

# Агрегатные центры окраски в примесных кристаллах LiF

Т.Т.Басиев\*, А.Я.Карасик\*, В.А.Конюшкин\*, А.Г.Папашвили\*, К.К.Пухов\*,  
И.В.Ермаков\*\*, В.Геллерманн\*\*

*Исследованы кристаллы LiF с центрами окраски (ЦО), имеющими бесфононную линию (БФЛ) поглощения и люминесценции с длиной волны  $\lambda = 1080$  нм. При температуре  $T = 10$  К ЦО имеют время затухания люминесценции 260–280 нс, полуширину БФЛ  $4.7 \text{ см}^{-1}$  и характеризуются слабым электрон-фононным взаимодействием (параметр Хуанга–Риса  $S < 0.11$ ). Поляризационный анализ люминесценции показал, что дипольные моменты перехода ЦО ориентированы в направлении осей кристалла [100], [010] и [001]. Модель агрегатных  $F_4$ -ЦО, имеющих пространственную структуру с тремя осями симметрии  $C_2$ , может хорошо соответствовать исследованным ЦО.*

**Ключевые слова:** центры окраски, бесфононные линии, люминесценция, степень поляризации.

## 1. Введение

Данная работа посвящена исследованию кристаллов LiF с центрами окраски (ЦО), имеющими наиболее длинноволновые ( $\lambda = 1050–1080$  нм) бесфононные линии (БФЛ) поглощения и люминесценции из всех известных во фтористом литии ЦО. Последние обладают относительно узкими БФЛ, проявляющимися при низких температурах, и нехарактерным для известных ЦО слабым электрон-фононным взаимодействием. Интерес к этим ЦО обусловлен новыми возможностями использования кристаллов LiF в качестве активных лазерных сред и пассивных наносекундных насыщающихся поглотителей и их продвижения в длинноволновую область ближнего ИК диапазона.

Наиболее близко по спектру и свойствам к рассматриваемым ЦО в кристаллах LiF примыкают активно исследуемые в течение многих лет [1]  $F_2^-$ -ЦО с БФЛ в спектре поглощения на  $\lambda = 1040$  нм [2], поэтому мы условно будем называть эти дефекты  $F_2^-$ -подобными, или  $(F_2^-)^*$ -ЦО. Ранее предпринимались попытки связать аналогичные дефекты с нейтральными молекулами  $O_2$  [2–5], образующимися в результате радиолиза ионов  $OH^-$  [3], или с ЦО, в состав которых входят примесно-вакансионные диполи  $Me^{2+}O_2^-$  [4]. Как следует из результатов настоящей работы, пространственные ориентации  $(F_2^-)^*$ - и  $F_2^-$ -ЦО не совпадают, несмотря на близость их БФЛ в спектре.

## 2. Методика эксперимента и спектральные характеристики

Для экспериментов использовались кристаллы LiF с различными примесями ионов  $OH^-$ , концентрация которых контролировалась по спектрам поглощения в ИК

области спектра ( $\lambda = 2.7$  мкм), и с примесями ионов металлов разной валентности (Mg, Ca, Cu, Fe, K, Na) с весовыми концентрациями  $10^{-3}\%$ – $10^{-4}\%$ . После облучения кристаллов  $\gamma$ -излучением или быстрыми электронами полосы поглощения ионов  $OH^-$  исчезали и возникали новые полосы с длинноволновым ( $\sim 1000$  нм) сдвигом и более чем 100-кратным увеличением интенсивности поглощения. Варьированием дозы облучения и температуры создавались кристаллы с доминирующей концентрацией  $F_2^-$ - или  $(F_2^-)^*$ -ЦО.

Как было показано в [5], спектры поглощения и люминесценции  $(F_2^-)^*$ -ЦО при  $T = 77$  К состоят из трех узких линий (1055, 1060 и 1080 нм) и широких фонных полос, простирающихся в спектре поглощения вплоть до длин волн  $\lambda = 900$  нм и в спектре люминесценции – до  $\lambda = 1300$  нм. Неизменность длин волн узких линий в спектрах поглощения и люминесценции при низких температурах позволяет считать эти линии бесфононными. Поляризационные зависимости всех трех линий оказались разными, что позволяет считать эти линии принадлежащими различным оптическим центрам.

Следует отметить, что при  $T = 77$  К времена жизни всех трех ЦО составили примерно 260 нс. В настоящей работе рассмотрены  $(F_2^-)^*$ -ЦО, имеющие наиболее интенсивную и длинноволновую БФЛ с  $\lambda = 1080$  нм.

На рис.1,а представлен спектр люминесценции кристалла LiF при  $T = 10$  К. Для охлаждения образцов использовался оптический гелиевый криостат замкнутого цикла. Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью лазера на гранате с неодимом с длиной волны излучения  $\lambda = 1064$  нм, работающего в режиме свободной генерации. При измерении данного спектра люминесценции использовался ФЭУ-83 с длинноволновым краем чувствительности до 1200 нм. При таком возбуждении в спектре доминирует в основном БФЛ с  $\lambda = 1080$  нм (с полушириной  $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ ). Фактор Дебая–Валлера  $\alpha$ , определяющий силу электрон-фононного взаимодействия и равный отношению площади под БФЛ к суммарной площади БФЛ и фонного крыла, оказался равным 0.897, что соответствует параметру Хуанга–Риса  $S = 0.109$ . (Данные значения получены в пренебрежении вкла-

\*Научный центр лазерных материалов и технологий ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

\*\*Department of Physics, University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112, USA

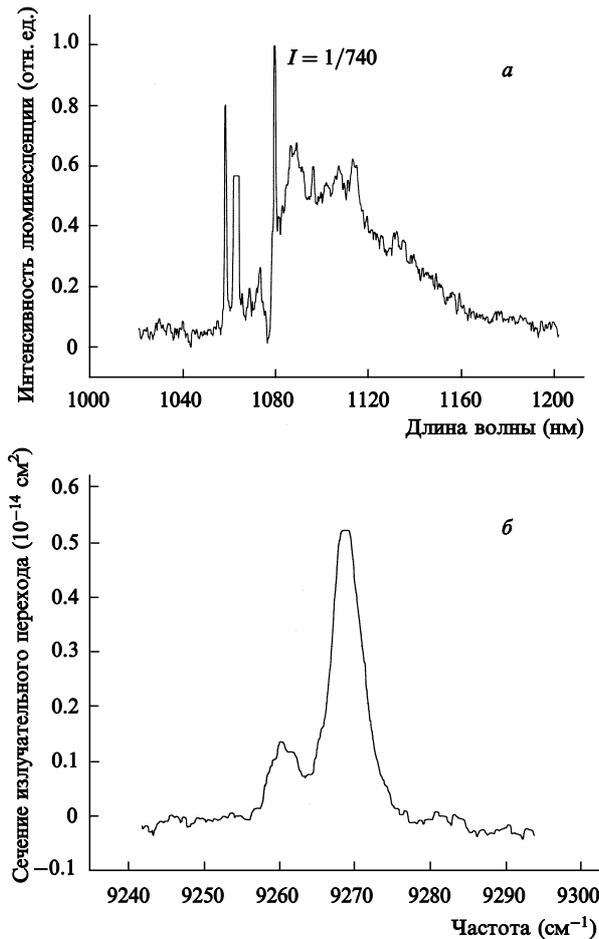


Рис. 1. Спектр люминесценции кристалла LiF с  $(F_2^-)^+$ -ЦО при лазерном возбуждении излучением с  $\lambda = 1064$  нм (ослаблено нейтральным фильтром) при  $T = 10$  К; линия люминесценции с  $\lambda = 1080$  нм ослаблена в 740 раз, для линии с  $\lambda = 1060$  нм ослабление отсутствует (а) и структура линии люминесценции с  $\lambda = 1080$  нм (б).

дом в фоновое крыло электрон-фононного взаимодействия центров с БФЛ с  $\lambda = 1055$  и  $1060$  нм, что дает нам оценку  $\alpha$  снизу и  $S$ –сверху. Отметим, что линия с  $\lambda = 1060$  нм проявляется в спектре рис.1,а даже при антистоксовом возбуждении.) В кристалле с  $F_2^-$ -ЦО мы из спектра поглощения получили при  $T = 10$  К фактор  $\alpha = 0.12$  и  $S = 2.12$  (значение  $\alpha$  получено с учетом коррекции спектральной чувствительности фотоприемника). Таким образом, для кристалла с  $(F_2^-)^+$ -ЦО при  $T = 10$  К сила электрон-фононного взаимодействия значительно (более чем в 20 раз) меньше, чем для кристалла с  $F_2^-$ -ЦО.

Следует отметить, что при  $T = 10$  К линия с  $\lambda = 1080$  нм в спектре люминесценции расщеплена на две линии: с большей ( $\nu \sim 9270$  см $^{-1}$  (1078.9 нм)) и меньшей ( $\nu \sim 9261$  см $^{-1}$  (1079.9 нм)) интенсивностью (рис.1,б). Обе линии неоднородно уширены с полушириной  $\Gamma_n \approx 4.7$  см $^{-1}$ . Появление в спектре помимо основной еще и малоинтенсивной БФЛ с низкочастотным сдвигом 9 см $^{-1}$  связано, по-видимому, с изотопическим эффектом для ионов Li $^7$  и Li $^6$ , природная распространенность которых равна 92.5 % и 7.5 % соответственно. Изотопический эффект в кристаллах LiF с ЦО подробно исследовался ранее [1], где для ряда ЦО наблюдался как низкочастотный, так и высокочастотный сдвиг БФЛ, составляющий 1–10 см $^{-1}$ .

Для оценки поперечного сечения излучательного перехода с  $\lambda = 1080$  нм мы измерили время затухания лю-

минесценции  $\tau$ , которое при возбуждении наносекундным импульсом лазерного излучения с  $\lambda = 1064$  нм и температуре образца  $T = 10$  К составило 260–280 нс и не менялось вплоть до  $T = 77$  К. Таким образом, мы можем считать время  $\tau = 260$ –280 нс радиационным. Отметим относительно большое значение пикового сечения излучательного перехода ( $\sigma = 0.52 \times 10^{-14}$  см $^2$ ), что делает его перспективным для различных лазерных применений кристалла в нелинейной спектроскопии.

Для выявления пространственной структуры и ориентации рассматриваемых ЦО мы осуществляли поляризационные исследования люминесценции по методу Феофилова [6]. Кристаллы были вырезаны вдоль плоскостей (100), (110), (111). Возбуждение и регистрация люминесценции производились в продольной схеме с использованием поляризационных призм Глана и пленочных поляроидов. Излучение люминесценции фокусировалось на входную щель двойного спектрометра ДФС-12, осуществлявшего селекцию спектральных линий. Измерялась азимутальная зависимость степени поляризации и интенсивности люминесценции при вращении плоскости поляризации лазерного излучения относительно осей кристалла. Полученные данные корректировались в соответствии с дополнительным воздействием дифракционной решетки прибора на поляризацию излучения. Измерения проводились при 10 К, когда в спектрах осуществляется наилучшая селекция БФЛ, что видно из спектра на рис.1,б.

### 3. Поляризационные зависимости

На рис.2,а показаны измеренные зависимости степени поляризации люминесценции  $P$  при селекции линии с  $\lambda = 1080$  нм (см. рис.1) для трех ориентаций кристалла. При совпадении направления поляризации лазерного возбуждения с направлением [100] или [110] люминесценция практически полностью линейно поляризована в том же направлении. Существенно иная ситуация наблюдается для ориентации [111]. На рис.2,б показаны теоретические зависимости для диполей, ориентированных в направлении трех осей симметрии четвертого порядка ( $C_4$ ) кристалла [6]. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических кривых для случаев [100] и [110] и заметное отклонение экспериментальной кривой от теоретической для направления [111], что мы объясняем оптической неоднородностью образца с ориентацией [111]. Как известно [6], дипольные моменты перехода  $F_2^-$ -ЦО ориентированы в направлении [110], что мы специально проверяли в аналогичных измерениях.

Азимутальная зависимость степени поляризации  $P$  при селекции фононного крыла в спектре люминесценции с  $\lambda = 1090$  нм ( $\nu \sim 9174$  см $^{-1}$ ) (см. рис.1,б) оказалась подобной зависимости для БФЛ ( $\lambda = 1080$  нм) на рис.2. При  $\Theta = 0$  и  $90^\circ$  степень поляризации  $P = 1$ , а при  $\Theta = 45^\circ$  степень поляризации  $P = 0.3$ , что соответствует частичной деполаризации люминесценции. В частности, деполаризация может быть обусловлена тем, что фононная полоса принадлежит не одному, а разным оптическим центрам, например ЦО с линиями на  $\lambda = 1055$ ,  $1060$  и  $1080$  нм. Измерения азимутальной зависимости степени поляризации  $P$  люминесценции линий с  $\lambda = 1055$  и  $1060$  нм при  $T = 77$  К показали, что эти ЦО не имеют четко выраженной ориентации (для возбуждения этих линий использовались лазеры с  $\lambda = 1053$  и  $1059$  нм).

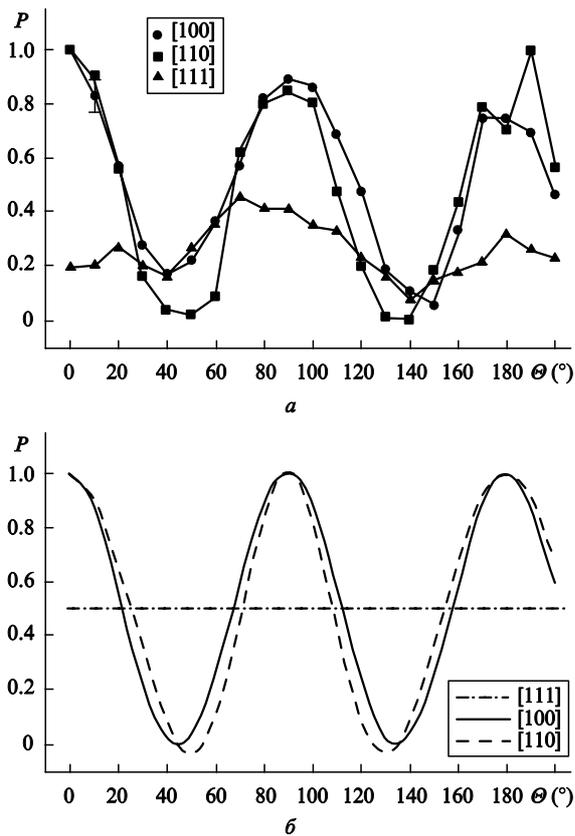


Рис.2. Экспериментальные зависимости степени поляризации люминесценции  $P$  при селекции линии с  $\lambda = 1080$  нм (см. рис.1) для трех ориентаций кристалла LiF при  $T = 10$  К (а) и теоретические зависимости  $P$  для диполей, ориентированных в направлении трех осей симметрии четвертого порядка ( $C_4$ ) кристалла [6]:  $P_{[100]}(\theta) = \cos^2 2\theta$ ,  $P_{[110]}(\theta) = \cos 2\theta(3 \cos^2 \theta - 1)/(1 + \cos^2 \theta)$ ,  $P_{[111]} = 0.5$  (б).

#### 4. Обсуждение результатов

Изложенные выше результаты поляризационных исследований свидетельствуют о том, что хотя спектр  $(F_2^-)^*$ -ЦО ( $\lambda_{ZPL} = 1080$  нм) и находится в области, спектрально близкой к  $F_2^-$ -ЦО ( $\lambda_{ZPL} = 1040$  нм), пространственные структуры этих центров различны и группа симметрии  $(F_2^-)^*$ -ЦО должна содержать поворотную ось  $C_n$ , ориентированную вдоль кристаллографической оси  $C_4$ .

Обсудим возможные структурные модели  $(F_2^-)^*$ -ЦО. Из известных агрегатных  $F$ -ЦО такие оси  $C_n$  имеют как сами  $F$ -центры ( $C_4$ ), так и  $F_2^-$  ( $C_2$ ) и  $F_4^-$  ЦО ( $C_2$ ) (мы опускаем зарядовые индексы в обозначениях этих ЦО, т. к. пространственная симметрия центров не зависит от числа захваченных электронов). Однако спектр поглощения  $F$ -ЦО в кристалле LiF находится в области 245 нм, а в  $F_2^-$ -ЦО дипольные моменты перехода из основного состояния в первое возбужденное ориентированы вдоль направлений [110].

В  $F_4^-$ -ЦО имеется пространственная группа симметрии  $T_d$ , которая содержит три оси  $C_2$ , ориентированные вдоль кристаллографических осей [100] ( $x$ ), [010] ( $y$ ) и [001] ( $z$ ). Группа  $T_d$  содержит трехмерное представление  $T_2$ , базисные функции которого (обозначим их  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$ ) преобразуются как  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Если принять обычное предположение, что основное электронное состояние является полносимметричным (имеет симметрию  $A$ ), то по правилам отбора разрешены электроди-

польные переходы  $(A|x|T_x)$ ,  $(A|y|T_y)$  и  $(A|z|T_z)$ . Таким образом,  $F_4^-$ -ЦО имеет дипольные моменты перехода, ориентированные в направлении трех осей [100] ( $x$ ), [010] ( $y$ ) и [001] ( $z$ ) кристалла. Этого, однако, ещё недостаточно для того, чтобы поляризационные зависимости  $F_4^-$ -ЦО были такими же, как теоретические зависимости для диполей, ориентированных в направлении трех осей симметрии четвертого порядка ( $C_4$ ) кристалла [6], аналитические выражения для которых приведены в подписи к рис.2.

Ввиду вырожденности электронных состояний возбужденного уровня эффект Яна – Теллера приводит к перемешиванию волновых функций электронных состояний, и адиабатические потенциальные поверхности в конфигурационном пространстве ядерных смещений уже нельзя (в общем случае) рассматривать как поверхности ядерной потенциальной энергии [7]. В результате эффекта Яна – Теллера становится неприменимой традиционная схема интерпретации оптических спектров ЦО [1, 8], основанная на приближении Борна – Оппенгеймера. Тем не менее именно для электронных состояний симметрии  $T_2$  допускается ситуация (линейная  $T - e$ -задача [7]), когда адиабатические потенциалы имеют физический смысл потенциальной энергии ядер, а поверхности ядерной потенциальной энергии в конфигурационном пространстве ядерных смещений представляют собой три параболоида вращения с разнесенными минимумами [7]. При этом исходные волновые функции электронных состояний  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$  не перемешиваются, а новые волновые функции  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi_3$ , полученные с учетом эффекта Яна – Теллера, таковы, что  $\psi_1 \sim T_x$ ,  $\psi_2 \sim T_y$ ,  $\psi_3 \sim T_z$  для 1-го, 2-го и 3-го минимумов соответственно. В этом случае при низких температурах поляризационные характеристики  $F_4^-$ -ЦО будут такими же, как поляризационные характеристики ЦО, дипольные моменты переходов которых ориентированы в направлении осей [100], [010] и [001] кристалла.

При температуре  $T \gg E_{JT}/k$ , где  $E_{JT}$  – энергия ян-теллеровской стабилизации, может происходить быстрая (по сравнению со временем спонтанного излучения  $\tau = 260$  нс) релаксация, выравнивающая населенности состояний  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$ . И при полном выравнивании населенностей  $F_4^-$ -ЦО будет вести себя как сферический ротатор. В этом случае с повышением температуры должна происходить деполяризация излучения. В модели одной конфигурационной координаты  $E_{JT} \approx \hbar\omega_0 S$ , где  $\omega_0$  – эффективная частота модели. Подставляя сюда эффективную частоту для кристалла LiF  $\omega_0 \approx 300$  см $^{-1}$  [9–11] и приведенный выше параметр  $S \approx 0.1$ , получаем оценку  $E_{JT} \approx 30$  см $^{-1} = 43$  К. Поэтому в нашем случае (при  $T = 10$  К) критерий низких температур выполняется.

Ввиду того, что специально приготовленные образцы кристаллов LiF содержат примеси ионов металлов, возможны также структурные линейные образования  $F - I^+ - F$ , ориентированные в направлении осей [100], [010] и [001] кристалла (здесь  $I^+$  обозначает положительно заряженную примесь, заменяющую ион  $Li^+$ ). Очевидно, что группа симметрии таких ЦО должна содержать поворотную ось  $C_n$ , ориентированную вдоль кристаллографической оси  $C_4$ .

На данном этапе исследований нет возможности сделать однозначный выбор структурной модели  $(F_2^-)^*$ -ЦО, и необходимы дальнейшие исследования, как экспериментальные, так и теоретические.

Работа поддержана грантами CRDF (№ RP2-2257) и РФФИ (№ 01-02-16309).

1. Fitchen D.B. In *Physics of color centers* (ed. by W.Beall Fowler) (New York: Acad. Press Inc., 1968).
2. Fitchen D.B., Fetterman H.R. *Sol. St. Commun.*, **4**, 205 (1966).
3. Чепурной В.А. Канд. дисс. (Иркутск, ИГУ, 1986).
4. Григорьев В.А. Автореф. канд. дисс. (Иркутск, ИГУ, 1984).
5. Basiev T.T., Dergachev A.Yu., Mirov S.B., Papashvili A.G., Orlovskiy Yu.V., Osiko A.V., Konushkin V.A. *QELS Tech. Digest*, **13**, 72 (1992); Басиев Т.Т., Зверев П.Г., Миров С.Б., Папашвили А.Г., Цинцадзе Г.А. *Матер. V Междунар. конф. «Перестраиваемые лазеры»* (Иркутск, изд-е ИГУ, 1989).
6. Феофилов П.П. *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов* (М.: Физматгиз, 1959).
7. Берсукер И.Б., Полингер В.З. *Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах* (М.: Наука, 1983).
8. Henderson B., Imbusch G.F. *Optical spectroscopy of inorganic solids* (Oxford: Clarendon Press, 1989).
9. Басиев Т.Г., Воронько Ю.К., Кирпиченкова Е.О., Миров С.Б., Осико В.В. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **3**, 9 (1982).
10. Thevenard P., Perez A., Davenas J., Dupuy C.H.S. *Phys. St. Sol. A*, **9**, 517 (1972).
11. Fedorov V.V., Mirov S., Ashenafi M., Xie L. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2318 (2001).