

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ 2Н- И 4Н-ПОЛИТИПОВ β -AgJ ПРИ 4.2 К

Т. М. Машлятина, И. В. Недзвецкая
и Д. С. Недвецкий

Ранее мы сообщали о люминесценции монокристаллов 2Н-политипа β -AgJ при 4.2 К [1] и о люминесценции 2Н- и 4Н-политипов при 77 К [2]. В данной работе сопоставляются сходные центры люминесценции при 4.2 К в 2Н- и 4Н-политипах β -AgJ.

В спектре люминесценции политипа 4Н при 4.2 К в интервале 4250—4500 Å наблюдается сплошной спектр, на котором расположены линии люминесценции (рис. 1). Большинство узких линий излучения соответствуют резонансные линии поглощения. Эти линии принадлежат экситонам, связанным с примесями или дефектами кристалла. Широкие линии люминесценции, которым в спектре поглощения соответствуют края ступенек, возможно, возникают при рекомбинации свободного и связанного носителей. Спектры излучения 2Н содержат больше линий, даже в том случае, когда кристаллы обоих политипов получены в одном синтезе. Это указывает на большее число примесей в кристаллах 2Н, что, вероятно, способствует образованию именно данного политипа и затрудняет сопоставление спектров. Все же можно выделить ряд линий, принадлежащих центрам одной природы.

В кристаллах 2Н наблюдается линия 4233.57 Å с примыкающим к ней колебательным крылом [1]. Аналогичная линия с крылом наблюдается в кристаллах 4Н с длиной

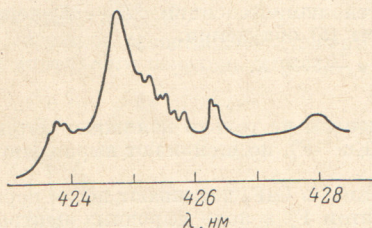


Рис. 1. Микрофотограмма участка спектра люминесценции монокристалла 4Н-политипа β -AgJ при температуре 4.2 К.

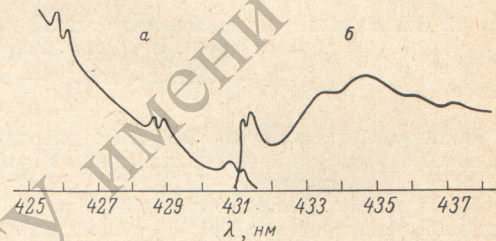


Рис. 2. Микрофотограммы участков спектров поглощения (а) и люминесценции (б) монокристалла 2Н-политипа β -AgJ при температуре 4.2 К.

волны (4263.25 ± 0.06) Å (рис. 1). Смещение этой линии при переходе от 2Н к 4Н составляет (164 ± 0.3) см^{-1} , что близко к смещению экситона А для этих политипов [3]. Линия с крылом в 4Н имеет фоновое повторение. Величина фона, равная 123.3 см^{-1} , совпадает с энергией $LO(\Gamma)$ -фонона в 2Н [1].

Во многих кристаллах 2Н и 4Н наблюдается широкая диффузная линия 4280 Å (рис. 1). От образца к образцу положение этой линии изменяется в пределах $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$, а интенсивность варьируется очень сильно. В отдельных кристаллах 2Н и 4Н линия 4280 Å особенно яркая. Коротковолновые линии в таких кристаллах погашены. Однородность этой линии в обоих политипах позволяет предположить, что она принадлежит включенным в кристалл участкам другой модификации, вероятно, кубической γ -AgJ. В пользу этого предположения свидетельствует присутствие аналогичной интенсивной линии в спектрах порошков AgJ, полученных осаждением из растворов с избытком ионов серебра, когда получается преимущественно γ -AgJ [4] и в спектрах порошков γ -AgJ, полученных при растирании монокристаллов β -AgJ [1, 5]. Из исследования спектров экситонного отражения следует, что ширина запрещенной зоны уменьшается при уменьшении степени гексагональности, т. е. при переходе от 2Н к 4Н [3] и для кубической модификации должна быть еще меньше. Если кристалл содержит много слоев γ -AgJ, то большинство электронов и дырок, образующихся при возбуждении во всем кристалле, в процессе диффузии попадают в участки кубической модификации, где их энергия понижается. При 4.2 К носители не могут покинуть эти области и наблюдается излучение γ -AgJ. Линия 4280 Å преобладает в спектре, а свечение гексагональной модификации ослабляется. Линия 4280 Å будет интенсивной, когда в кристалле есть либо множество микроскопических включений γ -модификации, либо макроскопические участки γ -AgJ. Возможно с размерами включений связано изменение положения этой линии от кристалла к кристаллу.

В кристаллах 2Н наблюдается спектр люминесценции, начинающийся с узкой линии ν_0 с $\lambda_0 = 4311.7$ Å, в длинноволновую сторону от которой лежат узкие полоски (см. таблицу, рис. 2). Корреляция в интенсивности между полосками и линией ν_0 , отсутствие поглощения резонансных полоскам и энергетический сдвиг позволяют отнести полоски к колебательным повторениям линии ν_0 . Определенная отсюда энергия

**Длины волн и интерпретация линий в спектрах поглощения
и излучения экситонов, связанных с вакансиями серебра в кристаллах
2H- и 4H-политипов β -AgJ при 4.2 К**

2H-политип				4H-политип	
поглощение		люминесценция		люминесценция	
λ , Å	интерпретация	λ , Å	интерпретация	λ , Å	интерпретация
4311.7	ν_0	4311.7	ν_0	4333.4	ν_0
4308.7	$\nu_0 + \omega_{\text{КЛК}}$	4314.0	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}}$	4335.6	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}}$
4288.7	$\nu_0 + \omega_{LO}$	4332.0 *		4351.9	
4285.7	$\nu_0 + \Delta_{\text{КЛК}} + \omega_{LO}$	4337.4	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}} - \omega_{LO}$ **	4358.8	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}} - \omega_{LO}$ **
4266.7	$\nu_0 + 2\omega_{LO}$	4342.6	$\nu_0 - \omega_{\text{Л}}$ ***	4359.7	$\nu_0 - \omega_{\text{Л}}$
4263.7	$\nu_0 + \omega_{\text{КЛК}} + 2\omega_{LO}$	4352.0	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}} - \omega_{\text{Л}}$	4368.1	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}} - \omega_{\text{Л}}$
4260.2	$\nu_0 + \omega_{\text{Л}}$	4352.0			
4257.3	$\nu_0 + \omega_{\text{КЛК}} + \omega_{\text{Л}}$	4359.5	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}} - 2\omega_{LO}$ **		
		4366.1	$\nu_0 - \omega_{\text{Л}} - \omega_{LO}$		
		4375.8	$\nu_0 - \omega_{\text{КЛК}} - \omega_{\text{Л}} - \omega_{LO}$		

* Длины волн в скобке соответствуют краям полосок.

** Интерпретация относится к длинноволновому краю полоски.

*** Интерпретация в скобках относится к полоске в целом.

фонона, равная $(124 \pm 2) \text{ см}^{-1}$, совпадает с приведенной выше. Максимум наиболее интенсивной полоски $4342.6\text{--}4352.0 \text{ Å}$ смещен относительно линии ν_0 на $(188 \pm 2) \text{ см}^{-1}$. Природа ее будет рассмотрена в дальнейшем. В достаточно толстых кристаллах 2H с интенсивной линией люминесценции ν_0 наблюдается спектр поглощения, начинающийся также с линии 4311.7 Å (см. таблицу, рис. 2). Резонансное совпадение линии 4311.7 Å в спектрах излучения и поглощения указывает на принадлежность ее к чисто электронному переходу. Следующая линия поглощения смещена относительно ν_0 на $(16.5 \pm 0.5) \text{ см}^{-1}$, что не совпадает со смещением ближайшей линии излучения, равным $(12.0 \pm 0.5) \text{ см}^{-1}$. Поскольку частоты фононов не должны изменяться при электронном возбуждении примесного центра, эти линии следует отнести к взаимодействию центра с квазилокальным колебанием. Смещение двух коротковолновых линий относительно линий ν_0 и $\nu_0 + \omega_{\text{КЛК}}$, равное $(280 \pm 1) \text{ см}^{-1}$ не соответствует известным фононам в β -AgJ [6-8]. Этот дублет, как и полоска $4342.6\text{--}4352.0 \text{ Å}$ в спектре люминесценции, возникает при взаимодействии центра с локальным колебанием. Поглощение и люминесценция этого центра наиболее интенсивны в кристаллах, легированных HgJ₂, PhJ₂ или J₂. При этом в кристаллах возникают вакансии серебра и, вероятно, этот центр является экситоном, связанным с вакансией.

Как видно из рис. 2, для этого центра отсутствует зеркальная симметрия спектров люминесценции и поглощения: частоты локального и квазилокального колебаний различны; в поглощении наблюдаются резкие линии, а в люминесценции узкие полоски. Возможно, различие спектров обусловлено тем, что из-за слабой связи между атомами в кристалле β -AgJ (вакансии серебра под действием теплового движения возникают уже при комнатной температуре [9]) создание электронно-дырочной пары вблизи дефекта сильно возмущает решетку и приводит к резкому различию свойств центра в основном и возбужденном состоянии.

Интересна слабая диффузная линия люминесценции 4260.2 Å . Она совпадает с линией поглощения $\nu_0 + \omega_{\text{Л}}$ и ее можно интерпретировать как горячую люминесценцию — излучение центра, возбужденного на первый уровень локального колебания. Появление этой люминесценции, вероятно, обусловлено тем, что частота локального колебания превышает частоты LO(Γ)-фононов (больше двух, но меньше трех) и время релаксации по колебательным состояниям становится сравнимым с излучательным временем жизни центра.

Подобный спектр люминесценции наблюдается в кристаллах 4H. Линия 4333.4 Å , аналог ν_0 в 2H, с которой начинается спектр, только в редких образцах бывает резкой. В большинстве кристаллов этот спектр размыт, хотя линии связанных экситонов остаются резкими, т. е. этот центр очень чувствителен к качеству кристалла. Интерпретация спектра, проведенная по аналогии с системой 4311.7 Å в 2H, приведена в таблице. Частота квазилокального колебания $\omega_{\text{КЛК}} = (12 \pm 1) \text{ см}^{-1}$ такая же, как и в 2H, т. е. его колебание определяется только ближайшим окружением, одинаковым для обоих политипов. Уменьшение частоты локального колебания $\omega_{\text{Л}} = (161 \pm 4) \text{ см}^{-1}$ по сравнению с 2H обусловлено изменением дальнего порядка. Смещение линии 4333.4 Å (4H) относительно линии 4311.7 Å (2H), равное 116 см^{-1} , меньше смещения максимума отражения экситона A для этих политипов [3], что, вероятно, связано с большей глубиной этого центра. Нам не удалось наблюдать спектр поглощения этих центров в 4H вследствие их малой концентрации.

Литература

- [1] И. В. Недзвецкая, Т. М. Машлятина, Д. С. Недвецкий. *Опт. и спектр.*, 40, 188, 1976.
- [2] Т. М. Машлятина, И. В. Недзвецкая, Н. А. Видмонт, Д. С. Недвецкий. *Опт. и спектр.*, 42, 584, 1977.
- [3] Т. М. Машлятина, Д. С. Недвецкий. Тез. докл. Всес. совещ. «Экситоны в кристаллах», 24. Л., 1977.
- [4] K. Wagner. *Zs. phys. Chem. (N. F.)*, 25, 135, 1960.
- [5] R. Bloch, H. Möller. *Zs. phys. Chem.*, A125, 245, 1930.
- [6] D. L. Bottger, C. Damsgard. *J. Chem. Phys.*, 57, 1215, 1972.
- [7] A. Handi, J. Clande, P. Strimmer. *Appl. Opt.*, 7, 1159, 1968.
- [8] W. Buhner, P. Brausch. *Solid St. Comm.*, 16, 155, 1975.
- [9] K. H. Lieser. *Zs. phys. Chem. (N. F.)*, 9, 216, 1956.

Поступило в Редакцию 12 июля 1978 г.

УДК 535.317.1

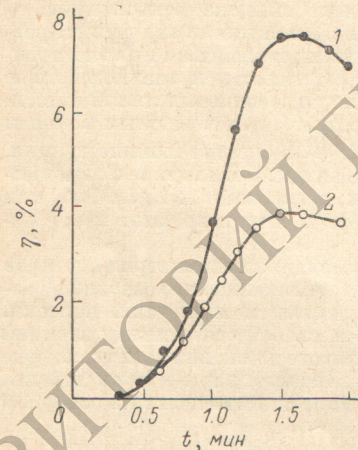
ЗАПИСЬ ГОЛОГРАММ НА *R*-ЦЕНТРАХ В КРИСТАЛЛАХ NaCl-Ca

А. Н. Кравец

В работах [1-5] путем фототерморазрушения *F*-центров в радиационно окрашенных кристаллах NaCl-Ca с помощью He—Cd лазера (441.6 нм) записывали объемные преимущественно фазовые голограммы Фурье с дифракционной эффективностью (ДЭ) 5—8% и энергетическими затратами 0.1 мДж/мм² на 1% ДЭ. Восстановление голограмм He—Cd лазером приводит к их постепенному обесцвечиванию и уменьшению ДЭ [5]. Возможно [1, 5] практически неразрушающее считывание голограмм некогерентным светом в области длинноволнового спада *F*-полосы поглощения (520—580 нм). В настоящей работе исследована возможность записи голограмм He—Cd лазером и их неразрушающего считывания He—Ne лазером (632.8 нм) в области поглощения *R*-центров (*F*₂-центры [6]). Кристаллы окрашивали рентгеновскими лучами (трубка БХВ-7-Cu, 40 кВ, 30 мА) при 23° С до оптической плотности в максимуме *F*-полосы (470 нм) ~8. Методика эксперимента описана в работах [2, 5]. Одновременно измеряли ДЭ голограммы восстановленной лучами He—Cd лазера ЛГ-31 и He—Ne лазера ЛГ-38, которые падали на кристалл под углами 8 и 11.6° соответственно.

На рисунке приведена кинетика ДЭ голограммы, записанной при оптимальной температуре 106° С на кристалле NaCl+0.13% Ca при считывании лучом He—Cd лазера (1) и He—Ne (2). Интенсивности лучей соответственно равны 8 и 29 мВт/см², а максимальные значения ДЭ (η_m) — 7.6 и 3.9 %. После охлаждения кристалла в темноте до 25° С ДЭ не изменяется при длительном (более часа) восстановлении голограммы He—Ne лазером, т. е. возможно практически неразрушающее считывание.

В работах [7, 8] показано, что при оптическом обесцвечивании кристаллов NaCl, окрашенных γ -излучением, наряду с *M*-, *R*- и *N*-центрами образуются и более сложные коллоидальные *S*-центры из скоплений атомов Na с максимумом поглощения 570 нм. Поэтому коллоидальные



Зависимость дифракционной эффективности голограммы на окрашенном кристалле NaCl-Ca от времени экспонирования.

1 — восстановление голограммы He—Cd лазером (что и запись); 2 — He—Ne лазером.

ные центры могут оказывать существенное влияние на голографические свойства кристалла, так как 1) приводят к увеличению «фона» под *F*-полосой и уменьшению ДЭ [2, 3], 2) могут служить центрами, на которых возможна запись голограмм [9]. В кристаллах NaCl-Ca реакции коагуляции *F*-центров в сложные электронные центры проявляются в значительно меньшей степени [10] и коллоидальные центры не наблюдаются. Исследование спектров оптического поглощения кристаллов, используемых в настоящей работе, до записи голограмм и в голограмме показало, что голографическая решетка формируется не только *F*-центрами, но и *R*-центрами (максимум поглощения 620 нм), которые могут образоваться из *M*-центров при оптическом разрушении *F*-центров [10, 11]: $M+v^+ \rightarrow R^+$; $R^++e \rightarrow R$, где v^+ и e^- — анионная вакан-