

# KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶中辐射致色心的 激光喇曼散射谱

王应宗 王德华

(陕西师范大学, 西安 710062)

**提要:** 本文报道在液氮温度下掺铅溴化钾单晶经大剂量 X 射线辐照后的喇曼散射实验结果。五个新的喇曼峰被辨认为 X 射线诱导的色心的局域振动。

**关键词:** KBr:Pb<sup>2+</sup>, 色心, 喇曼散射

## Raman spectra of color centers induced by irradiation in KBr:Pb<sup>2+</sup> single crystal

Wang Yingzong Wang Dehua

(Shanxi Teacher's University, Xi'an)

**Abstract:** The Raman spectra of KBr:Pb<sup>2+</sup> single crystal after long X-ray irradiation at liquid nitrogen temperature are reported. The five new Raman peaks are assigned to the local vibrations of the color centers induced by X-ray irradiation.

**Key words:** KBr:Pb<sup>2+</sup>, color center, Raman scattering

### 一、引言

掺杂溴化钾单晶的喇曼谱已有报道<sup>[1,2]</sup>。但在以前的实验中,晶体试样未经离解辐射处理,因而仅涉及杂质诱导的一级喇曼散射。离解辐射在晶体中产生的色心对信息存储和新型激光器的研制有特别重要的意义而受到普遍重视。本文将提供掺铅溴化钾(KBr:Pb<sup>+</sup>)单晶在液氮温度下经大剂量 X 射线辐照后的喇曼散射实验结果。测量中发现了五个新的喇曼峰,它们起因于辐射诱导的色心的局域振动。结合 F 带漂白、锻烧实验以及吸收光谱<sup>[3]</sup>研究,其中四个喇曼信号与特定色心的关系已被辨认。

### 二、实验

所用 KBr:Pb<sup>2+</sup> 是用 Bridgman 方法生长的单晶,由比利时皇家科学院材料所提供。在

熔融态 KBr 与  $\text{PbBr}_2$  重量比为 100:1, 其它意外杂质离子的总含量小于  $10 \mu\text{g/g}$ 。X 射线辐照前曾利用吸收光谱和喇曼测量检验, 证明铅以外杂质离子的信号在仪器噪声水平以内。试样是从大块单晶中沿晶面切割出几何尺寸为  $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  的新鲜样品。为了打散晶体中可能预先存在的缺陷聚积, 实验前先把样品加热到  $500^\circ\text{C}$ , 并在这个温度下保持  $15 \sim 20 \text{ min}$ , 然后快速冷却到室温。预处理后的样品置于一个温度可在  $77 \sim 300 \text{ K}$  范围调节的具有石英窗的光学恒温器内。在晶体中诱发色心的辐射源为一个 Siemens X 光管, 工作状态调节在  $50 \text{ kV}$ ,  $50 \text{ mA}$ , 有效辐射强度约为  $5 \times 10^6 \text{ R/h}$ , 辐照时间长达两小时。X 射线辐照和喇曼测量均在  $77 \text{ K}$  进行。散射光的分析采用了一台微机控制的 Spex 1403 型喇曼仪, 分辨率调节在  $2 \text{ cm}^{-1}$ 。喇曼谱由  $\text{Ar}^+$  激光器的  $514.5 \text{ nm}$  线激发, 激光功率调节在  $300 \text{ mW}$ 。光学漂白实验中 F 带的光束自一台高压汞灯经组合滤波器而得到。该滤波器由一个截止频率为  $475 \text{ nm}$  的滤色片和一个峰值透过在  $600 \text{ nm}$ , 带宽为  $10 \text{ nm}$  的干涉滤光片构成。在锻烧实验中, 经 X 射线辐照后的样品从  $77 \text{ K}$  升温至某个指定温度, 并在该温度下至少保持  $5 \text{ min}$ , 然后迅速冷却回  $77 \text{ K}$  进行喇曼测量。

### 三、结果和讨论

KBr: $\text{Pb}^{2+}$  单晶测量的典型结果如图 1 所示, 其中曲线 1 为样品未经 X 射线辐照时在  $77 \text{ K}$  得到的喇曼谱, 曲线 2 为同一样品在  $77 \text{ K}$  经过两小时 X 射线辐照后测得的喇曼谱。除了在  $195 \sim 265 \text{ cm}^{-1}$  内 KBr 晶格的二级喇曼信号外, 曲线 2 存在 8 个喇曼峰。其中频移为  $71$ 、 $86$  和  $121 \text{ cm}^{-1}$  三个喇曼信号与曲线 1 中三个信号的位置相同, 它们显然是杂质离子  $\text{Pb}^{2+}$  诱导的一级喇曼散射, 这也与 [1, 2] 相符。其它五个喇曼信号的频移分别为  $22$ 、 $150$ 、 $161$ 、 $186$  和  $275 \text{ cm}^{-1}$ , 以前尚未见报道过。这些色心信号与特定色心的对应关系列在表 1 中, 为便于参考, 吸收光谱 [3] 的有关数据也一并在表中给出。

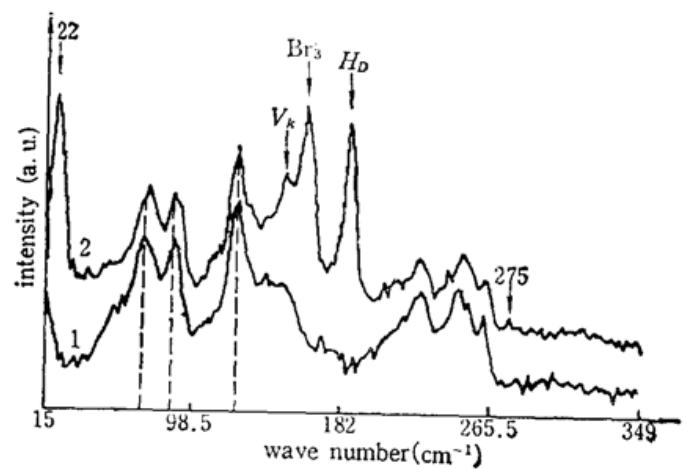


Fig. 1 Raman spectra of KBr: $\text{Pb}^{2+}$  single crystal  
Curve 1—measured before X-ray irradiation; Curve 2—measured after X-ray irradiation; The temperature— $77 \text{ K}$ ; Exciting laser line— $514.5 \text{ nm}$ ;  
Laser power— $300 \text{ mW}$

我们认为  $150 \text{ cm}^{-1}$  信号起因于  $V_k$  色心的非弹性散射。该信号的强度随 F 带光照射时间延长而迅速减弱, 这是  $V_k$  心的一个主要特征。 $V_k$  心是由两个最邻近的晶格溴离子失去一个电子后相互吸引形成的分子离子  $\text{Br}_2^-$ , 沿着  $\langle 110 \rangle$  取向并占据两个晶格负离子的位置。F 带的光使 F 心受激发出自由电子, 自由电子与  $V_k$  心复合还原为正常晶格。另外,  $150 \text{ cm}^{-1}$  信号与掺杂的  $\text{LiF}$ 、 $\text{KCl}$  和  $\text{RbCl}$  中观察到的  $V_k$  心散射信号 [4, 5] 性质极为相似, 它们都是由一个强度大的不稳分量和一个强度小的稳定分量构成。当锻烧温度高于  $160 \text{ K}$  时,  $150 \text{ cm}^{-1}$  信号的不稳定分量消失。这与吸收光谱研究确定的 KBr 中  $V_k$  心的衰变温度符合。最后, 该信号的

Table 1 correspondence between Raman signals and the color centers

Absorption peak	—	Pb <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	V <sub>k</sub>	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>D</sub>	I <sub>5</sub> <sup>-</sup>
(nm)	—	274	298	385	270, 250	345	—
Raman shift(cm <sup>-1</sup> )	22	—	71, 86, 121	150	161	186	275

频移值与 Harding<sup>[6]</sup> 的理论计算值 147 cm<sup>-1</sup> 极为接近。

Rzepka<sup>[7]</sup> 曾报道经 X 射线辐照的 KI 单晶主要有两个喇曼峰, 分别位于 111 cm<sup>-1</sup> 和

175 cm<sup>-1</sup> 处, 并证实它们分别起因于 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 I<sub>5</sub><sup>-</sup> 心的非弹性散射。KBr:Pb<sup>+</sup> 单晶的 161 cm<sup>-1</sup> 和 275 cm<sup>-1</sup> 信号与 KI 单晶的上述两信号呈对应关系。首先, KI 中的 111 cm<sup>-1</sup> 信号和 KBr:Pb<sup>+</sup> 中的 161 cm<sup>-1</sup> 信号的频移值与相应的自由分子 I<sub>2</sub> 和 Br<sub>2</sub> 的振动频率<sup>[8]</sup> 接近。其次, KI 中两个喇曼信号相对强度转化与温度的关系同 KBr:Pb<sup>+</sup> 中 161 cm<sup>-1</sup> 和 275 cm<sup>-1</sup> 信号有同样的规律。从图 2 展示的锻烧实验结果并结合图 1 可以看出, 在低温时 275 cm<sup>-1</sup> 信号强度很小, 而 161 cm<sup>-1</sup> 信号非常强。但随锻烧温度升高, 161 cm<sup>-1</sup> 信号明显减弱, 而

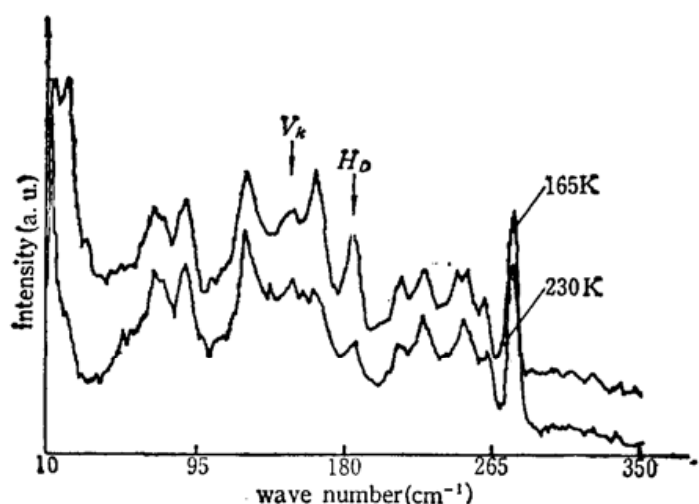


Fig. 2 Raman spectra of KBr:Pb<sup>2+</sup> single crystal annealed at 165K and 230K respectively. Other conditions are the same as those in curve 2, Fig. 1

275 cm<sup>-1</sup> 信号强度显著增大。其机制可能是随温度升高, X<sub>3</sub><sup>-</sup> 心变得可在晶格中迁移, 从而通过下述反应转化为 X<sub>5</sub><sup>-</sup> 心:



基于上述比较, 认为 161 cm<sup>-1</sup> 和 275 cm<sup>-1</sup> 信号起因于 Br<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Br<sub>5</sub><sup>-</sup> 心是合理的。

频移为 186 cm<sup>-1</sup> 的信号强度几乎不受 F 带光的影响, 这通常是 H 型色心的普遍特征。但 H 色心仅在液氮温度下才能稳定存在, 同时在纯 KBr 单晶的喇曼测量中, 在 77 K 没有观察到这一信号, 由这两点可推知 186 cm<sup>-1</sup> 信号对应的色心必定与杂质 Pb<sup>2+</sup> 有关。ESR 研究<sup>[9]</sup> 已证实, Pb<sup>2+</sup>V<sub>c</sub> 可以俘获 H 心构成所谓 H<sub>D</sub> 心, 它能在液氮温度下稳定存在。因此有理由认为 186 cm<sup>-1</sup> 信号起因于 H<sub>D</sub> 色心的局域振动。还有另外两个证据支持这一推断。首先, 该信号的强度随 X 射线辐照剂量的增大而增大, 两小时辐照还未呈现饱和, 这是填隙型色心的一个指征。其次, 锻烧温度高于 230 K 时, 186 cm<sup>-1</sup> 信号几乎消失。这与吸收光谱研究中确定的 KBr:Pb<sup>2+</sup> 单晶中 H<sub>D</sub> 色心的衰变温度一致。

最后要提及, 22 cm<sup>-1</sup> 信号的归属尚未能最终确定, 在以前吸收光谱研究中也未找到与之对应的吸收带。但原则上它应起因于辐射产生的某种未知的色心的局域振动。

本文实验工作是在比利时 Antwerp 大学进行的, 感谢 D. Schoemaker 教授和 E. Goovaerts 博士提供的帮助。

(下转第 66 页)

似网一样联结了空间电荷场的正负极且并联于测量光生伏特电流的主回路上。因此, 它的放电导致短路。主回路上的  $I$  突然下降, 同时空间电荷场  $E_{sc}$  因放电也突然下降, 由此导致  $\Delta n, A$  的突变下降。当  $E_{sc}$  降到放电阈值以下时, 放电即停止。这时气体通道断开。光生伏特电流在主回路上流通。  $I$  曲线快速回升到击穿前的主值。这一现象表明, 准击穿不是体效应<sup>[6]</sup>。但是,  $\Delta n, A$  的回升曲线不是这样, 这是因为  $\Delta n, A$  由  $E_{sc}$  决定, 一般说  $E_{sc}$  的增长有一弛豫时间。因此,  $\Delta n, A$  的增长就比较平稳。显然, 由  $E_{sc}$  决定的压电应变  $S$ , 它将随  $E_{sc}$  的跃变和平稳回升而变化。这就是晶体低频声波产生的主要原因。另外由于气体放电也会产生一定的热效应, 由此在晶体界面上产生一热脉冲, 部分热量会使晶体受热升温, 导致热应变以及热释电效应。这些也是晶体低频声波产生的一个因素, 不过, 在我们实验条件下它是次要的。

## 2. 低频声波周期与 $\Delta n, A, I$ 的跃变周期相同。

由上述可知, 这些参数直接受制于  $E_{sc}$  的跃变周期。因此它们应有相同的周期; 并且它们将随入射光强、辐照时间以及波长的影响而变化。

总之, 本文观察到了光致准击穿时的一种声发射现象。它起因于跃变空间电荷场所致的晶体应变效应; 同时通过对  $I, \Delta n, A$  的实验研究与分析, 进一步阐明了光致准击穿现象。

## 参 考 文 献

- 1 吴仲康 *et al.*, 物理学报, **26**(1), 24(1987)
- 2 Wu Zhongkang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **65**, 4458(1989)
- 3 吴仲康 *et al.*, 物理学报, **36**(9), 1203(1987)
- 4 H. M. 史密斯, 全息记录材料(科学出版社, 1979), 135
- 5 P. A. Augustov *et al.*, *Appl. Phys.*, **18**, 399(1979)
- 6 温金珂 *et al.*, *Appl. Phys.*, **A29**, 195(1982)
- 7 Lines, M. E. *et al.*, Principles and applications of ferroelectric and related materials(Clarendon, Oxford, 1977) 448
- 8 Rohn Truell, Charles Elbaum and Bruceb, Chick, Ultrasonic Methods in Solid State Physics, 53~55

(上接第 59 页)

## 参 考 文 献

- 1 Harly R. T. *et al.*, *Phys. Rev. B*, **3**, 1365(1971)
- 2 J. Honer *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **73**, 239(1976)
- 3 王应宗, 陕西师范大学学报, 自然科学版, **3**, 17(1990)
- 4 E. Goovaerts, D. Schoemaker, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **88**, 615(1978)
- 5 E. Goovaerts *et al.*, *J. De Physique, C*, **6**, 472(1980)
- 6 J. H. Harding, *J. Phys. C: Solid Stat. Phys.*, **13**, 3505(1980)
- 7 E. Rzepka *et al.*, *Phys Stat. Sol. (b)*, **135**, 149(1986)
- 8 P. W. Tasker, A. M. Stoneman, *J. Phys Chem. Solids*, **38**, 1185(1977)
- 9 W. V. Puymbroeck, D. Schoemaker, *Phys. Rev. B*, **23**, 1670(1991)