

УДК 546.882.5'311-31:546.883.5'311-31:535.338.41

КУТОЛИН С. А., САМОЙЛОВА Р. Н., БЕЛОВА Л. Ф.,
КОТЕНКО О. М.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАНИОБАТОВ И МЕТАТАНТАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Нелинейные электрофизические свойства поликристаллических пленок метатанталатов Li и Na исследованы в работах [1, 2]. Однако остается неясным, какой вклад в наблюдаемую нелинейность электрофизических характеристик вносит дисперсия электронной составляющей диэлектрической проницаемости с частотой и сколь она велика. В литературе [3] изучены электронные спектры отражения монокристаллов BaTiO₃ и SrTiO₃ с применением анализа Крамерса - Кронига.

В работе [4] сделана попытка построить феноменологическую модель электрооптического эффекта и приведены электронные спектры отражения LiNbO₃, KNbO₃, KTaO₃ без применения анализа Крамерса - Кронига. В работе [5] указано, что спектр отражения монокристалла LiNbO₃ проанализирован методом Крамерса - Кронига, но результаты анализа не приведены.

Значения оптической энергии (E_g , эВ) электронных переходов для поликристаллов MnNbO₃ и MTaO₃ по данным анализа спектров отражения методом Крамерса - Кронига и сравнение их с результатами анализа для монокристаллов BaTiO₃, SrTiO₃ [3], LiNbO₃ [4,5], V₂O₅ [9], Al₂O₃ [10]

Соединение	E_g	A1	A2	A3	B1	B2	C1	C2	D	E
LiNbO ₃	4,6	5,06	5,16	—	6,35	7,5—7,7	9,5	—	14,0	15,5
RbNbO ₃	4,4	4,8	5,06	5,7	—	—	9,5	11,3	—	15,5
KTaO ₃	4,2	—	5,0	5,6	6,8	—	—	—	13,8	15,7
RbTaO ₃	4,9	—	—	5,6	6,5	7,3	—	10,5	13,8	15,0
LiNbO ₃ (монокрист.)	—	5,02	—	—	6,82	—	9,46	11,73	—	15,8
SrTiO ₃	3,2	4,00	4,86	5,5	6,52	7,4	9,2	9,9	12,5	15,3
BaTiO ₃	3,2	3,91	4,85	—	6,10	7,25	10,3	11,8	12,8	15,0
V ₂ O ₅	2,4	—	5,0	5,5	—	7,4	8,7	12,5	13,3	14,6
Al ₂ O ₃	5,6	—	—	—	7,8	8,6	9,4	12,5	13,3	16,5

В наших работах показана возможность применения анализа Крамерса - Кронига к спектрам отражения поликристаллов и дана методика исследования [6], а в обзоре [7] приведен анализ сопоставления оптических свойств моно- и поликристаллических веществ и алгоритм решения соотношения Крамерса - Кронига для вычисления дисперсии коэффициента поглощения (α), действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) частей диэлектрической проницаемости с частотой падающего излучения.

Настоящая работа посвящена только электронным спектрам метаниобатов и метатанталатов щелочных металлов, синтезированных по методу, описанному в работах [8, 9], хотя дисперсию оптических свойств вычисляли по спектрам отражения в области от вакуумного ультрафиолета 0,06 мкм (монокроматор ВМР-2) до ИК-области спектра 25 мкм (спектрометр UR-20). Точность измерения отражения составляла 1,5-2,0 отн.%. В области вакуумного ультрафиолета коэффициент отражения достигал максимальных значений - $R_{\max} \approx 0,20-0,25$, в ультрафиолетовой и видимой областях спектра величина $R_{\max} - 0,70-0,80$ и в ИК-части спектра - 0,90. Для исследования отбирали образцы соединений, не имеющие аномалий в видимой области

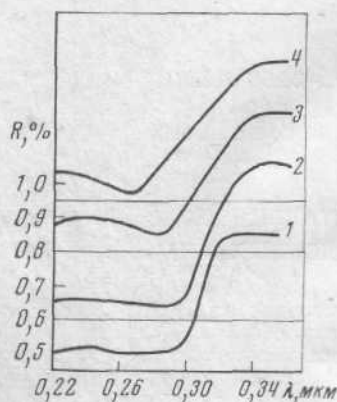


Рис. 1

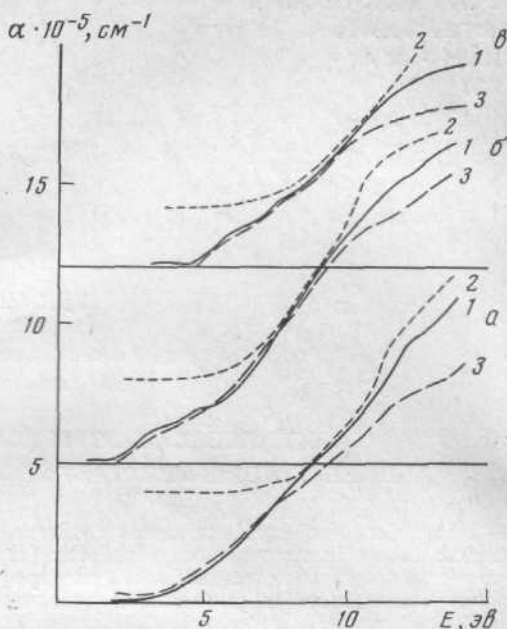


Рис. 2

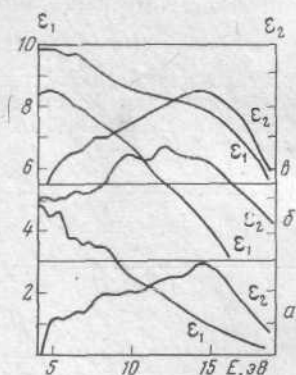


Рис. 3

Рис. 1. Спектры диффузного отражения поликристаллов ($d \approx 0,1 \text{ мкм}$) в области края фундаментальной полосы поглощения

1 — NaNbO_3 , 2 — KTaO_3 , 3 — CsTaO_3 , 4 — CsTaO_3

Рис. 2. Сравнение коэффициента поглощения α (1) поликристаллов LiNbO_3 (а), RbNbO_3 (б), RbTaO_3 (в) с теоретическими зависимостями для прямых $\alpha^2 = f(h\nu - E_g)$ (2) и непрямых $\alpha^{1/2} = f(h\nu - E_g)$ (3) переходов

Рис. 3. Дисперсия действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) частей диэлектрической проницаемости поликристаллических соединений а — LiNbO_3 , б — RbNbO_3 , в — RbTaO_3 в области $h\nu = 3-20 \text{ эВ}$

спектра отражения, что свидетельствовало о стехиометрии состава анионной подрешетки соединений. Вклад экстраполяции результатов измерения оптических свойств соединений в более длинноволновую часть спектра ($> 25 \text{ мкм}$) оказался невелик и в расчетах во внимание не принимался.

На рис. 1–3 и в таблице приведены результаты измерения оптических свойств α , ϵ_1 , ϵ_2 и значения энергии оптических переходов для MNbO_3 и MTaO_3 в электронной области спектра. Результаты измерения коэффициента поглощения (α) с энергией падающего излучения ($h\nu$) сопоставлены с теоретическими зависимостями для прямых $\alpha = f(h\nu - E_g)^{1/2}$ и непрямых $\alpha = f(h\nu - E_g)^2$ переходов, где E — край фундаментальной полосы поглощения. Значения энергии оптических переходов для электронных спектров соединений MNbO_3 и MTaO_3 совпадают в области $E > E_g$ с величинами энергии для монокристаллов BaTiO_3 , SrTiO_3 [3] и V_2O_5 [9], Al_2O_3 [10].

Литература

1. Воронов В. Ф., Кутолин С. А., Мадина Г. С. Получение и электрофизические свойства пленок метатанталатов лития и натрия. «Электроника», М., 1968.
2. Воронов В. Ф. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1969.
3. Cardona M. Phys. Rev., v. 140A, 651 (1965).
4. Kurtz S. K. Proc. Intern. Meet. Ferroelectr. Prague, 1966, p. 413.

5. Вишневский В. Н., Марчук Е. П., Михайлышин Я. И., Пидзырайло М. С. III Всес. конф. по спектроскопии вакуумного ультрафиолета. Изд-во АН УССР, Харьков, 1972, стр. 71.
6. Кутолин С. А., Самойлова Р. Н., Короткевич М. Н., Котенко О. М. Ж. структурн. химии, т. 13, 245 (1972).
7. Кутолин С. А., Самойлова Р. Н., Белова Л. Ф. Анализ физико-химических свойств индивидуальных веществ методом оптического отражения и поглощения, вып. 2 (323). «Электроника», М., 1971.
8. Кутолин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Методы получения химических реактивов и препаратов. ИРЕА, М., 1967, стр. 17.
9. Fiermans L., Vennik J. Phys. Stat. Solidi, v. 41, 621 (1970).
10. Aracawa E. J., Williams M. W. J. Phys. Chem. Solids, v. 29, 735 (1968).

Поступила
9 октября 1973 г.