

УДК 535.342.2

©1994

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ И ИХ СКРЫТАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Т.И.Максимова, А.М.Миктаилов

С помощью поляризованных спектров резонансного комбинационного рассеяния света обнаружена и изучена скрытая анизотропия центров MnO_4^- в смешанных кристаллах $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}$ с примесью ионов MnO_4^- . Это явление связывается с понижением симметрии примесных центров в кристалле. Проведен количественный анализ наблюдавшейся зависимости положения и ширины линий комбинационного рассеяния света от соотношения компонентов твердого раствора в диапазоне концентраций брома от 0 до 0.5.

Существует ряд оптических явлений, в которых обнаруживается так называемая «скрытая» оптическая анизотропия кубических кристаллов. Скрытая анизотропия в таких кристаллах возникает благодаря присутствию в высокосимметричной решетке локальных нарушений, которые приводят к созданию центров, имеющих анизотропное строение. Хотя каждый такой центр является оптически анизотропным, из-за того что центр может занимать несколько эквивалентных положений (например, вдоль осей симметрии кристалла), в оптических экспериментах имеет место усреднение анизотропных свойств центров. Это приводит к оптической изотропии кристалла в целом при скрытой анизотропии отдельных центров.

Изучение этого явления не только представляет самостоятельный интерес, но и имеет важное значение для получения разносторонней информации о примесных центрах. Впервые явление скрытой анизотропии было подробно рассмотрено в работе [1] для кубических щелочно-галогенидных кристаллов с разными типами анизотропных центров. В работе [2] наблюдалась скрытая анизотропия локализованных экситонов в спектрах поляризованной люминесценции полупроводниковых твердых растворов. Анализ проявления скрытой анизотропии центров в комбинационном рассеянии света для кубических кристаллов проведен в работах [3,4].

Своеобразный случай скрытой анизотропии высокосимметричных примесных центров реализуется в смешанных щелочно-галогенидных кристаллах, когда понижение симметрии центров обусловлено хаотичностью расположения галогенов вблизи центра. Скрытая анизотропия такого типа была обнаружена в настоящей работе, в которой были изучены поляризованные спектры резонансного комбинационного рас-

сеяния (РКР) двухкомпонентного раствора $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}$, содержащего небольшое количество молекулярных ионов MnO_4^- тетраэдрической симметрии T_d . Было показано, что в спектрах РКР наблюдается нарушение правил отбора для полносимметричного колебания и его обертонов, а также для трижды вырожденного локального колебания иона MnO_4^- , связанное с положением симметрии этого центра в кристалле. Количественное рассмотрение, проведенное в рамках такой модели, объяснило наблюдающуюся зависимость положения и ширины линий РКР на локальных колебаниях иона MnO_4^- от соотношения компонентов твердого раствора.

1. Синтез кристаллов

Нами исследовались как чистые, так и смешанные кристаллы иодида и бромиды калия, содержащие примесь молекулярных ионов MnO_4^- . Синтез смешанных щелочно-галогидных кристаллов с примесью ионов большого радиуса (1.55 \AA для MnO_4^-) представляет значительные трудности, так как растворимость таких примесных ионов даже в чистых кристаллах чрезвычайно мала (коэффициент распределения $K = 10^{-3} \div 10^{-4}$). Насколько нам известно из литературы, смешанные кристаллы щелочных галогенидов, активированных ионами перманганата (MnO_4^-), получены и исследованы в нашей работе впервые.

Монокристаллы для исследования выращивались из расплава соответствующих щелочно-галогидных солей с добавлением марганцовокислого калия (KMnO_4) и щелочи (KOH). Последняя добавлялась для предотвращения распада ионов перманганата. Концентрация KMnO_4 в расплаве составляла 0.1–0.5 mol %. Выращенные кристаллы содержали примесь ионов MnO_4^{2-} . Содержание их в кристалле контролировалось по спектрам инфракрасного и электронного поглощения. Для создания в кристаллах примесных центров MnO_4^- образцы подвергались воздействию постоянного электрического поля при высокой температуре по методике, использованной в наших предыдущих работах [5,6]. В результате электрохимического процесса окисления ионы марганата превращаются в перманганат-ионы: $\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^- + e$. Следует заметить, что смешанные кристаллы являются нестабильными при любом соотношении составляющих компонент и имеют тенденцию к фазовому распаду.

2. Экспериментальные результаты

Для того чтобы проследить, как влияет изменение соотношения компонент твердого раствора на колебания примесной молекулы, нами были изучены спектры РКР, а также спектры оптического поглощения кристаллов $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}:\text{MnO}_4^-$ для набора концентраций брома x от 0 до 0.5.

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения в области дипольно-разрешенного перехода ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(I_{t_1} \rightarrow 2e)$ иона MnO_4^- при различных концентрациях ионов иода и брома в матрице твердого раствора. Как видно из этого рисунка, при увеличении концентрации брома электронно-колебательные состояния, образующие виброн-

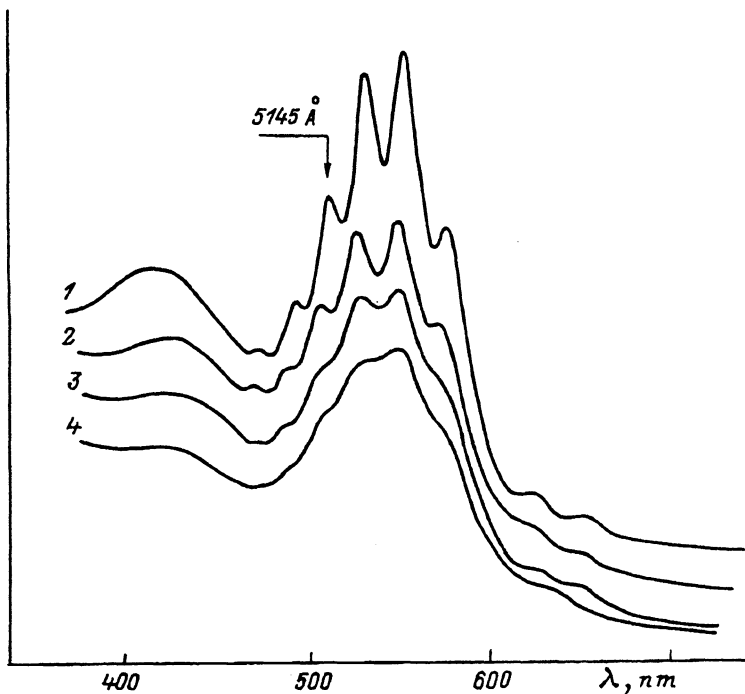


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}:\text{MnO}_4^-$ при различных концентрациях брома x в диапазоне от 0 до 0.5. $T = 100 \text{ K}$. 1 — $x = 0$, 2 — 0.1, 3 — 0.3, 4 — 0.5. По оси ординат — поглощение (а.е.).

ную структуру полосы поглощения, испытывают сильное неоднородное уширение, которое приводит к размытию вибронной структуры, а затем к ее полному исчезновению при концентрации брома $x = 0.5$.

Комбинационное рассеяние света при возбуждении в полосу примесного поглощения в силу своего резонансного характера является многофононным, поэтому спектры РКР содержат гораздо более богатую информацию о колебательных состояниях примесного центра, чем спектры оптического поглощения и люминесценции. Из спектров РКР смешанных кристаллов мы получаем также информацию о влиянии случайного потенциала на электронные состояния примесного центра, так как нарушение локальной симметрии примесного центра в твердом растворе ведет к понижению симметрии резонансных электронных состояний и к изменению правил отбора в РКР.

Спектр комбинированного рассеяния кристаллов $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}:\text{MnO}_4^-$ при возбуждении $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ и $T = 100 \text{ K}$, полученный для концентрации брома 0.3, приведен на рис. 2. Он состоит из узких линий, обусловленных многофононным спектром локальных колебаний иона MnO_4^- : полносимметричным колебанием ν_1 и его обертонами, трижды вырожденными колебаниями ν_3 и ν_4 и составными тонами $n\nu_3 + \nu_1$. Такого же вида спектры наблюдались и для других исследованных концентраций твердого раствора. Таким образом, спектры РКР молекулярных ионов в смешанных кристаллах, полученные при селективном возбуждении в неоднородно-уширенный контур электронно-колебательного по-

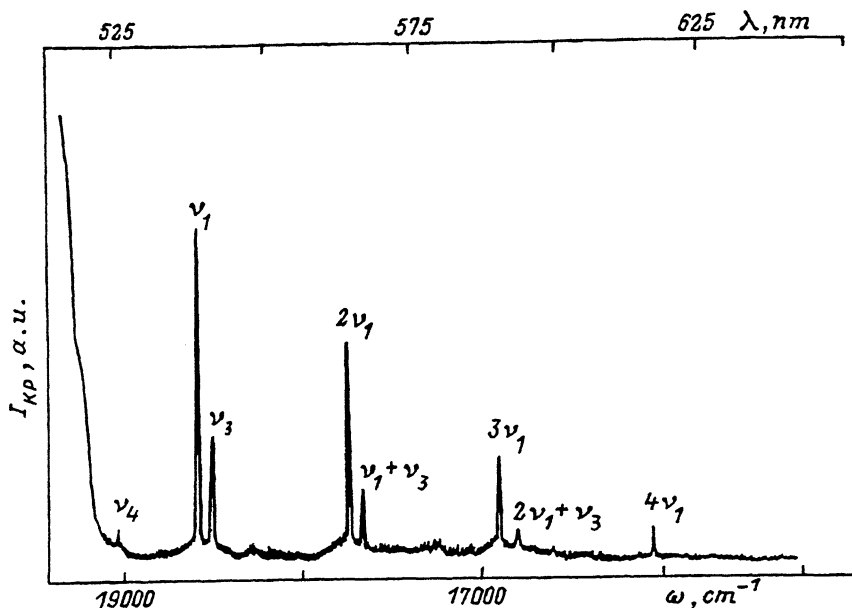


Рис. 2. Спектр РКР кристалла $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}:\text{MnO}_4^-$ при концентрации $x = 0.3$. $T = 100 \text{ K}$, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

глощения, имеют дискретный характер и на первый взгляд сохраняют сходство со спектрами чистых кристаллов. Более детальное исследование поляризованных спектров РКР, однако, показало, что в твердых растворах нарушаются правила отбора, характерные для локальных колебаний тетраэдрических ионов в чистых щелочно-галогенидных кристаллах. Так, если колебание $\nu_1(A_1)$ в чистом кристалле полностью поляризовано и наблюдается только в диагональной поляризации $z(yu)x$, то в смешанном кристалле около 10% интенсивности этого колебания проявляется в недиагональной поляризации $z(yz)x$ (рис. 3). Аналогичное нарушение правил отбора наблюдается и для наиболее интенсивных обертонов колебания ν_1 и для трижды вырожденного колебания ν_3 , которое становится активным в обеих поляризациях. Кроме того, происходит сдвиг линий РКР и их уширение, которые зависят от концентрации твердого раствора.

На рис. 4 приведена полоса, соответствующая колебанию ν_3 в спектре РКР для различных концентраций твердого раствора. При переходе от чистого $\text{KI}(x = 0)$ к чистому $\text{KBr}(x = 1)$ максимум полосы плавно смещается от 912 до 923 cm^{-1} . Одновременно ширина полосы увеличивается, причем эффект уширения довольно значителен: при $x = 0.5$ полуширина становится в 3 раза больше, чем при $x = 0.1$. Положения максимумов и значения полуширин колебаний, определенные из спектров РКР кристаллов $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}:\text{MnO}_4^-$, приведены в таблице. Концентрационная зависимость положений максимумов контуров линий РКР, соответствующих колебаниям ν_1 , $2\nu_1$, $3\nu_1$ и ν_3 , приведена на рис. 5. Анализ показал, что эти зависимости всюду хорошо аппроксимируются линейной функцией x (см. раздел 3).

Рис. 3. Деполаризация полно-симметричного колебания $\nu_1(A_1)$ иона MnO_4^- в смешанных кристаллах $KBr_xI_{1-x}:MnO_4^-$. $T = 300$ K, $\lambda = 5145$ Å. $x=0$ (a) и 0.5 (b). 1 — $z(yz)x$, 2 — $z(yz)x$.

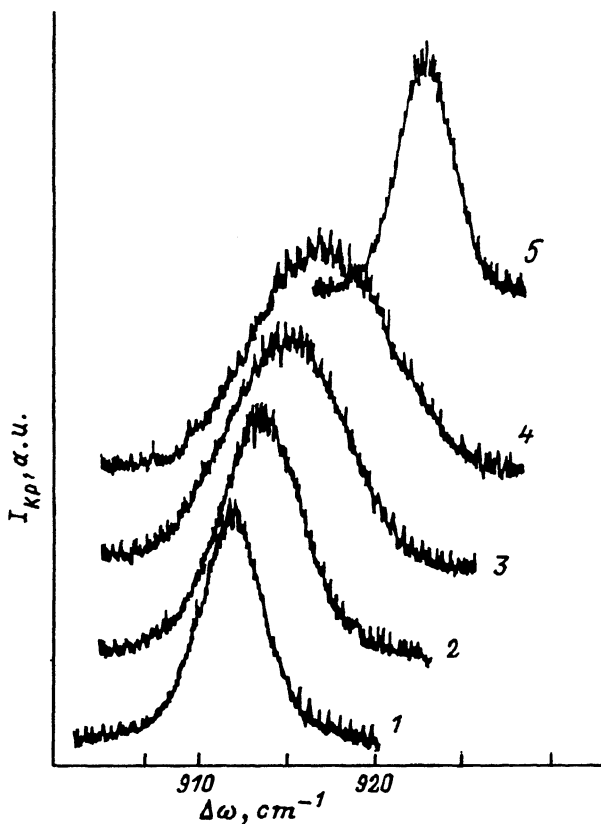
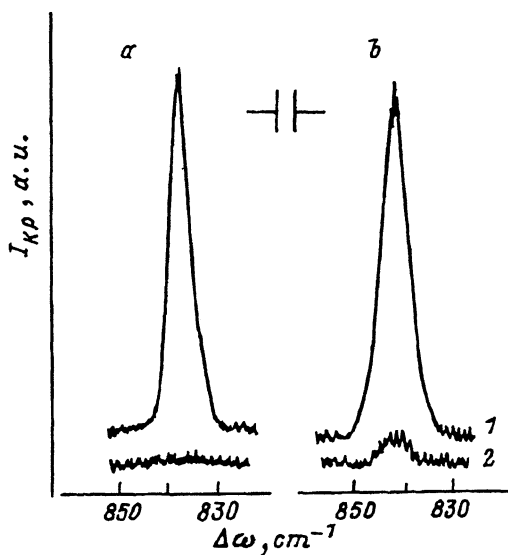


Рис. 4. Спектры РКР кристаллов $KBr_xI_{1-x}:MnO_4^-$ в области колебания $\nu_3(F_2)$ иона MnO_4^- при различных концентрациях x в диапазоне от 0 до 1. 1 — $x = 0$, 2 — 0.1, 3 — 0.3, 4 — 0.5, 5 — 1.0.

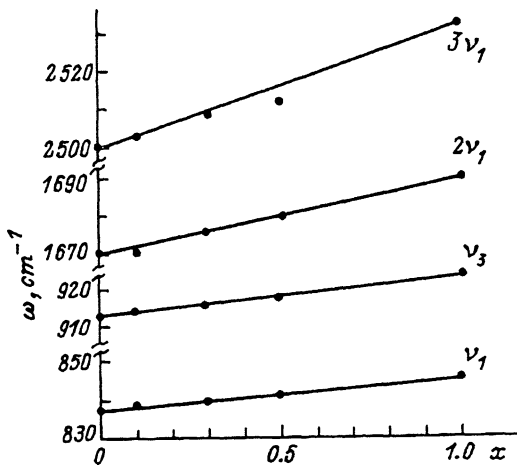


Рис. 5. Зависимость частот локальных колебаний иона MnO_4^- в спектре РКР кристалла $\text{KBg}_x\text{I}_{1-x}\text{MnO}_4^-$ от концентрации x .

Точки — эксперимент, прямые линии — линейная аппроксимация этой зависимости. $T = 300 \text{ K}$, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

Экспериментальные кривые (рис. 6) демонстрируют зависимость полуширин линий РКР от концентрации твердого раствора. Зависимость уширения линии от концентрации имеет существенно нелинейный характер. Результаты эксперимента сопоставляются с теоретическими кривыми, рассчитанными по формуле (4) (см. раздел 3).

3. Обсуждение результатов

Проанализируем возможные причины, которые могли бы привести к наблюдавшейся в исследованных кристаллах деполяризации и уширению линий внутримолекулярных колебаний иона MnO_4^- . Как было показано в [5-7], ионы MnO_4^- ориентируются в решетке чистых щелочно-галогидных кристаллов таким образом, что связи Mn-O располагаются по кристаллографическим осям $\langle 111 \rangle$, что обеспечивает сохранение точечной симметрии иона T_d . При этом ионы MnO_4^- имеют

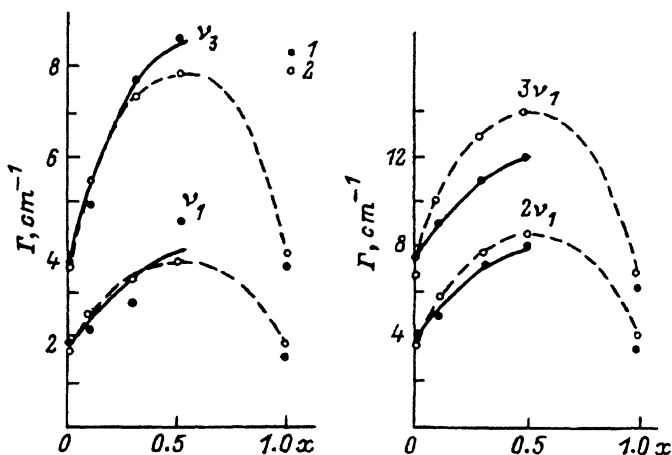


Рис. 6. Концентрационная зависимость полуширин линий РКР локальных колебаний иона MnO_4^- в кристалле $\text{KBg}_x\text{I}_{1-x}\text{MnO}_4^-$.

1 — эксперимент, 2 — теория. $T = 300 \text{ K}$, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

Частоты ν и полуширины Γ (см⁻¹) внутримолекулярных колебаний иона MnO_4^- в спектрах РКР смешанных кристаллов $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$

Концентрация x	ν_1		ν_3		$2\nu_1$		$3\nu_1$	
	ν	Γ	ν	Γ	ν	Γ	ν	Γ
0.0	838	1.8	912	3.9	1670	4.0	2500	7.4
0.1	839	2.1	913	6.0	1672	4.8	2503	9.0
0.3	840	2.7	915	8.0	1676	7.2	2507	11.1
0.5	841	4.6	917	8.7	1679	8.0	2511	12.0
1.0	846	1.5	923	3.5	1689	3.2	2531	6.4

два эквивалентных положения в кристалле в соответствии с известной формулой [8], дающей кратность ориентационного вырождения: $r = G/g$, где $G = 24$ (порядок группы симметрии кристалла), а $g = 12$ (порядок группы симметрии центра). При введении тетраэдрических ионов в решетку щелочно-галогидного кристалла кубической симметрии в идеальном случае все примесные ионы имеют одинаковое окружение. Ближайшее окружение примесного молекулярного иона влияет на его параметры: расположение составляющих его атомов, упругие характеристики. Это проявляется в спектрах электронного поглощения и в спектрах комбинационного рассеяния. Действие окружения в этом случае сводится к изменению параметров, одинаковому для всех центров.

Иная ситуация имеет место в смешанном кристалле с анионным замещением, где расположение ионов Br и I по анионным позициям носит статистический характер. Ввиду того что в оптический центр входит и участок кристалла вблизи примесного иона, беспорядок замещения в твердом растворе приводит к нескольким следствиям: во-первых, к тому, что реальная точечная симметрия примесного центра понижается; во-вторых, к дисперсии всех микроскопических параметров, что, в частности, проявляется в неоднородном уширении как электронных, так и колебательных спектров. Как мы видим, в спектре комбинационного рассеяния это приводит к сдвигу колебательных частот и уширению соответствующих линий при изменении концентрации твердого раствора.

Если симметрия центра понижается сильно, то возможно нарушение правил отбора для локальных колебаний примесного иона. Как указывалось выше, в спектрах РКР кристаллов $\text{KBr}_x\text{I}_{1-x}$ с примесью ионов MnO_4^- наблюдалась деполяризация колебания ν_1 и его повторений. Анализ тензоров комбинационного рассеяния для центров различной симметрии в кубических кристаллах в соответствии с работой [3] показывает, что недиагональные компоненты тензора рассеяния на полносимметричном колебании появляются только у центров низкой симметрии — моноклинной и триклинной. Следовательно, можно предположить, что появление полносимметричного колебания ν_1 в поляризации $z[yz]x$ вызвано понижением симметрии центра по крайней мере до C_{2h} , C_3 или C_2 и является проявлением скрытой анизотропии центра.

Теперь рассмотрим простую модель, которая позволяет вычислить неоднородный контур линии в спектрах РКР иона MnO_4^- в смешанных кристаллах. Ион MnO_4^- занимает в щелочно-галогидном кристалле узел в подрешетке галогенов, в которой при образовании смешанного кристалла происходит замена иода бромом. Учитывая сильно локализованный характер примесного центра MnO_4^- , при рассмотрении влияния матрицы на свойства центра можно учитывать только первую координационную сферу галогенов. В среднем при концентрации брома в твердом растворе x в первой координационной сфере $12x$ ионов было бы ионами Br, а $12(1-x)$ — ионами иода. Флуктуации состава приводят к отклонению от этого значения в разных точках кристалла. В предположении случайного распределения ионов обоого сорта вероятность того, что при концентрации брома в твердом растворе, равной x , M ионов из случайно выбранных 12 окажутся ионами брома, описывается хорошо известным из теории вероятностей биномиальным распределением [6]

$$P(12, M) C_{12}^M x^M (1-x)^{12-M}, \quad (1)$$

где

$$C_{12}^M = \frac{12!}{M!(12-M)!}$$

— биномиальный коэффициент. Будем считать, что частота внутримолекулярного колебания примесного иона не зависит от того, каким образом M ионов распределены по 12 окружающим позициям. Если предположить, что частота локального колебания единичного центра ω_x линейно зависит от состава ближайшего окружения, то в результате усреднения можно написать

$$\omega_x = \sum_{M=0}^{12} P^x(12, M) \frac{M\omega_{\text{Br}} + (12-M)\omega_{\text{KI}}}{12} = \omega_{\text{KBr}}x + \omega_{\text{KI}}(1-x), \quad (2)$$

где ω_{KBr} и ω_{KI} — частоты локальных колебаний в чистых кристаллах.

Сплошной линией на рис. 5 изображена теоретически рассчитанная концентрационная зависимость частот локальных колебаний. Из рис. 5 видно, что практически для всех частот удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные линейной зависимостью, выражаемой формулой (2). Предполагая далее, что однородный контур имеет лоренцову форму

$$I_0(\omega, \omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2}, \quad (3)$$

где однородная полуширина γ не зависит от сорта атомов, окружающих примесь, можно получить формулу, описывающую неоднородный контур линии при усреднении с помощью биномиального распределения вкладов от случайных флуктуаций состава твердого раствора в виде

$$I^x(\omega) = \sum_{M=0}^{12} P^x(12, M) I_0(\omega, \omega_{M,12}). \quad (4)$$

Здесь мы пренебрегаем резонансным изменением зависимости интенсивности комбинационного рассеяния от возбуждающей частоты для

центров с различным M , предполагая, что основной вклад в этот контур дают центры с M , близким к среднему значению ($M = 12x$). Кроме того, анализ спектров оптического поглощения исследованных кристаллов для концентраций от 0 до 0.5 приводит нас к выводу о том, что контур профиля возбуждения РКР должен мало меняться для центров различного типа, ибо сдвиг центра тяжести полосы поглощения иона MnO_4^- в этом диапазоне концентраций мал и не превышает ширины четвертого вибронного повторения, в который попадает возбуждающая линия 5145 \AA (рис. 1).

По формуле (4) нами были рассчитаны формы линий различных колебаний иона MnO_4^- для $x = 0.1, 0.3$ и 0.5 , из которых затем были определены неоднородные ширины линий Γ . Результаты сопоставления теоретических и экспериментальных данных (рис. 6) показывают, что использованная модель хорошо описывает экспериментальную зависимость полуширины от концентрации для колебаний $\nu_1, 2\nu_1$ и ν_3 . В то же время для колебания $3\nu_1$ расчет дает несколько завышенное значение полуширины. Причиной этого, возможно, является влияние резонансного характера рассеяния на неоднородный контур линии комбинационного рассеяния, которое не учитывалось при расчете по формуле (4).

Таким образом, на примере кристаллов KV_xI_{1-x} с примесью ионов MnO_4^- показано, что поляризованные спектры многофононного примесного РКР дают новую информацию о неупорядоченных кристаллических решетках, а также о влиянии разупорядочения на свойства молекулярных примесных центров.

В заключение авторы благодарят А.А.Каплянскогo и А.К.Пржевуcкoгo за поддержку работы и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Феофилов П.П., Каплянский А.А. // УФН. 1962. Т. 76. № 2. С. 201–238.
- [2] Вербин С.Ю., Пермогоров С.А., Резницкий А.Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 346–352.
- [3] Каплянский А.А., Негодуйко В.К. // Опт. и спектр. 1973. Т. 35. № 3. С. 462–469.
- [4] Zhou J.F., Goovoerts E., Schoemaker D. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29 N 10. P. 5509–5532.
- [5] Максимова Т.И., Минтаиров А.М. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 4. С. 1164–1166.
- [6] Максимова Т.И., Минтаиров А.М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1422–1435.
- [7] Максимова Т.И., Минтаиров А.М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 4. С. 993–998.
- [8] Каплянский А.А. // Опт. и спектр. 1964. Т. 16. № 4. С. 602–614.
- [9] Колмогоров А.Н. Основные понятия теории вероятностей. М.: Наука, 1974. С. 336.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 июня 1993 г.
В окончательной редакции
15 ноября 1993 г.