

Результаты измерений подтверждают выводы работы [3] о малой чувствительности интенсивности сильных ИК полос к неспецифическим межмолекулярным взаимодействиям и о несостоятельности теорий внутреннего поля в вопросе влияния «окружения» молекулы на интенсивность ее спектра поглощения. Как следует из таблицы, интенсивность сильной полосы ν_3 почти не меняется при переходе от газа к раствору, а также и в разных растворителях при существенном изменении их поляризуемости. «Универсальное» усиление в растворах практически отсутствует или, как максимум, составляет 5–10% даже в наиболее поляризуемой среде (CH_2J_2 , $n=1.756$), что на порядок меньше «диэлектрического эффекта», требуемого формулой (1).

Литература

- [1] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Усп. физ. наук, 79, 235, 1963.
- [2] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963.
- [3] А. В. Иогансен, Э. В. Броун, Г. Д. Литовченко. Опт. и спектр., 18, 38, 1965.
- [4] J. Jacob, J. P. Benaich. J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol., 64, 1282, 1967.
- [5] Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 26, 75, 1969.
- [6] O. F. Kalmann, J. C. Decius. J. Chem. Phys., 35, 1919, 1961.
- [7] D. C. McKean, H. J. Callomon, H. W. Thompson. J. Chem. Phys., 20, 520, 1952.
- [8] D. Z. Robinson. J. Chem. Phys., 19, 881, 1951.
- [9] R. Kiyama, K. Ozawa. Rev. Phys. Chem. Japan, 25, 40, 1955.
- [10] E. E. Ferguson, R. E. Kagarse. J. Chem. Phys., 31, 236, 1959.
- [11] С. Х. Акопян, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 36, 322, 1974.

Поступило в Редакцию 22 августа 1974 г.

УДК 535.37 : 548.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ β -AgJ

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

Низкотемпературная люминесценция AgJ ранее исследовалась на порошках и плавных слоях, представляющих смесь кубической (γ) и гексагональной (β) модификаций [1–3]. Люминесценция монокристаллов β -AgJ наблюдалась при 100 K [4], когда тонкие детали спектра не проявляются. В настоящем сообщении излагаются предварительные результаты исследования спектров люминесценции β -AgJ при 4.2 K. Спектры получены на спектрографе ИСП-67 с дисперсией в исследуемой области 4 и 2 Å/мм.

Монокристаллы β -AgJ выращивались в гелях из водных растворов AgJ—KJ [5]. Кристаллы выросли в виде шестигранных игл длиной 3–4 см и толщиной до 1 мм или в виде плоских шестигранников размером до 5 мм. Линии в спектрах люминесценции шестигранников были менее резкие, вероятно, вследствие внутренних натяжений, и поэтому люминесценция исследовалась на игльчатых образцах. Выращенные этим методом кристаллы β -AgJ в неровностях на поверхности могут содержать KJ [5]. Известно, что KJ образует с AgJ комплексные соли, спектр люминесценции которых схож со спектром AgJ [6]. Для исключения влияния комплексов кристаллы выращивались аналогичным методом из водных растворов AgJ— NH_4J . Спектры люминесценции кристаллов, полученных различными способами, идентичны, т. е. они принадлежат β -AgJ.

Исследованные монокристаллы не люминесцируют при комнатной температуре. Свечение появляется при ~120 K и усиливается при понижении температуры. Цвет его по мере охлаждения изменяется от фиолетового к синему. Зеленая и красная полосы люминесценции, обычно наблюдаемые на порошкообразных образцах, в монокристаллах не обнаружены.

Одна из особенностей спектра люминесценции β -AgJ при 4.2 K — сплошное свечение в области 420–480 нм с максимумом при ~435 нм. Интенсивность этого излучения изменяется от кристалла к кристаллу и, вероятно, оно связано с примесями или дефектами. При нагревании кристалла до 77 K сплошное излучение исчезает. На фоне сплошного спектра наблюдается ряд узких линий люминесценции (см. рисунок и таблицу). В таблице суммированы результаты, относящиеся ко всем исследованным кристаллам. В каждом отдельном образце часть линий люминесценции может отсутствовать. Число и интенсивность линий изменяется от образца к образцу, что указывает на связь

с примесями или дефектами решетки. Оба носителя связаны, так как линии узкие, а ширина их слабо зависит от температуры. Центрами люминесценции в этом случае могут быть экситоны, связанные с несовершенствами кристалла.

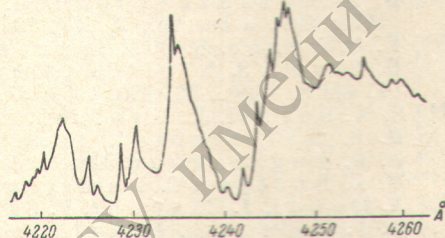
Длины волн (в Å) линий люминесценции в кристаллах β -AgJ при 4.2 К

4197.7* д	4217.2* р	4225.5* р	4242.1 р	4255.8 д
4208.9* д	4218.3* д	4228.0 р	4243.6 р	4259 ш
4211.3 р	4219.3 д	4229.7 д	4244.9 р	4267 ш
4211.8 р	4220.4* д	4232.7* р	4245.7 р	4278 ш
4214.8 р	4221.6* ш	4233.6* р	4246.2 р	4290 ш
4215.4* р	4222.2* д	4238.4 д	4246.8 р	4311.8 д
4216.3* р	4224.3* р	4240.4 д	4251 ш	4313.7 д

Примечание. д — диффузная, р — резкая, ш — широкая. Звездочкой отмечены линии люминесценции, резонансно совпадающие с линией поглощения.

Для некоторых линий наблюдаются фоновые повторения, например $\lambda_1 = 4233.6$ Å и $\lambda_2 = 4255.8$ Å. Линия λ_1 резкая и интенсивная. С длинноволновой стороны к ней примыкает крыло с максимумом 4234.2 Å (см. рисунок), которое при повышении температуры расширяется в обе стороны. Относительная интенсивность линии при этом уменьшается, так что линия полностью исчезает на фоне крыла. Эти факты позволяют интерпретировать крыло как повторение линии λ_1 с участием акустических ветвей колебаний. Линия λ_2 полностью повторяет λ_1 с меньшей интенсивностью и, вероятно, является ее повторением с LO (Γ)-фононом. Для энергии фонона получена величина 123.2 см $^{-1}$, согласующаяся со значением 124 см $^{-1}$, найденным из спектров комбинационного рассеяния [7] и инфракрасного поглощения [8]. Разности энергий между линиями 4216.3—4238.4 и 4218.3—4240.4 Å соответственно равны 123.6 и 123.5 см $^{-1}$, что также совпадает с энергией LO (Γ)-фонона.

Сравнение относительной интенсивности линий в поглощении и излучении может дать некоторую информацию о природе центров. Ряд линий люминесценции резонансно совпадают с линиями поглощения (см. таблицу). Некоторые линии с большой интенсивностью наблюдаются в спектрах поглощения и очень слабы в спектрах излучения, что, возможно, обусловлено Оже-рекомбинацией [9], а соответствующие им центры являются экситонами, связанными с нейтральными примесями. Линия 4233.6 Å с большой интенсивностью наблюдается в люминесценции и очень слабо в поглощении, т. е. для этого центра Оже-рекомбинация не имеет места. Таким центром может быть экситон, связанный с изоэлектронной или ионизованной примесью. Для линий поглощения 4223.5, 4257 и 4260 Å не наблюдается резонансных линий люминесценции. Линии 4242.1—4246.4 Å образуют последовательность, сходящуюся в длинноволновую сторону и отсутствуют в спектре поглощения. Возможно, они имеют общее происхождение. При 4.2 К в спектре люминесценции мы не наблюдали линии, которую можно было бы отнести к излучению свободного экситона. Вероятно, вследствие недостаточной чистоты кристаллов вся рекомбинация идет через примеси или дефекты.



Микрофотограмма участка спектра люминесценции монокристалла β -AgJ.

В области 440—470 нм при 4.2 К во многих кристаллах наблюдается спектр, состоящий из шести эквидистантных узких полос (с максимумами 4441—4465, 4490, 4515, 4540 и 4565 Å), которые всегда присутствуют вместе. Полосы нерезкие, ширина их ~ 50 см $^{-1}$. При 77 К вместо эквидистантных полос наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом около 450 нм (в дальнейшем ради краткости этот спектр называется полосой 450 нм). Аналогичные эквидистантные полосы наблюдались на поликристаллических образцах AgJ [2, 3]. Подобные спектры присущи многим полупроводниковым кристаллам и возникают либо в результате межпримесной рекомбинации, либо при переходе зона—примесь [10]. Для межпримесной рекомбинации наблюдаемые в кристаллах β -AgJ полосы слишком узки. Оценка ширины полосы с учетом кулоновского взаимодействия при $\epsilon = 7$ [11] дает значение ~ 300 см $^{-1}$, что существенно превышает наблюдаемую ширину 50 см $^{-1}$. Характерным признаком межпримесной рекомбинации является также послесвечение с длительностью 10^{-2} — 10^{-3} с [10] (для кристаллов с прямыми разрешенными переходами). В кристаллах β -AgJ при 4.2 К по нашим измерениям отсутствует послесвечение с длительностью, большей 10^{-4} с. Следовательно, полосу 450 нм нельзя приписать межпримесной рекомбинации. Она возникает либо при рекомбинации свободного электрона и связанной дырки, либо связанного электрона и свободной дырки. Не обнаружена поляризация полосы 450 нм. Деполяризация объясняется, если принять, что примесный уровень является акцептором. При глубине уровня $\epsilon_i = \epsilon_g - h\nu_1 = 0.219$ эВ (где $\epsilon_g = 3.009$ эВ [12] и $h\nu_1$ первая из эквидистантных полос 4441 Å), превышающей расстояние между зонами

A и B ; равное 0.036 эВ [12], волновая функция примеси построена из волновых функций зон A и B и переход из зоны проводимости на уровень акцептора разрешен в двух поляризациях. Эквидистантная структура полосы 450 нм обусловлена повторением головной полосы 4441 \AA с LO (Γ)-фононом. Величина фонона $(122 \div 2) \text{ см}^{-1}$ в пределах ошибки согласуется со значением, приведенным выше. Полуширина каждой полосы при учете теплового распределения свободных электронов по скоростям должна быть равной $\sim 1.8 kT$ или 5 см^{-1} при 4.2 К , что заметно меньше наблюдаемой ширины. Несоответствие может быть обусловлено сильным взаимодействием центра с акустическими фононами и, возможно, с оптическим фононом с энергией 17 см^{-1} [7]. При 77 К увеличение теплового движения доводит полуширину каждой полосы до 100 см^{-1} . Одновременно возрастает взаимодействие центра с фононом. В результате полоса 450 нм при 77 К полностью лишена структуры. Иодирование порошков увеличивает интенсивность полосы 450 нм. Поскольку междоузельнаястройка ионов иода вследствие их больших размеров маловероятна, можно предположить, что акцептором являются вакансии серебра.

В работе [13] сообщалось, что растирание порошка AgJ , состоящего из смеси вюрцитной (β) и сфалеритной (γ) модификаций, увеличивает долю γ -фазы. При растирании монокристаллов β - AgJ в порошок спектр люминесценции изменился коренным образом. Возросла интенсивность сплошного фона и исчезли линии, наблюдаемые в β -модификации. Появилось несколько более длинноволновых линий, самая интенсивная из которых 4279 \AA . Эти линии вместе с линиями β -модификации наблюдаются на порошках, состоящих из смеси β и γ -модификаций. Отсутствие этих линий в монокристаллах β - AgJ свидетельствует о принадлежности их к γ - AgJ , т. е. при растирании монокристалла получается модификация сфалерита.

В спектрах люминесценции β - AgJ мы не обнаружили закономерностей описанных в работе [14].

Литература

- [1] В. А. Архангельская, П. П. Теофилов. ДАН СССР, 108, 803, 1956; Опт. и спектр., 2, 107, 1957.
- [2] К. Ф. Лидер, Б. В. Новиков. Вестн. ЛГУ, сер. физ., 10, 45, 1963.
- [3] G. Perny, S. Nikitine. Compt. Rend., 244, 878, 1957; G. Perny. J. Chem. Phys., 55, 650, 1958; 57, 17, 1960.
- [4] S. K. Suri, H. K. Henisch. Phys. Stat. Sol., 44, 627, 1971.
- [5] E. S. Halberstadt. Nature, 216, 574, 1967.
- [6] И. В. Недзвецкая. Опт. и спектр., 36, 145, 1974.
- [7] D. L. Bottger, C. Damsgard. J. Chem. Phys., 57, 1215, 1972.
- [8] A. Handi, J. Clauder, P. Strimer. Appl. Opt., 7, 1159, 1968.
- [9] D. F. Nelson, J. D. Cuthbert, P. J. Dean, D. G. Thomas. Phys. Rev. Lett., 17, 1262, 1966.
- [10] K. Colbow. Phys. Rev., 141, 742, 1966.
- [11] П. В. Мейкляр. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. Изд. «Наука», М. 1972.
- [12] J. Bohandy, J. C. Murphy, K. Moorjani, P. E. Fraley. Phys. Stat. Sol., 49, K91, 1972.
- [13] R. Bloch, H. M. Müller. Zs. Phys. Chem., A152, 245, 1930.
- [14] Б. У. Барщевский, М. В. Фок, Г. М. Сафронов, О. А. Садовская. ДАН СССР, 213, 614, 1973.

Поступило в Редакцию 21 декабря 1974 г.

УДК 621.373 : 535

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В ЗОНЕ ЗАХВАТА КОЛЬЦЕВОГО ГЕНЕРАТОРА ПРИ МОДУЛЯЦИИ РАЗНОСТИ ЧАСТОТ РЕЗОНАТОРА (БЫСТРОЕ ПРОХОЖДЕНИЕ)

В. Ф. Судаков

1. Кольцевой оптический квантовый генератор с периодически изменяющейся разностью частот резонатора («подставкой») изучался в ряде работ [1-3], в которых основное внимание уделялось расчету суммарного набега фазы сигнала биений за период модуляции. В настоящей работе ставится другая задача: исследовать закон изменения разностной фазы $\varphi(t)$ для t , принадлежащих интервалу $T=(0, \Delta t)$, в течение которого частота «подставки», изменяющаяся по закону $F(t)=\Omega_0 - At$, находится в пределах статической зоны захвата (СЗЗ) шириной $2\Omega_0$. При этом предполагается, что скорость перестройки A достаточно велика (в указанном ниже смысле). Ответ на