

02

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

© Л.И. Щепина<sup>1</sup>, Р.Ю. Шендрик<sup>2</sup>, Т.С. Лазарева<sup>1</sup><sup>1</sup> Иркутский государственный университет,  
664003 Иркутск, Россия<sup>2</sup> 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 23.01.2019 г.

Измерены спектры поглощения при температурах 7.2–300 К  $\gamma$ -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  $\text{OH}^-$ . 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 Li<sub>2</sub>O), или расплав длительное время выдерживался на воздухе. Кристаллы облучались  $\gamma$ -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  $\approx 510$  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

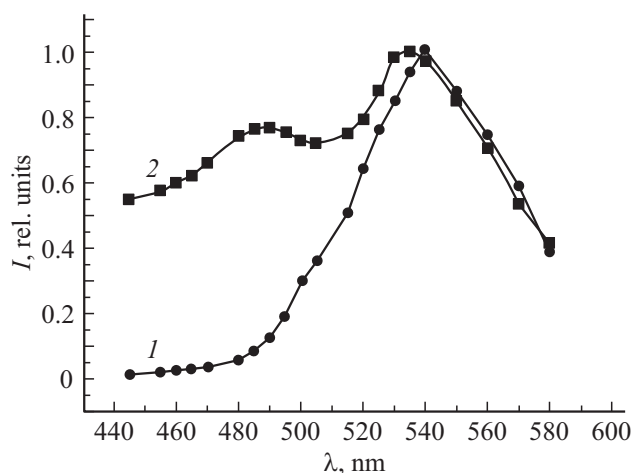


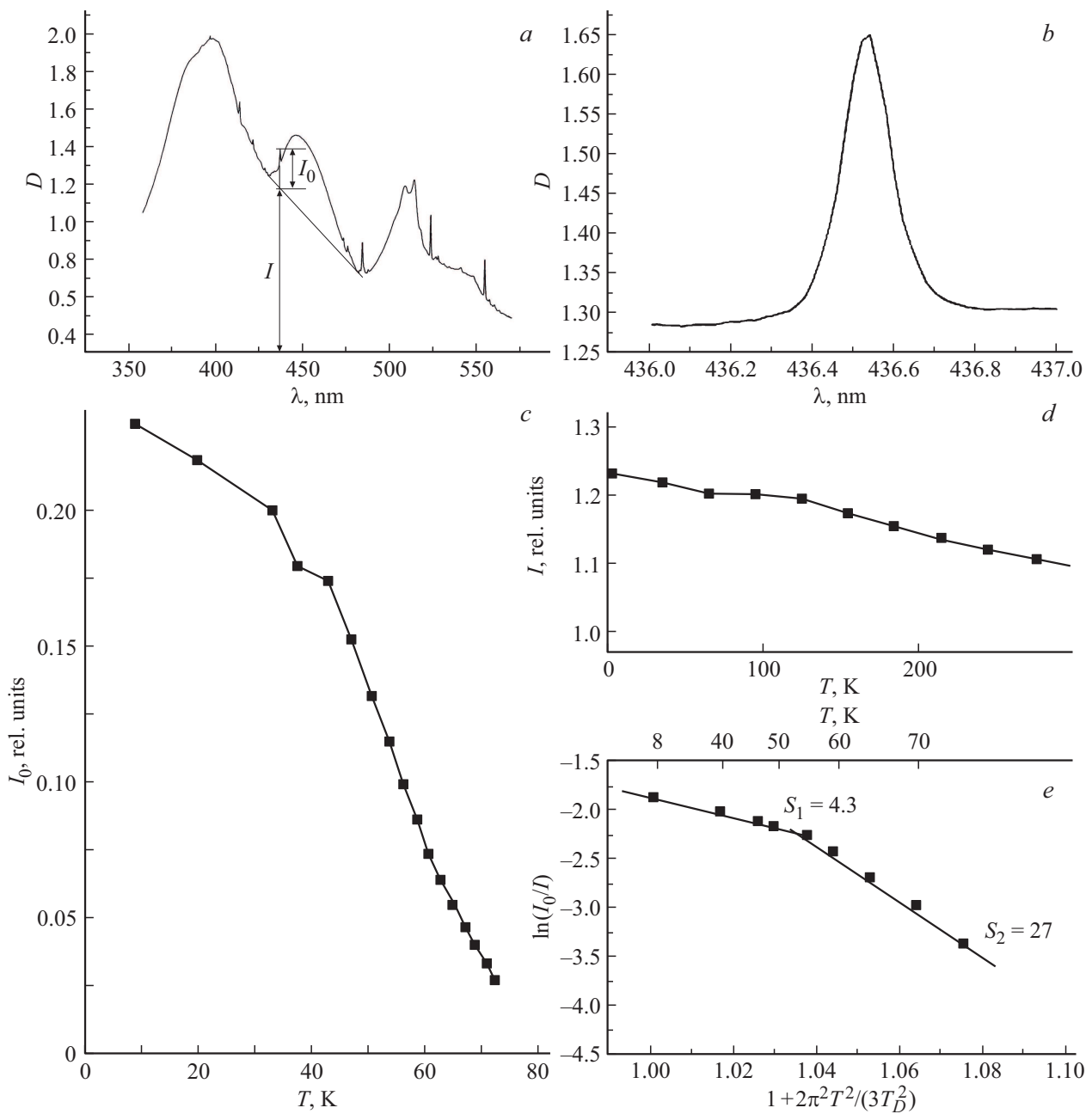
Рис. 1. Нормированные спектры излучения  $\gamma$ -облученного (1) дозой  $7.7 \cdot 10^3$  C/kg (300 К) +  $1 \cdot 10^4$  C/kg (273 К) и оптически обесцвеченного (2) образца LiF–O, OH.

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	$\sim 0.37$	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*).

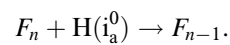
Наличие БФЛ у исследуемых центров позволяет оценить величину электрон-фононной связи и определить тип центра по ее величине. На температурной зависимости  $\ln(I_0/I)$  (рис. 2, *e*) можно выделить две прямые в низкотемпературной области с параметром  $S_1 = 4.3$  и в высокотемпературной области (55–77 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-



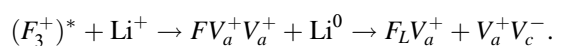
**Рис. 2.** Спектр поглощения  $\gamma$ -облученного дозой 3 С/кг (300 К) + 4 С/кг (273 К) и оптически обесцвеченного образца LiF–O, ОН, измеренный при  $T = 7.3$  К, щель 0.5 нм (а). Увеличенный фрагмент БФЛ 436.55 нм.  $T = 7.3$  К. Щель 0.1 нм (б). Температурная зависимость изменения интенсивности ( $I_0$ ) 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 галоидом 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“ ИРННТУ.

## 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. Ф-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.