

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

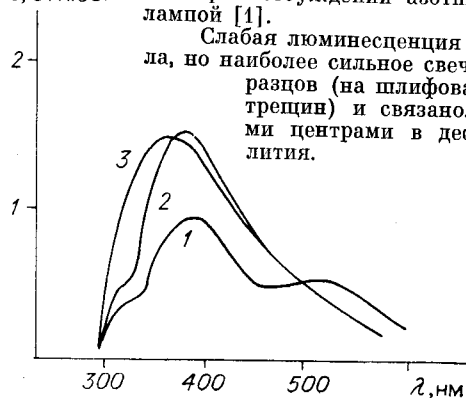
Иодат лития гексагональной модификации $\alpha\text{-LiIO}_3$, обладая аномально большим пьезоэлектрическим эффектом, высокой нелинейностью, сегнетоэлектрическими, пироэлектрическими свойствами, находит широкое применение в приборах квантовой электроники. В [1] при исследовании фотолюминесценции в кристаллах 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 «кислого» (3) образцов

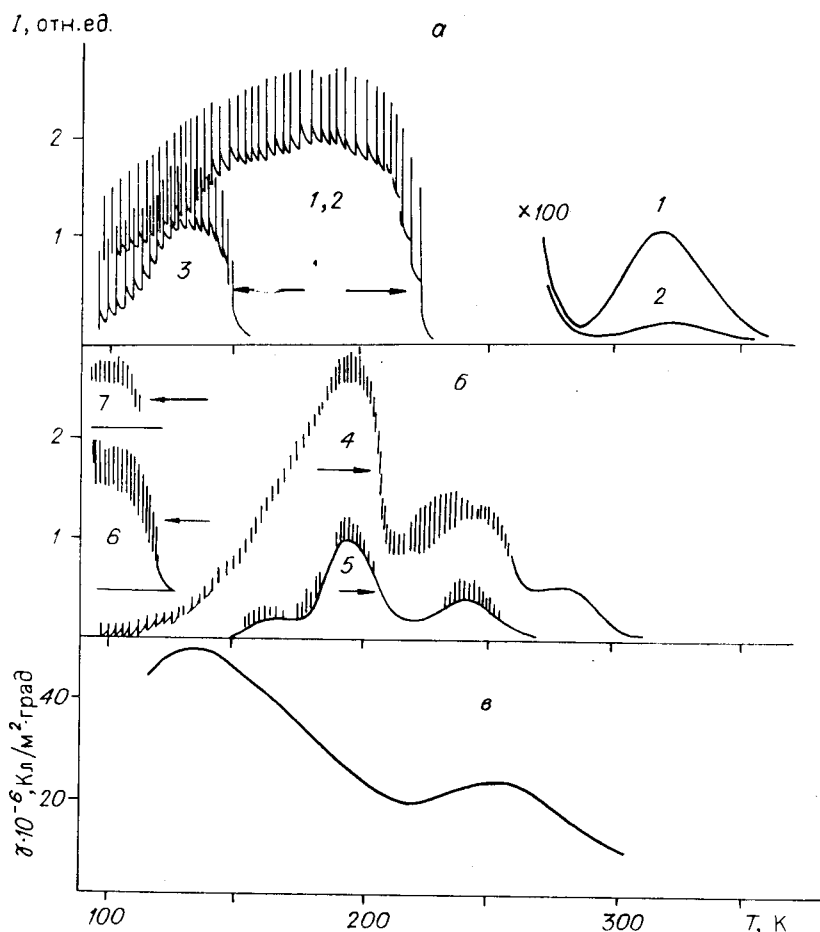


Рис. 2. Проявление пироэлектрической люминесценции на температурной зависимости люминесценции в «кислом» (а) и «нейтральном» (б) кристаллах подата лития: в режиме ТСЛ (1, 4), РЛ (7), «чистая» ПЭЛ в процессе охлаждения (3, 6) и нагрева (5) образцов (v — температурная зависимость пироэлектрического коэффициента γ [9])

ния образца. К настоящему времени подобное явление уже наблюдалось для ряда сегнето- и пироэлектриков: KDP [3], прустита Ag_3AsS_3 , пираргирита Ag_3SbS_3 [4], окиси бериллия BeO [5], ниобата лития $LiNbO_3$ и других; оно получило название пироэлектрической люминесценции (ПЭЛ) и связано с электрическим полем, возникающим вследствие пироэффекта. Данные, отражающие проявления ПЭЛ в люминесценции монокристаллов иодата лития, приведены на рис. 2. Основные особенности ПЭЛ в монокристаллах иодата лития следующие:

1. Частота импульсов ПЭЛ зависит от скорости изменения температуры кристалла dT/dt , при стабилизации температуры ПЭЛ исчезает.

2. Специальные измерения показали, что в иодате лития резкий всплеск ПЭЛ происходит в области фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ при температуре ~ 570 К.

3. ПЭЛ наблюдается в процессе изменения температуры как в случае отсутствия дополнительных воздействий, так и при одновременном рентгеновском облучении кристалла (режим регистрации РЛ) или при нагреве после предварительного облучения при 80 К (режим термостимулированной люминесценции — ТСЛ).

4. Как рентгеновское, так и лазерное (337 нм) облучение кристалла уменьшают частоту всплесков ПЭЛ, понижают температуру, при которой начинается ПЭЛ в процессе охлаждения. В некоторых случаях удается совсем избежать ПЭЛ, фиксировать только стационарную РЛ.

5. Температура, при которой возникает ПЭЛ при охлаждении, зависит от условий получения кристаллов и равна 150 К для «нейтральных» и 125 К для «кислых» образцов. Прекращение ПЭЛ при нагревании происходит при температуре ~ 230 К.

6. ПЭЛ наблюдается как в «чистом» виде, так и на фоне квазистационарного свечения (см. рис. 2). Предварительное возбуждение кристалла рентгеновским излучением приводит к усилению квазистационарной компоненты свечения при нагреве, появлению обычных для ТСЛ гладких пиков в более высокотемпературной области. Отмечается различный набор центров захвата в случае «кислых» (ТСЛ при 200—250,

280 К) и «нейтральных» (150—230, 325 К) кристаллов (см. рис. 2, кривые 1, 2, 4, 5).

Процесс пирозлектрической люминесценции связывают с автоэмиссией электронов в кристалле иодата лития, ускорением их и умножением в пирозлектрическом поле в процессе изменения температуры. Это в конечном итоге приводит к преобразованию части их энергии в излучение, причем некоторое количество электронов оказывается локализованным на центрах захвата. ПЭЛ сопровождается также эмиссией из кристалла электронов [6], которые вызывают свечение с характерным линейчатым спектром в окружающем кристалл газе [3]. Протекание электронно-дырочных процессов в объеме кристалла подтверждается поляризацией излучения ПЭЛ [3], наличием послесвечения, квазистационарной компоненты свечения, ТСЛ. Это согласуется также с наблюдавшимся ранее оптическим обесвечиванием облученных рентгеновским излучением активированных кристаллов [7], хотя большинство авторов [8] до сих пор подчеркивает лишь ионную проводимость в иодате лития.

С другой стороны, термостимулированное освобождение электронов из центров захвата в процессе нагрева кристалла, как и в случае автоэмиссии, приводит к их тинные процессы через величину электропроводности и соответственно пирозлектрического поля, с увеличением концентрации примеси спонтанные процессы ослабляются [5, 6]. С этим может быть связано различие в характеристиках ПЭЛ «кислых» и «нейтральных» кристаллов иодата лития при низких температурах. Спонтанные процессы усиливаются при переходе от керамики BeO к монокристаллам [5], от полидоменных образцов LiNbO_3 к монодоменным [6].

Проявление ПЭЛ именно при низких температурах становится понятным из рис. 2, в. Видно, что в области температур 150 К наблюдается максимум пирозлектрического коэффициента γ для иодата лития, величина которого при этих температурах составляет $5 \cdot 10^{-5}$ Кл/м² · град, что в 5 раз выше, чем при 300 К. Как правило, наиболее резкие изменения пирозлектрического поля, спонтанной поляризации, значений γ происходят вблизи фазовых переходов [4], интенсивность и особенности ПЭЛ могут оказаться чувствительным инструментом их выявления. В иодате лития сильная ПЭЛ наблюдается в области основного $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода.

В $\alpha - \text{LiIO}_3$ обнаружены в диапазоне температур 100—200 К особенности в температурных зависимостях скорости звука и поглощения продольных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль оси [001], релаксации электроакустического эха (в порошках) [10]. Поскольку в ряде сегнетоэлектриков выявлена корреляция между особенностями этих характеристик, ПЭЛ и фазовыми переходами [4], то можно предположить проявление неизвестных ранее фазовых переходов, связанных, вероятно, с размягчением подрешетки Li вблизи дефектов, в монокристалле иодата лития [10].

Таким образом, в монокристаллах иодата лития наблюдается люминесценция собственных дефектов, представляющая собой сумму квазистационарной обычной для большинства кристаллофосфоров люминесценции и спонтанной пирозлектрической люминесценции, наиболее интенсивной в области температур ниже 200 К, где предполагается существование нового фазового перехода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеев А. П., Носков Г. Л., Исаенко Л. И. Влияние электромагнитного излучения на кристалл иодата лития // Всесоюз. конф. «Радиационная физика и химия кристаллов». — Рига, 1985.
2. Matsumura S. Polymorphism of lithium iodate // Mater. Res. Bull.— 1971.— V. 6.— P. 469.
3. Yockey H. P., Aseltine C. L. Development of high voltage in KDP irradiated by γ -rays // Phys. Rev. (B).— 1975.— V. 11, N 11.— P. 4373.
4. Бравина С. Л., Кадашук А. К., Морозовский Н. В. и др. Исследование особенностей пирозлектрических свойств прустита и пираргирита методом пирозлектрической люминесценции // УФЖ.— 1987.— Т. 32, № 10.
5. Кружалов А. В., Мазуренко В. Г., Шульгин Б. В. О природе «ложной» люминесценции ТЛД-дозиметров на основе BeO // Всесоюз. конф. «Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения». — Иркутск, 1982.
6. Kortov V., Shvarts K., Zatrepin Z. Dependence of spontaneous electron emission effects upon LiNbO_3 crystal defects // Int. Conf. Defects in Insulating Crystals.— Riga, 1981.— P. 343.
7. Абдукадырова И. Х., Беляев Л. М., Ибрагимова Э. М. и др. Влияние излучений на некоторые оптические характеристики иодата лития // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат.— 1978.— № 1.
8. Haussühl S. Piezoelektrisches und elektrisches Verhalten von Lithium jodate // Phys. Stat. Sol.— 1968.— V. 29, N 1.— P. K159.

В. В. АТУЧИН, К. К. ЗИЛИНГ, Д. В. ПЕТРОВ, А. В. ЦАРЕВ
(Новосибирск)

АКУСТООПТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВОЛНОВОДАХ $Ti:LiTaO_3$

Оптические волноводы, полученные путем диффузии Ti в подложки $LiTaO_3$, перспективны для изготовления активных интегрально-оптических приборов, так как танталат лития характеризуется высокими электрооптическими коэффициентами [1] и обладает низкой по сравнению с ниобатом лития чувствительностью к оптическим повреждениям в видимой области спектра [2]. В данной работе впервые исследовано акустооптическое взаимодействие (АОВ) в волноводах $Ti:LiTaO_3$ и проведено сравнение с волноводами $Ti:LiNbO_3$.

В качестве подложки использовался монокристалл $LiTaO_3$ Y -среза размерами $23 \times 10 \times 3$ мм вдоль X -, Z - и Y -осей соответственно. Для восстановления нарушенного после полировки поверхностного слоя образец был отожжен при температуре $560^\circ C$ в течение 4,5 ч. Затем методом термического испарения в вакууме на подложку наносился слой Ti (99,99 %) толщиной 27 нм. Диффузия титана производилась в воздушной атмосфере при температуре $1265^\circ C$ в течение 7 ч. Так как температура проведения диффузии значительно превышает температуру Кюри $LiTaO_3$, образец подвергался монодоменизации по методу, близкому к описанному в [3].

Качество монодоменизации образца контролировалось по значению электрооптического коэффициента r_{33} в волноводном слое, способ измерения которого приведен в [4]. Для TE_0 -моды r_{33} равнялся $27 \cdot 10^{-12}$ м/В, что хорошо согласуется с известными литературными данными [1].

Ввод и вывод оптического излучения из волновода осуществлялись с помощью призм из германата висмута. При длине волны $\lambda_0 = 0,63$ мкм в волноводе могли распространяться две TE - и две TM -моды, поэтому для восстановления профиля показателя преломления волновода использовались дополнительные измерения на $\lambda_0 = 0,44$ мкм и применен алгоритм работы [5]. Оптические свойства волновода для $\lambda_0 = 0,63$ мкм с хорошей точностью описываются профилем показателя преломления в виде функции Гаусса со следующими параметрами: $\Delta n_e = 0,0066$, $\Delta n_o = 0,0060$, $h_r = 3,9$ мкм, $n_e = 2,1797$, $n_o = 2,1750$.

Поверхностная акустическая волна (ПАВ) возбуждалась вдоль оси Z на первой и третьей гармониках встречно-штыревых преобразователей, состоящих из 50 пар электродов с периодом 20 и 26 мкм, апертурой 0,2 и 0,26 см соответственно. Поперечное распределение энергии ПАВ анализировалось оптическим зондом и обрабатывалось на ЭВМ. Для компенсации ошибки, которую вносит неоднородность ПАВ на результат измерения коэффициента связи Γ_{mm} , использовались модифицированные выражения для величины эффективности дифракции в брэгговском режиме:

$$\eta = \sin^2 [\Gamma_{mm} \langle PW \rangle]^{1/2}, \quad (1)$$

$$\text{где } \langle PW \rangle = \left[\int_0^W P_W^{1/2}(x) dx \right]^2, \quad (2)$$

P_W — плотность мощности ПАВ; W — апертура ПАВ.

Выражения (1) и (2) получены исходя из стандартных уравнений связанных волн в предположении слабой неоднородности ПАВ.

Измеренные значения коэффициента связи Γ_{mm} для наиболее эффективных про-

Частотная зависимость коэффициента связи Γ_{mm} в волноводе $Ti:LiTaO_3$:

расчет и экспериментальные точки: ● — $TE_0 - TE_0$, × — $TE_1 - TE_1$, ○ — $TM_0 - TM_0$

