

15. Rogemond F., Pedrini C., Moine W., Boulon G. Fluorescence properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) single crystals under laser excitation // *J. of Lumin.*—1985.—33.—P. 455.
16. Пустоваров В. А., Каргин Ю. Ф., Кружалов А. В. и др. Спектры электронных возбуждений и собственная люминесценция германата и силиката висмута // *ДАН СССР.*—1987.—296, N 2.
17. Antonangeli F., Zema N., Piacentini M. et al. Reflectivity of bismuth germanate // *Phys. Rev. B.*—1988.—37, N 15.—P. 9036.
18. Moncorge R., Jacquier B., Boulon G. Temperature dependent luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Discussion on possible models // *J. of Lumin.*—1976.—14, N 2.—P. 337.

Поступила в редакцию 19 декабря 1990 г.

УДК 535.37

В. А. Гусев, А. П. Елисеев, Б. Г. Ненашев, А. П. Седельников
(Новосибирск)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ТИОГАЛЛАТА СЕРЕБРА

Тиогаллат серебра AgGaS_2 — один из наиболее перспективных материалов класса соединений I—III—VI₂, которому в последнее время уделяется большое внимание. Интерес к материалу связан в первую очередь с применением его в квантовой электронике, поскольку он, наряду с высокими значениями нелинейной восприимчивости, обладает естественным двулучепреломлением, оптической активностью и широкой областью прозрачности (от 0,5 до 12 мкм). Трудности в получении высококачественных кристаллов (разброс параметров и наличие структурных модификаций) в значительной мере сдерживают их практическое использование. Отклонения от стехиометрии состава, возникающие в процессе как синтеза, так и последующей технологической обработки, могут приводить к изменению физических свойств материала: типа проводимости, ширины запрещенной зоны, параметров и концентрации локальных состояний (вакансий, дефектов и т. д.). Представляется важным обнаружение и изучение локальных состояний в кристаллах AgGaS_2 , влияние на них оптических, радиационных и термических воздействий, построение единой энергетической диаграммы состояний в кристалле.

В ранее опубликованных работах сообщалось о наличии таких состояний, исходя из данных по оптическому отражению [1, 2], поглощению [1, 3], катодо- и фотолюминесценции [4—8].

В данной работе предпринята попытка систематизировать все многообразие проявлений локальных состояний в кристалле при изучении их методами оптической, термоактивационной спектроскопии, фотопроводимости, рентгено- и фотолюминесценции; установить взаимосвязь локальных состояний с особенностями получения обработки кристаллов. Полученные данные сведены в единую энергетическую диаграмму локальных состояний.

Получение кристаллов и техника проведения экспериментов. Кристаллы AgGaS_2 выращивались в вакуумированных и отпаянных под вакуумом кварцевых ампулах методом Бриджмина Стокбаргера из вещества марки ОСЧ, предварительно подвергнутого дополнительной очистке от кислородо-углеродосодержащих и газовых примесей. После выращивания кристаллы отжигались в атмосфере Ag_2S (+S) при 930—960 °С в течение 2—30 дней. Образцы для исследований представляли собой полированные пластины бледно-желтого цвета размером 10 × 8 × 1 мм. Ориентация пластин осуществлялась коноскопическим

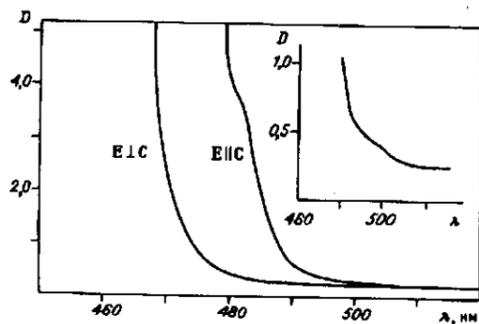


Рис. 1. Спектр поглощения AgGaS_2 при 300 К

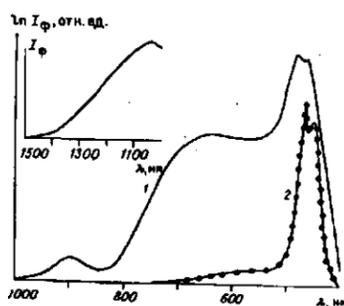


Рис. 2. Фотопроводимость тиогаллата серебра:
1 — 300, 2 — 80 К

методом, и пластинки вырезались большой плоскостью перпендикулярно и параллельно оси $Z(C)$.

Спектры пропускания получены на спектрофотометре "Shimadzu-UV-3100". Стационарная фотолюминесценция (ФЛ) и фотопроводимость (ФП) исследовались на установке, состоящей из лампы ДКСЭЛ-1000М или КГМ-300, монохроматора МДР-2 в возбуждающей части. Регистрация ФЛ производилась с помощью спектрофотометра СДЛ-1 и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-79 или ФЭУ-83, охлажденного до -60°C) в видимой спектральной области или приемника PbS в инфракрасном диапазоне длин волн. Для изучения послесвечения кристаллов использовался двухдисковый фосфороскоп Беккерелля. Регистрация сигналов осуществлялась с помощью селективного нановольтметра "Unipan-232". Для регистрации сигналов ФП использовались электрометры типа В7-30, В7-29. При получении спектров ФЛ и ФП учитывалась аппаратная функция спектральных приборов.

Исследуемые образцы помещались в металлический криостат, позволяющий поддерживать температуру на образце в пределах 80—500 К. Управление экспериментом, сбор и обработка данных осуществлялись с использованием специализированного вычислительного комплекса на основе ЭВМ "ДВК-3М" с комплектом сервисных программ.

Экспериментальные результаты. Спектры поглощения тиогаллата серебра при 300 К приведены на рис. 1. Пропускание кристаллов зависит как от технологических условий его приготовления, так и от поляризации падающего на образец света относительно его оптической оси. Для света с поляризацией $E \perp C$ поглощение в длинноволновой части спектра меньше, чем для $E \parallel C$, и условно край фундаментального поглощения смещается на 11 нм. Выращенные и неотожженные образцы сильно рассеивают свет, и край их фундаментального поглощения сдвинут относительно отожженного образца в длинноволновую область спектра. В не полностью отожженных образцах наблюдается дополнительный пик поглощения на 495 нм (см. рис. 1, вставка).

Исследование ФП кристаллов в режиме постоянного тока при 300 К позволило выделить центры fotocувствительности с энергиями 0,88; 1,18; 1,37; 2,07; 2,53; 2,61; 2,69 эВ (рис. 2). При уменьшении температуры величины фототока и собственной проводимости снижаются. При 80 К fotocувствительность на центрах с энергиями меньше 2,4 эВ обнаружить не удалось, значительный фотоотклик наблюдался лишь вблизи края собственного поглощения.

При изучении поляризационной зависимости спектров ФП было установлено, что центр с энергией 2,61 эВ (481 нм) (так же как и в оптическом поглощении) проявляется лишь при $E \parallel C$ (кривая 2, рис. 3). Остальные центры fotocувствительности от поляризации не зависят. В

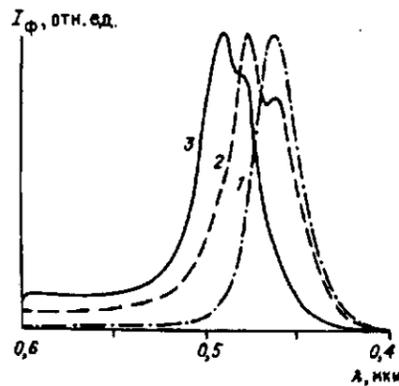


Рис. 3. Фотопроводимость вблизи края фундаментального поглощения при 300 К: отожженный образец 1 — E ⊥ C, 2 — E || C, неотожженный — 3

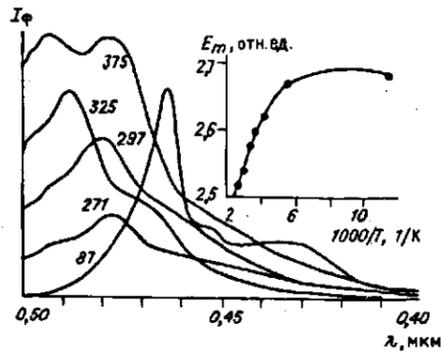


Рис. 4. Фототок при разных температурах образца. Параметр — температура; график при 87 К увеличен по амплитуде в 40 раз

неотожженных образцах дополнительно обнаружен центр с энергией 2,50 эВ (495 нм), который может быть полностью убран отжигом в парах $\text{Ag}_2\text{S} (+\text{S})$. Этот центр отстоит от потолка валентной зоны на 0,154 эВ и, возможно, определяет тип проводимости материала, поскольку известно, что при отжиге в парах $\text{Ag}_2\text{S} (+\text{S})$ происходит изменение типа проводимости кристаллов.

При понижении температуры образцов наблюдается падение величины фототока и смещение положения характерных максимумов спектра ФП в коротковолновую область (рис. 4). На вставке к рисунку приведена температурная зависимость положения перехода с максимумом на длине волны 466 нм при 80 К.

В кристаллах наблюдались фотоиндуцированные явления, заключающиеся в изменении как собственной проводимости, так и фотопроводимости при воздействии света на образец, находящийся в приложенном электрическом поле.

Нами впервые была обнаружена инфракрасная ФП в диапазоне длин волн более 1200 нм с максимумом на 1500 нм. Фотолюминесценция как в видимой, так и в инфракрасной области спектра (рис. 5) наблюдалась в основном при облучении образцов светом с энергией $h\nu \lesssim E_g$. Установлено, что положение и интенсивность полос ФЛ зависят от условий получения и обработки образцов. В выращенных и неотожженных кристаллах при 80 К наблюдается очень интенсивная ФЛ с максимумами на 500 и 770 нм. Отжиг кристаллов приводит к уменьшению

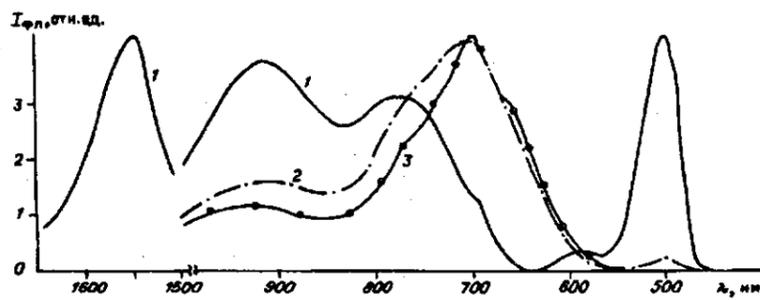
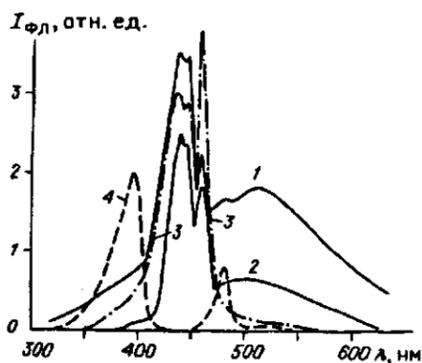


Рис. 5. Фотолюминесценция тиогаллата серебра: кривая 1 — неотожженный образец; 2 — отжиг неполный; 3 — полностью отожженный образец

Рис. 6. Спектр возбуждения фотолюминесценции при 80 К.

При регистрации люминесценции на 680 нм — кривые 1—3 (по мере увеличения времени отжига), на 500 нм — кривая 4



интенсивности зеленой люминесценции на 500 нм, а в дальнейшем к ее полному гашению. Аналогичная зависимость от технологических условий обработки образцов наблюдалась и для полосы на 770 нм. Однако ситуация несколько сложнее, так как при уменьшении интенсивности люминесценции на 770 нм увеличивается люминесценция с максимумом на 680 нм, которая и преобладает во всех хорошо отожженных образцах.

Исследование распределения интенсивности полосы 680 нм по образцу, вырезанному из булы хорошего оптического качества, показало, что величина сигнала ФЛ изменяется от зоны затравки к хвостовой части и от центральной части к периферийной. Изменение сигнала, за исключением нескольких образцов, невелико. По всей вероятности, изменения параметров материала возникают на стадии отжига и обусловлены как геометрическими параметрами булы, так и распределением диффузионного фронта серы.

Поляризационные зависимости ФЛ наблюдаются лишь на не полностью отожженных образцах в области зеленого свечения, которое распадается, как минимум, на две составляющие: пик на 550 нм, наблюдающийся при $E \perp C$, в то время как пик на 500 нм практически отсутствует, и наоборот, при $E \parallel C$.

В спектре возбуждения как видимой, так и ИК ФЛ наблюдался набор пиков в области фундаментального поглощения на 403; 438; 442; 447; 461 нм (рис. 6). Особенностью спектра возбуждения ИК ФЛ является широкая полоса с максимумом в районе 520 нм. Следует отметить, что в неотожженных кристаллах эта полоса довольно интенсивная и весь спектр возбуждения ФЛ как бы находится на ее фоне. С течением времени, даже при $T = 300$ К, наблюдалась деградация этой полосы. Так, в частично отожженных образцах она еще присутствует, а в полностью отожженных — почти не разрешается (см. рис. 6). Видимо, даже при комнатной температуре происходят отжиг и упорядочивание структуры материала. В экспериментах возбуждение ИК ФЛ осуществлялось на краю этой широкой полосы крелтоновым лазером мощностью до 2 Вт. При непрерывном воздействии возбуждающего света на образец при 80 К интенсивность ИК ФЛ с течением времени уменьшается. Отмечена зависимость скорости уменьшения интенсивности ИК ФЛ от мощности и длины волны возбуждающего света. Так, при мощности 1 Вт (длина волны 641,7 нм) уменьшение ИК ФЛ практически до нуля происходило в течение 5 ч, а при мощности 1,5 Вт (длина волны 514 нм) — в течение 5—7 мин. Восстановление интенсивности ИК ФЛ до исходного значения достигается прогревом кристалла до комнатной температуры и повторным охлаждением.

В видимом диапазоне ФЛ на 500 нм возбуждается только излучением с длиной волны меньше 420 нм, а также в узком пике на 480 нм. Фотолюминесценция на 680 нм, наоборот, возбуждается в области длин волн более 420 нм (427; 438; 447; 461 и 520 нм). Широкая полоса возбуждения на 520 нм для видимой ФЛ выражена гораздо слабее, чем для ИК ФЛ.

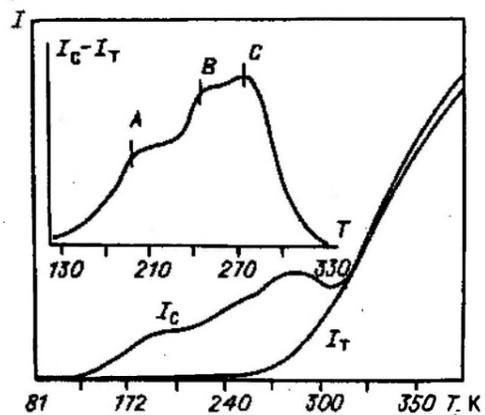


Рис. 7. Зависимость проводимости (I_T) и термостимулированного тока (I_C) от температуры: на вставке — их разность

Свечение в видимом диапазоне наиболее интенсивно при 80 К, с повышением температуры до 130 К наблюдается резкое уменьшение его интенсивности (практически до нуля). Однако при возбуждении на 370 нм наблюдается компонента, медленно затухающая при повышении температуры.

Исследование температурной зависимости ИК ФЛ показывает, что так же, как и для видимой ФЛ, при возбуждении в диапазоне 440—460 нм интенсивность ее резко падает к 130 К и, наоборот, изменение интенсивности ИК ФЛ практически отсутствует при возбуждении в широкой полосе на 520 нм в диапазоне температур 80—150 К.

При исследовании поляризационной зависимости спектра возбуждения ФЛ при 80 К выяснилось, что для света с поляризацией параллельно оптической оси ($E \parallel C$) максимум находится на 461 нм, а для света с перпендикулярной поляризацией ($E \perp C$) максимум смещается на 451 нм. Остальные пики в спектре возбуждения ФЛ слабо зависят от поляризации, но существенно деформируются в зависимости от технологических условий обработки образцов. Эти пики значительны по величине и ширине в неотожженных или слабо отожженных образцах. В спектре возбуждения ФЛ таких образцов хорошо просматривается пик на 495 нм, аналогичный пику в спектре ФП.

Температурная зависимость проводимости кристаллов получена в диапазоне 270—500 К (рис. 7). На кривой можно выделить два участка. Первый участок от 80 до 270 К характеризуется незначительным изменением сопротивления кристалла. Проводимость на этом участке зависит от технологических условий приготовления образцов (температуры и времени отжига, давления паров в камере) и по всей вероятности обусловлена структурными особенностями (примесями, нарушениями структуры образцов). Второй участок от 270 до 500 К характеризуется нарастанием проводимости и, видимо, обусловлен ионной проводимостью и ее зависимостью от температуры.

Неравновесное заполнение центров носителями заряда проводилось при 80 К облучением образцов светом с энергией вблизи энергии переходов зона-зона. Активация квазиравновесно заполненных центров захвата осуществлялась нагревом ($\beta = 20$ К/мин) в приложенном электрическом поле. Центры захвата были обнаружены лишь в диапазоне $T = 80$ —270 К, где, видимо, слабо сказывалась ионная проводимость. Выделены центры с энергиями 0,43 эВ (190 К); 0,56 эВ (250 К); 0,6 эВ (270 К) (см. рис. 7). Резкое возрастание проводимости при $T > 270$ К не позволяет выделить и проанализировать более глубокие состояния в кристалле, на присутствие которых указывают данные по ФП и ФЛ.

Обсуждение результатов. При рассмотрении зонной структуры тройных соединений в литературе принято за исходную принимать зонную структуру хорошо изученной решетки цинковой обманки двойных соединений. Известно, что при переходе от решетки цинковой обманки к халькопериту вырожденная валентная зона (B_3) Γ_{15} (P -орбиталь) расщепляется на два уровня Γ_4 и Γ_5 из-за взаимодействия между электронами валентной зоны и некубическим кристаллическим полем.

Спин-орбитальное взаимодействие ведет к дальнейшему расщеплению ВЗ. По данным электроотражения [1], а также люминесценции [2], в AgGaS_2 наблюдаются два пика для экситонов, соответствующие переходам между тремя верхними валентными зонами и зоной проводимости. Это так называемый А-экситон ($\Gamma_7-\Gamma_1$), В-экситон ($\Gamma_6-\Gamma_1$) и С-экситон ($\Gamma_7-\Gamma_1$). А-экситон ($n = 1, E \parallel C$) проявляется на 461 нм, а для ($n = 2, E \parallel C$) — на 457 нм. В- и С-экситоны вырождены и находятся на 424 нм ($E \parallel C, E \perp C$). Ширина запрещенной зоны в зависимости от температуры определена в нескольких работах [1, 9, 10] и при 80 К равна 2,72 эВ. Кривая температурной зависимости ширины запрещенной зоны имеет максимум в области 80 К. Ширина запрещенной зоны уменьшается в сторону более высоких или низких температур и, например, при 300 К равна 2,68 эВ.

Исследование фотопроводимости позволяет, с одной стороны, обнаружить центры фоточувствительности в запрещенной зоне, с другой стороны, выявить переходы в области фундаментального поглощения (зона-зона). Наличие дихроизма и пика на 495 нм, проявляющихся в спектрах оптического поглощения, возбуждения люминесценции и фотопроводимости, является одной из особенностей тиогаллата серебра. По их наличию, величине, а также изменению по образцу можно судить об условиях обработки и о совершенстве материала. Так, центр на 495 нм, проявляющийся в неотожженных или слабо отожженных кристаллах и отсутствующий в полностью отожженных, видимо, связан с вакансией серы (V_S).

Фотолюминесценция кристаллов в зеленой области спектра, как известно, сильно уменьшается при отжиге в парах $\text{Ag}_2\text{S}(+\text{S})$ и восстанавливается при повторном отжиге в атмосфере Ag, Ga или при минимальном давлении паров S . Это все указывает на ее вакансионную природу, в частности, на вакансии серы (V_S) в различных зарядовых состояниях. Вакансия может давать несколько энергетических уровней, один из которых глубокий, а другой мелкий. В [5] высказано предположение, что зеленое свечение (излучение 498 нм (2,49 эВ)) можно интерпретировать как переход из связанного состояния в связанное, включающее мелкий уровень, видимо, обусловленный одним из зарядовых состояний (V_S). Излучение 506 нм (2,45 эВ) может быть также обусловлено переходом из связанного состояния в связанное, включающее либо этот мелкий уровень, либо уровень, соответствующий другому зарядовому состоянию вакансии серы.

Красное и ближнее ИК-свечение, присутствующее в слабо отожженных кристаллах, уменьшается при отжиге в парах серы. Однако в этой спектральной области проявляется свечение, обусловленное, по-видимому, не только вакансией серы, но и вакансией серы в ассоциации с химической примесью. Разнообразием примесей в материале в основном и определяется набор полос в этом спектральном диапазоне. Если примеси отсутствуют, то свечение, обусловленное V_S , может быть убрано или перераспределено (изменено зарядовое состояние). Однако существует свечение с максимумом на 920 нм, которое не реагирует на условия отжига и может быть связано чисто с катионной вакансией примесей. ИК-свечение (1550 нм), видимо, также определяется одним из зарядовых состояний вакансий серы, стабилизированных примесью или структурными дефектами, которое может быть при низких температурах ионизовано, но при последующем прогреве до комнатной температуры восстановлено.

Поляризационные эффекты проявляются в люминесценции как в спектрах СВЛ, так и в спектрах ФЛ. Это обусловлено, с одной стороны, дихроизмом вблизи края фундаментального поглощения, а с другой — видимо, выделенной ориентацией центров свечения относительно кристаллографических осей. Так, центр люминесценции на 550 нм проявляется лишь при поляризации падающего света перпендикулярно оси C , вся остальная зеленая полоса погашена (т. е. 498; 506 нм).

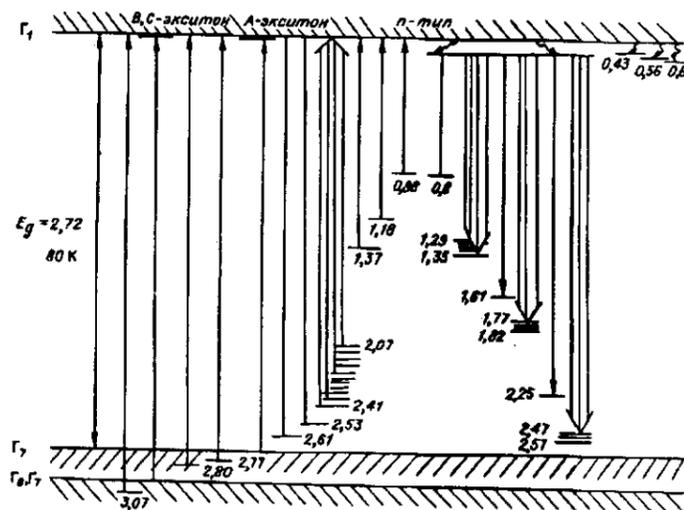


Рис. 8. Энергетическая диаграмма тиогаллата серебра

Следует отметить, что в выращенных и отожженных кристаллах создаются дефекты и напряжения, которые с течением времени рассасываются. Видимо, происходящие процессы (диффузия ионов Ag^+ и S^{2-} , наблюдающаяся при отжиге, хотя аналогичные явления происходят и при облучении светом в приложенном электрическом поле) сильно деформируют структуру, производят перезарядку центров (Vs) и т. д., однако с течением времени обратная релаксация происходит даже при 300 К.

Длительные релаксационные процессы наблюдаются в ФП для пика на 495 нм, амплитуда которого зависит от атмосферы, при которой образец обрабатывается. В спектрах возбуждения ФЛ аналогичный пик обнаружен при малых частотах модуляции света (0–10 Гц). При более высоких частотах центр, соответствующий этому пику, аппаратно не разрешается. Центр, как отмечалось ранее, обусловлен анионной вакансией серы (Vs), стабилизированной, по всей вероятности, катионной вакансией серебра (V_{Ag}).

Мелкие центры захвата в ТСП были выявлены лишь в области температур, где в образцах отсутствует ионная составляющая проводимости.

Учитывая всю совокупность полученных экспериментальных данных, была построена зонная диаграмма энергетических состояний в запрещенной зоне (рис. 8). Глубина залегания центров захвата отсчитывалась от потолка ВЗ (ЗП).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shay J. L., Wernick J. H. Ternary chalcopyrite semiconductors.—N. Y.: Pergamon Press, 1975.
2. Tell B., Shay J. L., Kasper H. M. Optical and electrical properties of AgGaS_2 and AgGaSe_2 // Phys. Rev.—1972.—B6.—P. 3008.
3. Campe H. V. Fundamental absorption of AgGaS_2 single crystals and thin polycrystalline films // J. Phys. Chem. Sol.—1983.—44, N 11.—P. 1019.
4. Masse G., Redjai E. Energy levels from lattice defects in AgGaS_2 // J. Lum.—1985.—33.—P. 369.
5. Phil Won Yu, Park Y. S. Sharp-line and broad-band emission in AgGaS_2 crystals // J. Appl. Phys.—1974.—45, N 2.—P. 823.

6. Noblance J. P., Londeffe J., Duraffours G., Pobetson D. S. Visible catodoluminescences of AgGaS₂, a I—III—VI₂ chalcopyrite compound // Appl. Phys. Lett.—1972.—20, N 7.—P. 257.
7. Masse G., Redjai E. Lattice defects in I—III—VI₂ compounds // J. Phys. Chem. Sol.—1986.—47, N 1.—P. 99.
8. Гусев В. А., Елисеев А. П., Ненашев Б. Г., Седельников А. П. Фотолуминесценция тиогаллата серебра AgGaS₂ // Автометрия.—1988.—N 4.
9. Kobayashi S., Ohno T., Tsuboi N. et al. Optical properties near fundamental edge of an AgGaS₂ single crystal // Jap. J. Appl. Phys.—1989.—28, N 2.—P. 189.
10. Phil Won Yu, Anderson W., Park Y. S. Anomalous temperature dependence of the energy gap of AgGaS₂ // Sol. St. Commun.—1973.—13.—P. 1883.

Поступила в редакцию 19 декабря 1990 г.

УДК 535.215.12:537.226.33

И. Ф. Канаев, В. К. Малиновский

(Новосибирск)

МЕХАНИЗМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ СРЕДАХ

В фоторефрактивных материалах под действием света возникает сильное рассеяние облучающего пучка. Это явление известно как фотоиндуцированное рассеяние света (ФИРС). Его проявление весьма заметно, например, пучок может полностью разрушаться пластиной LiNbO₃ толщиной 0,1—0,3 мм. Это одна из причин, ставящих задачу выяснения природы ФИРС в разряд актуальных. Фоторефракция, т. е. изменение показателя преломления под действием света, присуща практически всем материалам. В одних материалах она в большей степени обусловлена возбуждением электрических полей за счет токов: проводимости, диффузии, фотогальванических (ФГ), в других — локальным нагревом или фотохимическими реакциями и т. д. В данной статье на примере LiNbO₃ будет показано, что в исходно-однородной фоторефрактивной среде рассеяние возникает в результате индуцирования неоднородностей показателя преломления Δn , имеющих в общем случае анизотропную форму. Последняя в значительной степени определяется анизотропией световых фигур интерференции.

ФИРС наиболее полно изучено в LiNbO₃. Модели, связывающие некоторые виды рассеяния с индуцированными Δn в этом материале, предлагались в [1]. В них неоднородное распределение связывается с исходным неоднородным по пространству распределением фотоэлектрических параметров кристалла (в основном ФГ-коэффициента). Это противоречит опыту: при облучении некогерентным поляризованным и неполяризованным светом рассеяние не возбуждается.

Остальные модели объясняют рассеяние голографическим усилением исходного шума. Это тоже противоречит экспериментальным данным: слабый пучок, который может играть роль одного из шумовых, при взаимодействии с сильным не испытывает постоянного усиления. Он либо ослабляется за счет возбуждающегося рассеяния с самого начала облучения, либо при некоторых условиях опыта проходит стадию нестационарного (кратковременного) усиления и возвращается в исходное состояние. Рассеяние же во многих случаях максимально на стационарной стадии.

В предлагаемой нами модели предполагается участие известного эффекта голографического нестационарного усиления [2]. Однако он усиливает, или, можно сказать, выявляет не исходный стационарный шум, а рассеяние на анизотропных, подвижных за счет постоянного