

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ F_2^- -ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В LiF

В. А. Григоров и Е. Ф. Мартынович

Спектры поглощения и испускания F_2^- -центров содержат чисто электронную линию 1.0406 мкм и фоновое крыло, которые повторяются благодаря взаимодействию перехода с локальной модой $5.12 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Линия поглощения 1.012 мкм, считавшаяся ранее линией чисто электронного перехода, является однофононной. Найдены некоторые характеристики F_2^- -центров как рабочих центров лазерного материала.

Работы Молленауэра и Олсона [1, 2] показали перспективность нового класса лазерных материалов — ионных кристаллов, содержащих центры окраски. К числу центров окраски, способных генерировать лазерное излучение, относятся F_2^- -центры. Авторами [3-5] достигнута перестройка монохроматической линии излучения F_2^- -центров в LiF, генерируемого в перестраиваемом резонаторе, в диапазоне 1.12—1.26 мкм. В наших экспериментах были исследованы спектры генерации в неселективном резонаторе и наблюдалось широкополосное излучение в области 1.047—1.138 мкм. Большая ширина спектра лазерного излучения дает возможность использования F_2^- -центров, как и F_2^+ -центров [6], для внутррезонаторной лазерной спектроскопии в спектральной области, представляющей значительный интерес для анализа газов. В связи с изложенным возникает необходимость более детального изучения оптических свойств F_2^- -центров. Спектры поглощения и люминесценции последних исследовал Наум [7]. В спектрах поглощения, измеренных при температуре кипения жидкого азота, он зарегистрировал две узкие линии и связанный с ними структурированный электрон-фононный континуум. В интерпретации Наума спектр представлял собой наложение двух систем электрон-фононных полос, одной — с нуль-фононной линией 1.0406 мкм и другой — с нуль-фононной линией 1.012 мкм. Следовательно, Наум связал две наблюдавшиеся в спектре поглощения узкие линии с двумя различными чисто электронными переходами в F_2^- -центрах. Задача нашей работы состояла в проверке данной интерпретации природы линий, а также в получении новой информации о F_2^- -центрах как рабочих центрах лазерного материала.

Объектами исследования были монокристаллы фторида лития, облученные γ -излучением изотопа Co^{60} . Исследовались спектры оптического поглощения и люминесценции при различных температурах, спектральные и температурные зависимости длительности люминесценции, температурные зависимости интенсивности узких линий поглощения и люминесценции. Спектры измерены с помощью регистрирующего спектрометра GDM-1000 с ФЭУ-83. Для возбуждения люминесценции применялись излучения неодимового (1.064 мкм) и гелий-неонового (0.633 мкм) лазеров. Длительность люминесценции исследовалась прямым методом, путем обработки осциллограмм затухания люминесценции.

Экспериментальные результаты

Спектры поглощения исследуемых образцов (рис. 1, кривая 1) идентичны спектру, полученному в [7]. В них наблюдаются те же узкие линии. На рис. 2 показаны температурные зависимости интенсивности этих линий

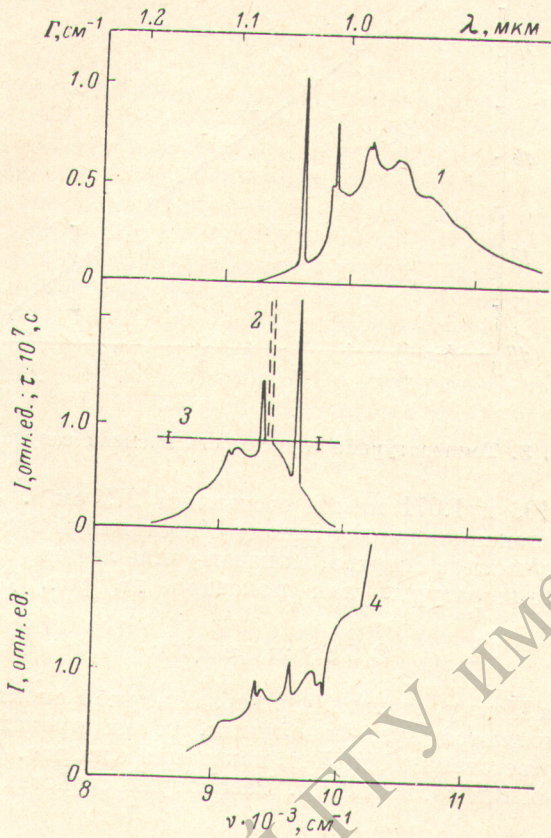


Рис. 1. Спектры поглощения (1), люминесценции (2, 4) и времени затухания (3), $T=78$ К.

В спектры 2, 4 коррективы на неравномерность спектральной чувствительности установки не вносились.

и их отношения. Видно, что температурные зависимости одинаковы. Спектры люминесценции, показанные на рис. 1 (кривые 2, 4), в отличие от спектра, приведенного в [7], обладают выраженной структурой. Излучение первой гармоники неодимового лазера, хотя и недостаточно эффективно возбуждает F_2^- -центры, поскольку лежит в антистоксовой области спектра возбуждения, позволяет получить чистые спектры F_2^- -центров (кривая 2). Элементы структуры, скрытые под линией возбуждающего излучения, можно наблюдать на спектре, показанном кривой 4. В послед-

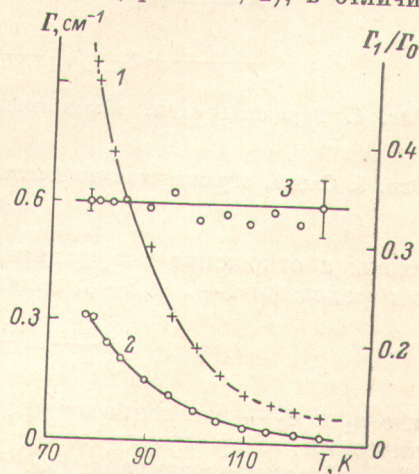


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов поглощения в линиях (1, 2) и их отношения (3).

нем спектре люминесценция F_2^- -центров лежит на спаде полосы люминесценции F_2^+ -центров, в которой видны также провалы, связанные с реаб-

сорбцией Γ излучения F_2^- -центрами. Частотный интервал между линиями поглощения 1.0406 и 1.012 мкм совпадает с интервалом между линиями

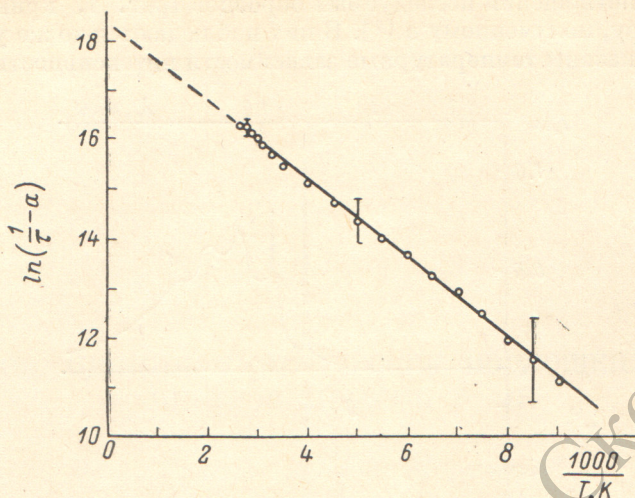


Рис. 3. Температурная зависимость времени затухания.

испускания 1.0406 и 1.071 мкм и составляет 272 см^{-1} . Люминесценция затухает по экспоненциальному закону с постоянной времени τ , одинаковой для всех участков спектра, включая узкие линии (рис. 1, кривая 3), а τ зависит от температуры, как показано на рис. 3.

Обсуждение

Если, следуя Науму, считать, что наблюдаемые в спектрах поглощения узкие линии являются нуль-фононными, то их происхождение можно объяснить в соответствии с одной из показанных на рис. 4 схем переходов между электронными состояниями. Рассмотрим свойства этих схем. Для

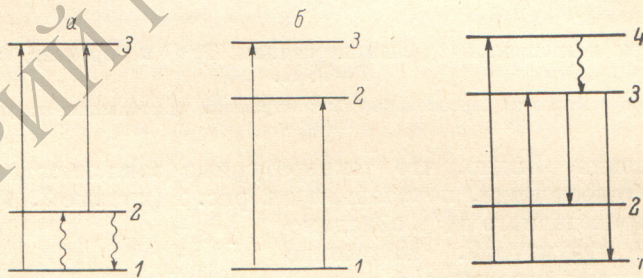


Рис. 4. Варианты схем, объясняющих формирование бесфононных линий поглощения.

Рис. 5. Схема, отражающая происхождение бесфононных линий поглощения и испускания.

схемы *a* отношение коэффициентов оптического поглощения, связанных с переходами 1—3 и 2—3, зависит от температуры следующим образом:

$$\frac{\Gamma_{23}}{\Gamma_{13}} = \frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

где n_1 и n_2 — населенности уровней 1 и 2 соответственно, ΔE — энергетический зазор между этими уровнями, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. В соответствии с этим выражением отношение коэффициентов поглощения при нагреве от 78 до 105 К должно измениться в 4 раза. Однако данные рис. 2 показывают, что отношение ко-

эффицентов поглощения в указанном температурном интервале постоянно, и это не соответствует схеме *a*. Кроме того, расчет квадратов модулей матричных элементов переходов, выполненный с использованием экспериментально измеренных спектров и длительности люминесценции, дает для матричного элемента перехода 2—3 неправдоподобно высокое значение. Эти факты говорят о том, что схема *a* не отражает свойств реальных процессов. Поэтому из дальнейшего рассмотрения она исключается.

Для схемы *b* одинаковый ход температурных зависимостей интенсивностей нуль-фононных линий можно объяснить лишь случайным совпадением. Если схему *b* дополнить так, чтобы отразить испускание линий люминесценции 1.0406 и 1.071 мкм и считать эти линии нуль-фононными, то в схему необходимо ввести еще один электронный уровень и указать переходы, как показано на рис. 5. В соответствии с экспериментальными данными энергетический зазор 1—2 должен быть равен зазору 3—4. Для минимумов адиабатических потенциалов различных электронных состояний такое совпадение тоже может быть лишь случайным. Все это отражает слабость интерпретации линий 1.012 и 1.071 мкм как линий чисто электронных переходов.

Вместе с тем имеется иная возможность объяснения существования и описания свойств узких линий, согласующаяся со всей совокупностью полученных экспериментальных данных. Линия 1.0406 мкм, наблюдающаяся в спектрах как люминесценции, так и поглощения, определенно является бесфононной и соответствует частоте чисто электронного перехода ω_0 . Спектры поглощения и люминесценции содержат элементы зеркальной симметрии. Симметрия спектров, элементарность кинетики, совпадение длительностей в обоих узких линиях и в других участках спектра люминесценции — все эти свойства характерны для двухуровневого центра, взаимодействующего одновременно с кристаллическими и локальными колебаниями в модели Ребане [8]. В этой модели основной контур спектра содержит бесфононную линию и колебательное крыло, структура которого определяется взаимодействием электронного перехода с кристаллическими колебаниями. Благодаря взаимодействию с локальным колебанием частоты Ω_1 , основной контур повторяется в спектре через частоту локального колебания. Периодичность структуры основного контура F_2^- -центра указывает на преимущественное взаимодействие центра с одной фононной модой частоты Ω_1 .

Дополнительным подтверждением того, что названная модель отражает реальные свойства F_2^- -центров, служит совпадение температурных зависимостей линий 1.0406 и 1.012 мкм, поскольку, согласно [8], для области температур, где выполняется неравенство $\hbar\Omega_1 \gg kT$ (это соответствует температуре кипения азота), коэффициент поглощения в j -фононной копии бесфононной линии дается выражением

$$\Gamma_j(T) = \frac{p^j}{j!} \Gamma_0(T),$$

где $\Gamma_0(T)$ — температурная зависимость интенсивности самой бесфононной линии, а p — безразмерные стоксовы потери, приходящиеся на локальное колебание частоты Ω_1 . Еще одним фактом, подтверждающим адекватность модели изучаемым процессам, является возможность предсказать существование и величину линий люминесценции с частотой $\omega_0 - 2\Omega_1$ и поглощения с частотой $\omega_0 + 2\Omega_1$, т. е. копий бесфононных линий, соответствующих $j=2$. Если определить величину стоксовых потерь p по отношению интенсивности линий с $j=0$ и $j=1$ и использовать найденное значение p для нахождения Γ_2 , то получим, что отношение $\Gamma_2/\Gamma_0 = 5.4 \cdot 10^{-2}$. Действительно, эту слабую линию с интенсивностью, близкой к расчетной, можно обнаружить в спектре поглощения на длине волны 0.985 мкм. Соответствующая линия с длиной волны 1.103 мкм просматривается и в спектре люминесценции.

С учетом интерпретации спектров на основе модели Ребане из экспериментальных данных найдены характеристики F_2^- -центров, приведенные в таблице. Здесь приведены уже упомянутые характеристики, а также

Характеристики F_2^- -центров

E , эВ	ϱ , с^{-1}	$\varrho_{\text{л}}$, с^{-1}	p	a , с^{-1}	U , эВ	b , с^{-1}
1.1914	$4.7 \cdot 10^{13}$	$5.12 \cdot 10^{13}$	0.33	$1.2 \cdot 10^7$	0.07	$0.9 \cdot 10^8$

E — разность энергий между минимумами адиабатических потенциалов центра, a — вероятность излучательных переходов, U — энергия активации и b — частотный фактор безызлучательных переходов.

Таким образом, инфракрасные оптические электрон-фононные спектры F_2^- -центров в монокристаллах фторида лития содержат лишь одну линию чисто электронного перехода и их структура и другие свойства могут быть объяснены на основе модели двухуровневого центра, взаимодействующего с двумя типами колебаний кристалла.

Литература

- [1] L. F. Mollenauer, D. H. Olson. *J. Appl. Phys.*, **24**, 386, 1974.
- [2] L. F. Mollenauer, D. H. Olson. *J. Appl. Phys.*, **46**, 3109, 1975.
- [3] Ю. Л. Гусев, С. И. Маренников, В. П. Чеботаев. *Письма ЖТФ*, **3**, 305, 1977.
- [4] Yu. L. Gusev, S. I. Marennikov, V. P. Chebotaev. *Appl. Phys.*, **14**, 121, 1977.
- [5] Ю. Л. Гусев, С. И. Маренников, С. Ю. Новожилов. *Квант. электрон.*, **5**, 1685, 1978.
- [6] В. М. Баев, В. Ф. Гамалий, Б. Д. Лобанов, Е. Ф. Мартынович, Э. А. Свириденков, А. Ф. Сучков, В. М. Хулугуров. *Квант. электрон.*, **6**, 92, 1979.
- [7] J. Nahum. *Phys. Rev.*, **158**, 814, 1967.
- [8] К. К. Ребане. *Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.* «Наука», М., 1968.

Поступило в Редакцию 5 ноября 1970 г.