

ФОНОННЫЕ КРЫЛЬЯ СПЕКТРА РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ИОНА MnO_4^- В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Т. И. Максимова, А. М. Минтаиров, Я. Петцельт, С. Почесова

При низких температурах обнаружено резонансное комбинационное рассеяние (РКР) первого порядка, индуцированное примесными ионами MnO_4^- , и фоновые крылья (ФК) линий РКР в кристаллах $KBr (MnO_4^-)$ и $RbBr (MnO_4^-)$. В диапазоне 2—300 К проведено детальное исследование структуры поляризованных спектров РКР в области ФК локальных колебаний различной симметрии, а также в низкочастотной области вблизи возбуждающей линии. Установлено, что в ФК спектра РКР проявляются особенности однофононной проективной плотности состояний в окрестности примеси, причем в ФК линий неполносимметричного колебания $\nu_4 (F_2)$ диагональные и недиагональные проективные плотности проявляются в запрещенных поляризациях. Пики ИК активной F_2 -проективной плотности наблюдались и в спектрах длинноволнового ИК поглощения. Показано, что интенсивность резонансного рассеяния первого порядка от «дефектных» областей кристалла пропорциональна $\sim T^{-3}$.

В настоящее время в литературе широко исследуются спектры резонансного комбинационного рассеяния (РКР) иона MnO_4^- в щелочно-галогидных кристаллах [1-5]. В [3-5] при низких температурах в спектрах РКР кристаллов $KBr (MnO_4^-)$ и $RbBr (MnO_4^-)$ кроме узкополосных многофононных спектров РКР на внутримолекулярных локальных колебаниях иона MnO_4^- наблюдалась дополнительная структура — ряд широких полос у основания линий локальных колебаний. Природа этих полос, однако, в литературе подробно не рассматривалась.

В настоящей работе проведено детальное исследование в поляризованном свете спектров РКР кристаллов $KBr (MnO_4^-)$ и $RbBr (MnO_4^-)$, их температурной и частотной зависимостей в области высокочастотных локальных колебаний иона MnO_4^- . Исследована также область фононного спектра кристаллов методами РКР и длинноволнового инфракрасного (ИК) поглощения.

1. Фононные крылья локальных колебаний

Спектры РКР регистрировались на спектрометрах Coderg—PHO и Dilor Z-24 в режиме счета фотонов. Возбуждение осуществлялось Ar^+ -лазером CR-8, а также лазером на красителе модели CR-599—01 (диапазон перестройки 540—580 нм). Для исключения реабсорбции в опытах использовались тонкие кристаллы толщиной 1 мм. Поляризованные спектры измерялись на ориентированных кристаллах в геометриях $z(yu)x$ и $z(yz)x$, где x, y, z — оси четвертого порядка кристалла. Спектры ИК поглощения измерялись на Фурье спектрометре IFS-113-V

На рис. 1 представлен общий вид спектра РКР иона MnO_4^- в $RbBr$ при температурах 300, 100 и 2 К при возбуждении линией 5145 Å, попадающей в область первого электронно-колебательного повторения примесной полосы поглощения (вставка на рис. 1). Как видно из рисунка, при всех температурах в спектре наблюдаются эквидистантные с периодом 850 см^{-1}

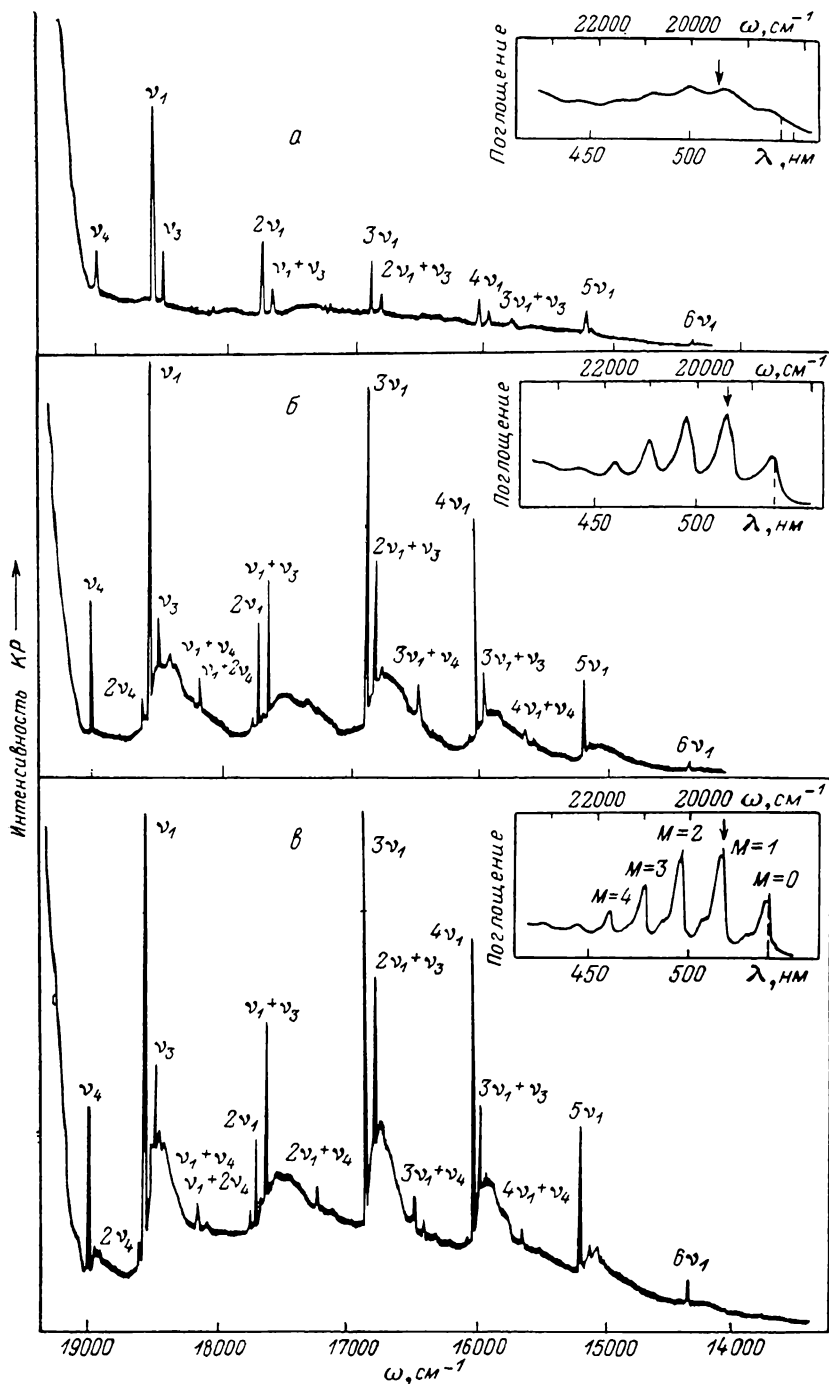


Рис. 1. Температурная зависимость спектра РКР кристалла RbBr(MnO₄) при возбуждении $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ (19436 см⁻¹).

На вставках приведена электронно-колебательная полоса поглощения ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2 (i_1 \rightarrow 2e)$, стрелкой обозначено положение возбуждающей линии, пунктиром — положение БФЛ.
T, K: а — 300, б — 100, в — 2.

наборы узких линий — многофононные прогрессии РКР, обусловленные обертонами и составными тонами внутримолекулярных колебаний иона MnO_4^- ν_1 (A_1), ν_3 (F_2), ν_4 (F_2). При температурах 100 и 2 К у основания наиболее интенсивных линий в спектре видны дополнительные широкие полосы (шириной $\sim 250 \text{ см}^{-1}$ при 2 К), повторяющиеся с тем же периодом. При повышении температуры интенсивность этих полос падает и они размываются. Аналогичные температурные изменения спектра РКР, связанные с появлением при низких температурах широких полос, наблюдались и в кристалле $\text{KBr}(\text{MnO}_4^-)$. Исследования частотной зависимости вида спектра при сканировании возбуждающей частоты в пределах нулевого электронно-колебательного максимума полосы оптического поглощения

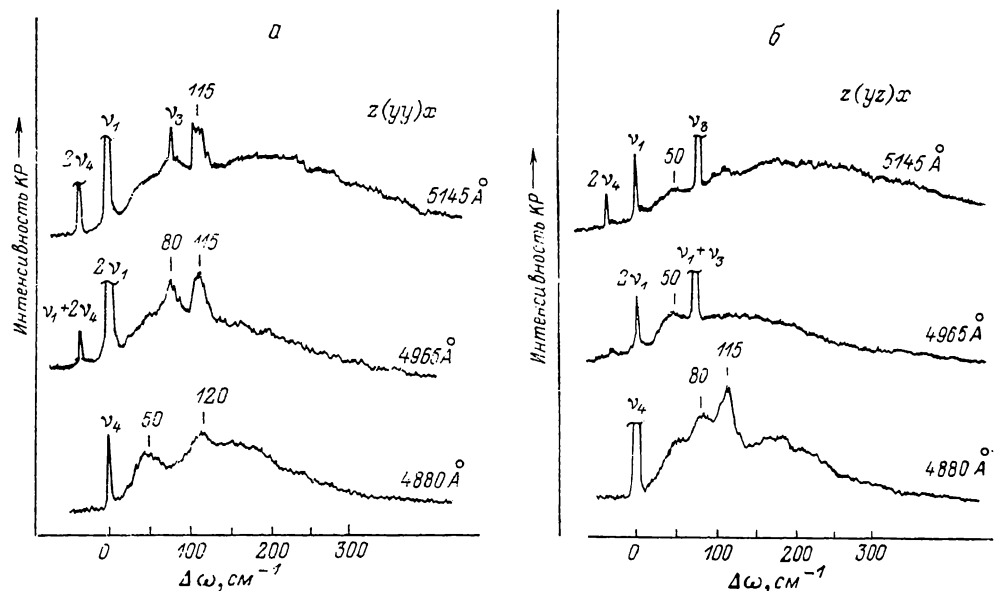


Рис. 2. Фононные крылья колебаний ν_1 , $2\nu_1$, ν_4 в спектрах РКР кристалла $\text{RbBr}(\text{MnO}_4^-)$ при 100 К в геометриях.

a — $z(yz)x$, b — $z(yz)x$.

показало, что эти полосы также относятся к РКР и представляют собой фононные крылья (ФК) локальных колебаний примесного иона MnO_4^- .

Были проведены детальные исследования ФК локальных колебаний кристаллов $\text{KBr}(\text{MnO}_4^-)$ и $\text{RbBr}(\text{MnO}_4^-)$. В $\text{RbBr}(\text{MnO}_4^-)$ наиболее интенсивные ФК наблюдались у колебаний ν_1 , $2\nu_1$ и ν_4 при возбуждении линиями 5145, 4965 и 4880 Å соответственно (рис. 2). Как видно из рис. 2, ФК полностью симметричных колебаний ν_1 и $2\nu_1$ имеют одинаковую структуру, отличную от структуры крыла ν_4 . Так, в поляризации $z(yz)x$ в них наблюдаются максимумы 80 и 115 см^{-1} , тогда как в ФК колебания ν_4 в этой поляризации наиболее значительными являются максимумы 50 и 120 см^{-1} . В то же время распределение интенсивности в крыле ν_4 в поляризации $z(yz)x$ практически совпадает с распределением интенсивности, наблюдаемым в ФК ν_1 и $2\nu_1$ в поляризации $z(yz)x$. В кристалле $\text{KBr}(\text{MnO}_4^-)$ нами была исследована область колебаний ν_4 и $2\nu_1$ при возбуждении $\lambda = 5145$ и 5017 Å соответственно. В ФК колебания ν_4 (рис. 3) кроме максимума, расположенного в области 50 см^{-1} , проявляющегося в обеих поляризациях, отчетливо выделяются узкие пики — 92 см^{-1} в поляризации $z(yz)x$ и 165 см^{-1} в $z(yz)x$. Для колебаний ν_1 [6] и $2\nu_1$ поляризация этих пиков меняется на противоположную.

Различия в поляризации ФК локальных колебаний различной симметрии становится понятным, если учесть, что ФК представляют собой ком-

бинацию локального колебания примесного иона с кристаллическими колебаниями матрицы. В соответствии с правилами отбора поляризация ФК в спектре РКР определяется прямым произведением представлений, соответствующих типам симметрии локального колебания и фононной проективной плотности. Для локальных колебаний $\nu_1 (A_1)$ и $2\nu_1 (A_1)$ поляризация ФК определяется симметрией соответствующих проективных плотностей: $A_1 \times (A_1 + E) = A_1 + E$. В процессах с участием неполносимметричного колебания $\nu_4 (F_2)$ проективные плотности A_1 и E симметрии должны проявляться в поляризации $z(yz)x$: $F_2 \times (A_1 + E) = 2F_2 + F_1$, а проективные плотности симметрии F_2 могут давать вклад как в поляризацию

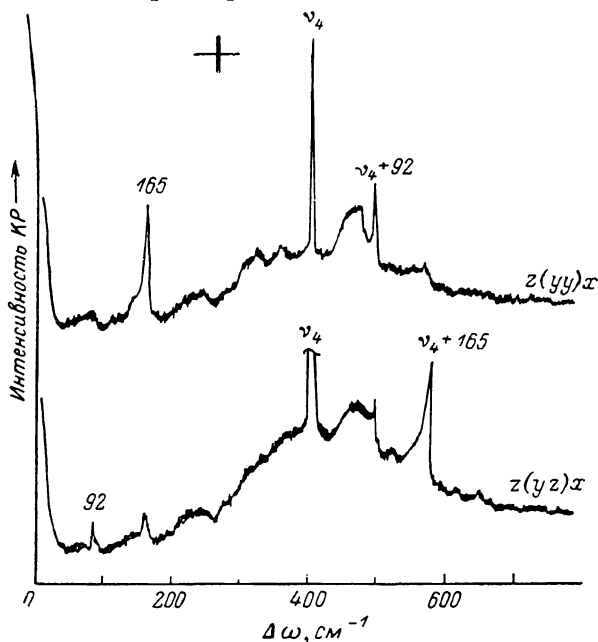


Рис. 3. Поляризованные спектры РКР кристалла $KBr(MnO_4^-)$ при 10 К и при возбуждении $\lambda = 5145 \text{ \AA}$.

$z(yu)x$, так и в $z(yz)x$: $F_2 \times F_2 = A_1 + E + F_1 + F_2$. Таким образом, проективные плотности одной и той же симметрии в комбинации с полностью симметричным и неполносимметричным колебаниями должны проявляться в разных поляризациях.

2. Спектр РКР первого порядка

Представляется интересным сравнить частоты пиков, наблюдаемых в ФК, с областью фононного спектра примесного кристалла, непосредственно примыкающей к возбуждающей линии. Как известно, в щелочно-галогенидных кристаллах спектр первого порядка запрещен правилами отбора, и в этой области частот в чистых кристаллах проявляется лишь спектр КР второго порядка. При наличии в кристалле дефектов и примесей запрет на появление спектра первого порядка снимается и можно ожидать появление однофононного спектра рассеяния, отражающего распределение частот примесного кристалла.

На рис. 4, а, б приведены поляризованные спектры кристаллов $RbBr$ и $RbBr(MnO_4^-)$ в области от 0 до 300 см^{-1} при возбуждении $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ при температурах 300 и 100 К. Видно, что при комнатной температуре спектры чистого и примесного кристаллов практически совпадают: и в том и в другом случае наблюдается характерный для чистого $RbBr$ спектр рассеяния второго порядка [6], в котором выделяются особенности 65 и 180 см^{-1} . При азотной температуре наблюдаемые спектры становятся существенно различными рис. 4, б. В чистом кристалле при 100 К виден значительно

ослабленный спектр второго порядка с характерными пиками 70 и 190 см^{-1} . В примесном же кристалле при этой температуре вместо спектра второго порядка наблюдается спектр, состоящий из двух интенсивных максимумов с частотами 80 и 115 см^{-1} и ряда более слабых перекрывающихся полос в области от 150 до 300 см^{-1} . При дальнейшем понижении температуры до гелиевой структура спектра примесного кристалла не меняется, отме-

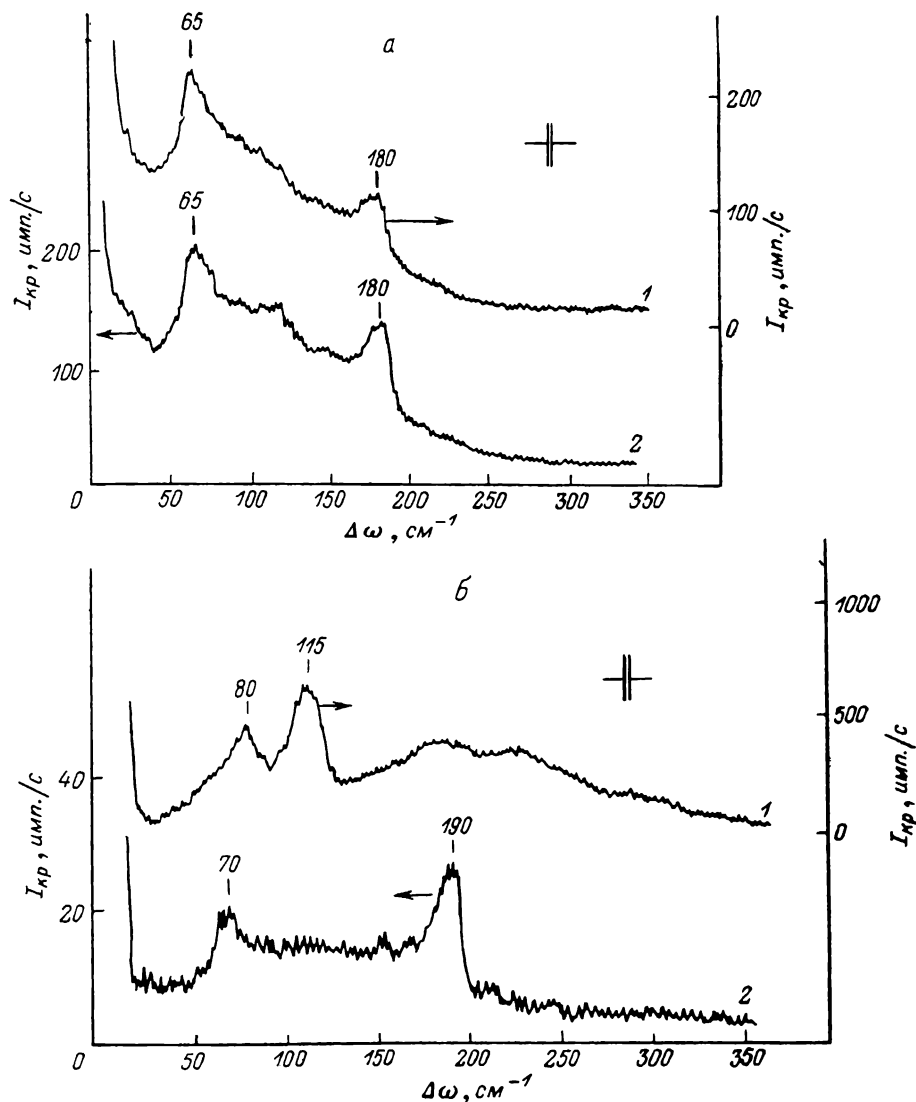


Рис. 4. Температурная зависимость низкочастотного спектра РКР кристаллов $\text{RbBr}(\text{MnO}_4^-)$ и RbBr при возбуждении $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, измеренного в поляризации $z(yu)x$ — а — 300, б — 100 К.

1 — $\text{RbBr}(\text{MnO}_4^-)$, 2 — RbBr .

чается лишь возрастание интенсивности максимумов в два раза. Нетрудно видеть, что структура низкотемпературного спектра примесного кристалла совпадает со структурой ФК локальных колебаний иона MnO_4^- в соответствующих поляризациях, описанной выше. На примере кристалла $\text{KBr}(\text{MnO}_4^-)$ (рис. 3) видно, что основные черты ФК колебания ν_4 повторяются с учетом рассмотренных выше правил отбора в низкочастотной области спектра, где в поляризации $z(yu)x$ наблюдается интенсивный пик 165 см^{-1} , а в поляризации $z(yz)x$ более слабый — 92 см^{-1} . Появление узких пиков с частотами 165 и 92.5 см^{-1} в спектре РКР первого порядка

кристалла $\text{KBr}(\text{MnO}_4^-)$ отмечалось также при возбуждении линией 5017 \AA в [4]. Очевидно, что спектр, наблюдавшийся в исследованных кристаллах при низких температурах в области собственных колебательных частот примесного кристалла, является спектром однофононного рассеяния, индуцированным примесью, а наблюдаемые ФК являются комбинациями этого однофононного спектра с локальными колебаниями примесного иона.

Сравнение частот однофононного спектра рассеяния примесного кристалла $\text{RbBr}(\text{MnO}_4^-)$ с фононной плотностью частот чистого RbBr [7] показывает, что пики 50 и 80 см^{-1} могут быть отнесены к LA -фононам из окрестности X и Δ особых точек зоны Бриллюэна, которые, согласно [8], могут давать вклад в проективные плотности $A_1 + E + F_1 + F_2$ и $A_1 + E + F_2$ симметрий точечной группы T_d , что согласуется с поляризацией спектра РКР. Пики 115 и 120 см^{-1} соответствуют LO -фононам из окрестности Γ точки (125 см^{-1}), в которой фононная плотность мала. Появление пиков в проективной плотности в этой области колебательного спектра граница оптической ветви может свидетельствовать о преимущественном взаимодействии примесного электрона с наиболее высокочастотными колебаниями матрицы, что связано с зависимостью матричного элемента электрон-фононного взаимодействия от частоты фонона.

С другой стороны, возникновение таких пиков возможно и за счет влияния примеси на колебательный спектр окружающих атомов. Эта ситуация реализуется в кристалле $\text{KBr}(\text{MnO}_4^-)$, имеющем щель между акустическими и оптическими ветвями колебательного спектра в области $94-102 \text{ см}^{-1}$ [9]. Узкие пики РКР $92 (F_2)$ и $165 (A_1) \text{ см}^{-1}$, возникающие вблизи границ колебательных ветвей, могут быть интерпретированы как квазилокальные колебания. Пик 92 см^{-1} симметрии F_2 наблюдался нами также в спектрах длинноволнового ИК поглощения при 130 К , что подтверждает его квазилокальную природу.

Итак, исследование температурной зависимости низкочастотной области спектра РКР позволяет последовательно наблюдать проявление в рассеянии «чистых» и «дефектных» областей примесного кристалла. Это обусловлено тем, что интенсивность рассеяния второго порядка, являющаяся характеристикой чистого кристалла, падает с температурой в данной температурной области как T^2 , в то время как интенсивность однофононного спектра примесного кристалла при понижении температуры значительно возрастает, что является ярким проявлением его резонансного характера. О резонансном характере однофононного индуцированного примесью спектра рассеяния говорит также и появление перекрывающихся полос в области двух и трехфононных повторений его максимумов.

3. Теоретический анализ¹

Рассмотрим температурную зависимость интенсивности однофононного спектра РКР на кристаллических фононах. Как известно, интенсивность рассеяния $i(\omega_0)$ пропорциональна вероятности перехода $W(\omega_0)$, которая определяется как

$$W(\omega_0) = \left\langle \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{if} |M_{if}|^2 \delta(\omega_0 - \omega - E_i + E_f) \right\rangle. \quad (1)$$

Здесь ω_0 , ω — частоты возбуждающего и рассеянного света, угловые скобки означают усреднение по начальному состоянию. Матричный элемент перехода из начального состояния i в конечное f — M_{if} имеет сложную форму [10], так как однофононное рассеяние возникает во втором порядке по электромагнитному взаимодействию и в первом по взаимодействию с колебаниями решетки. В случае резонансного рассеяния основной

¹ Приведенное ниже теоретическое рассмотрение было предложено А. А. Ключиным.

вклад, как правило, связан с одним резонансным электронным переходом. При этом матричный элемент, входящий в вероятность рассеяния, может быть выражен через разность диэлектрических проницаемостей [10, 11]

$$M_{if} = M_k \sim \xi_k |\Phi(\omega) - \Phi(\omega_0)|, \quad (2)$$

где ξ_k — безразмерный матричный элемент электрон-фононного взаимодействия для k -го фонона, $\omega = \omega_0 - \omega_k$, $\omega_k = E_i - E_f$. $\Phi(\omega_0)$ — диэлектрическая проницаемость для вклада электронного перехода в примесном центре, которая может быть представлена в виде [2]

$$\Phi(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt \exp[it(\omega_0 - \Omega_e)] \langle S^+(t) \rangle. \quad (3)$$

Здесь $\langle S^+(t) \rangle$ — комплексная функция, явный вид которой зависит от конкретного механизма электрон-фононного взаимодействия [2, 12]; Ω_e — частота бесфононной линии (БФЛ). Заметим, что коэффициент поглощения в области примесной полосы поглощения $\alpha(\omega_0) = \text{Im} \Phi(\omega_0)$. С помощью уравнения Дайсона выражение для $\Phi(\omega_0)$ можно представить в виде

$$\Phi(\omega_0) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\omega_0 - \Omega_e - \Delta(\omega_0 - \Omega_e) - i\Gamma(\omega_0 - \Omega_e)}, \quad (4)$$

где $\Gamma(\omega_0 - \Omega_e) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Phi(\omega_0)}{|\Phi(\omega_0)|^2}$, $\Delta(\omega_0 - \Omega_e) = \omega_0 - \Omega_e - \frac{1}{\pi} \frac{\text{Re} \Phi(\omega_0)}{|\Phi(\omega_0)|^2}$ — зависящие от частоты затухание и сдвиг соответственно. Последняя формула особенно удобна в случае слабого электрон-фононного взаимодействия, которое характерно для кристаллических фононов. Тогда $\Gamma(\omega_0 - \Omega_e)$ и $\Delta(\omega_0 - \Omega_e)$ могут быть вычислены в первом порядке по теории возмущений вместо использования более сложной формулы (3). При возбуждении в области БФЛ эти функции можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(\omega_0 - \Omega_e) &= \Gamma^+(\omega_0 - \Omega_e) + \Gamma^-(\omega_0 - \Omega_e) = \sum_k \xi_k^2 [\delta(\omega_0 - \Omega_e - \omega_k) \times \\ &\times (1 + \langle n_k \rangle) + \delta(\omega_0 - \Omega_e + \omega_k) \langle n_k \rangle] \dots, \\ \Delta(\omega_0 - \Omega_e) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma(\omega')}{\omega_0 - \omega'} d\omega', \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где $\langle n_k \rangle$ — температурный множитель, многоточие означает опущенные для сокращения записи многофононные вклады. Подставляя $\Phi(\omega_0)$ и $\Phi(\omega)$ в виде (4) в формулу (2), мы получаем матричный элемент M_{if} . Подставляя выражение для M_{if} в (1), мы имеем выражение для интенсивности рассеяния света на кристаллических фононах в условиях слабо поглощающей среды

$$i(\omega_0) \sim \frac{1}{(\omega_0 - \Omega_e - \Delta(\omega_0 - \Omega_e))^2 + \Gamma^2(\omega_0 - \Omega_e)} \frac{\sum_k \xi_k^2 \delta(\omega_0 + \omega_k - \omega) (1 + \langle n_k \rangle)}{(\Omega_e - \omega + \Delta(\Omega_e - \omega))^2 + \Gamma^2(\Omega_e - \omega)}. \quad (6)$$

Множитель $1 + \langle n_k \rangle$ в числителе получается в результате усреднения по начальным состояниям выражения (1). Сравнивая (5) и (6), мы видим, что в числителе стоит $\Gamma^+(\omega_0 - \omega)$, т. е.

$$i(\omega_0) \sim \frac{1}{(\omega_0 - \Omega_e - \Delta(\omega_0 - \Omega_e))^2 + \Gamma^2(\omega_0 - \Omega_e)} \frac{\Gamma^+(\omega_0 - \omega)}{(\Omega_e - \omega + \Delta(\Omega_e - \omega))^2 + \Gamma^2(\Omega_e - \omega)}. \quad (7)$$

При $\omega_0 = \Omega_e$, т. е. при возбуждении в БФЛ, в предположении, что однородная ширина больше неоднородной, формула (7) дает

$$i(\omega_0) \sim \frac{1}{\Gamma^2(0)} \frac{\Gamma^+(\Omega_e - \omega)}{(\Omega_e - \omega + \Delta(\Omega_e - \omega))^2 + \Gamma^2(\Omega_e - \omega)}. \quad (8)$$

Как видно из формулы (8), температурная зависимость спектра РКР в этом случае определяется дополнительным множителем $\Gamma(0)^{-2}$. Этим же множителем будет определяться температурное поведение спектра РКР и при возбуждении в любое колебательное повторение БФЛ по высокочастотному локальному колебанию примеси, т. е. при $\omega_0 = \Omega_0 + M \omega_{\text{лок}}$. Согласно (5), однофононные процессы не могут давать конечного вклада в $\Gamma(0)$, и для объяснения не нулевой $\Gamma(0)$ необходимо учесть процессы более высокого порядка. Очевидно, что наибольший вклад в $\Gamma(0)$ дают двухфононные процессы, обусловленные модуляционным механизмом [13]. При $kT > \hbar \omega_D$, где ω_D — дебаевская частота, этот вклад пропорционален T^2 . Учитывая, что $\Gamma^+(\omega_0 - \omega)$ пропорциональна T , интенсивность однофононного рассеяния на кристаллических фононах в резонансном случае пропорциональна T^{-3} , т. е. должна сильно возрастать при уменьшении температуры.

Таким образом, согласно теории, в температурном интервале от 300 до 100 К, в котором для исследуемого случая выполняется условие $kT > \hbar \omega_D$ ($\hbar \omega_D$ для RbVg равна 140 К), следует ожидать возрастания интенсивности однофононного резонансного примесного рассеяния в 20—30 раз, в то время как «нерезонансный» спектр второго порядка матричного кристалла должен в этом же интервале температур ослабляться в 5—10 раз. Как показали измерения, в чистом кристалле RbVg при уменьшении температуры от 300 до 100 К действительно наблюдается ослабление спектра рассеяния второго порядка в пять-семь раз. Количественная оценка температурной зависимости интенсивности однофононного спектра РКР примесного кристалла RbVg (MnO_2^-) менее определена, так как этот спектр при 300 К не виден на фоне спектра второго порядка. Однако из вида спектра можно заключить, что вклад однофононного рассеяния в общую интенсивность спектра при 300 К как минимум, на порядок меньше вклада двухфононного рассеяния. Учитывая, что интенсивность спектра при 100 К в три раза больше, чем при 300 К (рис. 4, а, б), можно сделать вывод, что интенсивность однофононного спектра РКР в исследуемом интервале температур возрастает не меньше чем в тридцать раз, что качественно согласуется с приведенной выше теоретической оценкой.

Авторы выражают благодарность А. А. Каплянскому и А. А. Ключихину за интерес к работе и обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Максимова Т. И., Решетняк Н. Б. ФТТ, 1978, т. 20, № 4, с. 1164—1166; ФТТ, 1979, т. 21, № 9, с. 2677—2684.
- [2] Максимова Т. И., Минтауров А. М. ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 827—832.
- [3] Максимова Т. И., Минтауров А. М. ФТТ, 1987, т. 29, № 5, с. 1422—1435.
- [4] Ребане Л. А., Хаав А. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 4, с. 1026—1034.
- [5] Ребане Л. А., Блумберг Г. Э., Фимберг Т. А. Письма ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 7, с. 339—342.
- [6] Potts J. E., Walker C. T., Nair I. R. Phys. Rev. B, 1979, vol. 8, N 6, p. 2756—2771.
- [7] Rolandson S., Raunio G. J. Phys. C, 1971, vol. 4, N 9, p. 958—962.
- [8] Loudon R. Proc. Roy. Soc., 1964, vol. 83, part 3, N 599, p. 379—388.
- [9] Cowley R. A., Cochran W., Brockhouse B. N., Woods A. D. B. Phys. Rev., 1963, vol. 131, N 3, p. 1030—1039.
- [10] Мартин Р. М., Фаликов Л. М. В кн.: Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Кардоны. М.: Мир, 1972, с. 99—173.
- [11] Hishiyakov V., Tehver I. Phys. St. Sol., 1967, vol. 21, N 2, p. 755—768.
- [12] Chan C. K., Page J. B., Tohks D. L., Brafman O., Khodadost B., Walker C. T. J. Chem. Phys., 1985, vol. 82, N 11, p. 4813—4830.
- [13] Иванов М. А., Квашнина А. Б., Кривоглаз М. А. ФТТ, 1965, т. 7, № 7, с. 2045—2057.