

02

Электрон-фононное взаимодействие центров окраски с бесфононной линией 436.55 nm в кристаллах LiF–O, OH

© Л.И. Щепина¹, Р.Ю. Шендрик², Т.С. Лазарева¹¹ Иркутский государственный университет,
664003 Иркутск, Россия² Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского Отделения РАН,
664033 Иркутск, Россия

e-mail: schepina@api.isu.ru

Поступила в редакцию 20.12.2019 г.

В окончательной редакции 21.01.2020 г.

Принята к публикации 23.01.2020 г.

Измерены спектры поглощения при температурах 7.2–300 К γ -облученного и подвергнутого УФ излучению кристалла LiF с примесью кислорода и гидроксила. Определена сила связи (S) с фононами решетки электронно-колебательного перехода с бесфононной линией 436.55 nm по соотношению интенсивностей бесфононной линии и вибронной полосы поглощения. На основании величины S предложена природа центра окраски, ответственного за полосу поглощения 390 nm и излучение 490 nm.

Ключевые слова: фторид лития, кислород, гидроксил, центры окраски, поглощение, люминесценция, бесфононная линия.

DOI: 10.21883/OS.2020.05.49320.342-19

Введение

Лазерная запись цифровой и визуальной информации в трехмерных и многослойных оптических системах является одним из важных разделов фотоники [1]. Авторами работы [2] разработан новый метод лазерной записи трехмерных цветных люминесцирующих изображений в объеме оптического носителя на основе кристаллов фторида лития с F_2^- ($\lambda_m = 670$ nm, красное свечение) и F_3^{+-} ($\lambda_m = 545$ nm, зеленое свечение) центрами окраски (ЦО). Для записи полноцветного изображения в соответствии с аддитивной моделью RGB, описывающей способ кодирования цвета посредством трех основных цветов, необходимо голубое свечение. О формировании ЦО для этих целей, люминесцирующих в LiF в голубом диапазоне, заявлено в работе [3]. Вместе с тем структура и модель обнаруженных центров достоверно не установлены и требуют дальнейшего изучения.

В настоящей работе поставлена задача установить природу центра с максимумом поглощения $\lambda = 390$ nm и излучения 490 nm, используя такую характеристику, как сила связи электронов с фононами решетки (S).

К настоящему времени предлагались две модели центров с полосой поглощения 390 nm и излучения 490 nm: F_3^- -модель в бескислородных кристаллах [4,5] и F_3^{+-} -подобная модель (F_3^{+*}) в кристаллах LiF–O, OH [6,7]. Первое упоминание о данных центрах встречается в работе Okuda A. [4]. Авторы обнаружили полосу поглощения 380 nm с шириной $\Delta\nu = 27$ nm и полосу излучения 490 nm с $\Delta\nu = 84$ nm в бескислородных кристаллах. Исследуя поляризацию люминесценции этих дефектов, была предложена структура ЦО как F_3^-

с центром симметрии C_{2v} . В более поздней работе Войтович А.П. [5] с соавторами разделяют эту же точку зрения на природу и структуру исследуемых центров. Они также отмечают, что обработка УФ излучением увеличивает концентрацию этих дефектов. Этот экспериментальный факт необходимо учитывать при рассмотрении механизма образования исследуемых дефектов.

Поскольку в технологии приготовления центров 390 nm используется низкотемпературное облучение, приводящее также к увеличению эффективности образования F_2^+ -подобных центров, то рядом авторов была предложена модель F_3^+ -подобных центров. Иванов Н.А. в своей работе [6] отмечает аналогию свойств F_3^+ и центров с полосой поглощения 390 nm, которая заключается в наличии метастабильных состояний у тех и других центров. Одновременное появление БФЛ F_3^+ -центров и центров 390 nm при отжиге кристаллов LiF–OH, а также совпадение кинетик накопления центров при облучении позволило автору отнести полосу с $\lambda_m = 390$ nm к (F_3^+)*-центрам, представляющим собой F_3^+ -центр, возмущенный продуктами радиолиза OH^- . Басиев Т.Т с соавторами [7] также предлагали для этих центров модель (F_3^+)*-дефектов на основании совпадения времен жизни излучательных переходов. Время жизни электрона в возбужденном состоянии исследуемых центров составляет 7.2 ns, что очень близко к таковым значениям для F_3^+ -центров ($\tau = 11$ ns). Как можно видеть из анализа литературных данных, авторы не пришли к единому мнению относительно природы голубого свечения. Нами предлагается несколько другой взгляд на природу центра с $\lambda_{ex} = 390$ nm и

излучения 490 nm на основе такой характеристики, как сила связи электронов с фононами решетки.

Материалы и методы

В работе исследовались монокристаллы фтористого лития, выращенные из промышленного сырья методом Киропулоса на воздухе и обогащенные примесью кислорода. Для обогащения кислородом образцы в процессе роста или активировались нитритом лития (эта соль термически нестойка и при нагревании до температуры плавления LiF разлагается с образованием Li₂O), или расплав длительное время выдерживался на воздухе. Кристаллы облучались γ -излучением при температуре около 273 К с целью создания высокой концентрации F_3^+ -центров. Оптическое обесцвечивание проводилось интегральным светом ксеноновых ламп ИНП 3-7/120 в лазерном осветителе КВАНТ-17 с энергией в импульсе порядка 50 J. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda 950 (щель 0.1 nm) в гелиевом криостате замкнутого цикла в диапазоне температур 7.2–300 К. Для оценки силы связи (S) электронного перехода с фононами решетки измерялись температурные зависимости

$$I_0/I = \exp[-S(1 + 2\pi^2 T^2/3T_D^2)],$$

где T — температура измерения, T_D — температура Дебая ($T_D = 730$ К), I_0 — интенсивность бесфононной линии, I — интенсивность в вибронной полосе поглощения [8]. На основе полученных данных строился график в координатах $\ln(I_0/I)$ и $(1 + 2\pi^2 T^2/3T_D^2)$. Тангенс угла наклона прямой, построенной в приведенных выше координатах, будет равен значению силы электрон-фононной связи S .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены нормированные спектры излучения — облученного (кривая 1) и подвергнутого оптическому обесцвечиванию УФ излучением (кривая 2) образцов LiF–O, OH при возбуждении светодиодом с $\lambda_m = 397$ nm. Как отмечалось выше, обработка УФ излучением создает максимальную концентрацию исследуемых центров окраски.

В спектре поглощения (рис. 2, *a*) наблюдаются полосы с $\lambda = 390$ nm (исследуемые центры), 450 nm (F_3^+) и полоса в области ≈ 510 nm, природа которой нами была установлена и обсуждалась в работе [9]. Последние дефекты играют существенную роль в образовании исследуемых ЦО и будут рассмотрены ниже. Полоса 390 nm имеет бесфононную линию 436.55 nm и, вероятно, ее фононные повторения, которые проявляются в спектре в виде слабых пиков при 391.06, 395.83, 407.16 и 421.05 nm. Полосы поглощения (390 nm) и излучения (490 nm) расположены симметрично относительно

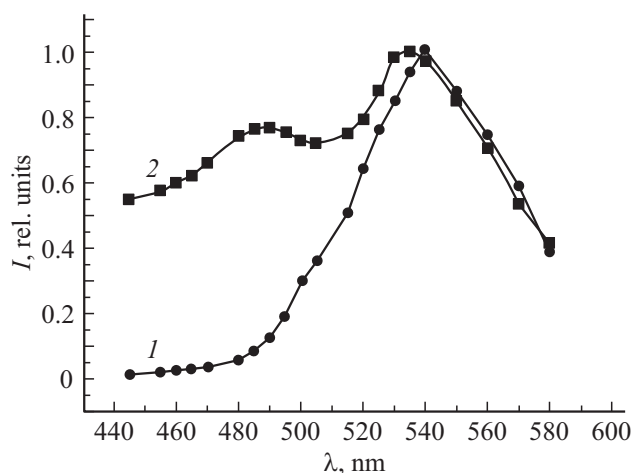


Рис. 1. Нормированные спектры излучения γ -облученного (1) дозой $7.7 \cdot 10^3$ C/kg (300 К) + $1 \cdot 10^4$ C/kg (273 К) и оптически обесцвеченного (2) образца LiF–O, OH.

Сила связи электронного перехода с фононами решетки для различных центров окраски в кристаллах LiF

Тип центра	Кристалл	I_0/I (4 К)	S
$N_1(F_4)$	LiF	~ 0.37	1 [8]
$R_2(F_3)$	LiF	0.02	3.9 [8]
F_2^+	LiF	–	21 [10]
F_3^+	LiF	–	9.76 [11]
$M(F_2)$	LiF	$3 \cdot 10^{-4}$	8 [8]
F	LiF	$\sim 10^{-17}$	40 [8]

положения БФЛ 436.55 nm. Именно для этой линии (рис. 2, *b*) строилась температурная зависимость, которая приведена на рис. 2, *e*, используя данные измерений (рис. 2, *c* и 2, *d*).

Наличие БФЛ у исследуемых центров позволяет оценить величину электрон-фононной связи и определить тип центра по ее величине. На температурной зависимости $\ln(I_0/I)$ (рис. 2, *e*) можно выделить две прямые в низкотемпературной области с параметром $S_1 = 4.3$ и в высокотемпературной области (55–77 К) с $S_2 = 27$. Полученные значения силы связи указывают на то, что в высокотемпературной области проявляются дефекты с сильной связью ($S_2 = 27$) с фононами решетки, а в низкотемпературной — со слабой связью ($S_1 = 4.3$). Сравнивая полученные значения с силой связи электронного перехода с фононами решетки для различных центров окраски в кристаллах LiF, приведенные в таблице [8,10,11], можем отнести центры со слабой связью ($S_1 = 4.3$) к F_3 -центрам. Судя по табличным данным фактор S для F_3 -центров составляет 3.9, при этом полученное нами значение составляет $S_1 = 4.3$. Наблюдаемое различие находится в пределах погрешности измерений (10%). Однако концентрация F_3 -центров в кислородных кристаллах незначительна, и преобладают заряженные F_3^+ -центры. Учитывая, на-

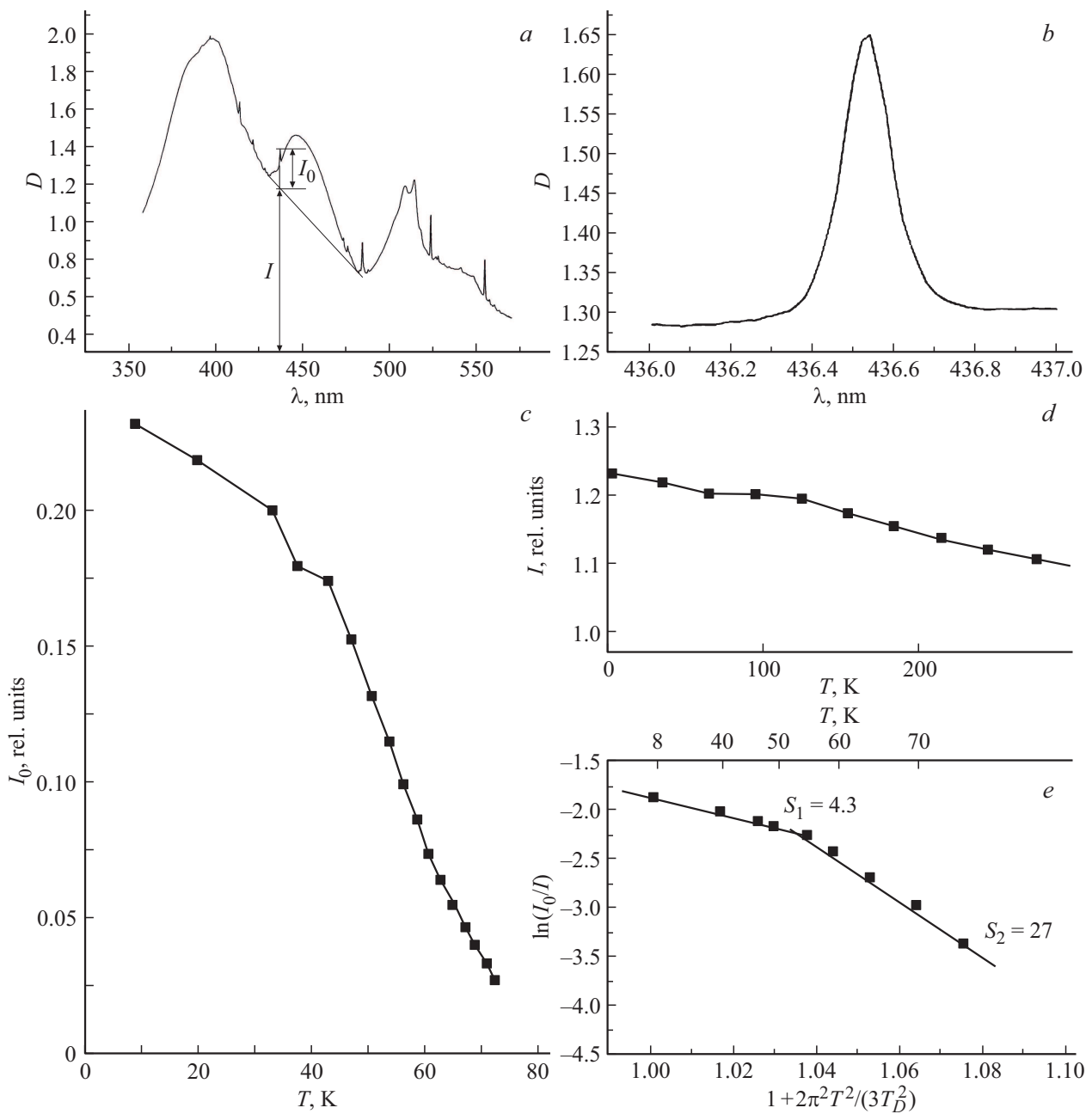
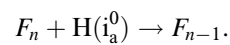


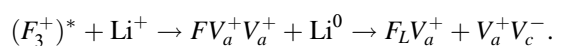
Рис. 2. Спектр поглощения γ -облученного дозой 3 С/кг (300 К) + 4 С/кг (273 К) и оптически обесцвеченного образца LiF–O, OH, измеренный при $T = 7.3$ К, щель 0.5 нм (а). Увеличенный фрагмент БФЛ 436.55 нм. $T = 7.3$ К. Щель 0.1 нм (б). Температурная зависимость изменения интенсивности (I_0) БФЛ 436.55 нм (с); изменения интенсивности (I) в интегральной полосе поглощения 390 нм (д) и зависимость $\ln(I_0/I) = f(1 + 2\pi^2 T^2/3T_D^2)$ для БФЛ 436.55 нм (е).

личие метастабильного состояния у исследуемых ЦО, мы приходим к выводу, что за голубое свечение ответственны другие дефекты. Метастабильные состояния наблюдаются у двухэлектронных центров в результате заселения триплетных уровней с суммарным спиновым квантовым числом $s = 1$ [6]. Кроме того, F_3 -центры должны наблюдаться и в исходном — облученном кристалле, однако голубое свечение эффективно наводится в результате оптического обесцвечивания интегральным светом ксеноновых ламп (рис. 1, кривая 2). Что же

происходит при оптическом воздействии УФ излучения? Кристалл обесцвечивается в результате взаимодействия дефектов с междуузельным галогидом по реакции



Наряду с этой реакцией имеют место следующие преобразования [9]:



В результате такого воздействия происходит смещение электронной плотности F_3^+ -центра, находящегося в возбужденном состоянии, на ближайший катион лития с образованием атома лития, который размещается в плоскости [111]. Такой дефект Li^0 в плоскости F -центра обозначается символом $F_L = Li^0 + F$. Наблюдается преобразование F_3^+ -центров в центры $F_L V_a^+$ с полосой поглощения в области 510 nm [9]. Имея положительный заряд, они захватывают электрон и преобразуются в двухэлектронные точечные дефекты с полосой поглощения 390 nm ($F_L F$) [9].

В пользу этой модели свидетельствуют и результаты по электрон-фононному взаимодействию с фактором $S_2 = 27$, с сильной связью с фононами решетки. Учитывая, что у F -центров $S = 40$, присутствие атома лития в плоскости F -центра уменьшает электрон-фононное взаимодействие электронного перехода комплексного двухэлектронного центра ($F_L F$).

Наличие метастабильного состояния, эффективное образование исследуемых дефектов в оптически бесцветных кристаллах, обнаружение сильной электрон-фононной связи ($S_2 = 27$) позволяет нам утверждать, что за голубое свечение отвечают $F_L F$ -дефекты.

Заключение

Установлено значение силы связи электронного перехода, соответствующего полосе поглощения 390 nm, с фононами решетки в кристаллах LiF ($S = 4.3$ и 27). Показано, что по параметру S можно делать предположение о природе неизвестного центра окраски, ответственного за наблюдаемый электронный переход. По величине S отдано предпочтение двухэлектронным $F_L F$ -центрам с сильной связью.

Финансирование работы

Исследования выполнены при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госзадание, проект № 3.8401.2017/8.9). Экспериментальные результаты были получены на оборудовании ЦКП „Изотопно-геохимических исследований“ ИГХ СО РАН и „Байкальского центра нанотехнологий“ ИРНТУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Marquestaut N., Petit Y., Royon A. et al.* // *Advance. Function. Mater.* 2014. V. 24. N 5. P. 5824.
- [2] *Мартынович Е.Ф., Чернова Е.О., Дресвянский В.П.* Пат. РФ № 2653575, 2017.
- [3] *Maksimova N.T., Kostyukov V.M.* // *AIP Conference Proceedings.* 2019. V. 2069. P. 020006-1.
- [4] *Akizo Okuda* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1961. V. 16. N 9. P. 1746.
- [5] *Voitovich A.P., Kalinov V.S., Martynovich E.F.* // *Cryst. Res. Technol.* 2013. V. 48. N 6. P. 381.
- [6] *Иванов Н.А.* Агрегатные центры окраски в кристаллах LiF и NaF и оптимизация параметров оптических лазерных элементов на их основе: дис. канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 1985. С. 25.
- [7] *Басиев Т.Т., Ермаков И.В., Пухов К.Н.* // *ФТТ.* 1997. Т. 39. № 8. С. 1373.
- [8] *Fitchen D.B.* *Physics of Color Centers* / Ed. by Fowler W.B. N. Y., L.: Acad. Press, 1968. 293 p.
- [9] *Щепина Л.И., Колесников С.С., Теряева И.В.* // *Опт. и спектр.* 2001. Т. 90. № 4. С. 622.
- [10] *Vilira N.D., Ranieri I.M., Morato S.P.* // *Phys. Stat. Sol. A.* 1982. V. 73. N 1. P. K115.
- [11] *Гадонас Р., Данелюс Р., Камалов В.Ф.* // *Известия вузов РАН. Сер. физ.* 1982. Т. 46. № 10. С. 1979.