——— ФИЗИКА —

УДК 534.34-14

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛА И ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ФЛЮОРИТА В ТЕРАГЕРЦОВОМ И ИК-ДИАПАЗОНАХ

Г. А. Командин, В. С. Ноздрин, П. П. Федоров*, академик РАН В. В. Осико

Поступило 03.04.2019 г.

Получены спектры пропускания монокристалла, искусственной и природной керамики флюорита в областях прозрачности материала в терагерцовом и среднем ИК-диапазонах при комнатной температуре. В области большого поглощения измерены спектры коэффициента отражения. Различия между монокристаллом и оптической керамикой несущественны.

Ключевые слова: флюорит, монокристалл, оптическая керамика, спектры пропускания.

DOI: https://doi.org/10.31857/S0869-5652487120-23

 CaF_2 — оптический материал УФ-, видимого и ИК-диапазонов, используемый как в виде монокристаллов, так и оптической керамики. Данная работа продолжает сравнительное исследование фторидной оптической керамики и монокристаллов из фторида кальция [1–5]. Ранее исследованы микроструктура, микротвёрдость, трещиностойкость, теплопроводность, коэффициенты поглощения при 1 мкм, транспорт тепловых акустических фононов. Показано, что при сохранении оптической прозрачности и высокой теплопроводности керамика обладает повышенной микротвёрдостью и существенно более высокой трещинностойкостью. Преимуществом керамики является также возможность получения заготовок большой апертуры [6].

Настоящая работа посвящена исследованию оптического пропускания монокристаллов и керамики из флюорита в ИК- и терагерцовом диапазонах. Исследованы те же образцы монокристалла, искусственной и природной (месторождение Суран) керамики, что и работах [1–4]. Использованы полированные пластинки толщиной $2,0 \pm 0,02$ мм.

Измерения выполнены на инфракрасном фурьсспектрометре "Bruker IFS-113v" (IR FT) и лабораторном импульсном спектрометре терагерцового диапазона с временным разрешением (TDS), описанном в [7]. Методика аналогична использованной в работе [8].

Получены спектры пропускания в областях прозрачности материала в ТГц- и среднем ИК-диапазонах. В области большого поглощения измерены спектры коэффициента отражения. Спектры отражения получены по отношению к референтному

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии наук, Москва

*E-mail: ppfedorov@yandex.ru

серебряному зеркалу с углом падения излучения на образец не больше 6°. Все измерения выполнены при температуре 20 °С (293 К). Разрешение в ИКдиапазоне 2 см⁻¹, в ТГц-диапазоне 0,2 см⁻¹.

Полученные результаты представлены на рис. 1–3 и в табл. 1. Характеристики монокристалла и искусственной керамики очень близки между собой. В керамике природного происхождения пропускание в ИК-области несколько хуже и наблюдаются дополнительные полосы поглощения.

Моделирование спектров выполнено по четырёхпараметрической факторизованной модели дисперсии [9–11]:

$$\varepsilon(\mathbf{v}) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^{N} \frac{\mathbf{v}_{j\mathrm{LO}}^2 - \mathbf{v}^2 + i\mathbf{v}\gamma_{j\mathrm{LO}}}{\mathbf{v}_{j\mathrm{TO}}^2 - \mathbf{v}^2 + i\omega\gamma_{j\mathrm{TO}}},\tag{1}$$

где v_{jLO} , γ_{jLO} — частота и константа затухания продольного оптического фонона, v_{jTO} , γ_{jTO} — частота и константа затухания поперечного оптического фонона. Диэлектрический вклад моды определяется без учёта затухания:

$$\Delta \varepsilon_{j} = \varepsilon_{\infty} \frac{v_{jLO}^{2} - v_{jTO}^{2}}{v_{jTO}^{2}} \prod_{k \neq j} \frac{v_{kLO}^{2} - v_{jTO}^{2}}{v_{kTO}^{2} - v_{jTO}^{2}}.$$
 (2).

Этим соотношением описаны вклад в поглощение линии фононного резонанса, а также остальные полосы в спектре.

Сопоставить полученные результаты моделирования можно по известным литературным данным [12–15].

Спектры отражения в ИК-области были изучены в работах [14, 15]. Экспериментальные данные в этих работах проанализированы аддитивной моделью гармонического осциллятора с тремя подгоночными



Рис. 1. Экспериментальные данные по пропусканию и отражению искусственной керамики CaF₂ в ТГц—ИК-диапазоне. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — моделирование, штрихпунктирная линия — расчёт отражения в ТГц-области в приближении полубесконечного слоя.

Таблица 1	. Парамет	ры диспер	сионного	моделир	ования	ТГц–	-ИК-	спектро)B KĮ	оисталла	и ке	рамик (рлюор	рита
	1												. ,	

	CaF ₂	CaF ₂	CaF ₂					
	(искусственная керамика)	(природная керамика)	(кристалл)					
ϵ_{∞}	2,07	2,05	2,1					
Параметры оптического фонона								
$v_{\rm T}, {\rm cm}^{-1}; \gamma_{\rm T}, {\rm cm}^{-1}$	259,6; 6,9	259,6; 5	259,6; 5					
ν _L , cm ⁻¹ ; γ _L , cm ⁻¹ ; Δε	477; 17; 4,015	477; 17; 3,53	477; 12; 3,84					
Дополн	ительные механизмы поглог	цения в ДИК- и ТГц-областях						
$v_{T}, cm^{-1}; \gamma_{T}, cm^{-1}$	73; 95	20,07; 20,25	79,6; 97					
ν _L , см ⁻¹ ; γ _L , см ⁻¹ ; Δε	74,15; 96; 0,22	20,11;20,3; 0,027	81; 98; 0,25					
		81; 92,65						
		82,5; 94; 0,26						
Полосы на пике с	Полосы на пике отражения расположены в области LO–TO-расщепления ИК-фонона							
$v_{T}, cm^{-1}; \gamma_{T}, cm^{-1}$	269,2; 10,2	268,2;18	269,2; 15					
ν _L , см ⁻¹ ; γ _L , см ⁻¹ ; Δε	268,3; 10,2; 0,37	266,9; 19; 0,7	268,1; 16; 0,45					
$v_{T}, cm^{-1}; \gamma_{T}, cm^{-1}$	339,5; 37	338,9; 37	339,9; 37					
ν _L , см ⁻¹ ; γ _L , см ⁻¹ ; Δε	336,5; 37,5; 0,07	336; 37; 0,07	337; 37; 0,068					
$v_{T}, cm^{-1}; \gamma_{T}, cm^{-1}$	377,2; 57,15	377,1; 57	377,6; 57					
ν _L , см ⁻¹ ; γ _L , см ⁻¹ ; Δε	373,0; 56,7; 0,05	373,0; 57; 0,05	373,2; 57; 0,05					
$v_{T}, cm^{-1}; \gamma_{T}, cm^{-1}$	416; 35	415,8; 35	416; 36					
v_L , cm^{-1} ; γ_L , cm^{-1} ; $\Delta \epsilon$	414,0; 35; 0,01	414,0; 35; 0,01	414,0; 36; 0,01					
$v_{T}, cm^{-1}; \gamma_{T}, cm^{-1}$	455; 40	455; 40	455; 50					
$ν_L$, cm ⁻¹ ; $γ_L$, cm ⁻¹ ; Δε	452; 40; 0,0045	452; 40; 0,0044	450; 50; 0,008					



Рис. 2. Спектры диэлектрических и оптических характеристик искусственной керамики CaF₂.



Рис. 3. Спектры пропускания образцов CaF₂ в ИКдиапазоне. *1* — искусственная керамика; *2* — монокристалл; *3* — природная керамика. Штрихпунктирная линия 3М — модельный спектр пропускания природной керамики.

параметрами — частотой осциллятора v_{jTO} , его диэлектрическим вкладом $\Delta \varepsilon_j = 4\pi \rho_j$ и константой затухания $\gamma_j = \gamma_{jTO} v_{jTO}$. Величины правой части равенства относятся к обозначениям, приведённым в работе [14]:

$$\varepsilon^*(\mathbf{v}) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta \varepsilon_j \mathbf{v}_j}{\mathbf{v}_j^2 - \mathbf{v}^2 + i \gamma_j \mathbf{v}}$$

Параметры [14, 15] с хорошей точностью совпадают с нашими результатами. Полученные различия в параметрах объясняются несколькими причинами. Наши экспериментальные данные охватывают более широкий частотный диапазон и более точные. Низкочастотные данные по пропусканию служат калибровкой по сумме диэлектрических вкладов всех электродипольных возбуждений в кристалле. В наших спектрах, полученных с разрешением 2 см^{-1} , отчётливо видна сложная структура в области максимума отражения, дающая небольшой вклад в диэлектрический отклик кристалла. Эти факторы были учтены при моделировании и определении дисперсионных параметров. Второй фактор — это сам процесс анализа экспериментальных данных. Мы использовали факторизованную модель дисперсии, для которой определяются параметры продольной и поперечной мод. Из табл. 1 видно, что величины затуханий этих мод различаются более чем в два раза.

Полосу поглощения в области 3500 см⁻¹ с наибольшей вероятностью можно соотнести с колебаниями иона гидроксила ОН. Ион гидроксила способен замещать фтор-ион в решётке флюорита и является обычной примесью, появляющейся в процессе пирогидролиза.

Проведено моделирование края фононного поглощения. В этом диапазоне классические модели не работают, поскольку не учитывают частотной зависимости величины затухания. Для описания этого участка использован условный осциллятор с параметрами v_T = 400 см⁻¹, γ_T = 0,30 см⁻¹; v_L = = 770 см⁻¹, γ_L = 0,30 см⁻¹. Малая величина затухания определяет только резкий спад пропускания. На частотах выше 800 см⁻¹ фононного поглощения уже практически нет. Мощный пик поглощения даёт ничтожно малый диэлектрический вклад и практически не влияет на величину суммарной диэлектрической проницаемости материала: v_T = 3430 см⁻¹, γ_T = 500 см⁻¹; v_L = 3430,01 см⁻¹, γ_L = 500 см⁻¹; $\Delta \varepsilon < 0,0001$.

Таким образом, оптические характеристики монокристалла и керамики из фторида кальция в ТГци среднем ИК-диапазонах близки. В основном различия между керамикой и монокристаллом заметны по величинам затухания. Оно определяется временем жизни фононов. Для продольных фононов в керамике оно больше 17 см⁻¹, для кристалла 12 см⁻¹. Влияние межзёренных границ на оптическое пропускание несущественно. Оно может появиться только при низких температурах.

Источник финансирования. Работы выполнена при поддержке гранта РФФИ 2018-18-29-12050-MK.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Л., Федоров П.П. // ДАН. 2006. Т. 406. № 2. С. 180–182.
- 2. Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А. и др. // ДАН. 2007. Т. 412. № 2. С. 185–187.
- 3. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б. и др. // Квант. электроника. 2007. Т. 37. № 1. С. 27-28.
- 4. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Федоров П.П. и др. // ДАН. 2009. Т. 424. № 3. С. 326-328.
- 5. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б. и др. // Квант. электроника. 2009. Т. 39. № 10. С. 943-947.
- 6. Fedorov P.P. Fluoride Laser Ceramics. In: Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications. Oxford; Cambridge; Philadelphia; New Delhi:

Woodhead Publ., 2013. Iss. 35. P. 82–109. ISBN: 0857092723. DOI: 10.1533/9780857097507.1.82.

- 7. Командин Г.А., Гавдуш А.А., Гончаров Ю.Г. и др. // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 5.
- 8. Komandin G.A., Zhukova E.S., Torgashev V.I., et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. 024102. DOI: 10.1063/ 1.4813496.
- 9. Lyddane R.H., Herzfeld K.F. Lattice Vibrations in Polar Crystals // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 846-861.
- 10. Lyddane R.H., Sachs R.G., Teller E. On the Polar Vibrations of Alkali Halides // Phys. Rev. 1941. V. 59. P. 673-676.
- 11. Kurosawa T. Polarization Waves in Solids // J. Phys. Soc. Jap. 1961. V. 16. P. 1298-1308.
- 12. Ganesan S., Srinivasan R. Lattice Dynamics of Calcium Fluoride. Patr I. Lyddane, Sachs, Teller Formula, Diffuse X-ray Scattering, and Specific Heat // Canad. J. Phys. 1962. V. 40. P. 74-90.
- 13. Zernik W. Theory of Optical Properties of Fluorite Crystals // Rev. Modern Phys. 1967. V. 39. P. 432-439.
- 14. Kaizer W., Spitzer W.G., Kaizer R.H., Howarth L.E. Infrared Properties of CaF_2 , SrF_2 , and BaF_2 // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1950-1954.
- 15. Карасик А.Я., Басиев Т.Т., Волков А.А., Командин Г.А. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. № 4. C. 601–604.

ABSORPTION SPECTRA OF SINGLE-CRYSTAL AND OPTICAL CERAMICS **OF FLUORITE IN TERAHERTZ AND INFRARED RANGES**

G. A. Komandin, V. S. Nozdrin, P. P. Fedorov, Academician of the RAS V. V. Osiko

General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received April 3, 2019

The transmission spectra of a single crystal, artificial and natural fluorite ceramics were recorded in the areas of material transparency in THz and the average IR range at room temperature. In the region of high absorption, the reflectance spectra were measured. Differences in the optical characteristics of a single crystal and optical ceramics are insignificant.

Keywords: fluorite, single crystal, optical ceramics, transparency spectra.