

Оптические фононы в кристаллах Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6

© В.А. Стефанович, Л.М. Сусликов, З.П. Гадьмаши, Е.Ю. Переш, В.И. Сидей, О.В. Зубака, И.В. Галаговец

Ужгородский национальный университет,
88000 Ужгород, Украина

E-mail: vostef@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 28 октября 2003 г.)

Исследуется комбинационное рассеяние (КР) света в кристаллах Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 . Методом фактор-группового анализа выполнен расчет фононного спектра указанных кристаллов. Определены количество мод, активных в спектрах КР, их симметрия и правила отбора. Проведено отождествление наблюдаемых в спектрах КР мод с колебаниями атомов, составляющих кристалл.

Кристаллы халькогалогенидов щелочных металлов $A_2B^VI C_6^{VII}$ (где A^I — K, Rb, Cs; B^{VI} — S, Se, Te; C^{VII} — Cl, Br, I) представляют обширный класс полупроводниковых соединений, физические свойства которых практически не изучены [1–3]. Данные рентгеноструктурных исследований показывают, что халькогалогениды щелочных металлов кристаллизуются в кубической структуре, которая описывается пространственной группой симметрии $O_h^5-Fm\bar{3}m$ (за исключением K_2TeBr_6) [4,5]. Это указывает на перспективность использования данных соединений в устройствах модуляции и сканирования оптического излучения [6,7] и определяет актуальность и целесообразность комплексного экспериментального исследования оптических свойств кристаллов $A_2B^VI C_6^{VII}$.

В данной работе исследуется фононный спектр кристаллов Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 . При этом используется метод комбинационного рассеяния света (КРС). Помимо независимой идентификации структуры изучаемых соединений данный метод позволяет получить ценную информацию о характере взаимодействия атомов, составляющих кристалл, и природе химической связи

между ними. Исследования проводились при температуре 300 К.

Монокристаллы Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 получены методом направленной кристаллизации по Бриджмену. Скорость перемещения фронта кристаллизации составляла 0.1–0.3 мм/ч, градиент температуры в зоне кристаллизации был равен 2–4 К/мм. Отжиг при температуре 473 К производился в течение трех суток, охлаждение до комнатной температуры осуществлялось со скоростью 30 К/ч. Таким образом были получены монокристаллические образцы Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 длиной 25–55 мм и диаметром 15–22 мм.

Предварительно был выполнен расчет фононного спектра исследуемых кристаллов методом позиционной симметрии [8,9]. Соединения Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 кристаллизуются, как уже отмечалось, в кубической структуре (пространственная группа $O_h^5-Fm\bar{3}m$) и содержат четыре формульные единицы в элементарной ячейке. Атомы занимают следующие позиции: 8Rb (Cs) в позиции d — (0, 1/2, 1/4); 4Te в пози-

Таблица 1. Фактор-групповой анализ колебаний решетки кристаллов Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6

Количество и тип атомов	Тип позиционной симметрии, содержащей трансляцию (C_{4v}, T_d, O_h)	Корреляция 	Фактор-группа O_h	Количество колебаний	Симметрия	Активность
6Br	A_1		A_{1g}	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$	R
			E_g	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz},$ $\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$	R
			F_{1g}	1		
2Cs	F_2		F_{2g}	2	$\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$	R
			F_{1u}	4		
Te	F_{1u}		F_{2u}	1	μ_x, μ_y, μ_z	IR

ции a — $(0, 0, 0)$; $8Br$ в позиции e — $(0, 0, 0.2509)$; $16Br$ в позиции h — $(0.2341, 0.2756, 0)$. Период решетки $a = 10.918 \text{ \AA}$ (Cs_2TeBr_6) и 10.713 \AA (Rb_2TeBr_6). Поскольку решетка Браве гранецентрированная, примитивная ячейка содержит девять атомов. Пространственная группа O_h^5 характеризуется следующим набором возможных атомных позиций: $2O_h(1)$, $T_d(2)$, $D_{2h}(6)$, $C_{4v}(6)$, $C_{3v}(8)$, $3C_{2v}(12)$, $2C_s(24)$, $C_1(48)$. Из данных рентгеновского анализа следует, что атомы Rb и Cs занимают позиции, симметрия которых описывается точечной группой T_d , атомы Te занимают позиции с симметрией O_h , а атомы Br — позиции с симметрией C_{4v} . С учетом этих данных фактор-групповой анализ колебательного спектра кристаллов Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 приводит к результатам, представленным в табл. 1.

Из этой таблицы следует, что колебания решетки исследуемых кристаллов распределяются по неприводимым представлениям фактор-группы O_h кристалла в центре зоны Бриллюэна следующим образом:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + 4F_{1u} + F_{2u}.$$

Акустические моды имеют симметрию $\Gamma_{ac} = F_{1u}$, поэтому

$$\Gamma_{opt}(k=0) = A_{1g}(R) + E_g(R) + 2F_{2g}(R) + 3F_{1u}(IR).$$

Здесь R обозначает комбинационное рассеяние (КР), IR — инфракрасное (ИК) отражение.

Вследствие наличия в данных кристаллах центра симметрии действует правило запрета, и в спектрах КРС активны только четыре колебательные моды: по одной моде симметрии A_{1g} и E_g и две моды симметрии F_{2g} .

Экспериментальные исследования спектров КРС проводились на КР-спектрометре ДФС-24, в котором диспергирующими элементами служат две одинаковые дифракционные решетки (реплики) с количеством штрихов 1200 на 1 мм, которые работают в первом дифракционном порядке. В качестве приемника излучения использовался ФЭУ-79. Последовательность усредненных с заданной постоянной времени мгновенных значений интенсивности светового потока регистрировалась электрической схемой и записывалась самопишущим устройством ПДА-I. Далее полученные спектры обрабатывались при помощи компьютерной техники.

Возбуждение спектров КРС осуществлялось гелий-неоновым лазером ЛГН-215 ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$,

Таблица 2. КР-активные моды кристаллов Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6

Симметрия	Частота, cm^{-1}	
	Rb_2TeBr_6	Cs_2TeBr_6
A_{1g}	180	174
E_g	155	150
F_{2g}	90	91
F_{2g}	54	45

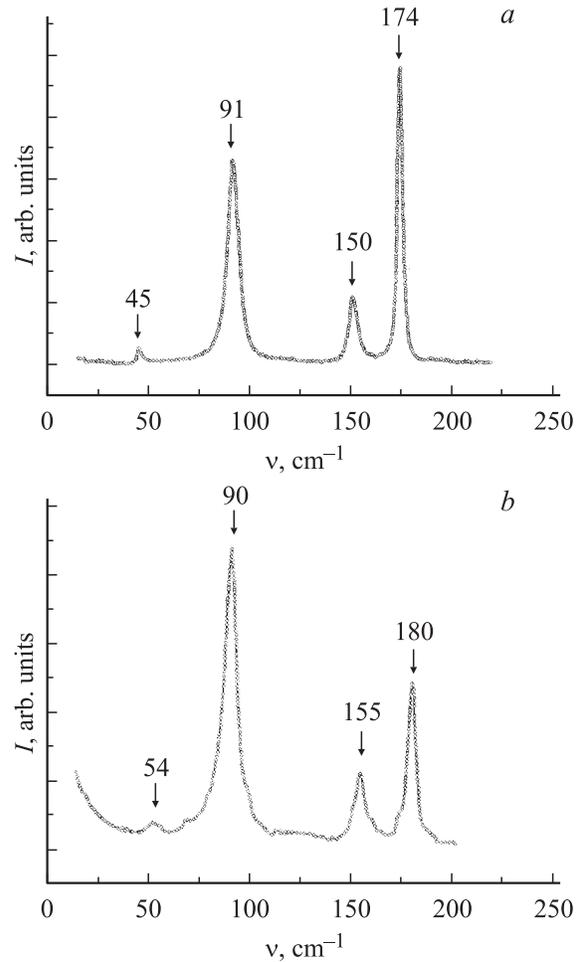


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света кристаллов Cs_2TeBr_6 (a) и Rb_2TeBr_6 (b).

$W = 50 \text{ mW}$), который работал в одномодовом режиме. Использовалась 90° геометрия рассеяния, которая обеспечивает максимальный сбор рассеянного света. Такая геометрия эксперимента позволяет наилучшим образом избавиться от паразитного тиндалевского и рэлеевского рассеяния. Поляризация рассеянного излучения контролировалась поляризационной призмой. Спектральное разрешение составляло 1 cm^{-1} . Относительная погрешность измерения интенсивностей в максимумах линий, а также искажение полуширины их контуров по отношению к истинной полуширине спектральных линий составляли не более 1%. Для измерений использовались монокристаллы хорошего оптического качества, ориентированные по плоскостям $\{100\}$. Кубическая симметрия кристаллов и небольшое количество линий, активных в спектрах КРС, позволяют провести корректную идентификацию наблюдаемых колебаний, используя измерения в неполяризованном свете.

На рис. 1 представлены полученные спектры КРС кристаллов Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 , а в табл. 2 приведены частоты всех наблюдаемых мод и их симметрия. Результаты эксперимента согласуются с данными теоретических расчетов: в спектрах КРС действительно

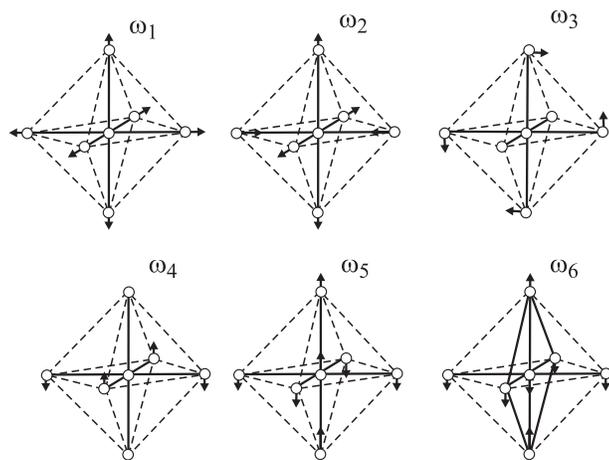


Рис. 2. Форма нормальных колебаний октаэдрической молекулы $TeBr_6$.

наблюдаются четыре колебательные моды в отличие от результатов работы [10], где было зафиксировано только три моды. Колебания симметрии F_{1u} можно наблюдать только в спектрах ИК-пропускания (отражения). Таким образом, данные КРС подтверждают установленную ранее структуру кристалла Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 .

При интерпретации полученных результатов будем исходить из особенностей структурного упорядочения атомов, составляющих кристалл. Анализ показывает, что структура данных соединений формируется плотно упакованными слоями $\{Rb(Cs)Br_3\}$, при этом половина октаэдрических пустот $[Br_6]$ заполнена атомами Te. Это дает возможность выделить изолированную структурную группу атомов $TeBr_6$ с симметрией октаэдра O_h . Тогда колебательный спектр кристалла можно рассматривать как состоящий из внутренних колебаний структурного комплекса $TeBr_6$ и внешних колебаний данного комплекса относительно атомов $Rb(Cs)$. Вид нормальных колебаний свободной октаэдрической молекулы показан на рис. 2 [11]. В спектрах КРС „свободной“ октаэдрической молекулы активны два валентных колебания ν_1 и ν_2 симметрии A_{1g} и E_g соответственно и одно деформационное колебание ν_5 симметрии F_{2g} . Для ионов $TeBr_6^{2-}$ в водном растворе определены значения частот этих колебаний: $\nu_1 = 166$, $\nu_2 = 151$, $\nu_5 = 74 \text{ cm}^{-1}$ [11,12]. Подобие структур иона $TeBr_6^{2-}$ и исследуемых кристаллов позволяет предположить, что кристаллическое поле не приводит к заметному искажению иона $TeBr_6^{2-}$ и нарушению правил отбора для его колебательного спектра. Возникновение кристаллического поля может привести к незначительному изменению частот указанных мод, что и наблюдается в эксперименте. Исходя из этого колебательные моды с частотами 180 и 174 cm^{-1} для кристаллов Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 соответственно можно отнести к полносимметричному валентному колебанию симметрии A_{1g} атомов брома, моды с частотами 155 и 150 cm^{-1} соответственно — к антисимметричным валентным колебаниям симметрии E_g , а моды с частотами 90 и 91 cm^{-1} — к трижды вырожденным

модам симметрии F_{2g} , отвечающим деформационным колебаниям комплекса $TeBr_6$. Для свободной молекулы $TeBr_6$ в спектре КРС наблюдается только одна мода симметрии F_{2g} . В соединениях Rb_2TeBr_6 и Cs_2TeBr_6 вследствие наличия атомов щелочных металлов и возникновения кристаллического поля появляется еще одна мода симметрии F_{2g} , активная в спектре КРС (табл. 1). Естественно отождествить ее с внешними колебаниями структурного комплекса $TeBr_6$ относительно атомов Rb и Cs , которые находятся в октаэдрических пустотах. Частота соответствующих колебаний локализуется в области 45 cm^{-1} для кристалла Cs_2TeBr_6 и 54 cm^{-1} для кристалла Rb_2TeBr_6 (рис. 1 и табл. 2). Незначительное различие электроотрицательностей атомов Te и Br свидетельствует о том, что связь Te–Br имеет преимущественно ковалентный характер. Это приводит к существенному изменению поляризуемости при взаимных колебаниях данных атомов и значительной интенсивности линий КРС, отвечающих этим колебаниям (рис. 1). В то же время связь $Rb-(TeBr_6)$ имеет выраженный ионный характер, и линия КРС, отвечающая данному колебанию, характеризуется низкой интенсивностью в спектре. Отметим, что замена атома Rb в этих кристаллах на более тяжелый атом Cs слабо влияет как на частоты фононных мод в центре зоны Бриллюэна (табл. 2), так и на интенсивности соответствующих линий КРС.

Список литературы

- [1] В.А. Гринько, В.В. Сафонов, В.И. Ксензенко, Б.Г. Коршунов. ЖНХ **17**, 6, 1755 (1972).
- [2] Г.М. Серебрянникова, В.В. Сафонов, Г.Р. Аллахвердов, В.А. Гринько, Б.Д. Степин, В.И. Ксензенко. ЖНХ **18**, 1, 155 (1973).
- [3] В.В. Сафонов, Т.В. Кузина, Л.Г. Титов, В.Г. Коршунов. ЖНХ **21**, 4, 585 (1976).
- [4] A.K. Das, I.D. Brown. Can. J. Chem. **44**, 7, 939 (1966).
- [5] W. Abriel, J. Ihringer. J. Solid State Chem. **52**, 2, 274 (1984).
- [6] Ю.К. Ребрин. Управление оптическим лучом в пространстве. Сов. радио, М. (1977). 336 с.
- [7] Е.Р. Мустель, В.Н. Парыгин. Методы модуляции и сканирования света. Наука, М. (1970). 295 с.
- [8] А.И. Григорьев. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. МГУ, М. (1977). 87 с.
- [9] Г.Н. Жижин, Б.Н. Маврин, В.Ф. Шабанов. Оптические колебательные спектры кристаллов. Наука, М. (1984). 232 с.
- [10] К.И. Петров, А.В. Конов, Ю.М. Головин, В.А. Гринько, В.В. Сазонов, В.И. Ксензенко. ЖНХ **19**, 1, 82 (1974).
- [11] К. Кольрауш. Спектры комбинационного рассеяния. ИЛ, М. (1952). 464 с.
- [12] Применение спектров комбинационного рассеяния / Под ред. А. Андерсена. Мир, М. (1977). 582 с.