

## ЧАСТОТА БЕСФОНОННОГО ПЕРЕХОДА В ДИФFUЗНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ КРИСТАЛЛОВ И СТЕКОЛ

В. А. Толкачёв

УДК 535.372;535.34

Институт физики НАН Беларуси,  
220072, Минск, просп. Независимости, 68-2, Беларусь; e-mail: [tolkachev@ifanbel.bas-net.by](mailto:tolkachev@ifanbel.bas-net.by)

(Поступила 31 января 2019)

Показано, что метод определения частот чисто электронных переходов молекул по диффузным электронным спектрам поглощения или испускания, основанный на адиабатическом приближении и термическом равновесии в исходном для перехода состоянии, пригоден к центрам окраски и F-центрам кристаллов и стекол. На экспериментальных данных показано, что его можно использовать, в частности, для индикации однородности хромофоров и, возможно, содержащих их сред.

**Ключевые слова:** диффузный спектр, бесфононная линия, центр окраски, F-центр, однородность F-центров.

*It is shown that the method for determining the frequencies of purely electronic transitions from diffuse electronic absorption or emission spectra of molecules based on the adiabatic approximation and thermal equilibrium in the initial state of transition can be applied to color centers and F-centers of crystals and glasses. Based on experimental data it is shown that the method can be used, in particular, to monitor the homogeneity of chromophores and possibly containing them media.*

**Keywords:** diffuse spectra, zero-phonon line, color centers, F-centers, homogeneity of F-centers.

**Введение.** Определение чисто электронного перехода из возбужденного или основного состояния многоатомных молекул по диффузным спектрам испускания или поглощения [1, 2] оказалось достаточно эффективным. Этот метод подтвержден экспериментальными данными определения 0—0-частоты при струйном охлаждении и спектральной зависимостью ряда фотофизических характеристик. Его следствием явилась возможность по уширению рассчитанной полосы чисто электронного перехода судить о неоднородности формирующих спектр хромофоров основного или возбужденного состояния [3]. В основу метода положено адиабатическое приближение и связанное с ним положение, что при “замороженной” структуре ядер вероятности (сечения, коэффициенты Эйнштейна) прямого и обратного оптических электронных переходов равны. Тогда при термализованных исходных в электронном переходе состояниях для сечений поглощения  $\sigma^a(\nu)$  и интенсивностей испускания  $I(\nu)$  следуют простые соотношения, включающие в себя частоты чисто электронных переходов из основного ( $\nu_0^a$ ):

$$\ln(\sigma^a(\nu)/\nu) - h\nu/2kT = \phi^a(|\nu - \nu_0^a|), \quad (1)$$

и возбужденного ( $\nu_0^e$ ) состояний

$$\ln(I(\nu)/\nu^4) + h\nu/2kT = \phi^e(|\nu - \nu_0^e|). \quad (2)$$

Эта концепция и ее выводы к центрам окраски не применялись. Однако при адиабатичности электронных переходов равновероятность элементарных прямого и обратного электронных переходов при “замороженной” структуре ядер и для них допустима. Поэтому из соотношений (1) и (2) по экстремумам  $\phi$ -функций, симметричным относительно  $\nu_0$  в области порядка  $kT$  при однородных хро-

---

## ZERO-PHONON TRANSITION FREQUENCY IN DIFFUSE ELECTRONIC SPECTRA OF COLOR CENTERS OF CRYSTALS AND GLASSES

V. A. Tolkachev (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, 68-2 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: [tolkachev@dragon.bas-net.by](mailto:tolkachev@dragon.bas-net.by))

мофорах, можно, как и для молекул, определять частоты чисто электронных, бесфононных переходов, точнее среднее расстояние между комбинирующими электронными уровнями равновесного начального и франк-кондоновского конечного (дорелаксационного) состояний. После релаксации конечных состояний эти частоты ( $\nu_0$ ) могут изменяться, что проявляется в различии  $\nu_0^a$  и  $\nu_0^e$ . При неоднородности хромофоров экстремум может и вовсе отсутствовать [3], что служит полезным индикатором однородности.

**Результаты и их обсуждение.** Природа центров окраски многолика: обычные или искусственно вызванные дефекты кристаллической решетки, примесные центры в кристаллах, стеклах и аморфных материалах, проявляющиеся спектрально. Поэтому в ряде случаев, как и для молекул, по отсутствию экстремума  $\phi$ -функций [3] можно судить о неоднородности хромофорных структур и, в некоторой мере, содержащих их сред или об отсутствии термического равновесия в исходном для перехода состоянии. К сожалению, носителями этой важной информации являются длинноволновое крыло спектра поглощения и коротковолновое крыло спектра испускания, которые сильно подвержены негативному влиянию погрешностей и различных факторов, что следует иметь в виду. Использование вместо спектра поглощения спектра возбуждения флуоресценции также требует анализа на корректность, поскольку если квантовый выход флуоресценции изменяется по спектру возбуждения, по крайней мере на его длинноволновом крыле, в области экстремума  $\phi$ -функции, то спектр возбуждения уже не пропорционален спектру поглощения и его применение вызовет ошибку.

Приведем примеры использования данного метода. На рис. 1 представлены спектры  $F_2^-$ -центров окраски, образованных гамма-облучением кристаллов LiF при 300 К дозой  $10^8$  рад источника  $^{60}\text{Co}$ , и положение их бесфононной линии (БФЛ), проявляющейся при температурах ниже 120 К [4]. Из спектров  $\phi$ -функций следует однородность хромофорных центров основного и возбужденного состояний. Практически совпадают между собой и с низкотемпературной БФЛ максимумы их  $\phi^a$ - и  $\phi^e$ -функций — средние бесфононные частоты.

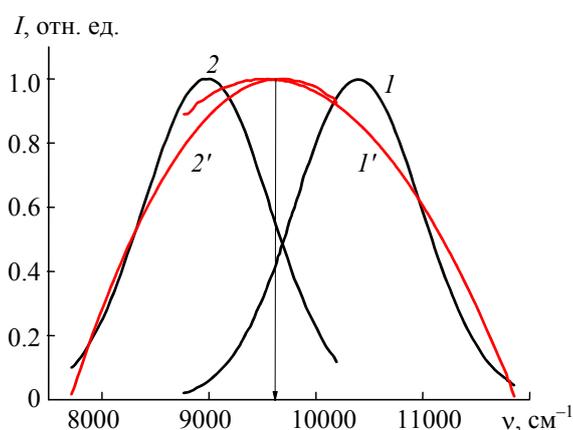


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2)  $F_2^-$ -центров окраски кристаллического LiF; стрелка указывает положение БФЛ ( $9615\text{ см}^{-1}$ ) [4]; 1' и 2' — соответствующие им  $\phi^a$ - и  $\phi^e$ -функции, нормированные для наглядности, как и в [1—3], в интервал 0—1

Приготовление  $F$ -центров изначально может давать высокую неоднородность хромофорных центров, которую, в частности, уменьшают отжигом. Рассматриваемый подход позволяет наблюдать уровень неоднородности по степени проявления области бесфононного перехода. Пример такой эволюции для стекла, допированного нанокристаллитами  $\text{CdS}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$  [5], приведен на рис. 2. При времени отжига только 1 ч неоднородность максимальна, но с его увеличением однородность улучшается и становится максимальной при отжиге в течение 16 ч. Различие положений БФЛ для времен отжига 8 и 16 ч вызывается, возможно, еще не законченной перестройкой структуры при отжиге в течение 8 ч.

Для флуоресцентного короткоживущего исходного состояния установление термического равновесия не всегда возможно, особенно при короткой длительности испускания. Это хорошо иллюстрируется развертками спектров флуоресценции во времени. На рис. 3 приведен спектр флуоресценции кварцевого стекла, допированного нафталином [6]. Видно, что лишь первые 100 пс центры неоднородности

нородны. Спустя большее время хромофорные центры, по крайней мере излучающие в области бесфононного 0–0-перехода, приходят к термическому равновесию и, несмотря на изменения в длинноволновых частях спектров, дают идентичную частоту 0–0-перехода.

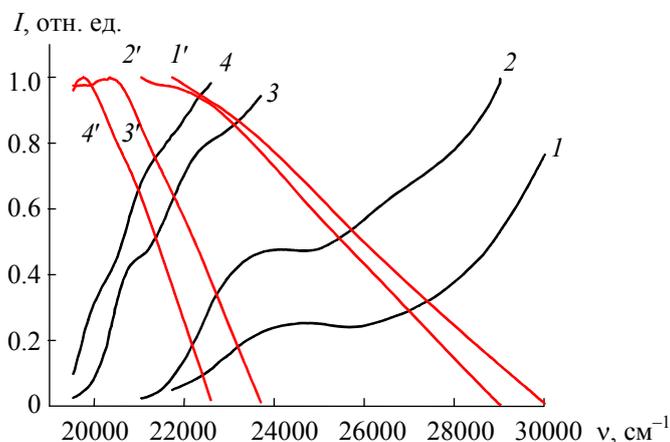


Рис. 2. Изменение спектра поглощения стекла, допированного кристаллитами  $\text{CdS}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ , отожженного при температуре  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 (1), 4 (2), 8 (3) и 16 ч (4) [5], и соответствующая эволюция  $\phi$ -функций (1'—4')

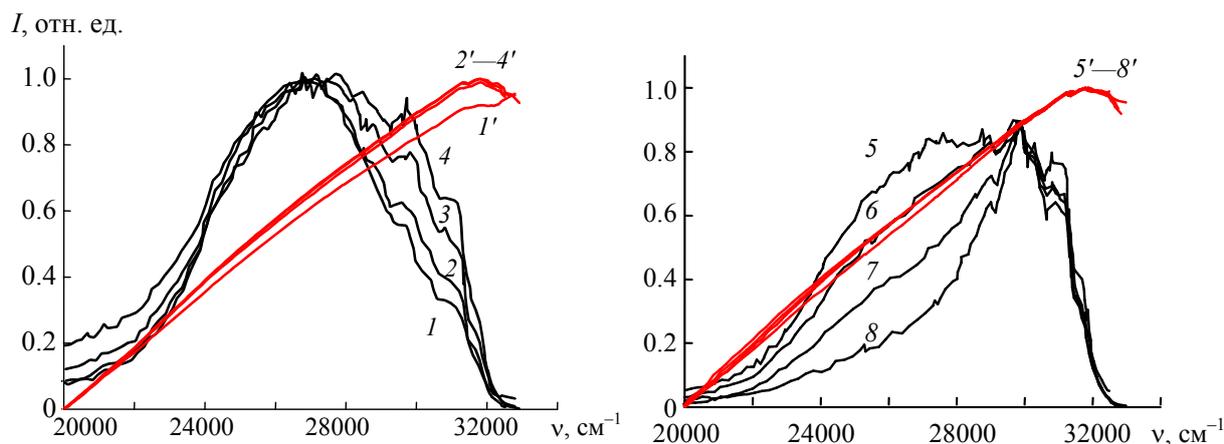


Рис. 3. Временная эволюция спектров флуоресценции аморфного кварцевого стекла, допированного нафталином, с задержками 0.1 (1), 0.5 (2), 1.3 (3), 2.1 (4), 3.1 (5), 5.2 (6), 10.3 (7) и 105.0 нс (8) [6], их  $\phi$ -функции (1'—8')

Основное и возбужденное состояния  $F$ -центров, как и молекул, различны по физической природе, и частоты их бесфононных переходов должны, как правило, различаться. Это наблюдалось на многих рассмотренных нами типах  $F$ -центров. На рис. 4 приведены спектры внутренних  $F_3^+$ - и приповерхностных  $F_{s3}^+$ -центров [7]. Из спектров для центров  $F_3^+$  следует более высокая однородность основного состояния. У приповерхностных центров  $F_{s3}^+$ , напротив, более однородны возбужденные состояния. Несовпадение низкотемпературных БФЛ и соответствующих максимумов  $\phi$ -функций при комнатной температуре — средних частот бесфононных переходов — может быть обусловлено и различием температур. Наблюдались рассматриваемым методом и  $F$ -центры с неоднородными как основным, так и возбужденным состояниями.

Возникающая после  $\gamma$ -облучения неоднородность центров иллюстрируется рис. 5 для кристаллического  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ . Видна высокая однородность центров окрашивания и среды до облучения. Напротив,

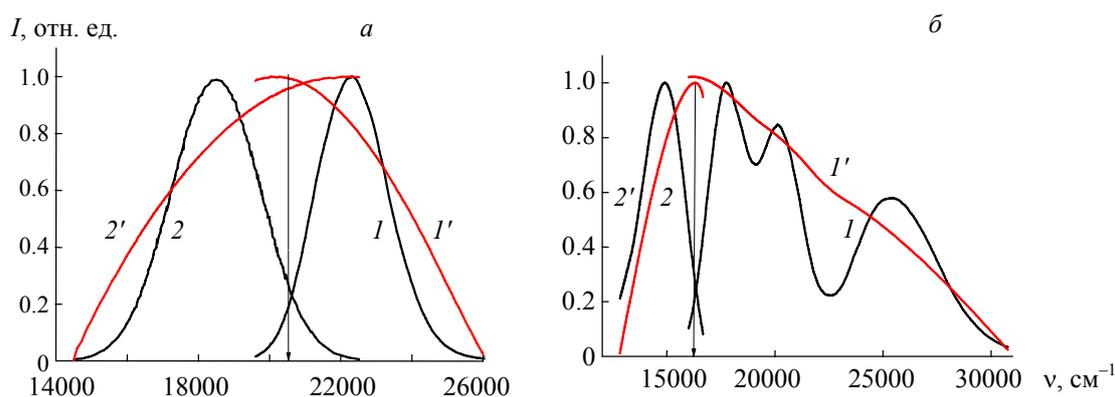


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции ( $I$ ) и флуоресценции ( $2$ ) [ $F_3^+$  ( $a$ ) и  $F_{33}^+$ -центров ( $b$ ) ( $T = 293$  К) и соответствующие им  $\phi$ -функции ( $I'$ ,  $2'$ ); стрелками указаны частоты БФЛ 20513 и 16639  $\text{cm}^{-1}$  при 20 К в спектрах флуоресценции [8]

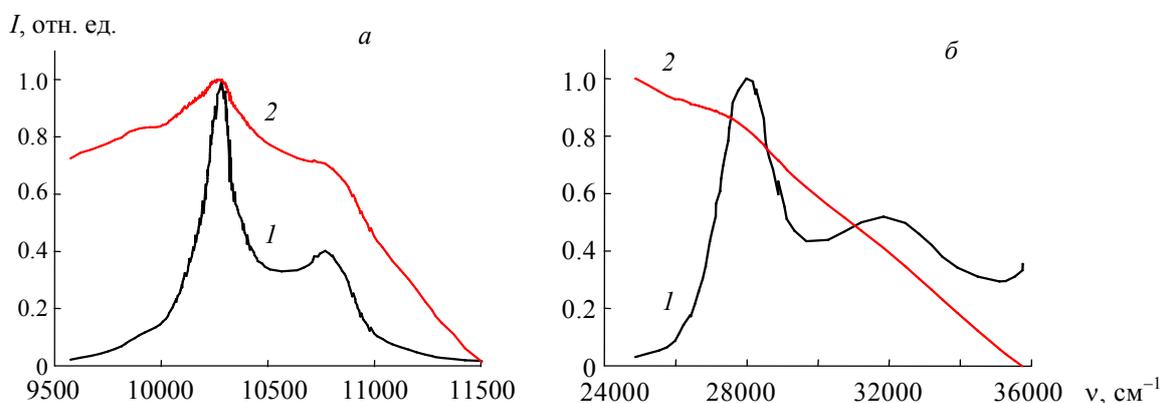


Рис. 5. Спектры поглощения ( $I$ ) кристаллического  $\text{CaF}_2$ , допированного иттербием, до облучения ( $a$ ) и  $F$ -центров, образованных  $\gamma$ -облучением [9] ( $b$ ), и их  $\phi$ -функции ( $2$ )

линия  $F$ -центра, образованного  $\gamma$ -облучением допированного иттербием кристалла, неоднородна, а после облучения даже не наблюдается [9].

**Закключение.** Приведенные данные тестирования предлагаемого метода и выводы из него свидетельствуют о его эффективности в оценке положения бесфонной линии и однородности центров окрашивания кристаллов и стекол.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проекты № Ф18А3-024 и № Ф18УКА-030).

- [1] В. А. Толкачев. Журн. прикл. спект., **84**, № 4 (2017) 648—654 [V. A. Tolkachev. J. Appl. Spectr., **84** (2017) 668—673]
- [2] В. А. Толкачев. Докл. НАН Беларуси, **61**, № 50 (2017) 50—55
- [3] В. А. Толкачев. Журн. прикл. спект., **85**, № 2 (2018) 199—204 [V. A. Tolkachev. J. Appl. Spectr., **85** (2018) 220—224]
- [4] V. V. Fedorov, S. B. Mirov, M. Ashenafi, L. Xie. Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 2318—2320
- [5] B. Andrianasolo, B. Champagnon, M. Ferrari, N. Neuroth. J. Lumin., **48-49** (1991) 306—308
- [6] T. Yamanako, Y. Takahashi, T. Kitamura, K. Uchida. J. Lumin., **48-49** (1991) 265—268
- [7] R. M. Montoreali, A. P. Voitovich. In: Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications, Springer (2015) 149—171
- [8] A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, A. V. Mudryi, V. N. Pavlovskii, L. P. Runets, I. E. Svitsiankou. J. Lumin., **172** (2016) 147—153
- [9] S. M. Kaczmarek, A. Bensalah, G. Boulon. Opt. Mater., **28** (2006) 123—128