

# KCl:Pb<sup>2+</sup> 和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶中 H<sub>D</sub> 色心的喇曼研究

王应宗 傅克德

(陕西师范大学物理系, 西安 710062)

陈 新 镛

(重庆大学技术物理系, 重庆 630044)

## 提 要

本文报道 KCl:Pb<sup>2+</sup> 和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶在温度 77K 经大剂量 X 射线辐照后的喇曼测量结果。根据高精度的偏振喇曼数据和最近发展起来的所谓表现型分析方法, 确认频移为 284 cm<sup>-1</sup> 和 270 cm<sup>-1</sup> 的信号分别为 KCl:Pb<sup>2+</sup> 和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶中 H<sub>D</sub> 色心的 C<sub>2v</sub>(010):A' 动力学模振动引起的非弹性散射。  
关键词: KCl:Pb<sup>2+</sup> 和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶; H<sub>D</sub> 色心; 偏振喇曼谱; 表现型分析。

## 一、引 言

一价杂质阳离子可以稳定碱金属卤化物单晶中的填隙型点缺陷<sup>[1~3]</sup>。原则上, 填隙型缺陷也能被二价杂质阳离子稳定, 形成复合色心。但填隙阴离子被二价杂质阳离子稳定的实验证据比较少见<sup>[4]</sup>, 其原因尚不十分明了。填隙卤原子被各种二价杂质阳离子稳定的事例已被吸收光谱<sup>[5]</sup> 和电子自旋共振谱<sup>[6]</sup> 研究证实。这种被二价杂质阳离子稳定的填隙卤原子称为 H<sub>D</sub> 色心<sup>[7]</sup>。

喇曼散射目前已广泛用于探测单晶中的点缺陷。然而, 就我们所知, 尚未见文献报道过与 H<sub>D</sub> 色心对应的喇曼信号。其困难很可能在于通常 F 色心具有较大的散射截面, 且当填隙卤原子被 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> 等杂质离子稳定的同时, 大大加强了 F 色心的形成, 从而使 H<sub>D</sub> 色心的喇曼散射信号很弱, 因而通常在实验中很难检测到。

幸运的是掺铅碱金属卤化物单晶是个例外。实验证据<sup>[7,8]</sup> 表明, 当 Pb<sup>2+</sup> 杂质离子存在时, 经大剂量 X 射线辐照后的碱金属卤化物单晶, 其支配地位的点缺陷为 H<sub>D</sub> 色心。这是由于 F 色心的形成与 Pb<sup>2+</sup> 转变为 Pb<sup>+</sup> 过程之间的电子竞争而被大大抑制。因而选用 KCl:Pb<sup>2+</sup> 和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶作为探测对象, 果然观察到很强的 H<sub>D</sub> 色心喇曼信号。

## 二、实 验

所用的 KCl:Pb<sup>2+</sup> 和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 是由 Bridgman 技术生长的单晶\*, 熔融态 PbCl<sub>2</sub> 在

两种材料中占总重量的百分之一。从大块单晶中切割出的样品立即被加热至 500°C，并至少在该温度保持十五分钟，然后迅速冷却到室温。预处理后的样品安置在一个温度可调的光学恒温器内。在 77K 温度 X 射线透过石英窗辐照晶体产生缺陷。X 射线源为一个 Siemens 管，工作状态为 50kV 和 50mA，有效辐射强度约为  $5 \times 10^6$  R/h。辐照时间长达两小时。以 Ar<sup>+</sup> 激光器的 514.5 nm 线激发喇曼散射，激光功率为 300 mW。分析散射光采用了一台微机控制的 Spex 喇曼仪，它配备有偏振分析系统和精密定位附件，除了能进行普通喇曼测量外，还可提供高精度的偏振喇曼谱。为了得到表现型分析所必要的偏振喇曼数据，还使用了一个沿 (110) 平面抛光的晶体试样，其坐标系、入射、观测几何配置如图 1 所示。图中  $k_i$  和  $k_s$  分别表示入射光和散射光的波矢量。

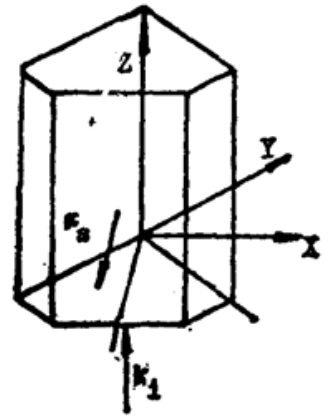


Fig. 1 The geometry of the sample polished along a (110) plane for the polarized Raman measurement

### 三、非偏振喇曼谱及 H<sub>D</sub> 色心信号的识别

KCl:Pb<sup>2+</sup> 和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶的非偏振喇曼测量结果如图 2 所示。图中实线表示在温度 77K 经两小时 X 射线辐照后的喇曼谱，虚线表示在同样温度下 X 射线辐照前测得的喇曼谱。两种单晶的喇曼谱十分相似，在辐照后都呈现三个新的喇曼峰。对于 KCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶，三个信号的喇曼频移分别为 30、241 和 284 cm<sup>-1</sup>；对于 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶，三个信号的喇曼频移分别为 28、244 和 270 cm<sup>-1</sup>。其中低频喇曼模可能起因于 I 型色心，不过它的最终辨认还需做进一步研究，本文不拟就此展开讨论。KCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶中的 241 cm<sup>-1</sup> 信号和 RbCl:Pb<sup>2+</sup> 单晶中的 244 cm<sup>-1</sup> 信号都由一个强度大的不稳定分量和一个强度小的稳定分量构成，在测量中不稳定分量极易被激光漂白。它们已被指认为 V<sub>k</sub> 型色心的非弹性散

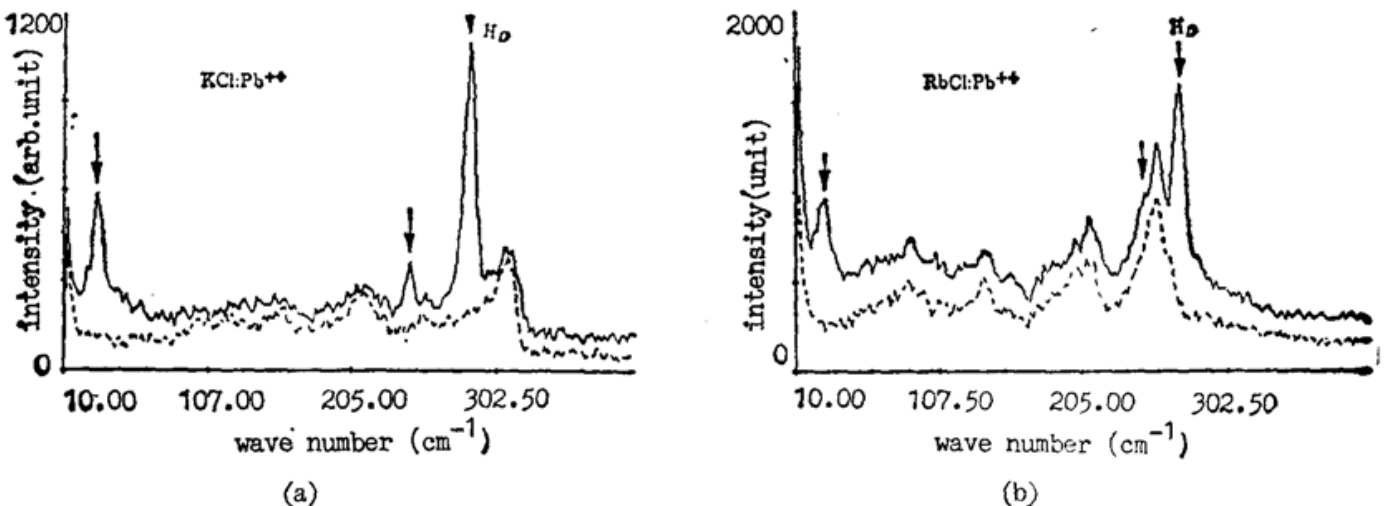


Fig. 2 Unpolarized Raman spectra of KCl: Pb<sup>2+</sup> (a) and RbCl: Pb<sup>2+</sup> (b) single crystals. The curve with solid line is measured after X-irradiation at 77K; The curve with dot line is measured before X-irradiation at 77K

射<sup>[9]</sup>。作者认为  $284\text{ cm}^{-1}$  和  $270\text{ cm}^{-1}$  信号分别为两种单晶中的  $H_D$  色心信号，其根据如下：

(1) 这两个信号在纯 KCl 和 RbCl 单晶中未观察到，而仅在掺铅单晶中存在，因此杂质离子  $\text{Pb}^{2+}$  应包含在色心结构之中。另一方面，在 X 射线辐照前的掺铅单晶中不存在这两个信号。由此可推断，对应的色心应为  $\text{Pb}^{2+}$  与辐照过程中产生的原始色心的复合物。

(2) 在实验中发现，当 X 射线辐照初始阶段，喇曼信号强度与辐照时间近似成线性关系。在本实验的 X 源工作状态下，约一小时辐照后，色心浓度仍在增大，但明显偏离线性关系。当辐照时间超过两小时后趋于饱和。这通常指示该色心涉及一个填隙氯原子。在如实验部分所述的经预处理的样品中，除了一些孤立的  $\text{Pb}^{2+}$  外，大部分  $\text{Pb}^{2+}$  与紧邻的一个阳离子空位构成  $\text{Pb}^{2+}\text{V}_\ominus$ 。如果一个填隙氯原子占据  $\text{Pb}^{2+}\text{V}_\ominus$  中的  $\text{V}_\ominus$  位置，正好形成  $H_D$  色心。 $F$  带的光对所讨论的信号几乎不发生影响，也证明该色心是中性的。

(3) KCl: $\text{Pb}^{2+}$  单晶中  $H_D$  色心已用吸收光谱技术仔细研究过<sup>[10]</sup>，与该色心对应的吸收峰位于  $4.43\text{ eV}$ 。平行的吸收光谱与喇曼光谱测量表明， $284\text{ cm}^{-1}$  位号与  $4.43\text{ eV}$  吸收峰随 X 射线辐照时间变化的趋势相同。

(4) 锻烧实验表明， $284\text{ cm}^{-1}$  信号对应的的色心的衰变温度为  $230\text{ K}$ ，这与吸收光谱<sup>[10]</sup>和电子自旋共振光谱<sup>[6]</sup>研究确定的  $H_D$  色心的衰变温度一致。

电子自旋共振谱研究曾提出两种  $H_D$  色心模型，分别称为  $H_D^{\{100\}}$  和  $H_D^{\{110\}}$ ，如图 3 所示。其中黑色实心圆表示二价杂质阳离子。本文实验探测到的  $H_D$  色心应属于  $H_D^{\{100\}}$  模型。对于  $H_D^{\{110\}}$  模型，阳离子空位必须事先跳跃到二价杂质阳离子的次近邻位置后，再容纳一个填隙氯原子，这只有在较高的温度下使  $\text{V}_\ominus$  可在晶格中迁移才能实现。在  $77\text{ K}$  时，这种过程的几率很小。

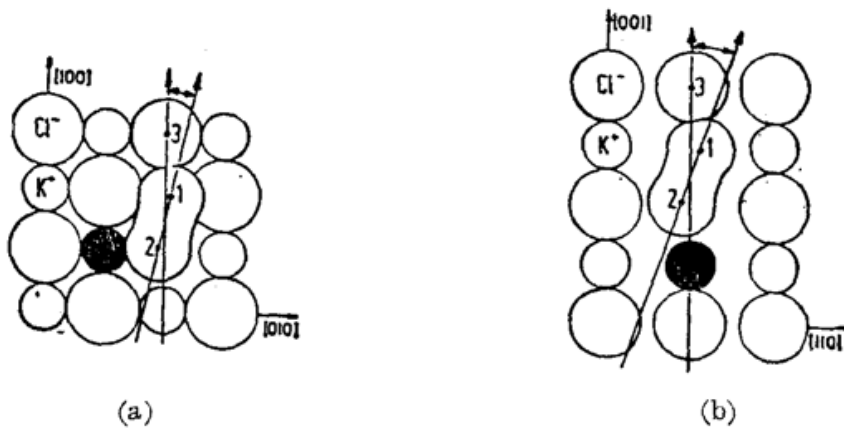


Fig. 3 Two models of  $H_D$  centers: (a) for  $H_D^{\{100\}}$  and (b) for  $H_D^{\{110\}}$ .

#### 四、 $H_D$ 色心的偏振喇曼谱及表现型分析

图 4 给出了所研究的两种单晶中  $H_D$  色心的偏振喇曼测量结果。用所谓表现型 (Behavior Type) 方法<sup>[11]</sup>分析图 4 所得数据，可以确定  $H_D$  色心的表示点群和振动模。表现型方法把一种强度参量分布定义为一种表现型，它与一组表示模对应。强度参量可由实验测得的偏振喇曼强度求出。

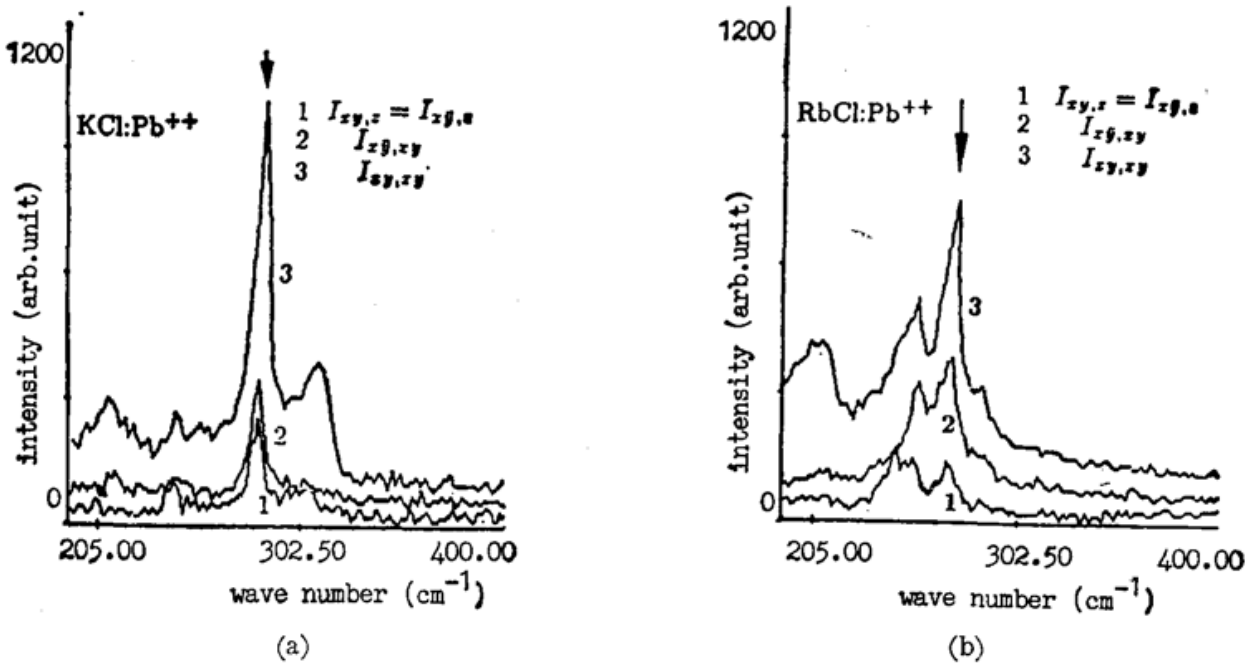


Fig. 4 Polarized Raman spectra of KCl: Pb<sup>2+</sup> (a) and RbCl: Pb<sup>2+</sup> (b) single crystals for H<sub>D</sub> center.

在缺陷随机取向的情况下, 独立的强度参量蜕化为三个, 即  $q$ 、 $r$  和  $s$ 。但实际上感兴趣的是它们的比值  $s/q$  和  $r/q$ , 其满足关系:

$$\left. \begin{aligned} \frac{s}{q} &= \frac{1}{M-1}, \\ \frac{r}{q} &= \frac{N-1}{M-1}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} M &= \frac{I_{xy,xy} + I_{\bar{x}\bar{y},xy}}{I_{xy,z}}, \\ N &= \frac{I_{xy,xy} - I_{\bar{x}\bar{y},xy}}{I_{xy,z}}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中  $I_{j,k}$  表示晶格坐标系中的喇曼强度, 下标  $j, k$  分别指示入射光和散射光的偏振态。由图 4 所得数据代入上述方程, 计算结果列于表 1。

Table 1 Intensity parameters of H<sub>D</sub> centers

Single crystal	$\omega(\text{cm}^{-1})$	$s/q$	$r/q$
KCl:Pb <sup>2+</sup>	284	0.16±0.05	0.45±0.05
RbCl:Pb <sup>2+</sup>	270	0.19±0.06	0.33±0.06

表 1 给出的强度参量关系表明 H<sub>D</sub> 色心的表现型相当于文献 [11] 中的 BT 60, 其可能的表示模有四个:  $C_1:A$ ,  $C_2[010]:A$ ,  $C_2[110]:A$  和  $D_2[110]:A$ 。每一种表示模都包含几个可能的动力学模, 其关系为:

$$C_1:A\{C_1:A, S_2:A_g\} \quad (3)$$

$$C_2[010]:A\{C_2[010]:A, C_{1b}(010):A', C_{2b}[010]:A_g\} \quad (4)$$

$$O_2[110]:A\{O_2[110]:A, O_{1h}(110):A', O_{2h}[110]:A_g\} \quad (5)$$

$$D_2[110]:A\{D_2[110]:A, O_{2v}(110):A_1, D_{2h}[110]:A_g, O_{2v}[\bar{1}\bar{1}0]:A_1\} \quad (6)$$

但是,由于表现型方法固有的限制,不能再做进一步区分。为了最后确定  $H_D$  色心信号的实际动力学模,其它实验提供的信息是必不可少的。电子自旋共振谱研究已确定  $H_D^{(100)}$  色心属于点群  $O_{1h}(010)$ 。考虑到这一点,观察到喇曼信号的实际动力学模只可能是  $O_{1h}(010):A'$ 。这个振动模式反映  $H_D^{(100)}$  色心中分子离子  $Cl_2^-$  沿键长方向的振动。如果  $Cl_2^-$  的对称轴与晶轴重合,则预期的动力学模为  $O_{4v}:A_1$ 。而  $O_{4v}:A_1$  模应有的表现型满足:

$$s=0, \quad (7)$$

$$q \neq r. \quad (8)$$

但(7)式显然与实验结果不符。 $O_{1h}(010):A'$  模真实地反映出,由于  $Pb^{2+}$  离子的干扰, $Cl_2^-$  的振动轴相对于晶轴发生倾斜。

大多数动力学模的喇曼张量独立元素数目等于或小于3,因而一旦实际动力学模确定之后,喇曼张量就可求出。不幸的是  $H_D$  色心不属于上述情况。对于  $O_{1h}(010):A'$ , 喇曼张量形如

$$T = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & f' \\ 0 & a_2 & 0 \\ f' & 0 & a_3 \end{pmatrix} \quad (9)$$

由强度参量和喇曼张量元之间的关系,可得到下述方程组:

$$\left. \begin{aligned} q &= kI_0N(a_1^2 + a_2^2 + a_3^2) \\ r &= kI_0N(a_1a_2 + a_2a_3 + a_3a_1) \\ s &= kI_0Nf'^2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

因存在四个独立的张量元,因而方程组(10)的解不能确定。

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

### 参 考 文 献

- [1] M. Saidoh, N. Itoh; *J. Phys. & Chem. Solids*, 1973, **34**, No. 7 (Jul), 1165.
- [2] M. Saidoh et al.; *Solid State Commun.*, 1973, **13**, No. 3 (Aug), 431.
- [3] M. Takahashi et al.; *Phys. Stat. Sol. (B)*, 1973, **51**, No. 2 (Jun), 749.
- [4] N. Itoh; *Crys. Lattice Defects*, 1972, **3**, No. 3 (Aug), 115.
- [5] W. Hayes, G. M. Nichols; *Phys. Rev.*, 1960, **117**, No. 4 (Feb), 993.
- [6] W. Van Puymbroeck, D. Schoemaker; *Phys. Rev. (B)*, 1981, **23**, No. 4 (Feb), 1670.
- [7] W. A. Sibley et al.; *Phys. Rev.*, 1964, **136**, No. 2A (Oct), 537.
- [8] E. Sonder et al.; *Phys. Rev.*, 1965, **140**, No. 2A (Oct), 539.
- [9] E. Goovaerts, D. Schoemaker; *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1978, **88**, No. 2 (Aug), 615.
- [10] Zh. Egemberdiev et al.; *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1982, **109**, No. 1 (Jan), 173.
- [11] J. F. Zhou, E. Goovaerts et al.; *Phys. Rev. (B)*, 1984, **29**, No. 10 (May), 5509.

## Raman study on $H_D$ center in KCl:Pb<sup>2+</sup> and RbCl:Pb<sup>2+</sup> single crystals

WANG YINGZONG AND FU KEDE

(Department of Physics, Shanxi Normal University, Xian 710062)

CHEN XINUENG

(Department of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 630044)

(Received 2 May 1990; revised 7 June 1990)

### Abstract

The results of Raman measurement on KCl:Pb<sup>2+</sup> and RbCl:Pb<sup>2+</sup> single crystals after long X-irradiation at 77K are reported in this paper. Based on the polarized Raman data and by using so-called Behavior Type analysis method, the Raman signals with frequency shift 284 cm<sup>-1</sup> in KCl:Pb<sup>2+</sup> and 270 cm<sup>-1</sup> in RbCl: Pb<sup>2+</sup> are assigned to the inelastic scattering of  $H_D$  center with a dynamical mode  $O_{1h}(010): A'$ .

**Key words:** KCl:Pb<sup>2+</sup> and RbCl:Pb<sup>2+</sup> single crystals,  $H_D$  center, polarized raman spectra, Behavior Type analysis.