

Любовь РЕБАНЕ, К. ХАЛЛЕР, Т. ХАЛЬДРЕ, А. НОВИК

ФОНОННЫЕ КРЫЛЬЯ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ NO_2^- В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОИДОВ

Введение

За последние годы достигнут значительный прогресс в понимании природы бесфононных линий и фононных крыльев, появляющихся в электронно-колебательных (вибронных) и инфракрасных (ИК) спектрах примесных молекул в кристаллах (см., напр., [1-3]). В спектрах комбинационного рассеяния (КР) примесных молекул также должна наблюдаться типичная для этих систем картина «бесфононная линия — фононное крыло» [4]. В качестве бесфононной линии выступает резонансная релеевская линия и ее повторения — линии КР высокочастотных локальных (внутримолекулярных) колебаний. Как релеевская линия, так и линии внутримолекулярных колебаний должны сопровождаться фононными крыльями.

Фононные крылья в спектрах КР, так же как и фононные крылья в вибронных и ИК спектрах примесных молекул, несут информацию о локальной динамике решетки вблизи примеси, т. е. о кристаллических колебаниях вблизи примеси, об индуцированных примесью псевдокальных и локальных колебаниях, а также о либрациях и вращении примеси в кристалле.

Исследования спектров КР примесных молекул в кристаллах ввиду их чрезвычайно малой интенсивности только начинаются (см., напр., [5-7]).

В настоящей работе будут рассмотрены результаты экспериментального исследования фононных крыльев релеевской линии в спектрах КР примесных ионов NO_2^- в кристаллах KCl , KBr , KI и RbCl . Получены данные о поляризации рассеяния и с их помощью определена симметрия отдельных максимумов; обсуждается локальная динамика решетки вблизи примеси NO_2^- и возможные частоты либрационных колебаний.

Спектры КР этих систем в области внутримолекулярных колебаний NO_2^- приведены в [8]. Результаты исследования фононных крыльев в вибронных [2, 9, 10] и ИК спектрах [11-14] примесного иона NO_2^- , а также данные о спектрах КР иона NO_2^- [6, 7] будут обсуждаться ниже.

Методика эксперимента

Кристаллы выращивались по методу Киропулоса в инертной атмосфере из предварительно осушенных исходных солей; концентрация примесных ионов NO_2^- в кристаллах составляла около 10^{19} см^{-3} . Несмотря

на инертную атмосферу, часть ионов нитрита окисляется в ионы нитрата, но концентрация последних в кристаллах не превышала 10^{18} см^{-3} . Образцы выкальвались по плоскостям (100) или вырезались по плоскостям (110) с точностью не хуже $0,5$ градуса.

Источником монохроматического возбуждения служил аргоновый лазер, генерирующий на линии $4879,87 \text{ \AA}$ с мощностью около $0,5 \text{ вт}$. Сфокусированный лазерный луч имел в образце вид нити диаметром около $0,1 \text{ мм}$, прошедший кристалл лазерный луч выводился из кристата. Рассеянный свет под углом 90° собирался на входную щель двойного монохроматора Spex-1402 и детектировался охлаждаемым фотоэлектронным умножителем (тип EMI 6256 S(Q)). Система регистрации включала многоканальный анализатор LP-4050, смена каналов которого была согласована с шаговым двигателем монохроматора. Каждый спектр сканировался дважды со скоростью $6,48 \text{ сек/канал}$ при разрешении 4 канала/\AA и затем суммировался. Спектры обрабатывались на автоматизированном комплексе, разработанном на базе многоканального анализатора NTA-512B и ЭВМ «Наири-2».

Измерения проводились в кристате, снабженном термостатированной камерой типа УТРЕКС, где температура кристалла при лазерном облучении поддерживалась равной $(5,0 \pm 0,2)^\circ \text{ К}$.

Результаты и обсуждение

Спектры КР кристаллов KI, KBr и RbCl с примесными ионами NO_2^- в низкочастотной области (до 200 см^{-1}) и температуре 5° К приведены на рис. 1. В кристалле KCl интенсивность рассеяния меньше.

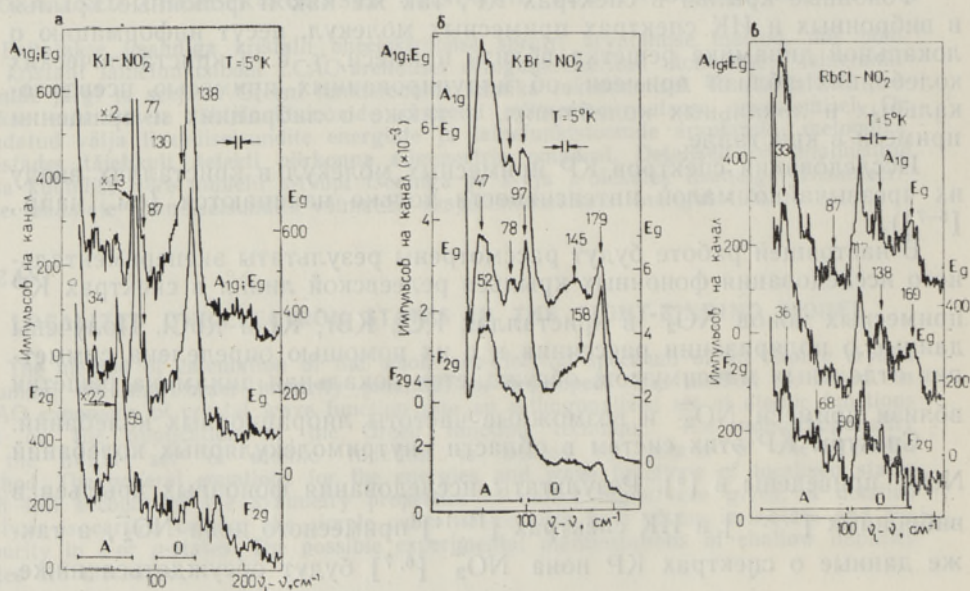


Рис. 1. Фононные крылья релеевской линии в спектрах КР кристаллов KI-NO_2^- (а), KBr-NO_2^- (б) и RbCl-NO_2^- (в). Геометрия опыта показана в табл. 1; спектральная ширина щели 4 см^{-1} ; температура 5° К . Отмечены область акустических (А) и оптических (О) колебаний кристаллов-оснований.

Таблица 1

Симметрия разрешенных в КР колебаний при различной геометрии опыта

Геометрия опыта	Симметрии колебаний с точки зрения точечной группы	
	O_h	C_{2v}
$[001]\{[100][100]\}[010]$	$A_{1g}; E_g$	$A_1; B_2$
$[001]\{[100][001]\}[010]$	F_{2g}	$A_1; A_2; B_1$
$[001]\{[110][110]\}[110]$	E_g	$A_1; B_2$

Исследуемая область спектра содержит наложение спектров КР от ненарушенных мест кристалла-основания и фононных крыльев различных дефектов и примесей в кристалле. В кристаллах щелочных галогенидов спектр КР первого порядка запрещен, а область разностных частот в спектре второго порядка при гелиевых температурах значительно ослаблена. При нерезонансном возбуждении вклад в рассеяние от различных дефектов решетки можно считать пропорциональным концентрации дефектов. В наших кристаллах основными побочными дефектами были дислокации ($\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$) и ионы NO_3^- . Искажения, вносимые в спектр ионами NO_3^- , выявлялись путем сравнения со спектрами образцов, имевших повышенную концентрацию NO_3^- (см., напр., рис. 2).

Вид спектра рассеяния значительно изменяется в зависимости от геометрии опыта (от ориентации векторов электрического поля падающего и рассеянного света относительно осей кристалла). В табл. 1 приведены использованные нами геометрии опыта и симметрия активных в КР колебаний как в представлениях точечной группы узла кристаллической решетки (O_h), так и в представлениях точечной группы симметрии молекулярного центра NO_2^- в кристалле (C_{2v}), которая в случае центров NO_2^- совпадает с группой симметрии свободной молекулы. Комбинируя данные, полученные при разных геометриях опыта, можно выделить вклад в спектр рассеяния от всех трех активных в КР симметрий кристаллических колебаний — от колебаний симметрий A_{1g} , E_g и F_{2g} . Учет локальной симметрии центра вносит в наш случай существенные изменения в интерпретацию спектра КР. Так, в группе C_{2v} нет деления по четности, что разрешает появление в спектре КР нечетных кристаллических колебаний F_{1u} , F_{2u} . Разрешенными в C_{2v} оказываются также колебания, в которых центр масс дефекта смещается (трансляционные колебания).

Спектры КР всех исследованных кристаллов содержат ряд довольно острых максимумов, имеющих отчетливую поляризацию. В кристаллах КИ и КВг несколько острых максимумов расположено в области щели фононного спектра кристалла-основания. В табл. 2 приведены положения всех максимумов, которые мы считаем индуцированными ионами NO_2^- , и их симметрия.

Максимумы при 87 см^{-1} (симметрия E_g) в КИ, при 97 см^{-1} (E_g) в КВг и при 138 и 169 см^{-1} (E_g) в RbCl следует, по-видимому, отнести за

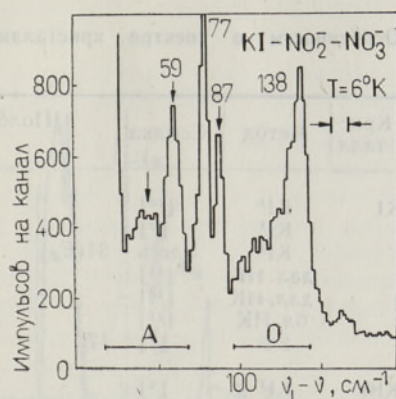


Рис. 2. Фононное крыло в спектре КР кристалла $\text{KI-NO}_2^- \text{-NO}_3^-$. Концентрация ионов NO_2^- 10^{19} см^{-3} ; ионов NO_3^- $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; температура 6°K .

Таблица 2

Особенности в спектре кристаллических колебаний, индуцированные примесным ионом NO_2^-

Кристалл	Метод	Ссылка	Положение максимума и возможные симметрии колебания						
KI	КР	[10]		58 (F_{2g})		76 (E_g)		133 (E_g)	
	КР	[9]		60		79		106	148
	КР	Здесь	34 (E_g)	59 (F_{2g})		77 (E_g)		130 (A_{1g})	138 (E_g)
	дал. ИК	[14]		65	71,1	79	88,0		
	дал. ИК	[15]		55	63,4	71	79		
	бл. ИК	[11]		53	63	71	79	80,5	
	УФ	[9]	17		71			137	
KBr	КР	[9]			75	88			174
	КР	Здесь	47 (E_g)	52 (F_{2g})	78 (E_g)		145 (A_{1g})	158 (E_g)	176 (E_g)
	УФ	[9]	44		75		135		
RbCl	КР	Здесь	33 ($A_{1g}; E_g$)	36 (F_{2g})	68 (F_{2g})		87 (A_{1g})	90 (F_{2g})	117 (E_g)
	УФ	[9]					84	110	130
KCl	КР	[10]			~50 (E_g)				
	КР	Здесь			~50 (E_g)		~115		~165

счет ионов NO_3^- . Близкие по положениям максимумы $88,5 \text{ см}^{-1}$ в KI и 93 см^{-1} в KBr были наблюдаемы в фоновом крыле ИК спектра ионов NO_3^- [15].

Табл. 2 содержит также имеющиеся в литературе данные об индуцированных ионами NO_2^- низкочастотных колебаниях — положения максимумов, зарегистрированных в фоновых крыльях в вибронных и ИК спектрах [2, 9–11], по поглощению в далекой ИК области [13, 14] и в спектрах КР [6, 10].

Наиболее полно исследован кристалл KI, так как в фоновом спектре этого кристалла имеется довольно широкая зона запрещенных значений (от 69 до 97 см^{-1} [16]). В этой области примесный ион индуцирует ряд острых максимумов: $71, 77, 79$ и 89 см^{-1} . Частоты 79 и 89 см^{-1} появляются только в ИК спектрах, частота 71 см^{-1} наиболее интенсивна в вибронном спектре, а частота 77 см^{-1} появляется только в спектре КР, где разрешена E_g симметрия.

Полная интерпретация спектров может быть условно разделена на две задачи: восстановление по наблюдаемому спектру локальной динамики решетки и определение частот и симметрий колебаний либрационного типа, генетически связанных с вращением свободной молекулы.

В работе [10] для случая NO_2^- в KI был рассчитан фоновый спектр в приближении, когда примесная молекула заменена точечным дефектом и изменяется одна силовая постоянная. Изменение силовой постоянной подбиралось из условия отщепления локальной частоты 76 см^{-1} . Полученный фоновый спектр плохо согласовался с наблюдаемым в эксперименте, что указывает на неприменимость столь грубой модели. Отметим, в частности, что по крайней мере часть из наблюдаемых щелевых частот может принадлежать либрационным колебаниям, поэтому выбор силовых постоянных в данной модели имеет большой произвол.

Строго говоря, следует рассматривать единую задачу — локальную динамику решетки, содержащей молекулу, вращение которой в какой-то мере заторможено полем кристалла.

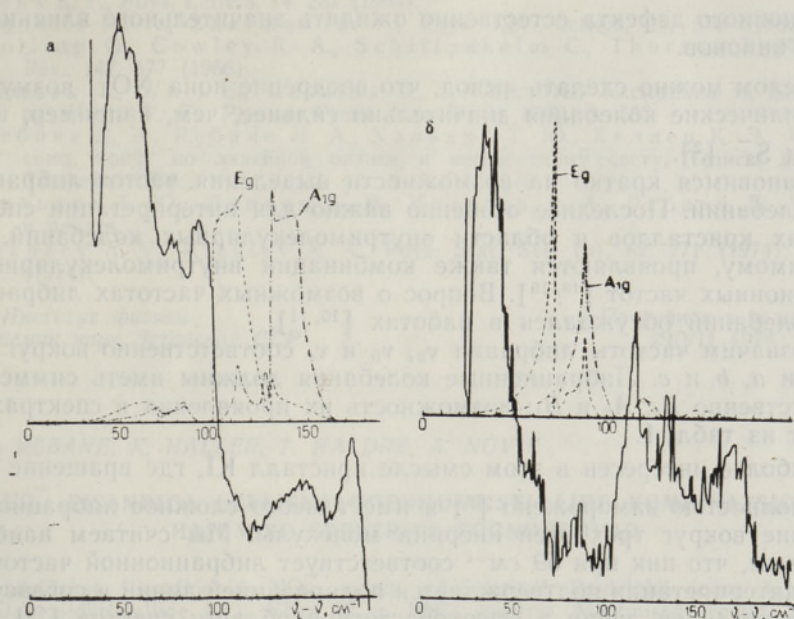


Рис. 3. Фононное крыло в спектре КР кристаллов KBr-NO_2^- (а) и RbCl-NO_2^- (б) при геометрии $\{001\}\{100\}\{100\}\{010\}$ (сплошная линия) и проецированные фононные плотности кристаллов-оснований для симметрии A_{1g} (штрих-пунктирная линия) и симметрии E_g (пунктирная линия).

В данной работе мы ограничились простым сопоставлением экспериментальных спектров и фононных спектров неискаженных кристаллов-оснований. На рис. 3 приведено такое сравнение для кристаллов KBr и RbCl . Оно показало, что некоторые особенности в спектре КР расположены в «нужном месте» и имеют поляризацию, соответствующую особенностям в функциях фононной плотности.* Так, в спектре KBr-NO_2^- (рис. 3, а) особенность при 145 см^{-1} (A_{1g}) можно отнести за счет кристаллических колебаний. В случае кристалла RbCl-NO_2^- (рис. 3, б) два острых максимума фононного спектра RbCl , расположенные при 68 и 87 см^{-1} , видны и в спектрах КР в виде слабых полос. В спектре КР можно увидеть также особенность фононного спектра при 90 см^{-1} (F_{2g}). В случае KI за счет кристаллических колебаний можно отнести только максимум при 130 см^{-1} (A_{1g}).

Интересно заметить, что соотношение интенсивностей между областями акустических и оптических колебаний в спектрах КР противоположно тому, которое имеет место в функции фононной плотности, рассчитанной для анионного узла решетки с учетом колебаний только ближайших соседей [17]. Так, в случае KBr и KI ($m_+ < m_-$) область оптических колебаний имеет большую интенсивность, тогда как в спектре КР большая интенсивность приходится на область акустических колебаний (см. рис. 3, а). В случае RbCl ($m_+ > m_-$) в спектре КР, наоборот, усилена область оптических колебаний (см. рис. 3, б). Возможно, это несоответствие указывает на вклад колебаний вторых соседей —

* Проецированные фононные плотности приведены на основе расчетов Т. Тимуска [17].

для анионного дефекта естественно ожидать значительного влияния соседних анионов.

В целом можно сделать вывод, что внедрение иона NO_2^- возмущает кристаллические колебания значительно сильнее, чем, например, ионов O_2^- или S_2^- [2].

Остановимся кратко на возможности выделения частот либрационных колебаний. Последнее особенно важно для интерпретации спектра КР этих кристаллов в области внутримолекулярных колебаний, где, по-видимому, проявляются также комбинации внутримолекулярных и либрационных частот [18, 19]. Вопрос о возможных частотах либрационных колебаний обсуждался в работах [10, 11].

Обозначим частоты либрации ν_a , ν_b и ν_c соответственно вокруг осей инерции a , b и c . Либрационные колебания должны иметь симметрию соответственно B_2 , A_2 и B_1 ; возможность их проявления в спектрах КР следует из табл. 1.

Наиболее интересен в этом смысле кристалл KI, где вращение иона NO_2^- полностью заморожено [8] и имеет место сложное либрационное движение вокруг трех осей инерции молекулы. Мы считаем наиболее вероятным, что пик при 59 см^{-1} соответствует либрационной частоте ν_c . Такая интерпретация подтверждается поляризацией линии и согласуется с интерпретацией линии в высокочастотной области спектра [19].

Максимум при 34 см^{-1} соответствует, вероятно, частоте двухквантового либрационного перехода $2\nu_a$; частота 17 см^{-1} отчетливо проявляется в фоннных крыльях в вибронных спектрах [9]. Что касается либрации ν_b , то ее проявление в спектре КР не обнаруживается. Щелевые колебания при 71 см^{-1} можно отнести за счет трансляционного колебания вдоль оси молекулы (оно имеет симметрию A_1 и хорошо проявляется в фоннном крыле в вибронных спектрах).

Приведенные выше рассуждения носят предварительный характер. Для более уверенной интерпретации экспериментов необходим расчет более реалистической модели. Хорошей базой для этого может служить теоретическая модель примесной молекулы в кристалле, учитывающая вращение и либрации [20].

Авторы выражают благодарность Г. С. Завту и А. А. Киселеву за плодотворную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К., Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов, М., 1968.
2. Ребане Л. А., Физика примесных центров в кристаллах, Таллин, 1972, с. 353.
3. Rebane K. K., Rebane L. A., J. Pure and Appl. Physics, 37, 1—2, № 10 (1974).
4. Ребане К. К., Вторичное свечение примесного центра кристалла, Тарту, 1970; Ребане К. К., Кристофель Н. Н., Трифонов Е. Д., Хижняков В. В., Изв. АН ЭССР, Физ. матем., 13, 87 (1964); Трифонов Е. Д., Пойкер К., ФТТ, 7, 2345 (1965).
5. Holzer W., Murphy W. F., Bernstein H. J., J. Mol. Spectr., 32, 13 (1969).
6. Shepherd I. W., Evans A. R., Fitch D. B., Phys. Letters, 27A, 171 (1968).
7. Rebane K. K., Rebane L. A., Haldre T. J., Gorokhovskii A. A., Adv. Raman Spectroscopy, 1, 379 (1972).
8. Ребане Л. А., Хальдре Т. Ю., Новик А. Е., Гороховский А. А., ФТТ, 15, 3188 (1973).
9. Avarmaa R., Rebane L., Phys. Stat. Sol., 35, 107 (1969); Авармаа Р. А., Диссертация, Тарту, 1970.
10. Evans A. R., Fitch D. B., Phys. Rev., 2B, 1074 (1971).
11. Narayanamurti V., Seward W. D., Pohl R. O., Phys. Rev., 148, 481 (1966).
12. Metselaar R., van der Elskan I., Phys. Rev., 165, 359 (1968).
13. Sievers A. J., Lytle C. D., Phys. Letters, 14, 271 (1965).

14. Renk K. F., Phys. Letters, **14**, 281 (1965).
15. Cundill M. A., Sherman W. F., Phys. Rev. Letters, **16**, 570 (1966).
16. Dolling G., Cowley R. A., Schittenhelm C., Thorson I. M., Phys. Rev., **147**, 577 (1966).
17. Timusk T., Woll E., Gethins T., In: Localized Excitations in Solids ed. by Wallis R. F.; Plenum Press, New York, 1968, p. 533.
18. Ребане К. К., Ребане Л. А., Хальдре Т. Ю., Халлер К. Э., VII Все-союз. конф. по линейной оптике и когерентному свету, Тезисы докладов, Ташкент, 1974.
19. Хальдре Т. Ю., Ляпцев А. В., Киселев А. А., Ребане Л. А., ФТТ, в печати.
20. Liparzew A. V., Kiselev A. A., Phys. Stat. Sol. (b), **62**, 271 (1974); **62**, 677 (1974).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/VII 1974

Ljubov REBANE, K. HALLER, T. HALDRE, A. NOVIK

NO_2^- -LISANDIGA LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDE KOMBINATSIOON- HAJUMISE SPEKTRITE FOONONTIIVAD

Vaadeldakse lisandioonide NO_2^- poolt indutseeritud Rayleigh'i joone foonontiiba leelishalogeniidkristallide KCl, KBr, KI ja RbCl spektris. Mõõtmised teostati temperatuuril 5°K , kasutades argoonlaserit ning kahekordset monokromaatorit Spex-1402.

Lisandiooni NO_2^- poolt indutseeritud foonontiibu nii kombinatsioonhajumise kui ka vibroonsetes ning infrapunase neeldumise spektrites võrreldi vastavate puhaste kristallide foononspektritega. On hinnatud lisanditest NO_2^- ja NO_3^- tingitud kristallvõre moonutusi; osa registreeritud sagedusi kuuluvad ilmselt NO_2^- iooni libratsioonvõnkumisele.

Ljubov REBANE, K. HALLER, T. HALDRE, A. NOVIK

PHONON SIDEBANDS OF IMPURITY NO_2^- IN ALKALI HALIDES IN RAMAN SPECTRA

Raman scattering (RS) spectra close to the Rayleigh line induced by molecular NO_2^- ions in KCl, KBr, KI and RbCl crystals are studied at excitation with the 4880 Å argon laser line. Measurements were made with the Spex-1402 monochromator. The temperature of crystals was kept at 5°K .

First-order RS spectrum of crystal vibrations, induced by NO_2^- and NO_3^- impurity centres, are studied. Comparison was made with the phonon spectra of the corresponding host crystals and with the experimental data about the phonon wings in the vibronic spectra of the NO_2^- ion and in infrared absorption spectra. As a result, the degree of the distortion of crystal vibrations near the NO_2^- ion was determined; some registered maxima were attributed to librational vibrations of NO_2^- .