

# 利用偏振喇曼谱研究 $\text{KBr:Pb}^{2+}$ 单晶中的 $\text{H}_D$ 色心

王应宗 傅克德

陕西师范大学物理系, 西安, 710062

1990年3月19日收到

本文报道掺铅溴化钾单晶在液氮温度下经大剂量 X 射线辐照后的偏振喇曼测量结果。利用几年前才发展起来的所谓“表现型”分析方法, 确认喇曼谱中频移为  $186\text{cm}^{-1}$  的信号具有点群  $C_{4v}(010)$ , 它起因于  $\text{H}_D$  色心的  $A$  模振动。

**PACC:** 6170D; 7630M; 7830; 3320F

## 一、引 言

Schoemaker 等人<sup>[1]</sup>曾利用 ESR 技术研究了经大剂量 X 射线辐照后的掺杂氯化钾单晶中的点缺陷, 发现二价杂质阳离子可以稳定辐照过程中在晶体内产生的填隙氯原子, 并称这种复合点缺陷为  $\text{H}_D$  色心。喇曼散射作为探测晶体中色心的有效手段已得到日益广泛的应用。然而就我们所知, 迄今尚未见有关  $\text{H}_D$  色心喇曼研究的报道。推测其原因, 可能是 F 色心具有较大的散射截面, 且当填隙卤原子被  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等碱土金属离子稳定形成  $\text{H}_D$  色心时, 又大大地加强了 F 色心的形成。

有一个例外的情况, 即碱金属卤化物单晶中有  $\text{Pb}^{2+}$  杂质存在时, 它可以稳定填隙卤原子, 而对 F 色心的形成有抑制作用<sup>[2]</sup>。我们选用掺铅碱金属卤化物单晶作为探测对象, 果然观察到很强的  $\text{H}_D$  色心喇曼信号。本文将报道掺铅溴化钾单晶的喇曼研究结果。

## 二、实 验

$\text{KBr:Pb}^{2+}$  试样是从新近生长的大块单晶中切割出来的, 其中  $\text{KBr}$  与  $\text{PbBr}_2$  在熔化态的重量比为 100:1。为了分散可能残存于样品内的缺陷聚集, 实验前先把样品加热至  $500^\circ\text{C}$ , 并在该温度下保持 15min, 然后迅速冷却到室温。经这样预处理后的样品固定在一个带有石英窗的光学恒温器内, 然后在  $77\text{K}$  温度下 X 射线辐照 2h。辐射源为一个 Siemens X 射线管, 工作状态调节在 50kV 和 50mA。喇曼谱由  $\text{Ar}^+$  激光器的 514.5nm 线激发, 激光功率调节在 300mW。散射光的分析采用了一台微机控制的 Spex 1403 型喇曼仪, 并配备有起偏、检偏、消偏及定位附件, 因而能进行高精度的偏振喇曼测量。

### 三、结果与分析

#### 1. 非偏振喇曼谱中 H<sub>D</sub> 色心信号的辨认

图 1 示出一个典型的非偏振喇曼测量结果. 其中虚线表示 X 射线辐照前 KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶在 77K 温度时的喇曼谱, 实线表示在该温度下经 X 射线辐照后测得的喇曼谱. 从图 1 中可以看到, 除了在 200—265cm<sup>-1</sup> 之间熟知的 KBr 晶格的二级喇曼信号外, X 射线辐照后的 KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶存在 8 个喇曼峰, 其频移依次为 22, 71, 86, 121, 150, 161, 186 和 275cm<sup>-1</sup>. 其中 71, 86 和 121 cm<sup>-1</sup> 信号在辐照前的 KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶中也存在. 由于纯 KBr 单晶的振动模是非喇曼活性的, 所以辐照前仅能探测到二级喇曼谱. 显然这 3 个喇曼峰是杂质离子 Pb<sup>2+</sup> 引起的一级喇曼信号. 对此以前已有文献报道过<sup>[3]</sup>. 22cm<sup>-1</sup> 信号可能属于被杂质离子稳定的填隙溴离子型缺陷. 对此尚须做进一步研究. 150 cm<sup>-1</sup> 信号与早先在 KCl 和 RbCl 单晶中观察到的 V<sub>k</sub> 色心性质相同<sup>[4]</sup>, 同时这个信号的频移与 Harding<sup>[5]</sup> 计算得到的 KBr 单晶中 V<sub>k</sub> 色心振动频率的理论值符合, 因此有理由认为 150cm<sup>-1</sup> 信号起因于 KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶中 V<sub>k</sub> 色心的非弹性散射. 161 和 275 cm<sup>-1</sup> 信号呈现一种温度相关的特征. 在 77K 时, 275cm<sup>-1</sup> 信号非常弱, 易被忽视. 当把辐照后的样品从 77K 加热到 230K 并保持 5min, 然后再降温到 77K 进行喇曼测量, 发现 161cm<sup>-1</sup> 信号强度显著下降, 而 275cm<sup>-1</sup> 信号的强度大大加强. 这与 X 射线辐照后 KI 单晶中 111 和 175cm<sup>-1</sup> 信号的性质相同<sup>[6]</sup>, 它们应分别属于 X<sub>3</sub><sup>-1</sup> 和 X<sub>5</sub><sup>-1</sup> 型色心的非弹性散射.

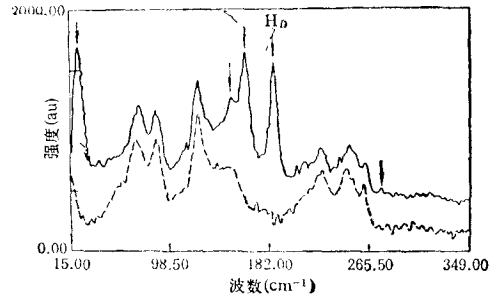


图 1 KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶的喇曼谱

186cm<sup>-1</sup> 信号是喇曼谱中最强最稳定的信号. 我们认为它对应于 H<sub>D</sub> 色心. 由于以前尚未有 H<sub>D</sub> 色心喇曼散射信号的报道, 因此需要着重加以讨论. 从 186cm<sup>-1</sup> 信号在纯 KBr 单晶中不存在这一事实可知与之对应的色心与杂质离子 Pb<sup>2+</sup> 有关. 但在 KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶中, X 射线辐照前不存在这一信号, 可知色心可能为杂质离子与辐照过程中产生的原始缺陷的复合物. 漂白实验发现该信号强度几乎不受 F 带光 (600nm) 的影响. 这提示该色心是电中性的, 这与 H<sub>D</sub> 色心的电性一致. 在观察中还发现, 在小剂量 X 射线辐照时, 该色心的浓度随辐照剂量线性增加, 辐照超过 1h 后, 开始偏离线性关系. 辐照 2h 后, 趋于饱和. 并行的吸收光谱测量发现 H<sub>D</sub> 色心的吸收峰 (345nm) 与 186cm<sup>-1</sup> 信号强度随 X 射线剂量变化规律相同. 锻烧实验表明, 与 186cm<sup>-1</sup> 信号对应的色心的衰变温度为 230K, 这与吸收光谱研究<sup>[7]</sup>中确定的 H<sub>D</sub> 色心的衰变温度一致. 以上事实使我们确信 186cm<sup>-1</sup> 信号起因于 H<sub>D</sub> 色心的非弹性散射.

## 2. $H_D$ 色心的偏振喇曼谱与表现型分析

周晋福等人在几年前发展起来的所谓表现型 (Behavior Type) 方法<sup>[8]</sup>现已成为处理立方晶体中偏振喇曼数据的有效分析工具. 按照这一方法, 一种强度参量分布定义一种表现型, 一种表现型与一组表示模对应. 强度参量可由实验测得的偏振喇曼数据求得. 在  $KBr:Pb^{2+}$  单晶研究中, 虽曾作出努力, 但未能实现  $H_D$  色心的择优取向, 因而只能就随机取向的缺陷的情况进行讨论.

在缺陷随机取向的情况下, 独立的强度参量退化为 3 个, 即  $q$ ,  $r$  和  $s$ . 它们和偏振喇曼强度之间满足以下关系:

$$I_{xy,xy} = \frac{1}{2}(q + r) + s, \quad (1)$$

$$I_{x\bar{y},xy} = \frac{1}{2}(q - r), \quad (2)$$

$$I_{xy,z} = I_{x\bar{y},z} = s. \quad (3)$$

式中  $I_{n,m}$  表示偏振喇曼强度, 下标  $n$ ,  $m$  分别指示入射光和散射光的偏振态. 坐标系和观测的几何配制如图 2 所示.

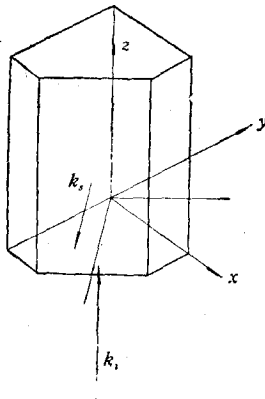


图 2 坐标系和观测几何配制

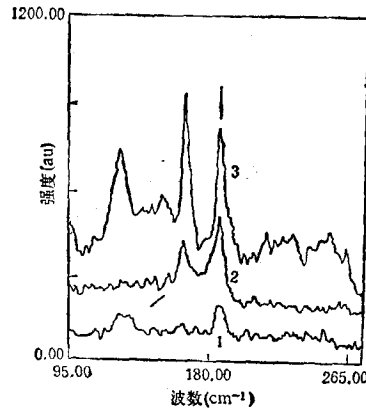


图 3  $KBr:Pb^{2+}$  单晶中  $H_D$  色心的偏振喇曼谱 谱线 1 为  $I_{xy,z} = I_{x\bar{y},z}$ ; 谱线 2 为  $I_{x\bar{y},xy}$ ; 谱线 3 为  $I_{xy,xy}$

图 3 示出按图 2 配制得到的  $KBr:Pb^{2+}$  单晶在 77K 温度下 X 射线辐照 2h 后  $H_D$  色心的偏振喇曼谱. 根据从图 3 得到的数据并利用方程 (1)–(3), 可以得到如下的表现型:

$$s \cong 0; \quad q \cong r. \quad (4)$$

这一表现型说明  $H_D$  色心可能的表示模为

$$C_1:A, \quad C_2[010]:A, \\ C_2[110]:A, \quad D_2[110]:A.$$

上述每一种表示模, 都有几个可能的动力学模式, 其关系如下:

$$\begin{aligned}
 & C_1: A\{C_1: A \quad S_2: A_g\}, \\
 & C_2[010]: A\{C_2[010]: A \quad C_{1h}(010): A' \quad C_{2h}[010]: A_g\}, \\
 & C_2[110]: A\{C_2[110]: A \quad C_{1h}(110): A' \quad C_{2h}[110]: A_g\}, \\
 & D_2[110]: A\{D_2[110]: A \quad C_{2v}(110): A_1 \quad D_{2h}[110]: A_g \quad C_{2v}[\bar{1}\bar{1}0]: A_1\}.
 \end{aligned}$$

由于表现型方法内在的限制, 到此为止不能对它们作进一步的区分. 为了最后确定  $\text{H}_D$  色心的实际模式, 其它实验提供的信息是必不可少的. ESR 研究<sup>[1]</sup>中证实  $\text{H}_D$  色心具有  $C_{1h}$  对称性. 考虑到这一点, 在上述动力学模式中只有两个动力学模, 即  $C_{1h}(010): A'$  和  $C_{1h}(110): A'$  是可能的实际动力学模. 这恰与文献 [1] 提出的两种  $\text{H}_D$  色心结构, 即  $\text{H}_D^{(00)}$  和  $\text{H}_D^{(10)}$  相合. 但  $\text{H}_D^{(10)}$  色心仅在 220—230K 温度范围才能形成, 而本文实验是在 77K 进行的, 故  $186\text{cm}^{-1}$  信号对应的应是  $\text{H}_D^{(00)}$  色心. 这就最后确定了观察到的实际动力学模只可能是  $C_{1h}(010): A'$ . 这个模式反映色心中  $\text{Br}_2^-$  分子离子沿键长方向的局域振动. 如果使  $\text{Br}_2^-$  的轴与晶轴重合, 则应观察到一个  $C_{4v}: A_1$  模振动. 对于  $C_{4v}: A_1$  模, 所期望的表现型中  $s = 0$ , 这显然与实验结果不符. 由实验结果推出的  $C_{1h}(010): A'$  模表示  $\text{Br}_2^-$  的轴因受  $\text{Pb}^{2+}$  的干扰而相对于晶轴发生倾斜.

在大多数情况下, 一旦缺陷的实际动力学模确定之后, 可以求出该振动模的喇曼张量. 我们知道, 对于随机取向的点缺陷, 强度参量与喇曼张量元之间有如下关系:

$$\begin{aligned}
 q &= kI_0N(T_{11}^2 + T_{22}^2 + T_{33}^2), \\
 r &= kI_0N(T_{11}T_{22} + T_{22}T_{33} + T_{33}T_{11}), \\
 s &= kI_0N(T_{12}^2 + T_{23}^2 + T_{31}^2).
 \end{aligned} \tag{5}$$

式中  $T_{ij}$  表示晶格参照系中的喇曼张量元,  $I_0$  为入射光的强度,  $N$  为缺陷浓度,  $k$  为仪器常数. 对于  $C_{1h}(010): A'$  模, 喇曼张量形如

$$T = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & f' \\ 0 & a_2 & 0 \\ f & 0 & a_3 \end{pmatrix}. \tag{6}$$

由于存在 4 个未知的张量元, 因而方程 (5) 是不可解的.

实验测量是在比利时 Antwerp 大学进行的, 在此表示感谢.

- [ 1 ] W. Van Puymbroek and D. Schoemaker, *Phys. Rev.* **B23**(1981), 1670.
- [ 2 ] J. P. Stott and J. H. Crawford, *Phys. Rev.* **B4**(1971), 639.
- [ 3 ] J. Honer Zu Siederdisen, *Phys. Stat. Sol.* (b), **73**(1976), 239.
- [ 4 ] E. Goovaerts and D. Schoemaker, *Phys. Stat. Sol.* (b), **88**(1978), 615.
- [ 5 ] J. H. Harding, *J. Phys. C*, **13**(1980), 3505.
- [ 6 ] E. Rzepka *et al.*, *Phys. Stat. Sol.* (b), **135**(1986), 149.
- [ 7 ] 王应宗, 傅克德, 陕西师大学报(自然科学版), **3**(1990), 17.
- [ 8 ] J. F. Zhou, E. Goovaerts and D. Schoemaker, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5509.

## POLARIZED RAMAN STUDY OF $H_D$ CENTER IN $KBr:Pb^{2+}$ SINGLE CRYSTAL

WANG YING-ZONG FU KE-DE

*Department of Physics, Shanxi Normal University, Xian, 710062*

(Received 19 March 1990)

### ABSTRACT

The experimental results of polarized Raman scattering in  $KBr:Pb^{2+}$  single crystal after a long X-irradiation at 77K are reported in this paper. Based on the recently developed Behavior Type analysis method, it is confirmed that the peak at  $186\text{ cm}^{-1}$  in Raman spectrum of  $KBr:Pb^{2+}$  corresponds to the vibration mode  $A'$  of  $H_D$  center with the symmetry of point group  $C_{1h}(010)$ .

**PACC:** 6170D; 7630M; 7830; 3320F