

В. КОРРОВИТС, Г. ЛИЙДЬЯ, М. ТРУММАЛ

ОПТИЧЕСКИЕ И ПАРАЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ SH⁻ В ГАЛОИДНЫХ СОЛЯХ КАЛИЯ

Введение

Кроме молекулы OH⁻, которая хорошо известна как параэлектрическая примесь [1-3], в щелочногалогидные кристаллы (ЩГК) внедрялись также SH⁻, SD⁻ и SeH⁻ [4-7]. Имеются экспериментальные данные о фотохимическом превращении SH⁻ в KCl [4] и SeH⁻ в KCl и KBr [6], а также данные об ультрафиолетовом (УФ) поглощении SH⁻ в KCl и KBr при $\sim 6,6$ эВ [5] и об инфракрасных (ИК) спектрах SH⁻ и SD⁻ в KCl, KBr и KI [7-10]. В теоретической работе [11] подсчитаны потенциальные кривые и некоторые молекулярные характеристики центра SH⁻ в основном электронном состоянии.

Изучение параэлектрических, релаксационных и других характеристик этих примесей (а также TeH⁻) позволило бы сделать определенные заключения о движении примесей типа AV₁H⁻ в ЩГК и о кристаллическом поле в непосредственной их близости.

В настоящей работе предпринята попытка определить параэлектрические свойства у примеси SH⁻ в KCl, KBr и KI.

Экспериментальные методики

Для изучения вращательной подвижности примеси SH⁻ в некоторых галогенидах калия применялись три методики: дихроизм УФ поглощения в электрическом поле, электрокалорический эффект и измерение температурной зависимости диэлектрической постоянной. Использование этих методик основано на предположении, что SH⁻ обладает дипольным моментом μ . Согласно вычислениям П. Кэйда [11], $\mu = 3,57 D$, что достаточно близко к значению $4D$, полученному для OH⁻ из эксперимента [1].

1. Выращивание кристаллов. Измерение концентрации и силы осциллятора. Кристаллы KCl:SH⁻, KBr:SH⁻ и KI:SH⁻ выращивались методом Киропулоса в атмосфере аргона или гелия. При выращивании кристаллов в расплав основания добавлялась соль KSH. Концентрация примеси определялась титрованием [7]. Сила осциллятора при ИК и УФ поглощениях определялась по формуле Смакулы (см., напр., [12]):

$$N = 0,82 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2+2)^2} \frac{1}{f} \int K(E) dE, \quad (1)$$

где N — концентрация примеси; n — показатель преломления вещества; K — коэффициент поглощения, см⁻¹; E — энергия, эВ.

В слабо активированных кристаллах $KCl:SH^-$ концентрацию примеси можно вычислить по УФ поглощению, используя формулу [4]:

$$N = 4 \cdot 10^{16} K_m H, \quad (2)$$

где H — полуширина полосы поглощения, эВ; K_m — коэффициент поглощения в максимуме, $см^{-1}$.

Для определения силы осциллятора f кристаллов $KCl:SH^-$, $KBr:SH^-$ и $KI:SH^-$ в ИК области измерялось их поглощение на двухлучевом спектрофотометре UR-20 при температуре 300 К.

2. Дихроизм УФ поглощения в электрическом поле. Примеси с дипольным моментом поглощают свет, поляризованный вдоль и перпендикулярно оси диполя, по-разному из-за несферичности их электронного облака. Анизотропия оптического поглощения определяется соотношением

$$\alpha_0 = \frac{K_{\parallel}(\omega)}{K_{\perp}(\omega)}, \quad (3)$$

где $K_{\parallel}(\omega)$ и $K_{\perp}(\omega)$ — соответствующие коэффициенты поглощения.

В случае, когда диполи сориентированы, например внешним электрическим полем \vec{E} , коэффициент поглощения $K(E)$ отличается от коэффициента $K(0)$ хаотически ориентированных диполей.

В нашем эксперименте образцом поглощался свет, направление распространения которого \vec{k} совпадало с направлением поля E . В классическом приближении, пренебрегая эффектами кристаллического поля, имеем [1]

$$\frac{K(E)}{K(0)} = \frac{3}{2 + \alpha_0} \left[1 - \frac{(1 - \alpha_0) \sum_i \sin^2 \Theta_i \exp x_i}{2 \sum_i \exp x_i} \right], \quad (4)$$

где $x_i = \frac{\mu E}{kT} \cos \Theta_i$, Θ_i — угол между векторами $\vec{\mu}$ и \vec{E} . Например, при полной ориентации диполей с $\vec{\mu} \parallel (100)$ в поле $\vec{E} \parallel [100]$, получаем

$$\frac{K(E)}{K(0)} = \frac{3}{2 + \alpha_0}. \quad (5)$$

Это соотношение позволяет найти анизотропию поглощения единичного диполя из макроскопического поглощения.

Расчет показывает, что применение линейно поляризованного света не увеличивает точность измерения анизотропии поглощения при данной геометрии эксперимента (направление распространения света $\vec{k} \parallel \vec{E}$).

При помощи УФ дихроизма можно также однозначно определить ориентацию примеси [1]. Измерения дихроизма следует проводить при длине волны, соответствующей максимуму поглощения примеси, поскольку при этом абсолютное и относительное изменения поглощения больше.

Измерение УФ поглощения примеси SH^- в галоидных солях калия затруднено из-за близости максимума поглощения примеси к области поглощения матрицы (таблица, данные при 80 К).

УФ поглощение примеси SH^- в галоидных солях калия [5] и положение пика экситонной полосы матриц [13]

Полоса	Длина волны, нм		
	КСI	КBr	KI
Экситонная	159	182	213
Примесная	186	194	—

Эксперименты по дихроизму УФ поглощения проводились в безазотном металлическом гелиевом кристате по методике, близкой к описанной в [1, 14]. Поскольку объект находился в жидком ^4He , для избежания закипания гелия температура поддерживалась ниже λ -точки (2,17 К). Кристалл размерами $15 \times 15 \times 1$ мм помещался между электродами из тонкой сетки, которая прижималась к большим граням кристалла посредством кварцевых пластинок. К электродам прикладывалось постоянное поле напряженностью до $50 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. УФ излучение получали с помощью вакуумного монохроматора СП-68, который был соединен с криостатом сильфоном. Источником света служила водородная лампа. Излучение регистрировалось фотоэлектрическим умножителем ФЭУ-39, сигнал от которого проходил через усилитель и подавался на самопишущий потенциометр КСП-4. Установка позволяла измерять изменение поглощения $[K(0) - K(E)]/K(0) \simeq 1\%$ в УФ области до $\lambda = 180 \text{ нм}$.

3. Адиабатический электрокалорический эффект. При адиабатической деполяризации кристалла, содержащего параэлектрическую примесь, наблюдается эффект охлаждения [3]. Для температур $T \gg \Delta/k$ (Δ — параметр туннельного расщепления) величина охлаждения определяется формулой

$$\Delta T = \frac{N\mu^2 E^2}{6AkT^4}, \quad (6)$$

где A — коэффициент, входящий в решеточную теплоемкость $C_V^L = AT^3$. Из выражения (6) получается величина дипольного момента μ .

Измерение электрокалорического эффекта позволяет оценить время диполь-решеточной релаксации τ , если время снятия поля $\tau_E \simeq \tau$. Для получения охлаждения по формуле (6) необходимо, чтобы $\tau_E > \tau$. Электрокалорический эффект измерялся в кристате с откачкой паров ^3He . Образец в виде кристаллической пластинки находился в умеренном тепловом контакте с ванной ^3He , что позволяло охлаждать кристалл до 0,6 К. Система регистрировала изменение температуры ΔT с точностью до 0,001 К. Приготовление образцов и криостат описаны в [15].

Эксперименты проводились в поле напряженностью до $40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Это типичное значение при использовании пленочных электродов, поскольку вследствие малого радиуса закругления края пленки наступает диэлектрический пробой.

4. Измерение диэлектрической постоянной. В чистых ШГК диэлектрическая постоянная ϵ уменьшается с понижением температуры из-за увеличения плотности вещества. Спад ϵ прекращается, когда $dV/dT \simeq 0$. Примесь с дипольным моментом μ приводит к увеличению ϵ с понижением температуры из-за уменьшения вероятности ее тепловой переориентации (формула Клаузиуса—Мосотти):

$$\frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} - \frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_p + 2} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT}, \quad (7)$$

где ϵ_i и ϵ_p — диэлектрические постоянные соответственно примесного и чистого кристаллов.

При дальнейшем понижении температуры процессу, описываемому формулой (7), начинает противодействовать локальное упорядочение диполей, вследствие чего ϵ_i , достигнув максимума, спадает [16]. Причиной спада ϵ_i в этой области может быть и уменьшение частоты тепловой переориентации диполей по сравнению с частотой переменного электрического поля. Параэлектрические диполи приводят также к максимуму диэлектрических потерь при температуре, близкой к температуре максимума ϵ_i .

В эксперименте измерялись емкость и диэлектрические потери конденсатора, состоящего из кристалла и напыленных на него цинковых пленок — электродов. Электроды плотно прилегали к кристаллу, поскольку даже небольшой воздушный зазор мог привести к значительной погрешности в измерении емкости. Образец помещался в заземленный металлический кожух. Измерения проводились в криостате с откачкой паров ^3He до температуры 0,5 К при частоте 1 кГц. Изменение ϵ с температурой регистрировалось с точностью $\pm 0,001$, причем значение ϵ было примерно 4,5.

Результаты и обсуждение

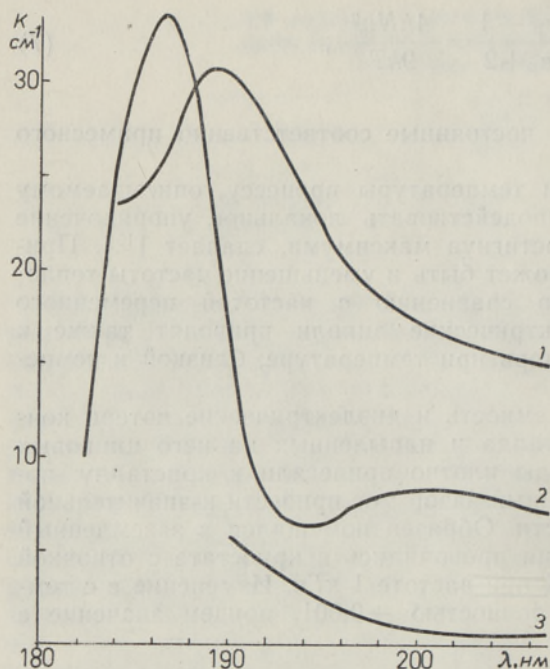
УФ поглощение измерялось у кристалла $\text{KCl}:\text{SH}^-$ с концентрацией $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (рисунок). Никакой тонкой структуры в спектре не было замечено. В $\text{KBr}:\text{SH}^-$ не удалось выделить полосу УФ поглощения SH^- из-за ее близости к экситонной полосе KBr , а в $\text{KI}:\text{SH}^-$ полоса поглощения SH^- , очевидно, полностью перекрывается с экситонной полосой матрицы.

При наложении электрического поля напряженностью до $40 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ в $\text{KCl}:\text{SH}^-$ при 1,7 К изменения в УФ поглощении не наблюдалось.

Температурная зависимость диэлектрической постоянной измерялась у кристаллов $\text{KCl}:\text{SH}^-$, $\text{KBr}:\text{SH}^-$ и $\text{KI}:\text{SH}^-$ с концентрацией соответственно $8 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{18}$ и $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температурах от 0,5 до 80 К. Расчет по формуле (7) показывает, что в случае ориентации диполей внешним электрическим полем изменение диэлектрической постоянной у наших кристаллов по сравнению с чистыми составило бы при 1 К у $\text{KCl}:\text{SH}^-$ $\epsilon_i - \epsilon_p \simeq 0,5$, у $\text{KBr}:\text{SH}^-$ и $\text{KI}:\text{SH}^-$ $\epsilon_i - \epsilon_p \simeq 4$. Полученные нами температурные зависимости ϵ совпадали в пределах точности измерений с данными для чистых кристаллов (для KCl и KBr см. в [17]).

Электрокалорический эффект измерялся на кристалле $\text{KBr}:\text{SH}^-$ с концентрацией $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при нескольких температурах от 0,5 до 1,5 К. Никакого нагревания при наложении поля или охлаждения при его снятии замечено не было. Мы склонны объяснить полученные отрицательные результаты отсутствием вращательной подвижности примеси SH^- в солях калия.

Анализ экспериментальных данных по колебательным спектрам примеси SH^- подтверждает сделанный вывод. Обнаруженные в $\text{KCl}:\text{SH}^-$ в стоксовой области фононного крыла линии валентного колебания (2593 см^{-1}) широкие максимумы авторы [7, 8] отнесли за счет собственных колебаний решетки. Т. Мауринг и К. Ребане [8] также пришли к выводу, что примесь SH^- не обладает в KCl вращательной подвиж-



УФ поглощение в $\text{KCl}:\text{SH}^-$ при 300 (1) и 1,7 К (2) и в KCl при 300 К (3).

колебаний. Первое утверждение вызывает у нас серьезные возражения. Авторы [7] полагают, что линии, отстоящие в $\text{KCl}:\text{SH}^-$ на 78 см^{-1} , а в $\text{KBr}:\text{SH}^-$ на 95 см^{-1} в высокочастотную сторону от линии валентных колебаний SH^- , соответствуют переходу $T_{1u}(J=1) \rightarrow T_{2u}(J=2)$ между расщепленными вращательными уровнями с квантовым числом J в кристаллическом поле с симметрией C_{4v} (см., напр., рис. 17 работы [18], модель Девоншира). Таким образом, для высоты потенциальных барьеров у $\text{KI}:\text{SH}^-$ и $\text{KBr}:\text{SH}^-$ у них получаются значения соответственно 126 и 163 см^{-1} . При такой высоте барьеров величина туннельного расщепления была бы не менее 10 см^{-1} . Однако в наблюдаемой структуре фоновонного крыла [7-10] линии, которые отвечали бы другим разрешенным переходам, в данной картине расщепления отсутствуют. Кроме того, если бы действительно $\Delta \approx 10 \text{ см}^{-1}$, изменились бы значения диэлектрической постоянной: в $\text{KBr}:\text{SH}^-$ и $\text{KI}:\text{SH}^-$ при $T \ll 5 \text{ К}$ было бы $\epsilon_i - \epsilon_p \approx 0,5$. Для этой оценки вместо классического значения поляризуемости $\alpha = \mu^2/3kT$ в формуле (7) использовалось выражение α_1 с учетом туннельного расщепления [19]

$$\alpha_1 = \frac{2\mu^2}{3\Delta} \text{th} \frac{\Delta}{2kT}. \quad (8)$$

Поэтому более убедительна интерпретация линий ИК поглощения в $\text{KBr}:\text{SH}^-$ и $\text{KI}:\text{SH}^-$ М. Маурингом и К. Ребане [8] как проявление собственных решеточных, щелевых и псевдолокальных колебаний.

Из факторов, препятствующих переориентации молекулы SH^- , можно назвать два.

1. В наших кристаллах присутствуют дефекты и дипольные скопления в виде димеров, тримеров и т. д. Наличие скоплений следует из

ностью. Они наблюдали в $\text{KCl}:\text{SH}^-$ дублеты в основной полосе ИК поглощения при 2590 см^{-1} и в полосе первого обертона при 5080 см^{-1} и температуре 80 К. Если бы примесь вращалась, расстояние между обоими дублетами было бы одинаковым, однако измеренные значения отличались в 2 раза.

Пики, наблюдаемые на фоновонном крыле линии валентных колебаний SH^- в $\text{KBr}:\text{SH}^-$ и $\text{KI}:\text{SH}^-$, интерпретируются в [7] двояко: во-первых, как проявление вращательной структуры, расщепленной вследствие туннельных переходов молекулы SH^- через потенциальные барьеры, отделяющие эквивалентные ориентации молекулы и, во-вторых, как проявление щелевых и собственных кристаллических

структуры основной полосы ИК поглощения, а также из температурной и концентрационной зависимостей этой структуры [7, 8].

2. Центр массы SH^- сдвинут относительно центра анионной вакансии, и поэтому для изменения ориентации необходимо туннелирование всей молекулы через барьер.

Представляется вероятным, что названные причины не должны обязательно приводить к полному отсутствию вращательной подвижности.

Заметим, что в [7] для интерпретации экспериментальных данных по ИК поглощению $\text{KCl}:\text{SH}^-$ использовалась модель молекулы SH^- , ориентированной вдоль осей $\langle 100 \rangle$ со смещением ее центра массы на $0,2 \text{ \AA}$ вдоль оси $\langle 100 \rangle$. Такая же ориентация SH^- в KCl предполагалась авторами [20] на основании поляризационных измерений комбинационного рассеяния.

Из концентрации SH^- , полученной титрованием, для УФ поглощения $\text{KCl}:\text{SH}^-$ была найдена величина силы осциллятора $f = 0,15$ по формуле (1); из формулы (2), приведенной в работе [4], следует $f = 0,17$. Эти значения близки к силе осциллятора УФ поглощения в $\text{KCl}:\text{OH}^-$, равной, согласно [14, 21, 22], приблизительно $0,13$. Наблюдаемое УФ поглощение в $\text{KCl}:\text{SH}^-$ связано с переходом электронов $3p(2\pi^4)$ из основного состояния молекулы SH^- с конфигурацией $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4$ в наименьшее экситоноподобное состояние.

Для силы осциллятора молекулы SH^- при ИК поглощении получены следующие значения: в KCl при 2593 см^{-1} $f = 5 \cdot 10^{-7}$, в KBr при 2577 см^{-1} $f = 1,2 \cdot 10^{-6}$ и в KI при 2561 см^{-1} $f = 1,5 \cdot 10^{-6}$. Точность определения $\approx 50\%$. Столь малое значение силы осциллятора показывает, что при валентных колебаниях молекулы SH^- изменение дипольного момента μ мало. Для $\text{KCl}:\text{OH}^-$ ситуация аналогична: при 3640 см^{-1} нами получено $f = 8 \cdot 10^{-7}$.

Авторы выражают глубокую благодарность Тэа Авармаа за определение концентрации SH^- титрованием, Т. Маурингу за предоставление кристаллов и Г. С. Завту за обсуждение результатов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Karppan, S., Lüty, F., J. Phys. Chem. Sol., **34**, 969 (1973).
2. Karppan, S., J. Phys. Chem. Sol., **35**, 621 (1974).
3. Narayanamurti, V., Pohl, R. O., Rev. Mod. Phys., **42**, 201 (1970).
4. Fischer, F., Gründig, H., Phys. Letts., **13**, 113 (1964).
5. Rolfe, J., Appl. Phys. Letts., **6**, 66 (1965).
6. Fischer, F., Z. Phys., **187**, 262 (1965).
7. Chi, C. K., Nixon, E. R., J. Phys. Chem. Sol., **33**, 2101 (1972).
8. Mauring, T., Rebane, K., Phys. Stat. Sol. (b), **67**, 379 (1975).
9. Мауринг Т., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **20**, 232 (1971).
10. Мауринг Т., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **21**, 115 (1972).
11. Cade, P. E., J. Chem. Phys., **47**, 2390 (1967).
12. Кюри Д., Люминесценция кристаллов, М., 1961.
13. Eby, J. E., Teegarden, K. J., Dutton, D. B., Phys. Rev., **116**, 1099 (1959).
14. Kuhn, U., Lüty, F., Solid State Commun., **2**, 281 (1964).
15. Корровитс В. X., Лийдья Г. Г., Тр. ИФ АН ЭССР, **45**, 5 (1976).
16. Känzig, W., Hart, H. R., Roberts, S., Phys. Rev. Lett., **13**, 343 (1964).
17. Robinson, M. C., Hollis Hallett, A. C., Canad. J. Phys., **44**, 2211 (1966).
18. Seward, W. D., Narayanamurti, V., Phys. Rev., **148**, 163 (1966).
19. Fiory, A. T., Phys. Rev., **B4**, 614 (1971).
20. Haldre, T., Mauring, T., Rebane, L., Abstracts of the XI European Congr. Molec. Spectr., No. 124, Tallinn, 1973.
21. Fritz, B., Lüty, F., Anger, J., Z. Phys., **174**, 240 (1963).
22. Klein, M. V. et al., Math. Res. Bull., **3**, 677 (1968).

V. KORROVITS, G. LIIDJA, M. TRUMMAL

SH⁻ LISANDMOLEKULI OPTILISED JA PARAELEKTRILISED OMADUSED KAALIUMI HALOGENIIDIDES

Ultraviolettkiirguse neeldumise elektrodikroismi, elektrokalorilise efekti ja dielektrilise konstandi temperatuurisõltuvuse mõõtmine näitab, et SH⁻ lisandmolekul ei pöörle KCl, KBr ja KI kristallides. On leitud infrapunase kiirguse neeldumise ostsillaatorijõu väärtused nendes süsteemides ($\approx 10^{-6}$).

V. KORROVITS, G. LIIDJA, M. TRUMMAL

OPTICAL AND PARAELECTRICAL PROPERTIES OF SH⁻ IMPURITY IN POTASSIUM HALIDES

Measurements of electro-dichroism of UV absorption, electro-caloric effect and the temperature dependence of dielectric constant indicate that the SH⁻ impurity molecule cannot be oriented in the electric field in KCl, KBr, and KI crystals. Oscillatory strength for IR absorption was found to be $\approx 10^{-6}$ in these systems.