

УДК 535.37; 535.357.54

А. ХААВ, Любовь РЕБАНЕ

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ОДНОФОНОННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В КРИСТАЛЛЕ $\text{KBr}:\text{MnO}_4^-$

(Представил К. К. Ребане)

А. HAAV, Ljubov REBANE. ÜHEFONOONSE KOMBINATSIOONHAJUMISE RESONANTSVOI-
MENDUS $\text{KBr}:\text{MnO}_4^-$ KRISTALLIS

Н. HAAV, Lyubov REBANE. RESONANCE ENHANCEMENT OF THE ONE-PHONON RAMAN
SCATTERING IN $\text{KBr}:\text{MnO}_4^-$ CRYSTAL

Индукцированное дефектами структуры и примесными центрами однофоновое комбинационное рассеяние в кубических кристаллах содержит богатую информацию об изменениях кристаллических колебаний вблизи центра [1].

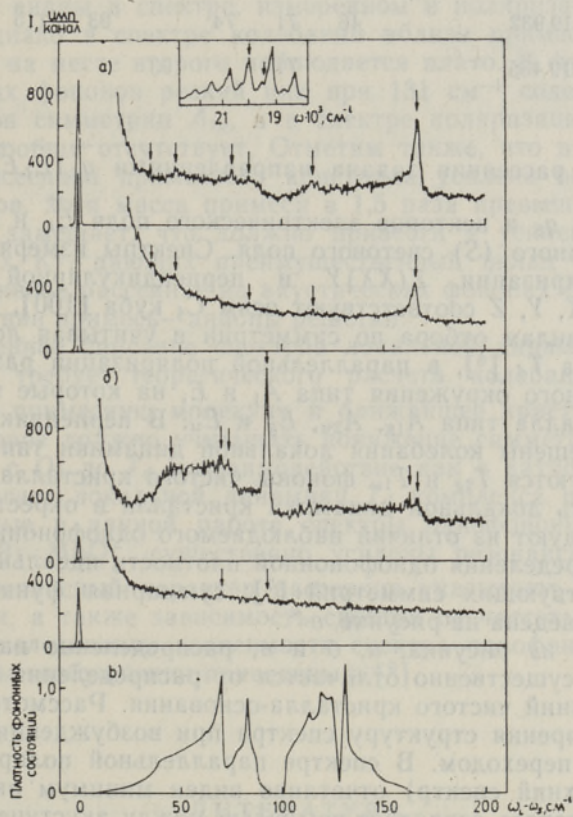
Нами наблюдалось увеличение сечения рассеяния и перераспределение интенсивности в спектрах однофоновое рассеяния, индуцированном примесной молекулой MnO_4^- в анионном узле кристалла KBr при резонансном возбуждении в полосе молекулярного электронного перехода ${}^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$.

Резонансное возбуждение кристалла $\text{KBr}:\text{MnO}_4^-$ приводит к значительному усилению рассеяния на внутримолекулярных колебаниях [2-4]. Частотные зависимости сечения рассеяния на внутримолекулярных колебаниях, в особенности при гелиевых температурах, показывают наличие максимумов усиления, хорошо коррелирующих с максимумами колебательной структуры полосы примесного поглощения [4, 5]. Однако для интерпретации электронно-колебательных переходов в примесной молекуле с участием кристаллических колебаний необходимо детальное знание спектра кристаллических колебаний вблизи примеси.

С этой целью на ориентированных монокристаллах $\text{KBr}:\text{MnO}_4^-$ при 5 К были измерены поляризованные спектры комбинационного рассеяния в области однофоновых частот кристалла ($\omega_L - \omega_S < 200 \text{ см}^{-1}$). Нарушение трансляционной симметрии кристалла вблизи примеси ведет к появлению спектра КРС первого порядка, в котором принимают участие фононы с произвольным значением волнового вектора, разрешенные правилами отбора по симметрии, т. е. индуцированные однофоновые спектры КРС несут прямую информацию о плотностях фоновых состояний дефектной области кристалла.

Спектры регистрировались на двойном монохроматоре SPEX 1402 с голографическими решетками 1800 штр/мм и детектировались в режиме счета фотонов с накоплением сигнала в многоканальном анализаторе LP 4900. Подробное описание аппаратуры и метода приготовления кристаллов KBr , содержащих однозарядные ионы MnO_4^- , приведено в [4]. Возбуждение осуществлялось двумя линиями аргонового лазера ILA-120 5145 и 5017 Å, мощность облучения на входном окне

криостата поддерживалась равной 120 мВт. Обе использованные линии возбуждения попадают в полосу поглощения молекулярного перехода ${}^1T_2 \leftarrow {}^1A_1$ ($2e \leftarrow 1t_1$): возбуждение 5145 \AA (19435 см^{-1}) попадает в область фоновой крыла вибронной полосы $\nu=1$ полностью симметричного колебания ν_1 , а возбуждение 5017 \AA (19932 см^{-1}) попадает в резонанс с бесфононным переходом на уровень $\nu=2$ того же колебания (см. вставку на рисунке).



Спектры однофононного рассеяния примесного кристалла $\text{KBr}:\text{MnO}_4^-$ при 5 К в параллельной — $Z(XX)Y$ (а) и перпендикулярной — $Z(XZ)Y$ (б) поляризациях при двух частотах возбуждения — 19932 и 19435 см^{-1} (верхние и нижние спектры в а и б соответственно). Спектральная ширина щели — $1,5 \text{ см}^{-1}$, регистрация — 10 с/канал . а — Теоретическое распределение фоновой плотности в чистом кристалле KBr . На вставке приведена полоса примесного поглощения примесной молекулы MnO_4^- в KBr при 5 К. Стрелками указаны положения частот возбуждения.

При обеих частотах возбуждения наблюдалось рассеяние в области однофононных переходов, индуцированное ионами MnO_4^- (см. рисунок), которое превалировало над другими дефектами (напр., ионами MnO_2^-) благодаря селективному резонансному усилению. При возбуждении в резонанс с бесфононным переходом спектр имеет более четкую структуру, что позволяет на его основе рассматривать вопрос об искажениях кристаллических колебаний KBr в окружении иона MnO_4^- . Положения всех особенностей в спектре однофононного рассеяния приведены в таблице.

| Геометрия экспери- мента | Частота возбужде- ния, см^{-1} | Положения максимумов, см^{-1} | | | | | |
|--------------------------------|---|--|----|----|----|-----|-------------|
| $Z(XX)Y$ | 19 932 | 36 | 48 | 76 | 84 | 115 | 167 |
| | 19 435 | 37 | 48 | | 85 | 116 | 167 |
| $Z(XZ)Y$ | 19 932 | | 46 | 71 | 74 | 93 | 115 163 167 |
| | 19 435 | | | 71 | 93 | | |

Геометрия рассеяния задана направлениями $\vec{q}_L(\vec{E}_L\vec{E}_S)\vec{q}_S$ волновых векторов \vec{q}_L и \vec{q}_S и векторов электрического поля \vec{E}_L и \vec{E}_S падающего (L) и рассеянного (S) светового поля. Спектры измерялись в параллельной поляризации $Z(XX)Y$ и перпендикулярной поляризации $Z(XZ)Y$, где X, Y, Z соответствуют осям S_4 куба $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Согласно правилам отбора по симметрии и учитывая локальную симметрию центра T_d [6], в параллельной поляризации разрешены колебания локального окружения типа A_1 и E , на которые проектируются фононы кристалла типа A_{1g}, A_{2u}, E_g и E_u . В перпендикулярной поляризации разрешены колебания локальной динамики типа T_2 , на которые проектируются T_{2g} и T_{1u} фононы чистого кристалла.

Особенность локальной динамики кристалла в окрестности примесного иона следуют из отличий наблюдаемого однофононного спектра и функций распределения однофононной плотности идеального кристалла КВг соответствующих симметрий [7]; суммарная функция фононной плотности приведена на рисунке, в^* .

Как видно из рисунка, a, b и в , распределение интенсивности в спектре КРС существенно отличается от распределения плотности фононных состояний чистого кристалла-основания. Рассмотрим детальнее с этой точки зрения структуру спектра при возбуждении в резонанс с бесфононным переходом. В спектре параллельной поляризации (рисунок, a — верхний спектр) отчетливо виден минимум около 100 см^{-1} , положение которого совпадает со щелью между акустическими и оптическими фононами чистого кристалла КВг, а также отчетливый максимум 167 см^{-1} на краю ветви оптических фононов, который показывает образование квазилокального оптического колебания симметрии A_1 или E . Видны также максимумы на частотах 36, 48, 76 и 84 см^{-1} в акустической ветви и на частоте 115 см^{-1} в оптической ветви.

В спектре перпендикулярной поляризации (рисунок, b , верхний спектр) прежде всего выделяется узкая и интенсивная щелевая мода частотой $92,5 \text{ см}^{-1}$, появление которой свидетельствует о значительном изменении силовых постоянных, соответствующих T_2 -смещениям ближайшего окружения примеси. Кроме того, видны особенности спектра акустических фононов на частотах 46, 71, 74 и оптических на частотах 115, 163 и 167 см^{-1} .

При возбуждении в области фононного крыла вибронной полосы $\nu=1$ полносимметричного колебания (рисунок, a и b , нижние спектры) спектр менее выразительный. В параллельной поляризации наблюдается только один острый максимум на частоте 167 см^{-1} на краю оптической ветви, а остальные максимумы малоинтенсивные и размазан-

* Авторы благодарны Г. С. Завту за предоставление функций фононной плотности кристалла КВг.

ные. В перпендикулярной поляризации на сплошном фоне рассеяния видны только два слабых максимума на частотах 71 и 93 см⁻¹.

Сопоставление спектров на рисунке показывает, что имеет место существенное изменение кристаллических колебаний в окружении примеси. Об этом свидетельствуют прежде всего оптическая и щелевая локальные моды. Кроме того, наблюдается существенное перераспределение плотности фононных состояний. Так, наиболее четкие максимумы фононной плотности чистого КВг при 70 и 83 см⁻¹ (акустическая ветвь) содержат большой вклад фононов симметрии T_{1u} , которые должны быть видны в спектре, измеренном в поляризации (XZ) (рисунки, б). Однако в спектре колебаний вблизи примеси первый пик едва виден, а на месте второго наблюдается плато. В функции плотности оптических фононов резкий пик при 131 см⁻¹ содержит большой вклад фононов симметрии A_{1g} , а в спектре поляризации (XX) такая особенность вообще отсутствует. Отметим также, что в спектре однофононного рассеяния примесного кристалла усилена область акустических фононов, хотя масса примеси в 1,5 раза превышает массу Вг⁻, который она замещает, что должно привести к усилению рассеяния на колебаниях K^+ , дающих преимущественный вклад в оптическую ветвь. Интенсивное рассеяние на акустических фононах свидетельствует о взаимодействии примеси—анионы решетчатых.

Количественное описание спектров локальной динамики кристалла КВг: MnO_4^- требует теоретического расчета колебаний комплекса, включающего примесную молекулу и ближайшее кристаллическое окружение, которое должно учитывать понижение симметрии кристаллического поля с O_h до T_d и взаимодействие как с катионами, так и с анионами. Расчет локальной динамики T_d комплекса приведен в [8].

Приведенные в данной работе спектры однофононного рассеяния кристалла КВг: MnO_4^- существенно усилены резонансным возбуждением. На резонансный характер рассеяния указывают усиление сечения рассеяния, а также зависимость спектра от частоты возбуждения. Результаты исследования зависимости спектра однофононного рассеяния от частоты возбуждения приведены в [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане К. К., Завт Г. С., Ребане Л. А. В кн.: Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. М., «Наука», 1978, 103—149.
2. Максимова Т. И., Решетняк Н. Б. ФТТ, 21, № 9, 2677—2684 (1979).
3. Максимова Т. И., Минтаиров А. М. ФТТ, 28, № 3, 827—832 (1986).
4. Ребане Л. А., Хаав А. А. ФТТ, 28, № 4, 1026—1034 (1986).
5. Rebane, L. A. J. Phys., 46, № 10, C7, 435—439 (1985).
6. Manzelli, P., Taddei, G. J. Chem. Phys., 51, № 4, 1484—1488 (1969).
7. Hardy, Y. R., Karo, A. M. In: The Lattice Dynamics and Statics of Alkali Halide Crystals. New York, Plenum Press, 1979.
8. Блумберг Г. Э., Ребане Л. А. ФТТ, 29, № 8, 2255—2262 (1987).
9. Ребане Л. А., Блумберг Г. Э., Фимберг Т. А. Письма в ЖЭТФ, 44, вып. 7, 339—342 (1986).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/II 1987