

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ ПРИМЕСНЫХ АНИОНОВ $SO_4^{2-}$ С ФОНОНАМИ И ДЕФЕКТАМИ В КРИСТАЛЛАХ $KBr$

М. У. Белый, В. В. Бойко,  
И. Я. Кушнirenко, В. П. Щербачкий

Примесные тетраэдрические молекулярные анионы (МА)  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$  и др. в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) при замещении анионов галоида образуют комплексы с катионами  $Me^{2+}$  ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) или анионными вакансиями, находящимися в ближайшем окружении МА и компенсирующими их избыточный заряд<sup>[1-4]</sup>. На основании исследований структуры ИК спектров поглощения таких МА в различных ЩГК и температурных зависимостей параметров (полуширины  $\gamma$ , положения максимумов  $\nu_x$ ) отдельных полос удалось подробно изучить состав и симметрию центров поглощения МА.  $Me^{2+}$ , выяснить характер взаимодействия между дефектами и фононами в ЩГК<sup>[2-6]</sup>. Подобные исследования ранее не проводились с использованием аппаратуры высокого разрешения, что не позволяло корректно измерять параметры узких полос ( $\gamma < 1.0 \text{ см}^{-1}$ ) сложной структуры спектров таких МА при низких температурах. Поэтому к настоящему времени оставались невыясненными вопросы температурного поведения параметров полос в области низких температур (4.2—100 К), вклада в полуширину полос неоднородного уширения и др.

В данной работе на примере компонент расщепления вырожденных деформационных колебаний  $\nu_4$  ( $F_2$ ) МА  $SO_4^{2-}$  в кристаллах  $KBr$  (легированных дополнительно катионами  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ ) детально проанализированы форма контуров полос, зависимости  $\gamma$  ( $T$ ) и  $\nu_x$  ( $T$ ) отдельных полос поглощения в температурном интервале 4.2—300 К с использованием аппаратуры высокого разрешения. Спектры измерены на ИК Фурье-спектрофотометре IFS-113 с разрешением  $0.05 \text{ см}^{-1}$ . Методики выращивания кристаллов и обработки результатов аналогичны используемым ранее<sup>[4, 5]</sup>.

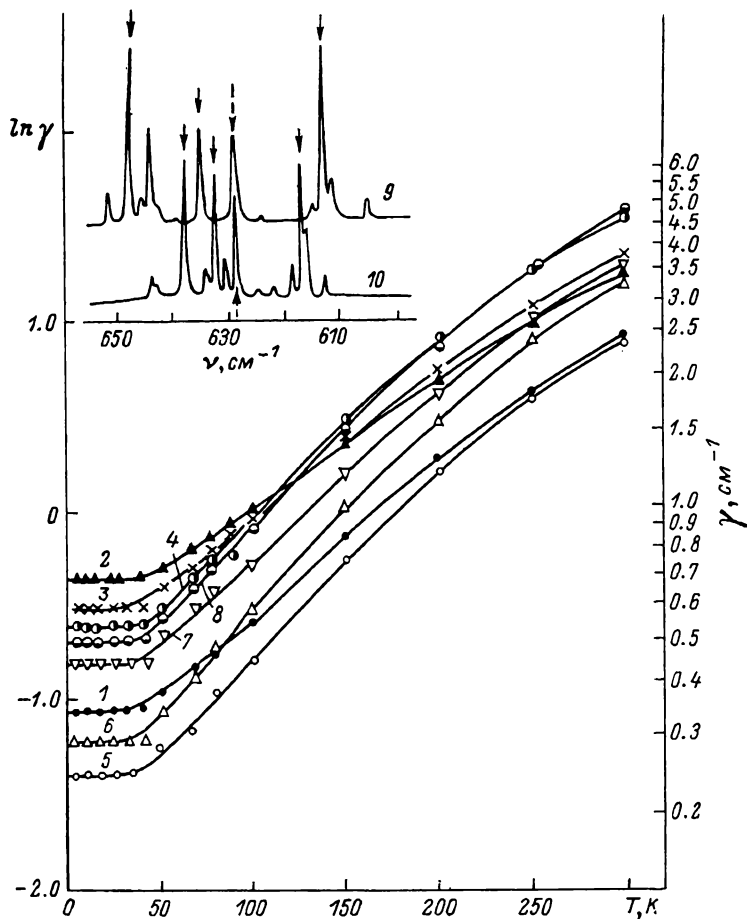
На рисунке представлены температурные зависимости  $\gamma$  ( $T$ ) компонент расщепления вырожденных  $\nu_4$  ( $F_2$ ) колебаний МА  $SO_4^{2-}$  в кристаллах  $KBr$ , соответствующие комплексам  $SO_4^{2-} \cdot Ca^{2+}$  и  $SO_4^{2-} \cdot Ba^{2+}$  типа  $C_{2v} - I$  (обозначения типов комплексов даны в работах<sup>[4, 5]</sup>), а также полос  $\nu_4^0$  ( $F_2$ ), соответствующих колебаниям МА  $SO_4^{2-}$ , не ассоциированных в комплексы. Для примера на рисунке показан также общий вид спектров в области колебаний  $\nu_4$  ( $F_2$ ) исследованных кристаллов при 4.2 К. Отметим, что только при гелиевых температурах и высоком разрешении воз-

Положения  $\nu_x$  в ИК спектрах поглощения отдельных полос при 4.2 К, значения параметров формулы (1), аппроксимирующие экспериментальные зависимости  $\gamma$  ( $T$ ) (все в  $\text{см}^{-1}$ ) и коэффициенты  $\Delta\nu_x/\Delta T$  (в  $\text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) для комплексов  $SO_4^{2-} \cdot Me^{2+}$  в кристаллах  $KBr$

Кристалл	Тип центра	Колебание	$\nu_4$ (0)	$\nu_k$	$\nu_{\phi}$	$A_p$	$A_m$	$\Delta\nu_x/\Delta T \cdot 10^3$	
$KBr - SO_4^{2-} \cdot Ca^{2+}$	$C_{2v} - I$	$\nu_4(B_2)$	648.2	0.1	150	120	0.25	0.65	3.0
		$\nu_4(A_1)$	636.2	0.1	138	120	0.60	0.70	4.0
		$\nu_4(B_1)$	613.4	0.1	115	120	0.50	0.85	6.7
	$T_d$	$\nu_4^0(F_2)$	628.8	0.1	125	120	0.45	1.20	4.0
$KBr - SO_4^{2-} \cdot Ba^{2+}$	$C_{2v} - I$	$\nu_4(B_2)$	637.8	0.1	152	120	0.15	0.70	2.7
		$\nu_4(A_1)$	632.9	0.1	147	120	0.20	0.95	5.0
		$\nu_4(B_1)$	617.3	0.1	131	120	0.35	0.90	6.7
	$T_d$	$\nu_4^0(F_2)$	628.8	0.1	125	120	0.40	1.25	4.0

можно наблюдать детали структуры спектра; с ростом температуры происходит возрастание  $\gamma$  отдельных полос и размытие структуры спектров.

Форма контуров исследуемых полос при 4.2 К близка к лоренцевому распределению, что свидетельствует о преимущественном вкладе однородного уширения в суммарный контур полос. С увеличением температуры  $\nu_x$  линейно смещается в длинноволновую область, что согласуется с выводами теории [6, 7]. В таблице даны значения коэффициентов  $\Delta\nu_x/\Delta T$  для исследуемых полос в температурном интервале 4.2—300 К.



Температурная зависимость  $\gamma$ -компонент расщепления симметрии  $B_2$  (1, 5),  $A_1$  (2, 6),  $B_1$  (3, 7) полос поглощения  $\nu_4$ -комплексов типа  $C_{2v}$  — I и полос  $\nu_4^0$  ( $F_2$ ) (4, 8) в спектрах кристаллов  $KBr-SO_4^2--Ca^{2+}$  (1, 2, 3, 4) и  $KBr-SO_4^2--Ba^{2+}$  (5, 6, 7, 8).

На вставке приведены ИК спектры поглощения кристаллов  $KBr-SO_4^2--Ca^{2+}$  (9) и  $KBr-SO_4^2 \times Ca^{2+}$  (10) в области  $\nu_4$ -колебания  $MA SO_4^2$ . Полосы комплексов типа  $C_{2v}$ —I и неассоциированных в комплексы  $MA SO_4^2$  отмечены сплошными и штриховыми стрелками соответственно.

Учитывая основные выводы теории [6, 7], экспериментальные зависимости  $\gamma(T)$  компонент расщепления колебания  $\nu_4$  ( $F_2$ ) в рассматриваемых ПЦК (с учетом неоднородного уширения  $\gamma_{неодн}$ ) можно описать распадным и модуляционным механизмами уширения

$$\gamma(T) = A_{\text{м}} n(\nu_{\text{ф}}) [n(\nu_{\text{ф}}) + 1] + A_p [n(\nu_k) + n(\nu_2) + 1] + \gamma(0), \quad (1)$$

где первый член описывает модуляционный механизм уширения; второй член характеризует распад одного высокочастотного локального колебания (ЛК) на другое ЛК и один кристаллический фонon  $\nu_k$ ;  $n(\nu_k) = [\exp(h\nu_k/kT) - 1]^{-1}$  — равновесные числа заполнения фононов частоты  $\nu_k$ ;  $\gamma(0)$  включает в себя однородную часть  $\gamma_{одн}(0)$  при ОК и независимую от тем-

пературы  $\gamma_{\text{неодн}}$ . При рассмотрении наиболее вероятных вариантов распада одного ЛК на другое с участием фонона  $\nu_k$  учитывался конкретный вид функции распределения фононной плотности кристалла КВг. Оказалось, что для всех компонент расщепления колебания  $\nu_4 (F_2)$  наиболее вероятным является распад на компоненты расщепления более низкочастотного деформационного колебания  $\nu_2 (E)$  (расщепление между компонентами  $\nu_2 (A_1)$  и  $\nu_2 (A_2)$  составляет около  $3.0 \text{ см}^{-1}$  при  $4.2\text{K}$ ) и один фонон. Колебание  $\nu_4^2 (F_2)$  распадается на  $\nu_2^0 (E)$  и фонон. С учетом этого при помощи формулы (1) были аппроксимированы экспериментальные результаты. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при значениях параметров формулы (1), указанных в таблице. На рисунке сплошные кривые — результат аппроксимации по формуле (1), точками представлены экспериментальные результаты.

Таким образом, приведенные результаты исследований параметров полос ЛК с использованием аппаратуры высокого разрешения показывают, что основной вклад в уширение полос при низких температурах ( $T < 100 \text{ K}$ ) вносит распадный механизм. Причем экспериментально не обнаруживается принципиального различия в характере температурных зависимостей  $\gamma (T)$  для высокочастотных  $\nu_4 (B_2)$ ,  $\nu_4 (A_1)$  и низкочастотных  $\nu_4 (B_1)$ -компонент расщепления вырожденных колебаний, предсказываемых теорией[7], что, по-видимому, связано с возможностью распада всех компонент расщепления  $\nu_4 (F_2)$  на более низкочастотное колебание  $\nu_2 (E)$  с рождением фононов.

Установлено, что величина  $\gamma_{\text{неодн}} \leq 0.1 \text{ см}^{-1}$  для исследованных полос поглощения ЛК в ЩГК. Последнее является существенным для развития теории уширения полос ЛК в различных кристаллических матрицах.

Авторы выражают благодарность В. И. Шаховцову, Л. И. Хируненко, В. К. Шинкаренко за помощь в проведении низкотемпературных исследований на Фурье-спектрофотометре IFS-113.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Decius J. C., Coker E. H., Brenna G. L. Spectroch. Acta, 1963, vol. 19, N 8, p. 1281—1289.
- [2] Максимова Т. И., Решетняк Н. Б. ФТТ, 1974, т. 16, № 4, с. 1235—1239.
- [3] Закис Ю. Р., Назарова А. Н., Шмите И. К. ФТТ, 1975, т. 17, № 3, с. 950—951.
- [4] Бойко В. В., Кушниренко И. Я., Максимович Х. К., Пенцак Г. М. ЖПС, 1977, т. 27, № 1, с. 97—103.
- [5] Бойко В. В., Кушниренко И. Я., Максимович Х. К., Пенцак Г. М. ЖПС, 1977, т. 27, № 6, с. 1020—1026.
- [6] Иванов М. А., Кривоглаз М. А., Мирлин Д. Н., Решина И. И. ФТТ, 1966, т. 8, № 1, с. 192—200.
- [7] Ключихин А. А., Максимова Т. И., Степанов А. И. ФТТ, 1968, т. 10, № 11, с. 3312—3321.

Киевский  
государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко  
Киев

Поступило в Редакцию  
7 апреля 1987 г.  
В окончательной редакции  
30 июля 1987 г.