

Хотя приведенные выше расчеты носят качественный характер, на их основе можно сделать оценку величины D по известному «периоду» осцилляций $\Delta\theta$ рассеянного излучения и углу θ_0 . Полагая $\Delta\theta = 0,09^\circ$, находим, что наилучшее соответствие с экспериментом достигается при $D = 78 \text{ см}^{-1}$.

В заключение отметим, что наличие тонкой структуры колец рассеянного излучения характерно для четырехволновых (ЧВВ) процессов в ФС с локальным типом отклика при встречной схеме накачек. Общая теория ЧВВ, включающая и этот случай, развивалась в [9, 10]. Однако в указанных работах без достаточно подробного исследования априори полагалось выполненным условие синхронизма $\Delta k = 0$. Это делает полученные в [9, 10] решения непригодными для описания ЧВВР, поскольку, как показано в настоящей работе, максимумы соответствующих четырехволновых процессов находятся в области ненулевых волновых расстройек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики.— М.: Наука, 1979.
2. Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации.— Л.: Наука, 1983.
3. Odulov S., Belabaev K., Kiseleva I. Degenerate stimulated parametric scattering in LiTaO_3 // Opt. Lett.— 1985.— V. 10, N 1.
4. Воронов В. В., Дорош И. Р., Кузьминов Ю. С., Ткаченко Н. В. Фотоиндуцированное рассеяние света в кристаллах HfSiO_3 :Ce // Квантовая электрон.— 1980.— Т. 7, № 11.
5. Лемешко В. В., Обуховский В. В. Четырехволновое кроссрассеяние света в кристаллах LiNbO_3 // Письма в ЖТФ.— 1986.— Т. 12, № 16.
6. Белиничер В. И., Стурман Б. И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии // УФН.— 1980.— Т. 130, № 3.
7. Новиков А. Д., Обуховский В. В., Одулов С. Г., Стурман Б. И. «Взрывная неустойчивость» и оптическая генерация в фоторефрактивных кристаллах // Письма в ЖЭТФ.— 1986.— Т. 44, № 9.
8. Magnusson R., Gaylord T. K. Laser scattering induced holograms in LiNbO_3 // Appl. Opt.— 1974.— V. 13, N 7.
9. Cronin-Colomb M., White J. O., Fisher B., Yariv A. Exact solution of a nonlinear model of four-wave mixing // Opt. Lett.— 1982.— V. 7, N 7.
10. Cronin-Colomb M., Fisher B., White J. O., Yariv A. Theory and application of four-wave mixing in photorefractive media // IEEE.— 1984.— V. QE-20, N 1.

Поступило в редакцию 30 сентября 1987 г.

УДК 535.37

В. А. ГУСЕВ, А. П. ЕЛИСЕЕВ, Б. Г. НЕНАШЕВ, А. П. СЕДЕЛЬНИКОВ

(Новосибирск)

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТИОГАЛЛАТА СЕРЕБРА AgGaS_2

В последние годы соединения типа I—III—VI₂ с решеткой халькопирита привлекают внимание исследователей своими полупроводниковыми свойствами [1]. К ним относится и тиогаллат серебра AgGaS_2 , который интересен также и для квантовой электроники, поскольку материал прозрачен в диапазоне 0,5—12 мкм, отличается высоким двулучепреломлением. Представляется важным изучение энергетических уровней дефектов, определяющих оптические свойства данных кристаллов. Ранее люминесцентные методы использовались для этой цели лишь при электронном возбуждении [2—5]. В данной работе излучательная рекомбинация в тиогаллате серебра впервые детально исследуется при оптическом возбуждении.

Кристаллы AgGaS_2 выращивались в вакуумированных и отпаянных под вакуумом кварцевых ампулах методом Бриджмена—Стокбаргера из шихты стехиометрического состава. Исходные вещества марки ОСЧ предварительно подвергались дополнительной очистке от кислородуглеродсодержащих примесей и газовых примесей.

После выращивания кристаллы отжигались в атмосфере $\text{Ag}_2\text{S} + \text{S}$ при 930°C в течение 30 дней. Образцы для исследований представляли собой полированные пластины бледно-желтого цвета размером $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$. Спектры стационарной фотолюминесценции (ФЛ) получались на установке, состоящей из ксеноновой лампы ДКС зЛ-1000, монохроматора МДР-23 в возбуждающей части; регистрация излучения производилась с помощью спектрофотометра СДЛ-1 и ФЭУ-79 в видимом диапазоне приемником PbS в ИК-области спектра. Кристалл устанавливался в металлическом криостате, позволяющем изменять температуру в пределах 80—500 К.

Спектр ФЛ тиогаллата серебра состоит из трех основных широких полос, расположенных при 495, 680 и 1550 нм. Полоса 495 нм отличается сильной асимметрией, простирается в длинноволновую сторону до 600 нм и ответственна за характерную

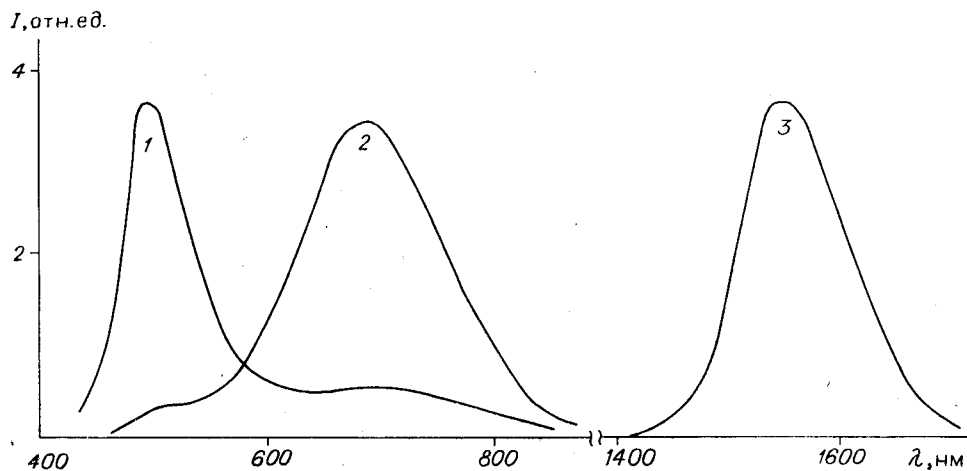


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции тиогаллата серебра, отожженного в $\text{Ag}_2\text{S} (+\text{S})$ при 930°C в течение 30 дней.

Спектры получены при возбуждении 370 (1), 430, 460 (2), 641,7 нм (3) при 80 К

желто-зеленую люминесценцию тиогаллата серебра [2]. Полоса 680 нм состоит, по крайней мере, из двух полос. Впервые обнаружена также полоса люминесценции 1550 нм в ИК-области спектра (рис. 1).

На рис. 2 приведены спектры возбуждения для указанных полос ФЛ. Возбуждение свечения 495 нм наиболее эффективно при использовании излучения $\lambda < 420$ нм, менее эффективно — в полосе 480 нм. Возбуждение ФЛ 680 нм наиболее эффективно в области 380—500 нм, различимы полосы 427, 442, 447, 461 (наиболее интенсивная), 480 нм; в спектре возбуждения для ИК-люминесценции наблюдаются полосы 403, 438, 442, 447 (плечо), 461 нм, широкая полоса 520 нм. Возбуждение ИК-люминесценции 1550 нм достигается также и в более длинноволновой по сравнению с указанными полосами области излучением криптонового лазера с длиной волны 647,7 нм, мощностью 1 Вт. Разгорание и затухание ФЛ происходит практиче-

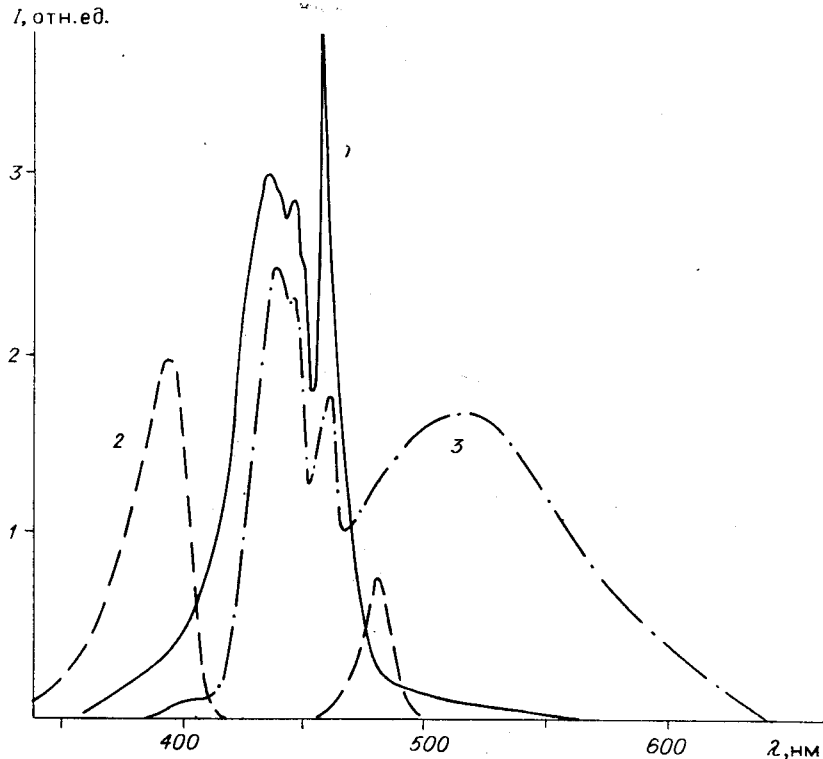


Рис. 2. Спектры возбуждения фотолюминесценции тиогаллата серебра при 80 К для свечения в полосах 680 (1), 495 (2) и 1550 нм (3)

ски мгновенно при включении или выключении возбуждения (τ менее 1 с). Свечение в видимом диапазоне наиболее интенсивно при 80 К, с повышением температуры до 130 К наблюдается резкое тушение до нуля для свечения 680 нм (возбуждение 495 нм) и до нуля для свечения 370 нм для свечения 680 нм. В случае криптонового лазера мощностью 1—2 Вт то же происходит в течение 5 ч. Похожая широкополосная люминесценция наблюдалась также в прустите Ag_3AsS_3 (положение полосы 1100 нм) и в халькогенидных стеклах системы As_2S_3 (1200 нм). В обоих случаях экспонирование при 80 К мощным лазерным излучением приводит к аналогичному тушению ИК-люминесценции. Исходный уровень ФЛ восстанавливается после прогрева кристалла до комнатной температуры.

Обсуждение. Свечение в полосах 495, 680 нм наиболее детально исследовано при электронном возбуждении [2—5], характерно для стехиометрических кристаллов тиогаллата серебра, подвергнутых отжигу в парах галлия или в вакууме, и исчезает после отжига в парах серы [2, 5]. Наблюдение того же свечения после отжига в парах Ag_2S показывает, что образующиеся центры не связаны с катионами (Ag, Ga) или их вакансиями, а в соответствии с предложенной ранее интерпретацией могут быть отнесены к центрам, в образовании которых участвует вакансия серы V_s в каком-либо из зарядовых состояний; возможно участие также примесного иона, например кислорода, в случае 680 нм, как предполагается в [2]. Кристаллы такого типа относятся к n -типу [2]. ИК-люминесценция с $h\nu = 0,805$ эВ в тиогаллате серебра, аналогичная по положению и особенностям проявления наблюдаемой в других сульфидах (прустит, халькогенидное стекло), также, скорее всего, связана с центром, включающим вакансию серы V_s . Допускается проявление того же центра, который обеспечивает n -тип проводимости тиогаллата серебра с $E_T = 0,69$ эВ [3]. Влияние лазерного облучения на интенсивность ИК-люминесценции обусловлено перезарядкой локальных центров или фотоструктурными превращениями.

Как известно, край собственного поглощения тиогаллата серебра находится на 2,73 эВ при 4,80 К [6, 7]. Таким образом, полосы 480, 520 нм оказываются в области прозрачности кристалла (см. рис. 2), а полоса 370—380 нм — за краем собственного поглощения. Теоретическое рассмотрение в приложении к результатам электроотражения [7] и поглощения [6] тиогаллата серебра показывает, что тонкая структура переходов в области края фундаментального поглощения 400—480 нм обусловлена проявлением экситонов (свободных и связанных), соответствующих прямым разрешенным переходам между тремя валентными зонами (Γ_{7v} , Γ_{6v} , Γ_{7c}) и зоной проводимости Γ_{6c} (соответственно A -, B -, C -экситоны [6, 7]). Расщепление валентной зоны Γ_{15} , характерной для цинковой обманки, при переходе к структуре халькопирита вызвано понижением симметрии кристаллического поля и спин-орбитальным взаимодействием [6]. В рамках этой идентификации полоса 461 нм связывается с A -экситонами (при 4,2 К разрешаются состояния с $n = 1$ и 2), тогда как полосы B - и C -экситонов по данным электроотражения расположены в более коротковолновой области ~ 424 нм. В целом система полос возбуждения фотолюминесценции обусловлена наличием экситонных пиков и пиков, соответствующих переходам зона — зона.

Что касается полос 480, 520 нм, то в согласии с [5, 6] они отнесены к проявлению определенных локальных дефектов. Возбуждение желто-зеленого свечения 495 нм за краем собственного поглощения свидетельствует о расположении соответствующих центров в приповерхностной области кристалла тиогаллата серебра.

Наличие универсального температурного тушения при возбуждении в области 350—400 нм для различных типов свечения в диапазоне 80—130 К может быть связано с экситонным механизмом возбуждения. При более коротковолновом возбуждении становится значительнее вклад электронно-дырочного механизма, эффективность которого слабо зависит от температуры.

Таким образом, в тиогаллате серебра стехиометрического состава после отжига в парах Ag_2S помимо ФЛ в видимой области спектра впервые обнаружена ИК-люминесценция, исследованы спектры возбуждения. Основные центры люминесценции отнесены к проявлению различных дефектов с участием серы и ее вакансий V_s .

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность И. В. Синякову за участие в выращивании кристаллов тиогаллата серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shay J. L., Wernick J. H. Ternary chalcopyrite semiconductors.— N. Y.: Pergamon Press, 1975.
2. Masse G., Redjai E. Energy levels from lattice defects in AgGaS_2 // J. Lam.— 1985.— V. 33.— P. 369.
3. Phil Won Yu, Park Y. S. Sharp-line and broad-band emission in AgGaS_2 crystals // J. Appl. Phys.— 1974.— V. 45, N 2.— P. 823.

4. Noblaus J. P., Londeffe J., Duraffours G., Pobetson D. S. Visible cathodoluminescences of AgGaS_2 , a I—III—VI₂ chalcopyrite compound // *Appl. Phys. Lett.*—1972.— V. 20, N 7.— P. 257.
5. Masse G., Redjai E. Lattice defects in I—III—VI₂ compounds // *J. Phys. Chem. Sol.*—1986.— V. 47, N 1.— P. 99.
6. Campe H. V. Fundamental absorption of AgGaS_2 single crystals and thin polycrystalline films // *J. Phys. Chem. Sol.*—1983.— V. 44, N 11.— P. 1019.
7. Tell B., Shay J. L., Kasper H. M. Optical and electrical properties of AgGaS_2 and AgGaSe_2 // *Phys. Rev.*—1972.— V. B6.— P. 3008.

Поступило в редакцию 7 января 1988 г.

УДК 535.372 : 537.227

А. П. ЕЛИСЕЕВ, Л. И. ИСАЕНКО, Г. Л. НОСКОВ

(Новосибирск)

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОДАТА ЛИТИЯ

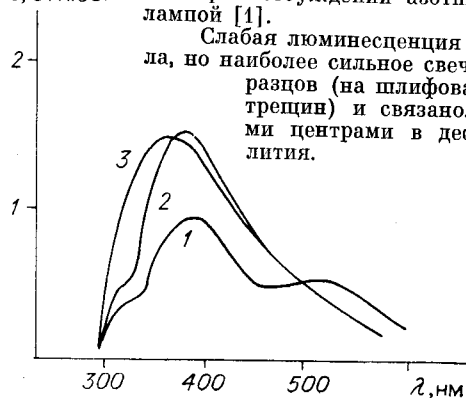
Иодат лития гексагональной модификации $\alpha\text{-LiIO}_3$, обладая аномально большим пьезоэлектрическим эффектом, высокой нелинейностью, сегнетоэлектрическими, пироэлектрическими свойствами, находит широкое применение в приборах квантовой электроники. В [1] при исследовании фотолюминесценции в кристаллах иодата лития нами была обнаружена необычная спонтанная компонента свечения. В настоящей работе продолжено изучение природы этого явления, связанных с ним особенностей при применении традиционных методов рентгено- и термостимулированной люминесценции и исследовании локальных центров в кристаллах иодата лития.

Из водных растворов кристаллизуется более устойчивая при комнатной температуре полярная гексагональная модификация, при 570 К имеет место необратимый переход в тетрагональную β -модификацию. Возможно существование промежуточной γ -фазы, предваряющей переход $\alpha \rightarrow \beta$ [2]. Кристаллы иодата лития выращивались методом отбора конденсата. Исследованы две группы кристаллов: «кислые» с $\text{pH} = 2,5$, включающие немного HIO_3 , и «нейтральные» с $\text{pH} = 7$. «Нейтральные» образцы были светлыми, прозрачными в области 0,32—5 мкм по уровню пропускания 0,8. «Кислые» кристаллы имели слегка желтоватую окраску, которая связана с наличием полосы поглощения с максимумом $\lambda \sim 340$ нм (рис. 1). Образцы для исследований представляют собой полированные пластины толщиной от 0,2 до 0,4 см, диаметром до 3 см, вырезанные параллельно или перпендикулярно оптической оси C .

Люминесценция кристаллов иодата лития возбуждалась рентгеновским излучением, ее регистрация проводилась через монохроматор МДР-2 с помощью ФЭУ-100. Образец размещался в металлическом криостате, температура варьировалась в диапазоне 80—600 К, основные измерения проведены в области температур $T < 500$ К, т. е. ниже известных фазовых переходов.

В спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) всех кристаллов наблюдается основная полоса с максимумом 360—380 нм (см. рис. 1). С коротковолновой стороны широкополосный спектр ограничен краем собственного поглощения кристаллов ($\lambda \sim 300$ нм), в длинноволновую сторону спектр продолжается до 600 нм. Максимум спектра люминесценции в «кислых» кристаллах смещен в длинноволновую сторону относительно «нейтральных», что связано с наличием дополнительной полосы с максимумом $\lambda \sim 340$ нм в спектрах поглощения «кислых» кристаллов. В спектрах РЛ можно выделить также широкую полосу с максимумом 540 нм, аналогичную обнаруженной нами ранее в спектрах фотолюминесценции иодата лития при возбуждении азотным лазером ($\lambda = 337$ нм) или ксеноновой лампой [1].

I , отн.ед.



Слабая люминесценция этого типа возбуждается в объеме кристалла, но наиболее сильное свечение обнаружено в дефектных областях образцов (на шлифованных поверхностях, поверхностях пузырей, трещин) и связано, скорее всего, с собственными локальными центрами в дефектной приповерхностной области иодата лития.

При исследовании изотермических процессов выяснилась способность монокристаллов иодата лития производить интенсивное импульсного типа спонтанное свечение в процессе нагрева или охлажде-

Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции иодата лития при 300 К для «кислого» (1), «нейтрального» (2) и «нейтрального» (3) образцов