

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ RbAg_4I_5 И KAg_4I_5 . СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

© И.Х.Акопян, Б.В.Новиков, Т.А.Павлова, С.А.Соболева

Научно-исследовательский институт физики
при Санкт-Петербургском государственном университете,
198904 Петродворец, Россия
(Поступила в Редакцию 15 февраля 1996 г.
В окончательной редакции 6 марта 1996 г.)

Исследованы фотоиндуцированные изменения в спектрах люминесценции и отражения RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 при возбуждении кристаллов азотным лазером ($E = 3.68 \text{ eV}$). Изучены характер и величина полученных эффектов в зависимости от интенсивности, длительности и температуры засветки. Показано, что действие света приводит к разложению изученных тройных соединений на соответствующие бинарные кристаллы с последующим образованием в последних фотостимулированных дефектов.

Как известно, край поглощения низкотемпературных γ -модификаций RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 формируется прямыми разрешенными экситонными переходами; в монокристаллах RbAg_4I_5 при $T = 4.2 \text{ K}$ энергия основного экситонного состояния $E_{\text{ex}} = 3.34 \text{ eV}$, а в KAg_4I_5 $E_{\text{ex}} 3.32 \text{ eV}$ [1]. Спектры люминесценции (СЛ) этих кристаллов при 4.2 K состоят из собственной экситонной люминесценции (370–420 nm) и полос, обусловленных присутствием в образцах йодистого серебра. В [2] впервые сообщалось о действии УФ-засветки на кристаллы RbAg_4I_5 , проявляющемся в появлении в СЛ при $T = 4.2 \text{ K}$ новой полосы N с максимумом излучения около 410 nm и полушириной около 100 meV. В настоящей работе изучены свойства новой полосы.

Были исследованы 1) монокристаллы RbAg_4I_5 , выращенные при изотермическом испарении раствора AgI и RbI в ацетоне [3] (A -кристаллы); 2) поликристаллические образцы RbAg_4I_5 , полученные из расплава [4] (B -кристаллы); 3) монокристаллы, выращенные при медленном охлаждении раствора AgI и RbI в HI [5] (C -кристаллы); 4) поликристаллические образцы RbAg_4I_5 , выращенные в условиях микрогравитации при протяжке ростовой капсулы в температурном поле с заданным градиентом ($KП$ -кристаллы) и при охлаждении с заданной скоростью неподвижной ростовой капсулы ($КО$ -кристаллы) [6]; 5) аналоговые кристаллы, выращенные теми же способами, что $KП$ - и $КО$ -кристаллы, но в земных условиях ($АП$ - и $АО$ -кристаллы соответственно).

Исследовались также тонкие поликристаллические пленки RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 , полученные затеканием расплава соответствующего тройного соединения между притертыми кварцевыми пластинками или вакуумным осаждением смеси соответствующих бинарных соединений на кварцевые подложки.

Изучены процессы, возникающие под действием света, возбуждающего СЛ. Возбуждение осуществлялось излучением азотного лазера ($E = 3.68 \text{ eV}$, максимальная мощность 20 kW/cm^2).

1) СЛ кристаллов, засвеченных при $T = 4.2 \text{ K}$. Обнаружено, что при интенсивностях возбуждающего света, не превышающих некоторых пороговых значений, ни интенсивность СЛ, ни его структура не меняются в процессе засветки, вид СЛ не зависит от длительности засветки и при многократных последовательных записях СЛ практически не меняется. На кривой 1 (рис. 1) приведен СЛ кристалла А, полученный при такой интенсивности возбуждения. Спектр состоит из полосы L [2] и излучения в спектральной области 420–470 nm, обусловленного присутствием в образце йодистого серебра. Засветка в течение 30 min возбуждающим светом не приводит к фотоиндуцированным изменениям: спектральное положение, полуширина, интенсивность структур спектра сохраняются. При таких возбуждениях общая интенсивность спектра и относительная интенсивность полос зависят только от мощности возбуждения, с увеличением ее возрастает общая интенсивность спектра, причем быстрее растет интенсивность излучения AgI . Кривая 2 на рис. 1 соответствует первой записи СЛ (в этом случае продолжительность экспозиции не более 1.5 min) при возбуждении, превышающем пороговое значение. Спектры на кривых 1, 2 отличаются только интенсивностями структур: при общем увеличении интенсивности спектра интенсивность излучения AgI растет значительно быстрее (при росте полосы L в 2 раза интенсивность полос AgI выросла почти в 6 раз). По мере увеличения длительности освещения образца (кривые 3, 4) наблюдается незначительное смещение максимума L -полосы в длинноволновую сторону спектра (на 3–4 nm при 10–15 min засветки) и появляется и затем усиливается излучение в спектральной области 400–420 nm (полоса N). Как правило, отношение интенсивностей полос AgI и L в диапазоне засветок, соответствующем росту полосы N остается постоянным. Для данного образца дальнейшее увеличение длительности засветки не привело к относительному росту полосы N , наступало насыщение. Не усиливало новую полосу и увеличение интенсивности возбуждения, приводящее к возрастанию общей интенсивности спектра и относительному росту структуры AgI в нем.

Появление излучения в полосе N при засветке наблюдается во всех группах исследованных кристаллов и в пленках RbAg_4I_5 и KAg_4I_5 . Однако для разных образцов пороговые интенсивности света для появления N в СЛ и начальные скорости роста интенсивности N -полосы были разными (рис. 2). В эксперименте при 4.2 K измерялась интенсивность наводимой в СЛ N -полосы в различные моменты времени после начала засветки образца. Интенсивность засветки была постоянной и соответствовала пороговым возбуждениям для свежих сколов каждой группы кристаллов.

Из изученных кристаллов (исключая C -кристаллы, которые обсуждаются далее) раньше всех N -полоса появлялась и быстрее росла в

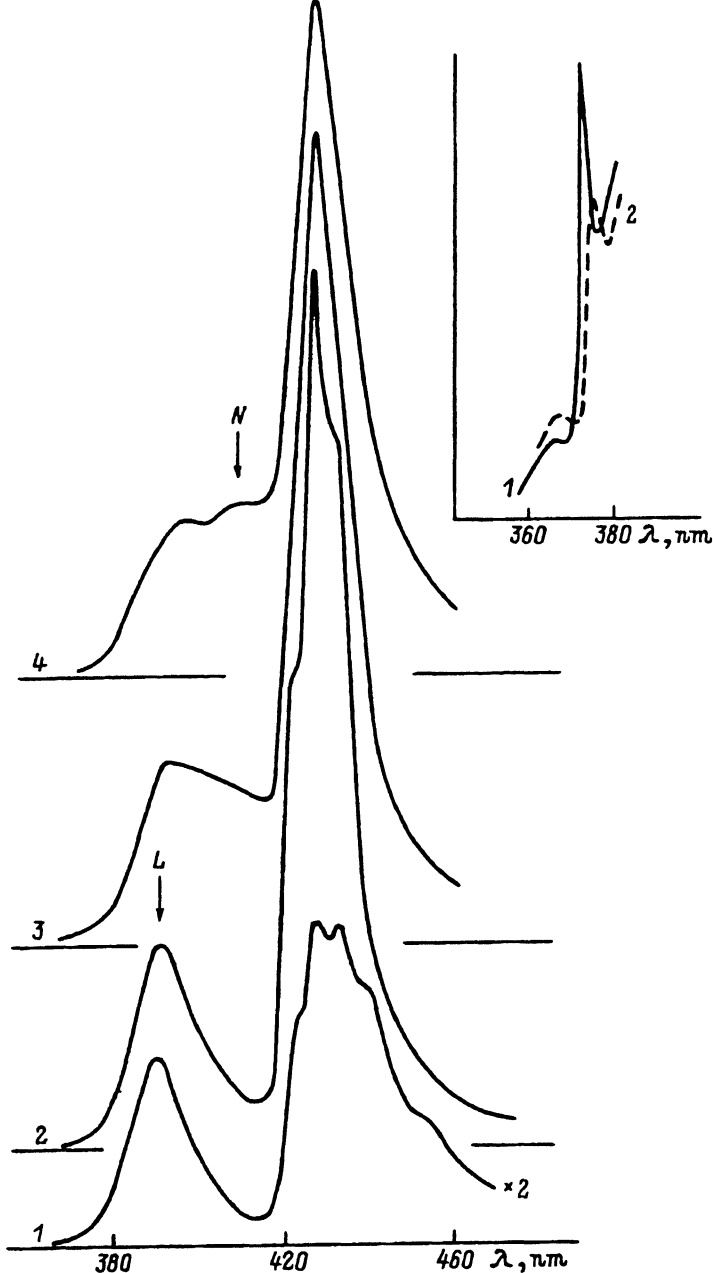


Рис. 1. СЛ А-кристалла RbAg_4I_5 при 4.2 К и $W_{\text{ex}} = 6$ (1) и 10 kW/cm^2 (2-4).
 t (min): 1 — 30, 2 — 1.5, 3 — 10, 4 — 17. На вставке — спектры экситонного отражения
 А-кристалла до (1) и после (2) засветки в течение 5 min при $W_{\text{ex}} = 10 \text{ kW/cm}^2$.

СЛ А- и КО-кристаллов. Однако в последних довольно быстро наступало насыщение. В этих кристаллах никакие условия засветки не приводили к спектру, в котором полоса N была бы доминирующей структурой. Напротив, в аналоговых АО-кристаллах, в которых на-

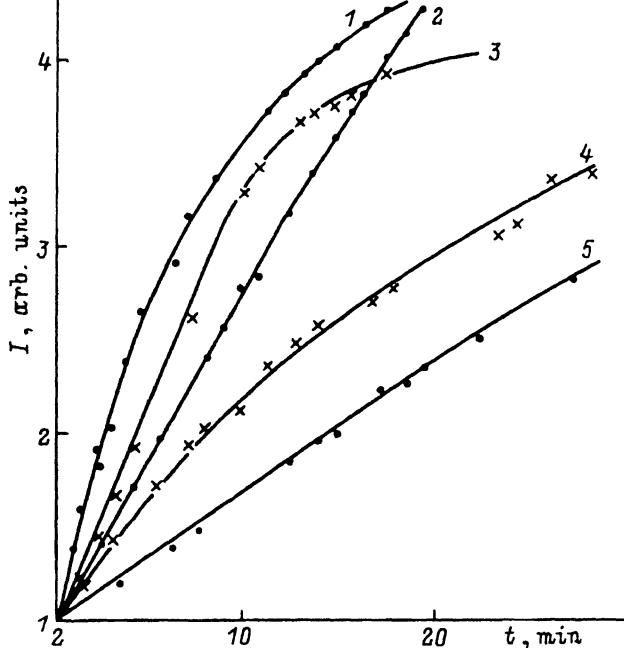


Рис. 2. Зависимости интенсивного излучения в области N -полосы от длительности облучения азотным лазером для различных групп кристаллов RbAg_4I_5 . Группы кристаллов: 1 — А, 2 — АО, 3 — КО, 4 — АП, 5 — КП.

чальная скорость роста была несколько ниже, чем у КО-кристаллов, рост интенсивности полосы N продолжается дольше, и после 20 min засветки эта полоса оказывалась доминирующей. Эффект насыщения заметен и в других кристаллах, но для его наблюдения требуются бóльшие, чем для КО-кристаллов, экспозиции. Образцы, полученные методом протяжки (АП (рис. 3) и КП), были более устойчивыми к УФ-облучению, чем остальные. Самыми устойчивыми при 4.2 К оказались КП-кристаллы, которые в исходном состоянии характеризовались самыми малыми величинами температурного уширения экситонной структуры отражения при повышении температуры кристалла.

Для всех кристаллов наблюдалась определенная корреляция между видом низкотемпературных спектров люминесценции и отражения кристаллов перед их облучением и их чувствительностью к УФ-свету, свидетельствующая о том, что несовершенства в кристаллах способствуют более легкому появлению при засветке излучения в области N -полосы. Старение образцов, выдерживание кристаллов во влажной среде при комнатных температурах приводили к уменьшению пороговых значений интенсивностей засветки и к уменьшению необходимых для появления в СЛ N -полосы времен засветок. Двухминутный эффект засветки старого образца $\text{A-RbAg}_4\text{I}_5$ был равносителен эффекту засветки в течение 15–20 min свежего скола, и после 10 минут засветки в СЛ такого кристалла самой интенсивной структурой была N -полоса. На рис. 4 даны СЛ напыленных пленок RbAg_4I_5 (кривая 1) и KAg_4I_5 (кривая 2), в которых N -полоса была интенсивна без предварительной засветки; в спектрах отражения этих пленок экситонная структура тройных соединений очень размыта.

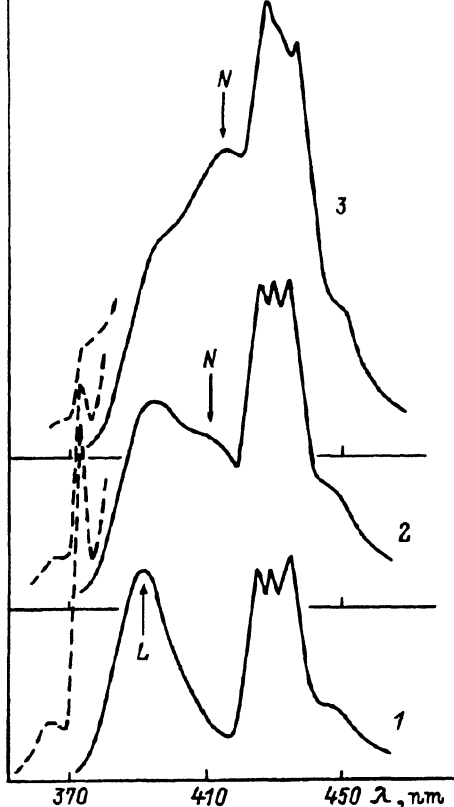


Рис. 3. СЛ и спектры экситонного отражения АП-кристалла RbAg_4I_5 при 4.2 К и возбуждении 12 kW/cm^2 . t (min): 1 — 1.5, 2 — 20, 3 — 45.

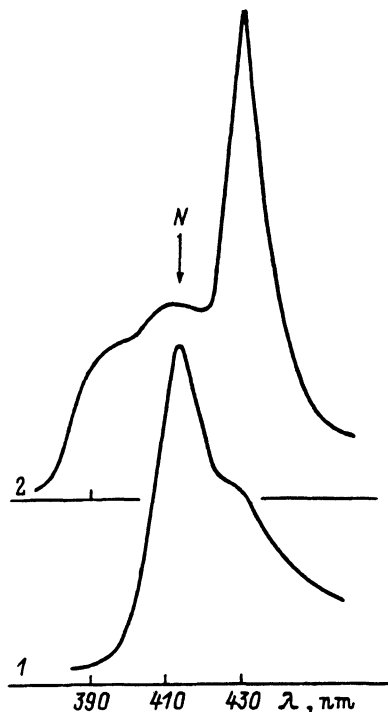


Рис. 4. СЛ напыленных пленок RbAg_4I_5 (1) и KAg_4I_5 (2) при 4.2 К и $W_{\text{ex}} = 6 \text{ kW/cm}^2$ (первые записи).

Особой чувствительностью к УФ-засветке обладают также сразу после их роста *C*-кристаллы. Полоса *N* присутствует в СЛ таких кристаллов при минимальных интенсивностях возбуждающего света, при которых возможна регистрация люминесценции (при длительностях, соответствующих времени записи СЛ). Однако после длительного хранения этих кристаллов в атмосфере воздуха *N*-полоса исчезает из СЛ неэкспонированных кристаллов. На рис. 5 (вставка) показаны СЛ при 4.2 К кристалла *C* сразу после роста и спустя 3 месяца (кривые 1 и 2 соответственно). Вновь получить полосу *N* в СЛ этого кристалла можно очень непродолжительной по сравнению с другими образцами засветкой. Способ роста, темный цвет монокристаллов сразу после роста и последующее их осветление в процессе хранения предполагают наличие в свежеразращенных кристаллах избыточного количества йода. Для подтверждения влияния йода на появление полосы *N* в СЛ *B*-кристалл RbAg_4I_5 окрашивался в парах йода в течение 25 min при комнатной температуре. СЛ этого кристалла уже при первой записи (без предварительной засветки) содержал слабое излучение в области *N* (кривая 2 на рис. 5). Кривая 1 — СЛ контрольной части этого же образца, не подвергнутой обработке в йоде. После 3 min засветки

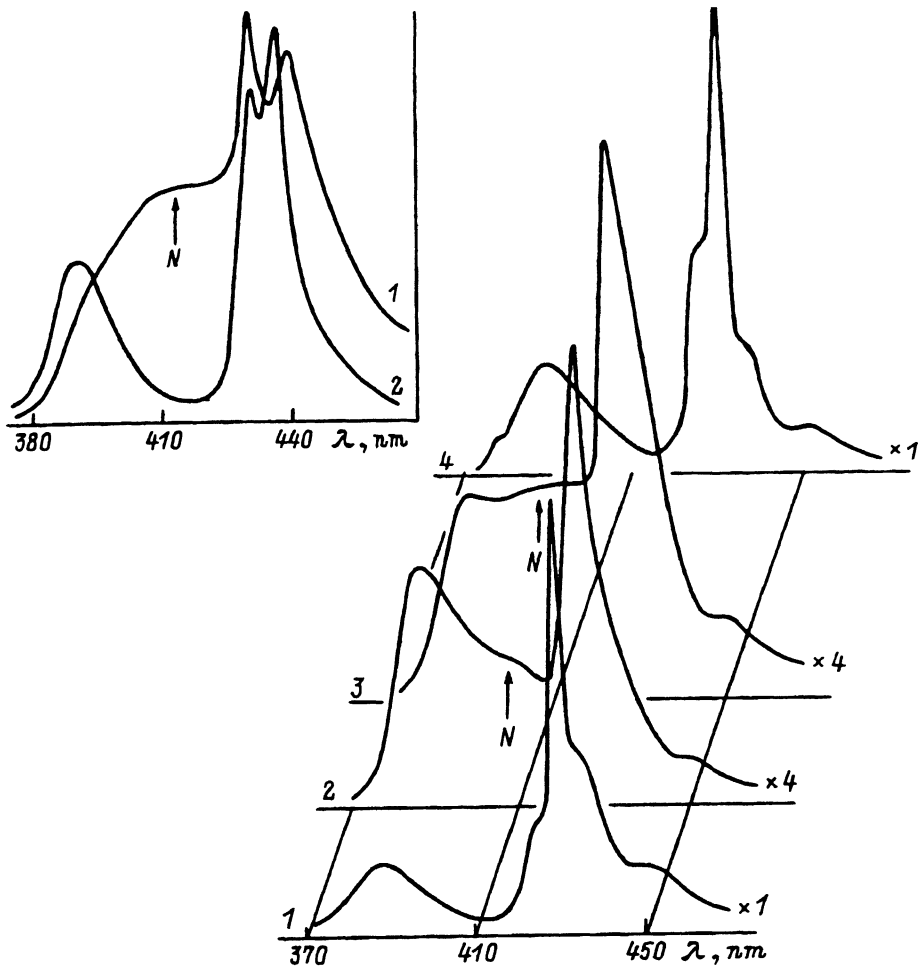


Рис. 5. СЛ *B*-кристалла RbAg_4I_5 при 4.2 K и $W_{\text{ex}} = 10\text{ kW/cm}^2$.

1 — исходное состояние, 2 — после окрашивания в парах йода, 3 — после дополнительной засветки окрашенного кристалла возбуждающим светом в течение 3 мин, 4 — после последующего хранения образца на воздухе в течение нескольких суток. На вставке — СЛ неэкспонированного *C*-кристалла RbAg_4I_5 сразу после роста (1) и после хранения в течение нескольких месяцев (2); $T = 4.2\text{ K}$, $W_{\text{ex}} = 6\text{ kW/cm}^2$.

окрашенного кристалла в СЛ (кривая 3) регистрировалась явно выраженная полоса *N*. Без обработки в йоде для этой группы кристаллов спектры такого вида можно получить засветкой длительностью не менее 10 мин. Таким образом, изменения в СЛ, вызванные засветкой в окрашенном парами йода образце, происходят значительно быстрее, чем в необработанных кристаллах. Кроме того, забегая вперед, отметим, что *N*-полоса в окрашенном кристалле оказывается более устойчивой: только после хранения образца в течение нескольких суток в атмосфере воздуха при комнатной температуре полоса исчезает (кривая 4).

Обнаружено, что экспонирование кристаллов вызывает уменьшение интегральной интенсивности спектра отражения, размытие его структуры и небольшое смещение в сторону меньших энергий (вставка на рис. 1). Часто изменения в спектрах отражения, в частности длинноволновый сдвиг, наблюдались уже в первые минуты лазерной засветки, предшествуя появлению в СЛ полосы N .

Установлено также, что фотостимулированные изменения в СЛ, связанные с возникновением и развитием N -полосы, до некоторых предельных величин засветки обратимы: нагревание засвеченного при 4.2 К кристалла до комнатной температуры приводит к тому, что низкотемпературный СЛ его приобретает обычный вид, полоса N отсутствует. При этом соотношение интенсивностей L -полосы и полос излучения AgI , как правило, сохраняется (рис. 5, 6). Однако спектры отражения не восстанавливаются ни по интенсивности, ни по форме. Эффект частичной обратимости изменений в спектрах люминесценции наблюдался уже при незначительном повышении температуры. На рис. 6 приведены СЛ кристалла АО при $T = 4.2$ К в исходном состоянии (кривая 1), после засветки в течение 20 мин при 4.2 К лазерным светом (кривая 2) и после последующего нагревания кристалла до $T = 35$ К (кривая 3), из которых видно, что «наведенная» светом полоса излучения после нагревания кристалла пропадает.

2) СЛ кристаллов, засвеченных при 77 К. Несмотря на то что в СЛ засвеченных при 4.2 К кристаллов полоса N при нагревании образцов до температур ниже 77 К резко ослабевает и исчезает, оказалось возможным наблюдать появление N -полосы в СЛ при экспонировании кристаллов при 77 К. Как и при 4.2 К, фотоиндуцированные изменения в СЛ RbAg_4I_5 при 77 К возникают при интенсивностях света выше некоторых, характерных для каждого образца, пороговых значений. Спектры люминесценции становятся зависимыми от длительности освещения. При этом на первом этапе при 77 К под действием света лишь падает интенсивность излучения кристалла, затем меняется и структура СЛ.

При 77 К более детально была изучена засветка светом малой интенсивности, много меньшей пороговых для образования полосы N при 4.2 К. При анализе излучения в области 420–470 нм было установлено, что в большинстве случаев присутствие йодистого серебра в кристаллах не было обусловлено разложением или нестехиометрией исходных образцов, как предполагалось ранее, а возникало как результат действия возбуждающего люминесценцию света. На рис. 7 приведены СЛ аналогового кристалла АО- RbAg_4I_5 при двух разных интенсивностях возбуждения. Кривые 1 и 2 соответствуют СЛ при возбуждении, когда длительная ($t = 90$ мин) засветка приводит лишь к сильному (в 30 раз) падению интенсивности излучения кристалла (спектр по-прежнему состоит из одной полосы L , форма и спектральное положение которой не изменились). Кривая 3 — СЛ кристалла после 1.5-минутного действия света, интенсивность которого примерно в 3 раза превышает первоначальную. Кроме заметного увеличения интенсивности излучения в СЛ видна структура, обусловленная возникновением в образце йодистого серебра. Дальнейшее (уже даже сравнительно небольшое) увеличение мощности засветки приводит одновременно с ростом общей интенсивности спектра к относительному усилению в спектре структуры AgI , в то время как увеличение длительности засветки при постоянной ее интенсивности ведет к падению интенсивности спектра и к относительному росту полосы AgI .

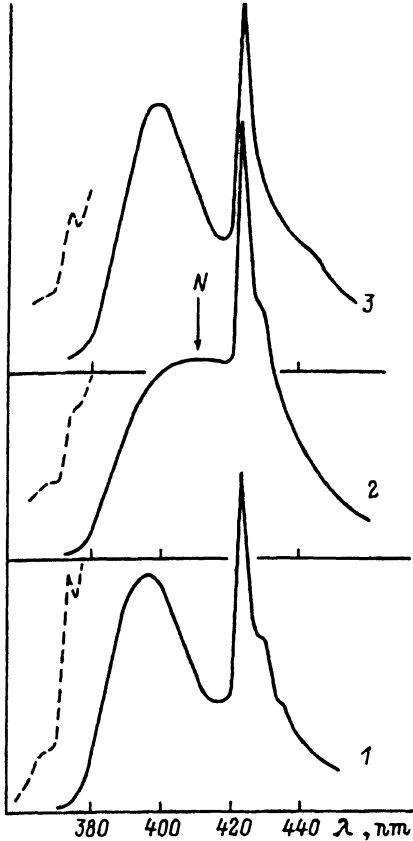


Рис. 6. Спектры люминесценции и отражения АО-RbAg₄I₅. 1 — до засветки ($T = 4.2$ K), 2 — после 20 min засветки ($T = 4.2$ K), 3 — после последующего повышения температуры до 35 K. $W_{ex} = 6$ kW/cm².

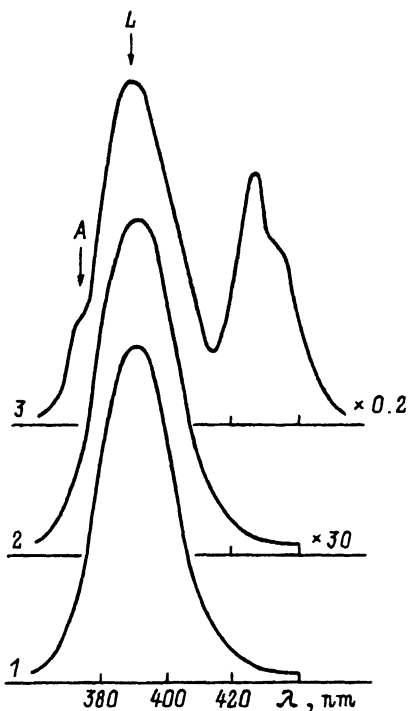


Рис. 7. СЛ АО-кристалла RbAg₄I₅ при 77 K и $W_{ex} = 2$ (1, 2) и 6 kW/cm² (3). E (min): 1 — 90, 2, 3 — 1.5.

По достижении определенной интенсивности засветки длительное освещение кристаллов RbAg₄I₅ при 77 K также приводило к появлению в СЛ полосы излучения *N*, причем пороговые интенсивности света для возникновения излучения в области *N*-полосы оказались почти такими же, как и при 4.2 K, но длительности освещения были значительно большими. Для кристаллов RbAg₄I₅ различного происхождения эффект засветки при $T = 77$ K качественно был одинаковым, но временные масштабы сильно отличались. При увеличении длительности засветки спектры менялись следующим образом: падала интенсивность спектра, появлялось излучение йодистого серебра, далее росло отношение интенсивности излучения свободного экситона *A* к интенсивности полосы *L* и отношение интенсивности излучения йодистого серебра к остальному спектру; происходило «затягивание» длинноволнового хвоста полосы *L*, связанное с возникновением излучения в полосе *N*; начиная с некоторой длительности засветки (разной для разных кристаллов), структура СЛ переставала меняться, соотношения интенсивностей *A*, *L* и AgI сохранялись, только незначительно продолжа-

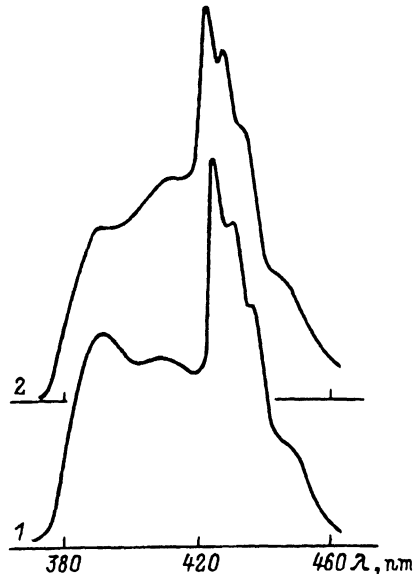
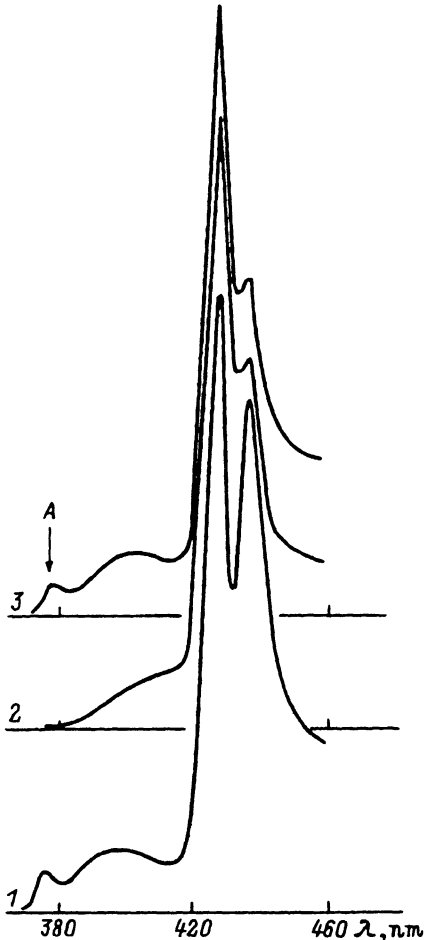


Рис. 9. СЛ при 4.2 К засвеченного при 10 kW/cm^2 в течение 60 min кристалла АП- RbAg_4I_5 сразу после засветки (1) и после выдерживания его при 4.2 К в темноте в течение 70 min (2).

Рис. 8. СЛ А-кристалла RbAg_4I_5 при $T = 77 \text{ K}$ и $W_{\text{ex}} = 10 \text{ kW/cm}^2$.

1 — до засветки, 2 — после 90 min засветки, 3 — после выдерживания засвеченного образца при 90 K в течение 15 min.

ла увеличиваться интенсивность в области полосы N и падать общая интенсивность спектра. Следует подчеркнуть, что при 77 K действием УФ-света не удается достигнуть эффекта, когда в СЛ засвеченных кристаллов доминирующей структурой становится N -полоса. В качестве примера на рис. 8 показан эффект экспонирования на СЛ А-кристалла RbAg_4I_5 (кривые 1 и 2).

Анализ результатов исследования различных образцов после засветки при 4.2 и 77 K показывает, что сравнительная чувствительность кристаллов к УФ-засветке не зависит от температуры. Существует также корреляция между кривыми скоростей роста полосы N в различных образцах и кривыми скоростей падения интенсивностей спектра люминесценции RbAg_4I_5 (в L -полосе) в первые минуты засветки при 77 K.

Как и при засветке при 4.2 K, при 77 K было обнаружено, что незначительное повышение температуры кристалла выше 77 K приводит к исчезновению из СЛ экспонированных образцов полосы N (кривая 3 на рис. 8). Выдерживание же засвеченных образцов в темноте при температурах засветки не приводит к релаксации светоиндуцирован-

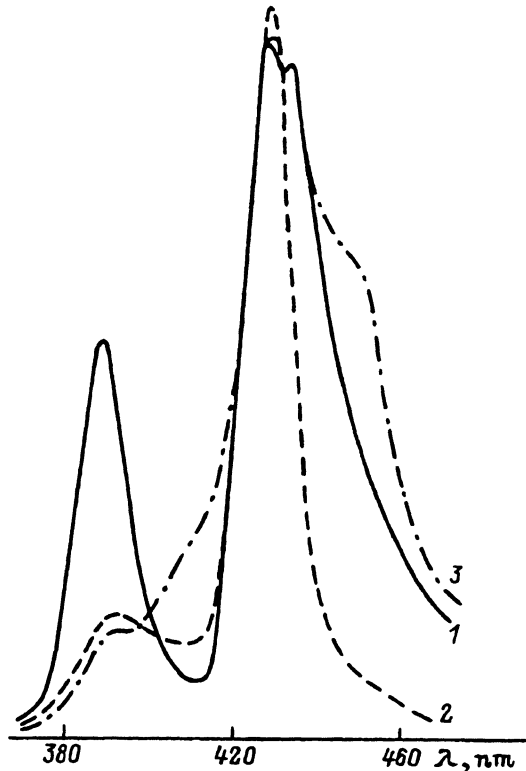


Рис. 10. СЛ А-кристалла RbAg_4I_5 при 4.2 К и $W = 6$ (1, 3) и 10 kW/cm^2 (2).
 t (min): 1, 3 — 1.5, 2 — 10.

ных эффектов; в спектрах люминесценции, снятых при тех же условиях, что и спектры до прерывания засветки, интенсивность N -полосы заметно возрастала (рис. 9).

На рис. 10 даны СЛ А- RbAg_4I_5 , снятые при одинаковой, меньшей пороговой для образования N -полосы, интенсивности возбуждения до (кривая 1) и после (кривая 3) действия света большей интенсивности. Кривая 2 соответствует СЛ засвеченного кристалла, полученному при той величине возбуждения, при которой осуществлялась засветка. Кривая 3 записывалась непосредственно после кривой 2. Сравнение спектров кристалла до и после засветки, полученных при возбуждении ниже порогового, наглядно демонстрирует фотоиндуцированные изменения в них: увеличение доли йодистого серебра в образце (под действием света меняется и структура излучения AgI , но в настоящей работе не рассматриваются фотоиндуцированные изменения в спектрах йодистого серебра) и образование дефектов, ответственных за излучение в области N -полосы. При сопоставлении кривых 2 и 3 интересно отметить в спектре, снятом с меньшим возбуждением (кривая 3), кроме падения интенсивности, естественной при уменьшении возбуждения, и изменения структуры излучения AgI усиление относительной интенсивности излучения в области N -полосы. Это может быть связано со сравнительно небольшой концентрацией и (или) большим временем жизни созданных дефектов и как следствие с на-

шыщением при определенных уровнях возбуждения ниже возбуждения, соответствующего кривой 2, канала рекомбинации, связанного с ними.

Получены предварительные данные о том, что релаксации наведенных эффектов способствует освещение кристалла белым светом.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Под действием возбуждающего люминесценцию УФ-света происходит разложение изученных тройных суперионных соединений, о чем прежде всего говорит появление в их СЛ при определенных интенсивностях засветки полос излучения AgI и увеличение относительной интенсивности их в СЛ в процессе засветки. И потому при анализе фотоиндуцированных изменений спектров нужно принимать во внимание возможность создания и (или) преобразования под действием света дефектов не только в изучаемых кристаллах как целых, но и в их возможных ингредиентах.

Известно, что $RbAg_4I_5$ и KAg_4I_5 термодинамически неустойчивы при температурах ниже 27 и 38° С соответственно [7], соединения разлагаются в соответствии с реакцией $2MAg_4I_5 \rightarrow M_2AgI_3 + 7AgI$ ($M=Rb, K$). Однако в темноте в сухой атмосфере реакция разложения протекает крайне медленно ($5 \cdot 10^{-6}$ mol за 100 h) [8]. Обнаруженное ускорение реакции под действием УФ-света может быть связано с образованием дефектов, оказывающих катализирующее действие. Естественно предположить, что ими могут быть серебряные металлические центры, образующиеся как результат локализации фотоэлектрона ионом серебра и дальнейшей коагуляции атомов серебра вблизи кристаллических несовершенств — процесса, типичного для серебрясодержащих соединений.

Меньшие плотности потока фотонов, требуемые для появления излучения AgI в СЛ тройных соединений при 4.2 К (по сравнению со СЛ при 77 К), вряд ли отражают температурную зависимость разложения, но могут быть связаны с особенностями рекомбинационного процесса, в частности с возникновением при 77 К дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации (это косвенно подтверждается падением интенсивности люминесценции кристаллов со временем засветки при 77 К, не наблюдаемым при 4.2 К). Поскольку пороговые интенсивности для полосы N в СЛ при 4.2 и 77 К одинаковы, следует предположить, что к возбуждениям, при которых в спектрах появляется полоса N , эти каналы насыщаются.

Дефекты кристаллической структуры способствуют возникновению фотоиндуцированных изменений в СЛ.

За возникающую под действием света N -полосу в СЛ могли бы быть ответственными дефекты, создаваемые как в решетках тройных соединений, так и во всех (кроме AgI , так как полоса расположена в области энергий выше энергии основных экситонных состояний всех политипов этого соединения) возможных кристаллах-продуктах разложения: Rb_2AgI_3 (K_2AgI_3), RbI (KI),¹ хотя для них при использовании азотного лазера ни зонное, ни экситонное возбуждения невозможны [9,10]. Тем не менее, основываясь на результатах [11], мы полагаем, что

¹ Следует учитывать также возможность образования в процессе разложения и соединений RbI_3 и KI_3 , так как, с одной стороны, известно, что в присутствии йода разложение может идти по схеме $MAg_4I_5 + I_2 \rightarrow 4AgI + MI_3$, а с другой стороны, обнаружено, что обработка в йоде способствует возникновению N -полосы в СЛ.

новая полоса обусловлена дефектами в RbI. В [11] в RbI при введении катионных вакансий при 4.2 К и возбуждении в полосы с максимумами 3.5 и 3.9 eV наблюдалась полоса излучения, по спектральному положению и полуширине совпадающая с полосой N.

Полученных данных недостаточно для окончательных выводов о природе дефекта, ответственного за новую полосу, однако все свойства N-полосы непротиворечивым образом объясняются при предположении о сложном дефекте типа (V_k -центр + катионная вакансия) [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-02-06415-а).

Список литературы

- [1] I.Kh. Акоруян, А.А. Клочихин, В.В. Новиков, М.Я. Valakh, А.Р. Litvinchuk, I. Kosazkii. Phys. Stat. Sol. (a) **119**, 363 (1990).
- [2] И.Х. Акопян, Т.А. Воробьева, Д.Н. Громов, Б.В. Новиков. ФТТ **32**, 4, 1038 (1990).
- [3] А.В. Мищенко, А.К. Иванов-Шниц, В.Г. Гоффман, В.С. Боровков. Электрохимия **11**, 2, 333 (1975).
- [4] В.Н. Загороднев, Ю.В. Корнеенков, Н.В. Личкова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **17**, 9, 1699 (1981).
- [5] M.R. Manning, C.J. Venuto, D.P. Boden. J. Electrochem. Soc. **118**, 8, 2031 (1971).
- [6] L.L. Regel, N.A. Baturin, A.S. Popov, I.Z. Kustodinov, M.D. Mateev. Proc. VIIth European Symp. on Mater. and Fluid Sci. in Microgravity. ESA SP-295, 89 (1989).
- [7] J.N. Bradley, P.D. Greene. Trans. Far. Soc. **63**, 530, 424 (1967).
- [8] S. Chandra, V.K. Mohabey. J. Phys. **D8**, 576 (1975).
- [9] И.Л. Куусман, Г.Г. Лийдья, Ч.Б. Лущик. ИФ АН ЭССР **46** (1976).
- [10] K. Edamatsu, M. Ikezawa, K. Sato, S. Kono, T. Sagawa. J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 5, 1521 (1983).
- [11] S.B.S. Sastry, A. Scharmann, D. Schwabe. Phys. Stat. Sol. (b) **85**, K15 (1978).
- [12] H. Kanzaki. Semiconductors and Insulators **5**, 517 (1983).