

文章编号: 0253-2239(2010)07-2053-07

# 不同温度下 $\text{LaCl}_3$ 和 $\text{LaBr}_3$ 单晶的拉曼光谱

高 鑫 何元金

(清华大学物理系, 北京 100084)

**摘要** 实验测量了新型无机闪烁体材料  $\text{LaCl}_3$  和  $\text{LaBr}_3$  单晶在不同温度下不同表面的拉曼光谱, 得到了  $\text{LaCl}_3$  晶体全部 6 个拉曼峰中的 5 个以及  $\text{LaBr}_3$  晶体全部 6 个拉曼峰。随着温度的升高, 晶体拉曼频移有减小的趋势, 并近似呈线性变化。在拉曼出射光后加偏振片的结果表明, 与  $c$  轴垂直表面的拉曼光谱形状不受偏振片的影响,  $c$  轴所在平面的拉曼光谱则受到偏振片的显著影响。

**关键词** 光谱学; 拉曼光谱; 偏振;  $\text{LaCl}_3$ ;  $\text{LaBr}_3$

中图分类号 O433.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103007.2053

## Raman Spectrum of $\text{LaCl}_3$ and $\text{LaBr}_3$ Single Crystals in Different Temperatures

Gao Xin He Yuanjin

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The Raman spectrums of new scintillation materials  $\text{LaCl}_3$  and  $\text{LaBr}_3$  single crystals in different temperatures for different surfaces are measured. Five of all six peaks of  $\text{LaCl}_3$  crystal and all six peaks of  $\text{LaBr}_3$  crystal are obtained. The Raman shift becomes smaller while temperature rises, and approximately can be fit to a linearity result. A polarizer is placed on the path of Raman scattering light, and no change can be observed while light propagates parallel to  $c$ -axis, while remarkable changes can be observed when light propagates perpendicular to  $c$ -axis.

**Key words** spectroscopy; Raman spectrum; polarization;  $\text{LaCl}_3$ ;  $\text{LaBr}_3$

### 1 引 言

E. V. D van Loef 等<sup>[1~4]</sup>于 2000 年和 2001 年相继推出  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{LaCl}_3$  ( $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ ) 和  $\text{Ce}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{LaBr}_3$  ( $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ ) 闪烁晶体, 二者对  $^{137}\text{Cs}$  的 662 ke 的  $\gamma$  射线的能量分辨率分别为 3.3% 及小于 3%, 远远优于  $\text{NaI}(\text{Tl})$  晶体的 6%~7% 的能量分辨率。

这两种新型闪烁晶体因光产额高、能量分辨率好、空间分辨能力强、衰减时间短和非线性响应小等优点, 并尤以良好的时间特性使之可能广泛运用于核物理飞行时间谱学、核医学仪器以及众多核工业

仪表中, 受到了人们极大的关注。随之近年来, 国际上兴起了对卤化稀土类新型无机闪烁体材料的研究热潮。但目前关于这两类晶体拉曼光谱的实验研究, 仅仅是 20 世纪 60 年代文献[5, 6]提到的简单示意图结果。

为了全面研究两种晶体的拉曼光谱受温度及偏振的影响, 本文进行了一系列实验研究。在拉曼频移关于温度的变化中, 实验结果与文献报导的趋势相反。由于实验中所用的晶体,  $\text{Ce}^{3+}$  浓度很低(1%左右), 可近似认为未做掺杂, 因而文中用  $\text{LaCl}_3$  和  $\text{LaBr}_3$  表示实验晶体。

收稿日期: 2009-07-18; 收到修改稿日期: 2009-11-17

作者简介: 高 鑫(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事新型无机闪烁体材料生长技术及性质等方面的研究。

E-mail: x-gao02@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 何元金(1947—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事凝聚态物理方面的研究。E-mail: heyj@tsinghua.edu.cn (通信联系人)

## 2 介 绍

LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 晶体同属六方晶系,空间群结构为 P6<sub>3</sub>/m(C<sub>6h</sub><sup>2</sup>)<sup>[5]</sup>。图 1 为 LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 晶体的结构示意图。其中小圈代表阳离子,大圈代表阴离子,画有阴影的离子位于  $a_3/4$  处,圆圈所示的离子位于  $3a_3/4$  处。对于 LaCl<sub>3</sub> 晶体来说  $a_1 = a_2 = 0.7468$  nm,  $a_3 = 0.4366$  nm( $a_3$  垂直于纸面);对于 LaBr<sub>3</sub> 晶体来说,  $a_1 = a_2 = 0.7951$  nm,  $a_3 = 0.4501$  nm。

文献[5]表明,LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 晶体各应有 6 个特征拉曼峰,分别对应于 C<sub>6h</sub> 群的 1 个 E<sub>1g</sub>, 2 个 A<sub>g</sub> 和 3 个 E<sub>2g</sub> 模式。LaCl<sub>3</sub> 共有 6 个拉曼峰,但不同的文献认为各峰位及归属的模式不尽相同。如同为最大拉曼频移位曼峰,文献[2]报道结果为 229 cm<sup>-1</sup>,认为其属于 A<sub>g</sub> 模式,而文献[3]报道结果为 226.5 cm<sup>-1</sup>,并认为其属于 E<sub>2g</sub> 模式,帮在表 1 中列出了 4 列数据表示 E<sub>2g</sub> 模式。尽管如此,各文献均认为 6 个峰中仅有三

个属于 E<sub>2g</sub> 模式。根据不同文献[7],LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 晶体理论计算、实验测量的拉曼频移及相应的不可约表示如表 1 所示。

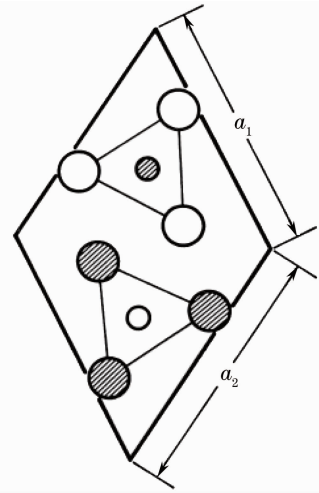


图 1 LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 晶体结构示意图  
Fig.1 Primitive cell of LaCl<sub>3</sub> and LaBr<sub>3</sub>

表 1 LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 晶体的拉曼频移及对应的不可约表示

Table 1 Irreducible representation of Raman shift for LaCl<sub>3</sub> and LaBr<sub>3</sub> crystal

|                   | A <sub>g</sub> |       | E <sub>1g</sub> |      | E <sub>2g</sub> |                           |       |      |
|-------------------|----------------|-------|-----------------|------|-----------------|---------------------------|-------|------|
| LaCl <sub>3</sub> | 177.4          | 210.9 | 184.9           | 78.3 | 105.3           | 219.1                     | E[3]  |      |
|                   | 185.2          | 221.1 | 203.0           |      | 108.9           | 183.2                     | 226.5 | C[3] |
|                   | 180            | 212   | 186             |      | 108             | 219                       |       | E[1] |
|                   |                |       | 177.4           | 78.3 | 105.3           |                           |       | E[4] |
|                   | 177.3          |       | 185.2           |      | 106.7           | 208.6                     | 215.5 | E[2] |
|                   | 176            | 229   | 193             | 88   | 204             | 215                       |       | C[2] |
| LaBr <sub>3</sub> | 116            | 137.6 | 122             | 83   | 139.2           | 146                       |       | E[1] |
|                   | 111.8          | 131.5 | 118.3           | 76.6 | 132.5           | 145.4                     |       | C[3] |
|                   |                |       | 126.9           | 68.2 | 92.1            | 131.1(or A <sub>g</sub> ) |       | E[3] |

Notes: "E" represents the experimental result, and "C" represents the calculation result. The number behind the letter suggests coming from different literatures.

## 3 实 验

实验中使用的 LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 单晶采用高炉布里奇曼法生长<sup>[8,9]</sup>。采用摇摆法确定晶体  $c$  轴方向后,对块状晶体进行切割,以使样品大小满足测量要求,并对测量表面用 2000JHJ 砂纸进行打磨,以使样品表面平整光滑。实验前将样品浸泡在石蜡油中以与空气隔绝,测量前用擦镜纸吸拭石蜡油。由于难以将表面油迹完全擦净,残余的石蜡油薄层既不会对测量产生影响,又可起到隔绝晶体与空气,以防表面过快氧化的作用。

拉曼实验采用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪,以氦氖激光器 632.8 nm 红光作为光源,光谱分辨率为 1 cm<sup>-1</sup>。

实验中激光功率为 4.7 mW,选择 20 倍物镜,0% 聚焦(光斑大小为 5 μm),每 100 cm<sup>-1</sup> 扫描时间为 50 s,叠扫三次。采用背散射的测量方式,即激光入射光路与出射光路重合但方向相反。

从约 -200 °C ~ 100 °C,每隔 100 °C 测量了 LaCl<sub>3</sub> 晶体平行于  $c$  轴表面及垂直于  $c$  轴表面( $c$  面)的拉曼光谱;从约 -200 °C ~ 200 °C,每隔 50 °C 测量了 LaBr<sub>3</sub> 晶体平行于  $c$  轴表面及  $c$  面的拉曼光谱,并测量了两种晶体在室温下的光谱。晶体温度变化通过液氮及光谱仪所带的控温附件接触实现。

为研究光的偏振对拉曼谱的影响,实验中还测量了室温下拉曼散射谱在加入水平及垂直方向偏振片后的结果。

### 4 结果和讨论

图 2~5 分别为 LaCl<sub>3</sub> 和 LaBr<sub>3</sub> 晶体 *c* 轴所在表面与 *c* 面随温度变化的拉曼光谱。由于 *c* 轴所在不同表面的拉曼谱形并不相同,在变温实验中选取了 *c* 轴所在的解理面进行测量,在偏振实验中则任意选取 *c* 轴所在的表面进行测量,以与 *c* 面谱形进行对比。为便于直观比较不同温度下对应拉曼峰的频移及强度,将不同温度下的曲线进行了纵向平移(图 2,图 3),或等比纵向压缩后再平移(图 4,图 5)。

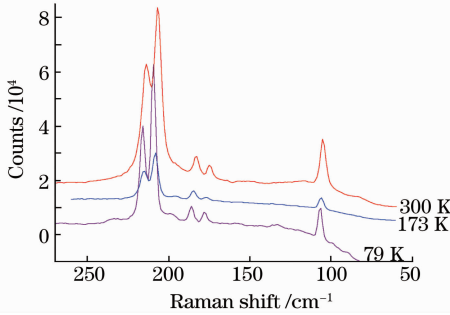


图 2 不同温度下 LaCl<sub>3</sub> 晶体拉曼谱与 *c* 轴垂直方向上  
Fig. 2 Raman spectrum of LaCl<sub>3</sub> crystal for *c*-plane at different temperatures

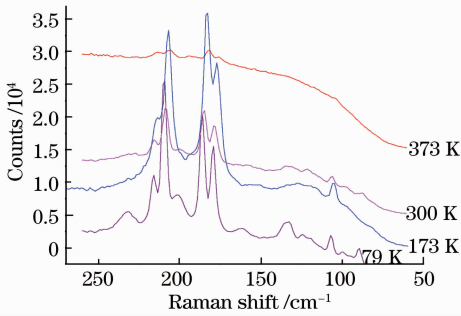


图 3 不同温度下 LaCl<sub>3</sub> 晶体 *c* 轴所在的解理面拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of LaCl<sub>3</sub> crystal for cleavage *c*-plane at different temperatures

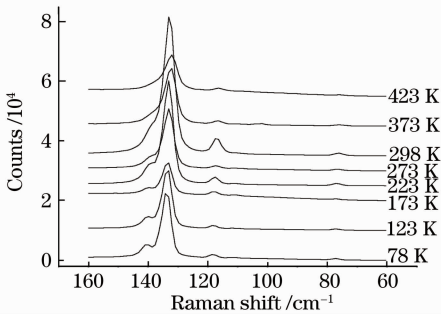


图 4 不同温度下 LaBr<sub>3</sub> 晶体 *c* 面拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectrum of LaBr<sub>3</sub> crystal for *c*-plane in different temperatures

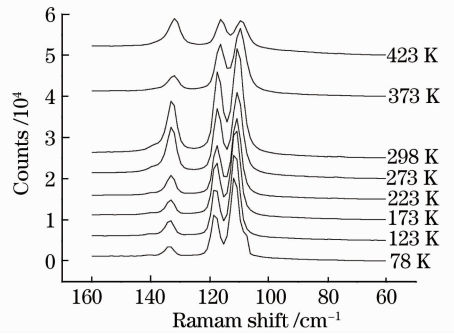


图 5 不同温度下 LaBr<sub>3</sub> 晶体 *c* 轴所在解理面拉曼光谱图

Fig. 5 Raman spectrum of LaBr<sub>3</sub> crystal for cleavage *c*-plane in different temperatures

观察实验过程中晶体表面情况可以发现,当温度较低时,晶体呈透明状(图 6,能清晰地看到解理面),此时拉曼峰形比较尖锐;当温度较高时,晶体表面逐步氧化(图 7),已无法得到显著的拉曼峰(参见图 3 中 373 K 时光谱)。

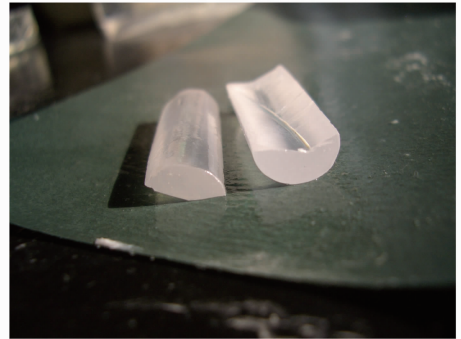


图 6 未氧化的透明晶体

Fig. 6 Transparent unoxidized crystal



图 7 氧化的晶体表面的乳白色物质

Fig. 7 Flat of ivory material on the surface of oxidized crystal

实验中观察到了 LaBr<sub>3</sub> 晶体的全部 6 个拉曼峰,以及 LaCl<sub>3</sub> 晶体 6 个拉曼峰中的 5 个。LaCl<sub>3</sub> 晶体未观察到的谱线为 E<sub>2g</sub> 模式,应位于 140~210 cm<sup>-1</sup> 范围内。文献[5]表明在温度低至 15 K,分辨率为 0.5 cm<sup>-1</sup> 时,仍未观察到。估计要观察到这条谱线,需采用更低的温度和更高的分辨率。

通过以上曲线可以看出,对于两种晶体来说, $c$ 轴所在解理面与 $c$ 面具有不同形状的拉曼谱,同一个表面的拉曼谱形,随温度的变化不大,只是不同拉曼频移的峰高相对值有所变化。值得注意的是,两种晶体 $A_g$ 模式的两种拉曼峰之间,随着温度的变化存在“此消彼长”的竞争关系,这种关系在图5LaBr<sub>3</sub>晶体112 cm<sup>-1</sup>和133 cm<sup>-1</sup>两个峰随温度的变化上表现得尤为明显。这种 $A_g$ 模式峰间的竞争关系应并非偶然现象,文献[10]中同样提到C<sub>60</sub>分子的两个 $A_g$ 峰的强度存在随温度变化的竞争关系。

三种振动模式的不可约表示为<sup>[5]</sup>

$$A_g = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}, E_{1g} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & d \\ c & d & 0 \end{bmatrix},$$

$$E_{1g} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -d \\ 0 & 0 & c \\ -d & c & 0 \end{bmatrix}, E_{2g} = \begin{bmatrix} e & f & 0 \\ f & -e & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$E_{2g} = \begin{bmatrix} f & -e & 0 \\ -e & -f & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

对称分量张量表示为<sup>[11]</sup>

$$A_g = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}), \quad E_{1g} = (\alpha_{yz}, \alpha_{zx}),$$

$$E_{2g} = (\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}).$$

由文献[5], $y(zz)x$ 光激发 $A_g$ 模式的112 cm<sup>-1</sup>峰,强度正比于 $b^2$ , $y(xx)z$ 光激发 $A_g$ 模式133 cm<sup>-1</sup>峰及 $E_{2g}$ 模式的三个峰,且 $A_g$ 模式强度正比于 $a^2$ 。随着温度的上升,112 cm<sup>-1</sup>与133 cm<sup>-1</sup>的相对峰强增大,表明电子云极化 $\alpha_{xx} + \alpha_{yy}$ 在温度上升的过程中相比于 $\alpha_{zz}$ 逐渐居于主要地位,即 $a/b$ 随着温度上升而增大。

拉曼频移随温度的变化通常是由晶格势能中的非简谐项引起<sup>[12]</sup>。由实验结果可以看出,温度越低,同一个峰的拉曼频移越大,这与文献[5]的结果

不同。文献[5]中,温度越低(从180 K降至45 K),对应的拉曼频移值减小(图8)。对于大多数物质来说,随着温度的降低,拉曼频移应增大,实验中结果也是如此,故原文献所示结果应有误。

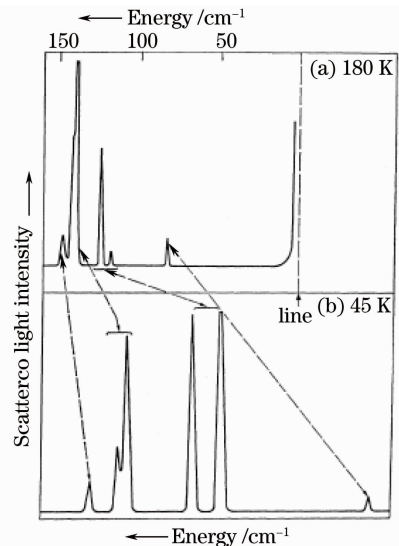


图8 LaBr<sub>3</sub>样品在(a)180 K和(b)45 K时未加偏振的斯托克斯拉曼谱

Fig. 8 Unpolarized Stokes Raman spectrum of LaBr<sub>3</sub> at (a) 180 K and (b) 45 K

同一个拉曼峰当温度降低时,变得更加尖锐,半高宽更小。谱线线宽 $\tau$ 与声子寿命 $\Gamma$ 成反比关系 $\tau = 1/\pi c\Gamma$ <sup>[13]</sup>,说明随着温度降低,粒子热运动剧烈程度下降,从而声子寿命变长。

表2~4是对实验所得拉曼峰位进行洛仑兹拟合的结果(取 $c$ 轴所在平面与 $c$ 面对应峰位值的平均值)。对各峰单独拟合(若两个甚至以上的峰位非常靠近,不便单独拟合,则采用共同拟合的方法),相关系数 $R$ 值基本可达0.99以上。根据拟合结果,可对拉曼频移随温度降低而增大的现象有更加直观的认识。LaCl<sub>3</sub>和LaBr<sub>3</sub>晶体频率最低的拉曼峰有时并不明显,因而不易确定准确的峰位值,在表中以“?”表示。

表2 79 K时两种晶体的拉曼频移值

Table 2 Raman shift of two crystals in 79 K

| Vibration mode                                 | $E_{1g}$ | $A_g$ | $A_g$ | $E_{2g}$ | $E_{2g}$ | $E_{2g}$ |
|--|----------|-------|-------|----------|----------|----------|
| Raman shift of LaCl <sub>3</sub>               | 186.1    | 178.6 | 209.5 | 106.9    | ?        | 216.1    |
| Raman shift of LaBr <sub>3</sub>               | 118.3    | 111.6 | 132.6 | 77.4     | 134.2    | 141.3    |
| Ration(LaCl <sub>3</sub> / LaBr <sub>3</sub> ) | 1.57     | 1.60  | 1.58  | 1.38     |          | 1.53     |
| Calculation result                             | 1.50     | 1.50  | 1.50  |          |          |          |

根据文献[14,15]报道,对于 $A_g$ 和 $E_{1g}$ 模式来说,由于La<sup>3+</sup>不参与振动,只有卤离子参与振动,且振动在一个平面内进行。根据弹簧振子频率公式, $\omega = \sqrt{k/m}$ ,若近似认为两种晶体的振动中 $k$ 值相

等,则 $\omega_1/\omega_2 = (M_{Br}/M_{Cl})^{1/2} \approx 1.5$ , $\omega_1, \omega_2$ 分别为LaCl<sub>3</sub>和LaBr<sub>3</sub>晶体的振动频率。 $M_{Br}, M_{Cl}$ 分别为两种晶体中阴阳离子的约化原理。结合实验结果,不同温度下 $\omega_1/\omega_2$ 值位于1.55~1.60之间,表明这种推

测是合理的。

表 3 173 K 时两种晶体的拉曼频移值

Table 3 Raman shift of two crystals in 173 K

| Vibration mode                            | $E_{1g}$ | $A_g$ | $A_g$ | $E_{2g}$ | $E_{2g}$ | $E_{2g}$ |
|---|----------|-------|-------|----------|----------|----------|
| Raman shift of $\text{LaCl}_3$            | 185.0    | 177.8 | 208.5 | 106.3    | ?        | 215.7    |
| Raman shift of $\text{LaBr}_3$            | 117.9    | 111.4 | 132.7 | 77.7     | 134.2    | 140.3    |
| Ration( $\text{LaCl}_3 / \text{LaBr}_3$ ) | 1.57     | 1.60  | 1.57  | 1.37     |          | 1.54     |
| Calculation result                        | 1.50     | 1.50  | 1.50  |          |          |          |

表 4 373 K 时两种晶体的拉曼频移值

Table 4 Raman shift of two crystals in 373 K

| Vibration mode                            | $E_{1g}$ | $A_g$ | $A_g$ | $E_{2g}$ | $E_{2g}$ | $E_{2g}$ |
|---|----------|-------|-------|----------|----------|----------|
| Raman shift of $\text{LaCl}_3$            | 182.2    | 175.5 | 205.9 | ?        | ?        | 213.9    |
| Raman shift of $\text{LaBr}_3$            | 116.6    | 110.1 | 131.5 | 76.1     | 133.0    | 137.0    |
| Ration( $\text{LaCl}_3 / \text{LaBr}_3$ ) | 1.56     | 1.59  | 1.57  |          |          | 1.56     |
| Calculation result                        | 1.50     | 1.50  | 1.50  |          |          |          |

总的来说,由于离子质量较小, $\text{LaCl}_3$  晶体相对应的拉曼频移值大于  $\text{LaBr}_3$  晶体,是合理的。

进一步对晶体同一个拉曼频移随温度的变化规律进行了研究。在误差允许的范围内,二者可拟合为较好的线性关系,即随着温度的升高,拉曼频移线性减小(图 9,图 10),直线斜率也标注于图中。

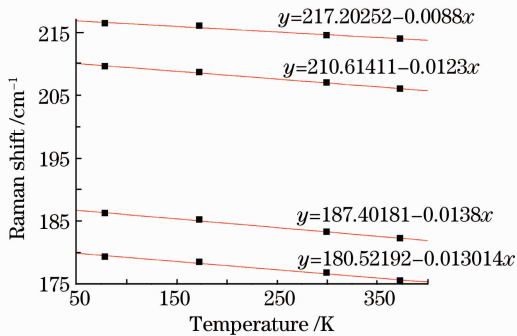


图 9  $\text{LaCl}_3$  晶体部分拉曼频移随温度变化的线性拟合结果

Fig. 9 Raman shift fitting with temperature of  $\text{LaCl}_3$  crystal

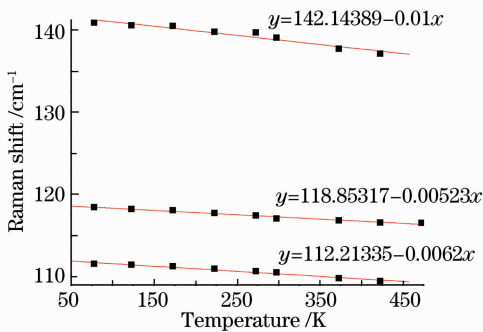


图 10  $\text{LaBr}_3$  晶体部分拉曼频移随温度变化的线性拟合结果

Fig. 10 Raman shift fitting with temperature of  $\text{LaBr}_3$  crystal

为进一步研究偏振对拉曼散射光的影响,进行了一系列对比实验(图 11~图 14)。入射光为非偏振光,在出射光路上加入不同类型偏振片。图中所示“no polarizer”表示在出射光后未加偏振片,“polarizer”表示加入水平方向偏振片,“ $\lambda/2 + \text{polarizer}$ ”表示加入垂直方向偏振片。可以发现,当

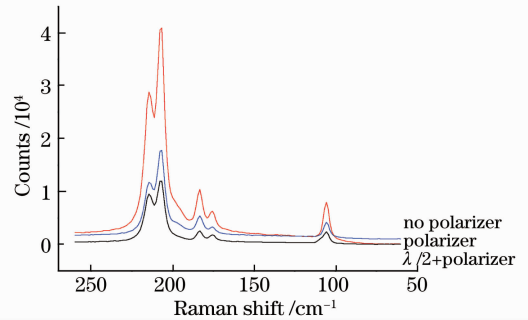


图 11  $\text{LaCl}_3$  晶体  $c$  面拉曼光谱加水平与垂直方向偏振后的结果

Fig. 11 Raman spectrum of  $\text{LaCl}_3$  crystal for  $c$ -plane after polarizer

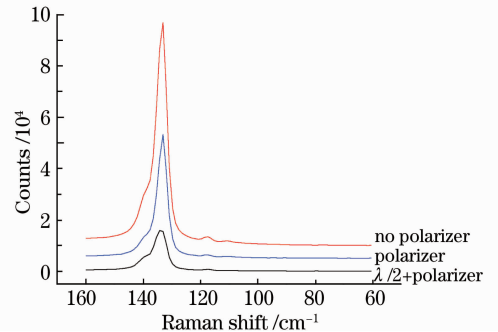


图 12  $\text{LaBr}_3$  晶体  $c$  面拉曼光谱加水平与垂直方向偏振后的结果

Fig. 12 Raman spectrum of  $\text{LaBr}_3$  crystal for  $c$ -plane after polarizer



激光由垂直于晶体  $c$  面入射时,是否加偏振片以及加水平或垂直方向的偏振片,拉曼谱形没有变化,即同一种晶体拉曼频移各峰的相对峰强不发生改变;而激光由垂直晶体  $c$  轴所在平面入射时,是否加偏振片以及加水平或垂直方向的偏振片,拉曼谱形即同一个表面各拉曼峰的相对峰强会发生明显变化。

对于一特定的分子振动,其拉曼散射光的偏振方向就是该振动引起的电子云极化率变化的方向。若光引起的电子云位移方向与入射光偏振相同,则

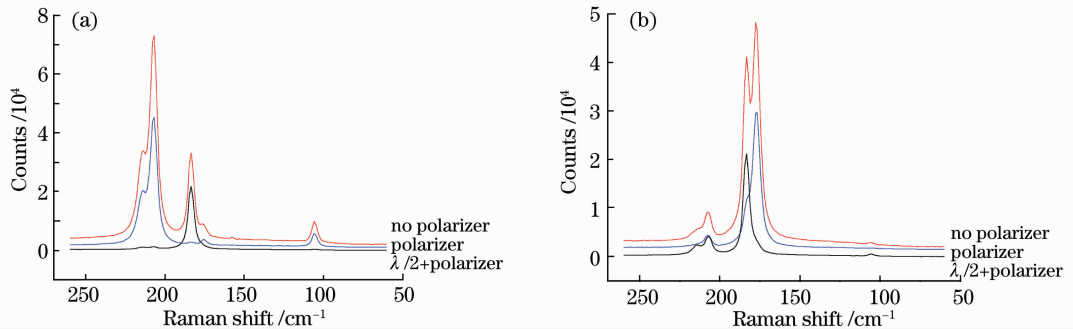


图 13  $\text{LaCl}_3$  晶体  $c$  轴所在某两个平面拉曼光谱加水平与垂直方向偏振后的结果

Fig. 13 Raman spectrum of  $\text{LaCl}_3$  crystal for two planes parallel to  $c$ -axis after polarizer

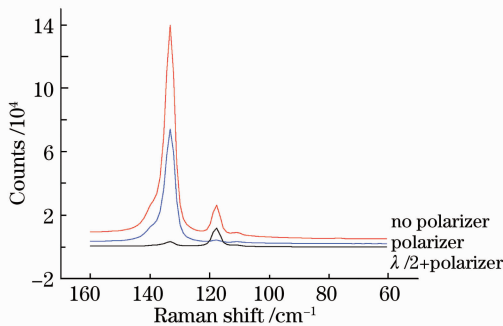


图 14  $\text{LaBr}_3$  晶体  $c$  轴所在某平面拉曼光谱加水平与垂直方向偏振后结果

Fig. 14 Raman spectrum of  $\text{LaBr}_3$  crystal for plane parallel to  $c$ -axis after polarizer

当激光沿垂直  $c$  轴所在某平面入射时,偏振方向位于该平面内。由于  $c$  轴所在平面(即使是解理面或  $a$  面这样的特殊表面)也不具有近似各向同性的性质,因而先后加入两个垂直方向的偏振片后,两次滤去的光其偏振方向不再具有等价而具有互补的属性,因而造成两次加偏振片拉曼曲线形状发生较大变化,且两次加偏振片后曲线叠加的结果与不加任何偏振片得到的结果基本一致。

## 5 结 论

实验中观察到了  $\text{LaCl}_3$  晶体 6 条拉曼谱线中的 5 条以及  $\text{LaBr}_3$  晶体的全部 6 条拉曼谱线,要想观

拉曼散射光就有与入射光相同的偏振方向。当激光沿  $c$  轴( $z$  轴)方向入射时,偏振方向位于  $x, y$  轴组成的平面内。先后加入两个垂直方向偏振片后,两次滤去的光其偏振方向均位于  $x, y$  轴组成的平面内,且相互垂直。由六方晶系  $c$  面的近似各向同性(即并非严格的各向同性,但大致相同)可知,这两次加偏振片的结果可认为等价相同,即不改变拉曼谱线的整体形状。

察到  $\text{LaCl}_3$  晶体的第 6 条谱线估计还需采用更低温度及更高分辨率的设备。

晶体不同表面的拉曼谱线具有不同的形状,不但  $c$  面与  $c$  轴所在解理面谱线形状不同, $c$  轴所在不同表面的形状也不相同。 $c$  面的拉曼谱线形状基本不受是否在散射光路上加偏振片的影响, $c$  轴所在表面的拉曼谱线形状显著受到散射光路上偏振片的影响。

晶体同一表面的拉曼谱线伴随温度变化,形状基本不变,但峰位及半高宽等参数则有变化。随着温度的升高,同一个峰对应的拉曼频移逐渐降低,且能得到较好的线性拟合结果,同时拉曼峰半高宽增大。随着温度变化,同一个晶体表面不同频移的峰强相对值也在发生变化。

**致谢** 感谢清华大学化学系陈凤恩女士在实验过程中给予的耐心帮助和大力支持,以及清华大学物理系吴国祯教授在实验结果分析上做出的指点。

## 参 考 文 献

- 1 E. V. D. Van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk *et al.*. High-energy-resolution scintillator:  $\text{Ce}^{3+}$  activated  $\text{LaCl}_3$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(10): 1467~1468
- 2 E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk *et al.*. Scintillation properties of  $\text{LaCl}_3 : \text{Ce}^{3+}$  crystals: fast, efficient, and high-energy resolution scintillators [J]. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2001, **48**: 341~345

- 3 E. V. D. Van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk *et al.*. High-energy-resolution scintillator:  $\text{Ce}^{3+}$  activated  $\text{LaBr}_3$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(10): 1573~1575
- 4 E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk *et al.*. Scintillation properties of  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$  crystals: fast, efficient and high-energy-resolution scintillators [J]. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2002, **486**: 254~258
- 5 C. K. Asawa. Raman Spectrum of  $\text{LaBr}_3$  [J]. *Phys. Rev.*, 1968, **173**(3): 869~872
- 6 C. K. Asawa, R. A. Satten, O. M. Stafsudd. Depolarization of Raman scattering in  $\text{LaCl}_3$  [J]. *Phys. Rev.*, 1968, **168**(3): 957~959
- 7 Bo Liu, Mu Gu, Zeming Qi *et al.*. First-principles study of lattice dynamics and thermodynamic properties of  $\text{LaCl}_3$  and  $\text{LaBr}_3$  [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(6): 064307
- 8 Zhang Kecong. Science and Technology of Crystal Growth [M]. Beijing: Science Press, 1997  
张克从. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 1997
- 9 Lourdes. Growth of Single Crystal [M]. Liu Guangzhao Transl. Beijing: Science Press, 1979  
劳迪斯著. 单晶生长[M]. 刘光照译. 北京: 科学出版社, 1979
- 10 Wang Jianmo, Gao Changlian, Liu Zhengdong *et al.*. The variation of intensities of  $\text{C}_{60}$ 's Raman spectral lines at low temperature [J]. *Acta Optica Sinica*, 1997, **17**(11): 1509~1514  
王建模, 高长连, 刘正东等. 低温下  $\text{C}_{60}$  拉曼谱线的强度变化 [J]. 光学学报, 1997, **17**(11): 1509~1514
- 11 D. A. Long. Raman Spectroscopy [M]. Gu Benyuan *et al.* Transl. Beijing: Science Press, 1983  
朗著. 喇曼光谱学[M]. 顾本源等译. 北京: 科学出版社, 1983
- 12 Hu Tao, Fu Yunyi, Zhang Han *et al.*. Temperature-dependent raman spectra of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nano-wire and bulk material [J]. *Chinese J. Light Scattering*, 2004, **16**(4): 303~306  
胡涛, 傅云义, 张酣等.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米线和体材料的拉曼光谱的温度依赖性 [J]. 光散射学报, 2005, **16**(4): 303~306
- 13 Song Shenghua, Wang Wei, Chen Yiting *et al.*. Low-temperature-dependent Raman study on  $\text{A}_1(\text{LO})$  mode of  $6\text{H-SiC}$  [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(8): 2108~2111  
宋胜华, 王伟, 陈羿廷等.  $6\text{H-SiC}$  的  $\text{A}_1(\text{LO})$  拉曼峰低温温度特性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2009, **29**(8): 2108~2111
- 14 J. Murphy, H. H. Caspers, R. A. Buchanan. Symmetry coordinates and lattice vibration of  $\text{LaCl}_3$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**(3): 743~753
- 15 Isaac Richman, Robert A. Satten, Eugene Y. Wong. Lattice vibrations of  $\text{LaCl}_3$  and  $\text{LaBr}_3$  from vibronic spectra [J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**(7): 1833~1846