

УДК 535.323.32

© 1992

ДИСПЕРСИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА A_4CdX_6

С. В. Мельникова, Т. Н. Давыдова

Измерены показатели преломления кристаллов Rb_4CdCl_6 , $(NH_4)_4CdCl_6$, Rb_4CdBr_6 в видимом диапазоне оптического спектра. Результаты измерений обсуждаются в рамках модели эффективного одноэлектронного осциллятора. Рассматривается возможность использования Rb_4CdBr_6 , в котором обнаружена изотропная точка, в качестве материала для узкополосного оптического фильтра.

В процессе поисковых работ, проводимых на объектах из семейства перовскитов и перовскитоподобных кристаллов [1, 2], было обнаружено, что при выращивании их из водных растворов одновременно получают кристаллы разных форм: призматические (обычный перовскит ABX_3) и ромбоэдрические. Форма последних характерна для тригональной симметрии $3m$. Определенный методом атомного адсорбционного анализа химический состав этих веществ соответствует формуле A_4CdX_6 .

При исследовании в поляризованном свете установлено, что кристаллы оптически одноосны со слабой анизотропией оптических свойств и, кроме того, в одном из них (Rb_4CdBr_6) имеют место аномальная дисперсия двупреломления и пересечение дисперсионных кривых (ПДК) показателей преломления. Последний факт позволяет рассматривать этот кристалл в качестве перспективного материала для оптических приборов.

Данная статья посвящена исследованию дисперсии оптических свойств: двупреломления $\Delta n(\lambda)$ и показателей преломления $n(\lambda)$ в видимой области спектра кристаллов Rb_4CdCl_6 , $(NH_4)_4CdCl_6$, Rb_4CdBr_6 . В ней проанализированы возможности использования последнего из них в узкополосном оптическом фильтре.

Кристаллы A_4CdX_6 для измерений выращивались из водного раствора солей AX и CdX_2 методом медленного испарения. Крупные монокристаллы хорошего оптического качества получались при смешивании компонент 9 : 1. Показатели преломления измерены методом призмы с точностью $1 \cdot 10^{-4}$, двупреломление — методом компенсатора Сенармона с точностью $\sim 1 \cdot 10^{-6}$. Результаты измерений приведены на рис. 1—3.

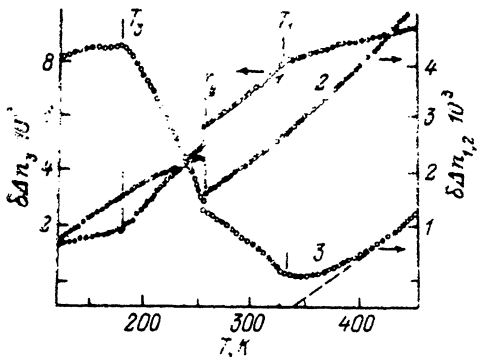
Значение показателей преломления в кристалле Rb_4CdCl_6 несколько выше, чем у $(NH_4)_4CdCl_6$ (см. таблицу); оба кристалла оптически отрицательные и имеют заметную анизотропию показателя преломления: у Rb_4CdCl_6 $\Delta n_a \approx 4 \cdot 10^{-3}$, а у кристалла с аммонием $\Delta n_a \approx 6.5 \cdot 10^{-3}$. Заметной тенденции к изменению этой величины в зависимости от длины волны не наблюдается.

Показатели преломления Rb_4CdBr_6 в видимой части спектра испытывают сильную зависимость от длины волны и изменяются от 1.70 до 1.66. Двупреломление мало, и при $\lambda \approx 0.5$ мкм имеет место ПДК и изотропная точка $\Delta n_a = 0$. При этом в коротковолновой области спектра кристалл оптически положительный ($n_c > n_o$), в длинноволновой — отрицательный ($n_o > n_c$ с очень слабым двупреломлением).

Рис. 1. Дисперсия показателей преломления $(\text{NH}_4)_4\text{CdCl}_6$ (1, 3), Rb_4CdCl_6 (2, 4).

1, 2 — n_o ; 3 — n_e .

Для более тщательных исследований точки ПДК проведено измерение двупреломления в зависимости от длины волны $\Delta n(\lambda)$ при различных температурах: 273, 253, 223 К. Изотропная точка при комнатной температуре имеет место на длине волны $\lambda_u = 5503 \text{ \AA}$. Здесь кристалл становится оптически изотропным (рис. 3). Величина дисперсии двупреломления составляет $d(n_e - n_o) / d\lambda = 0.88 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$, величина показателя преломления $n_u = 1.6767$. С уменьшением длины волны крутизна кривой дисперсии $\Delta n(\lambda)$ возрастает, а с увеличением — падает. При понижении температуры кривая $\Delta n(\lambda)$ смещается незначительно со скоростью 2.7 А/К вправо и при 273 К $\lambda_w = 5564 \text{ \AA}$, а при 223 К $\lambda_u = 5632 \text{ \AA}$.



Показатели преломления, дисперсионные параметры и степень ионности кристаллов (A_4CdX_6)

Кристалл	n ($\lambda = 0.63 \text{ мкм}$)	λ_0 , мкм	$S_0 \cdot 10^{-14}$, м	E_0 , эВ	E_d , эВ	f_i , %
Rb_4CdCl_6	1.6478	0.118	1.18	10.5	17.3	83
	1.6437	0.118	1.15	10.6	17.0	
$(\text{NH}_4)_4\text{CdCl}_6$	1.6128	0.126	0.97	9.9	15.0	87
	1.6062	0.128	0.92	9.6	14.7	
Rb_4CdBr_6	1.6674	0.145	0.80	8.6	14.3	88

Дисперсия показателей преломления кристаллов ACdX_6 в видимой области спектра может быть описана в рамках модели эффективного осциллятора формулой Зельмейера

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{s_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2}$$

где S_0, λ_0 — средние значения силы и длины волны осциллятора. Подтверждением этому служат зависимости $[n^2(\lambda) - 1]^{-1}$ от λ^{-2} , имеющие вид прямых линий (рис. 4). По данным этого рисунка можно рассчитать величины s_0 и λ_0 и другие параметры модели: энергию осциллятора $E_0 = hc/e\lambda_0$, энергию дисперсии $E_d = (hc/e)^{2.5} E_0^1$ и, кроме того, оценить степень ионности изучаемых соединений f_i по Филлипсу [3]. Результаты расчетов сведены в таблицу. Можно

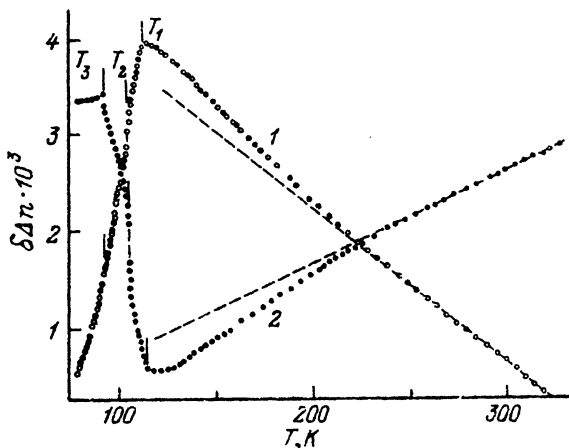


Рис. 2. Дисперсия показателей преломления Rb_4CdBr_6 .

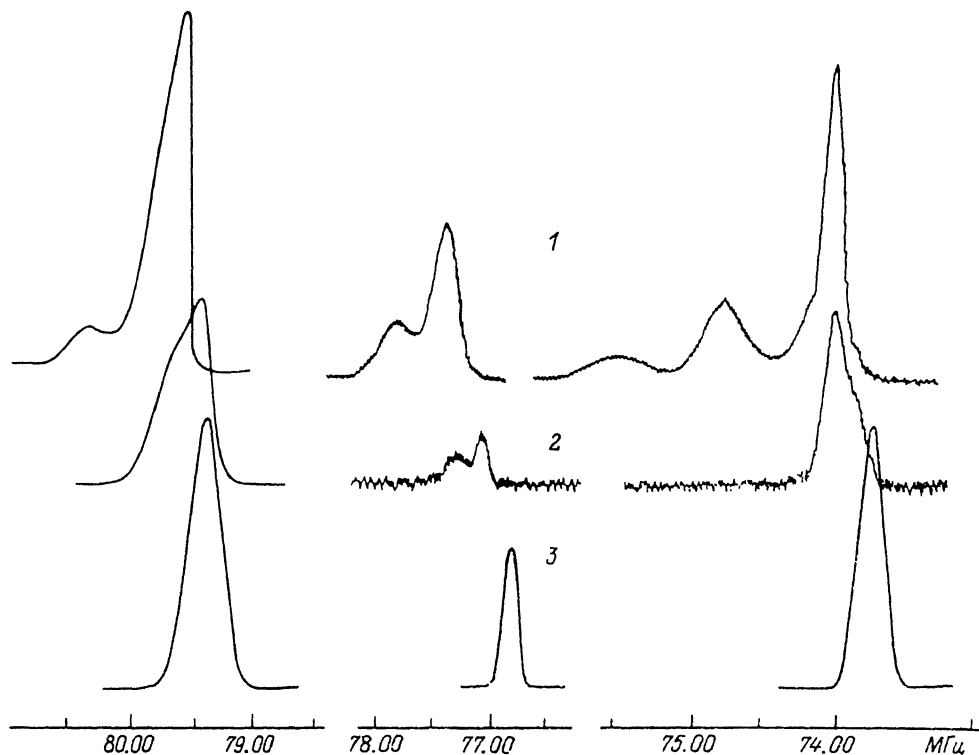


Рис. 3. Зависимость дупреломления от длины волны в Rb_4CdBr_6 .

заключить, что кристаллу Rb_4CdBr_6 с меньшей энергетической щелью E_0 между зоной проводимости и валентной зоной соответствует больший показатель преломления. Электронная поляризуемость рубидия в этих соединениях выше аммония, что следует из соотношения величин показателей преломления. Исследованные кристаллы являются преимущественно ионными соединениями.

Наличие в группе вещества с ПДК привлекает внимание возможностью его использования в оптических фильтрах [4, 5]. Так как R_4CdBr_6 имеет центр симметрии (вторая оптическая гармоника отсутствует, класс $3m$) и невысокий показатель преломления, а оптическая активность отсутствует, но он может быть использован в «нейтральных» фильтрах, где нет взаимодействия ортогональных мод n_0 и n_e . Подобный фильтр изготовлен [6] на основе CdS — полупроводниковом кристалле, имеющем рабочую длину волны $\lambda_{11} = 5200 \text{ \AA}$ вблизи края поглощения $\lambda = 5000$ [7].

Проведенные нами исследования пластинок толщиной 1.66 мм показали, что интенсивность света, прошедшего через образец, гасится в 1000 раз за счет собственного поглощения и потерь на отражение от двух граней ($n \approx 2.6$), коэффициент поглощения $A \approx 39$. В отличие от CdS кристалл Rb_4CdBr_6 пол-

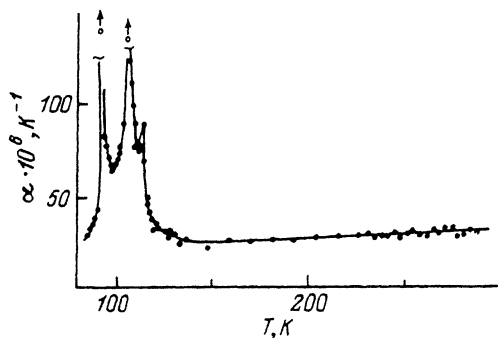


Рис. 4. Зависимость $[n^2(\lambda) - 1]^{-1}$ от λ^{-2} .
1 — $(\text{NH}_4)_4\text{CdCl}_6$, 2 — Rb_4CdBr_6 , 3 — Rb_4CdCl_6 .

ностью прозрачен в области от 2792 Å до 25 мкм и более. Показатель преломления невелик, поэтому потери на отражение также малы.

В [8] предложен узкополосный оптический фильтр на основе Rb_4CdBr_6 с шириной пропускания $\Delta\lambda_{1/2} \approx 1 \text{ Å}$ и большой апертурой $\Theta > 45^\circ$. Положение рабочего максимума пропускания этого фильтра может варьироваться путем изменения его температуры.

Список литературы

- [1] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. // Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений АВХ₃. Новосибирск, 1981.
- [2] Мельникова С. В., Горев М. В., Флёров И. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2084—2088.
- [3] Shaw R. W. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. P. 818—823.
- [4] Сусликов Л. М., Сливка В. Ю. // Квантовая электроника (Киев). 1984. Т. 26. С. 69—87.
- [5] Pochi A. Yeh // Optics Comm. 1980. V. 35. N 1. P. 15—19.
- [6] Pochi A. Yeh // Патент США № 4500178. G02 B. 1985.
- [7] Francis A. В., Carlson A. J. // J. Opt. Soc. Amer. 1960. V. 50. P. 118—123.
- [8] Мельникова С. В., Давыдова Т. Н., Заблуда В. Н. // А. с. № 4856497/10. G02 B.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступил в Редакцию
24 января 1992 г.