имеется полоса поглощения, связанная с  $f - f$ -переходом этого иона (2.58 эВ). Это поглощение могло привести к тому, что нами была получена заниженная величина  $E_g$ .

Таким образом, по-видимому, нет оснований считать сульфид и селенид тербия отличающимися принципиально от других РЗЭ схемой расположения энергетических зон, как это предполагается для халькогенидов церия.

Все же высокое положение по энергии  $4f$ -уровней в трехвалентном ионе тербия могло проявиться в большой величине эффекта Фарадея. Зависимость постоянной Верде  $V$  (величины, количественно характеризующей ЭФ) от длины волны для  $Tb_2S_3$  и  $Tb_2Se_3$  приведена на рис. 3. Во всем исследуемом диапазоне длин волн эффект имеет большую величину для сульфида, чем для селенида, т. е.  $V(Tb_2S_3) > V(Tb_2Se_3)$ . В работе [2], где исследовался ЭФ легких РЗЭ (от Се до Nd), наблюдалось обратное соотношение —  $V(Ln_2S_3) < V(Ln_2Se_3)$ . В [8] постоянная Верде для парамагнитных соединений приводится в следующем виде:

$$V = \frac{2\pi e^2 \mu E N_i}{9cmkT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \sum_k \frac{f_k}{E_k^2 - E^2}, \quad (1)$$

где  $n$  — показатель преломления,  $E$  — энергия фотона,  $N_i$  — плотность парамагнитных ионов,  $\mu$  — магнитный момент иона,  $E_k$  и  $f_k$  — энергия и сила осциллятора оптического перехода.

Если принять, что для сульфида и селенида тербия определяющим в ЭФ является один и тот же переход  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ , то различие в постоянной Верде между ними будет связано только с различными значениями показателя преломления  $n$  и плотности ионов тербия  $N_i$ . В селенидах  $n$  больше, но  $N_i$  меньше, чем в сульфидах.

Попробуем количественно оценить вклад этих двух факторов в величину ЭФ. (Плотность ионов тербия можно определить исходя из параметра кубической элементарной ячейки полупрозрачных селенида и сульфида).

Для легких РЗЭ из расчета по формуле (1) в селенидах  $V$  больше, чем в сульфидах —  $V(\text{Ln}_2\text{Se}_3)/V(\text{Ln}_2\text{S}_3) = 1.14$ . Из эксперимента получена величина 1.25 [2]. Для тербия расчет дает  $V(\text{Tb}_2\text{Se}_3)/V(\text{Tb}_2\text{S}_3) = 1$ . Однако нами из измерений в диапазоне  $500 \div 1000$  нм установлено, что постоянная Верде селенида тербия меньше, чем постоянная Верде сульфида тербия. В частности, для  $\lambda = 633$  нм  $V(\text{Tb}_2\text{S}_3)/V(\text{Tb}_2\text{Se}_3) = 1.4$ . Очевидно, это расхождение объясняется влиянием неучтенных факторов, стоящих в формуле (1) под знаком суммы.

Этим же объясняется большая величина ЭФ в сульфиде тербия по сравнению с сульфидом диспрозия [1]. Магнитный момент иона диспрозия ( $10.8\mu_B$ ) больше магнитного момента иона тербия ( $7.56\mu_B$ ). Тем не менее постоянная Верде  $\text{Tb}_2\text{S}_3$  больше постоянной Верде  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  примерно в 1.4 раза. По-видимому, как это и ожидалось, энергия перехода  $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$ , определяющая ЭФ в полупрозрачных халькогенидах РЗЭ, имеет меньшее значение для иона  $\text{Tb}^{+3}$ , чем для иона  $\text{Dy}^{+3}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-3673).

#### Список литературы

- [1] В.П. Жузе, А.И. Шелых. ФТП, **23**, 393 (1989).
- [2] А.В. Прокофьев, А.И. Шелых, А.В. Голубков, Н.В. Шаренкова. Неорг. матер., **30**, 342 (1994).
- [3] J.M. Weber. Soc. Photoopt. Instrum. Engin., 681, 75 (1986).
- [4] G.H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. (Wiley Interscience, N. Y., 1968).
- [5] W.S. Heaps, L.R. Elias, W.M. Yen. Phys. Rev. B, **13**, 94 (1976).
- [6] A.A. Kamarsin, K.E. Mironov, V.V. Sokolov, Yu.N. Malovitskii, I.G. Vasil'eva. J. Cryst. Growth, **52**, 619 (1981).
- [7] В.Л. Константинов, Г.П. Скорняков, А.А. Камарзин, В.В. Соколов. Неорг. матер., **14**, 843 (1978).
- [8] М.В. Волькенштейн. *Молекулярная оптика* (М.; Л., 1951).

Редактор Л.В. Шаронова

# Optical properties of terbium sulphide and terbium selenide single crystals

*A. V. Prokofiev, A. I. Shelykh*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

---