

© 1992

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ХРОМА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ШПИНЕЛИ $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$

О. В. Куликова, Л. Л. Кулюк, С. М. Попов, Э. Е. Струмбан,
В. Э. Тэзлэван, Ж. Бове, Е. Фортен

Исследована фотолюминесценция (ФЛ) монокристаллов $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ при резонансном возбуждении парамагнитной примеси. Обнаружено широкополосное излучение ионов Cr^{3+} , обусловленное электрон-фононными переходами ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. На основе анализа температурных зависимостей стационарной и разрешенной во времени ФЛ установлен неоднородный характер уширения обнаруженной полосы. Результаты интерпретированы с учетом существования неэквивалентных октаэдрических узлов, занятых примесью хрома в частично обращенной шпинельной структуре матрицы. Для ионов Cr^{3+} , расположенных в идеальных октаэдрах, определены энергетический зазор между возбужденными 4E_g и ${}^4T_{2g}$ состояниями $\Delta E_T = \epsilon_T - \epsilon_E = 540 \text{ см}^{-1}$, их времена жизни $\tau_E = 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, $\tau_T = 7 \cdot 10^{-7} \text{ с}$, а также построена конфигурационная диаграмма.

Люминесценция монокристаллов $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ представляет интерес как с точки зрения спектроскопических внутрицентровых переходов ионов хрома в октаэдрической координации серы, так и с точки зрения изучения влияния собственных дефектов полупроводника на характеристики излучения парамагнитной примеси. Природа этих дефектов, связанная, в частности, с частичной обращенностью шпинельной структуры CdIn_2S_4 [1], может предопределять положение парамагнитных ионов в решетке матрицы и, следовательно, их энергетический спектр.

В соответствии с данными ЭПР ионы хрома в $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ замещают индий в октаэдрических узлах решетки в трехвалентном состоянии Cr^{3+} [2]. Полосы, наблюдаемые в спектрах поглощения [3, 4] и фотопроводимости [5] на частотах $14\,900$ и $18\,500 \text{ см}^{-1}$, были приписаны внутрицентровым электронным переходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ соответственно. Примесная люминесценция хрома в монокристаллах $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ проявляется в виде относительно узкой спектральной полосы с явно выраженной структурой (R -компонента спектра), насчитывающей при температуре жидкого азота до 24 пиков в области $12\,500$ — $13\,000 \text{ см}^{-1}$ [4–6]. Эта полоса была связана с переходом ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ (бесфононная линия) и вибронами спутниками, формирующими ее тонкую структуру. Максимумы спектра возбуждения люминесценции R -полосы, совпадающие с максимумами поглощения, также были приписаны фотопереходам ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ [6].

В настоящей работе приводятся результаты исследования температурных и временных характеристик как R -компоненты люминесценции, так и ранее не наблюдавшегося широкополосного излучения ионов хрома в кристаллах $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$.

1. Образцы и техника эксперимента

Исследовались монокристаллы тетрасульфид дииндия—кадмия, легированные хромом, выращенные методом газотранспортных реакций. Соединение $\text{CdIn}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$ предварительно синтезировалось из исходных компонентов (концентрация хрома x в образцах определялась загрузкой; $x = 0.001 \div 0.1$). Мо-

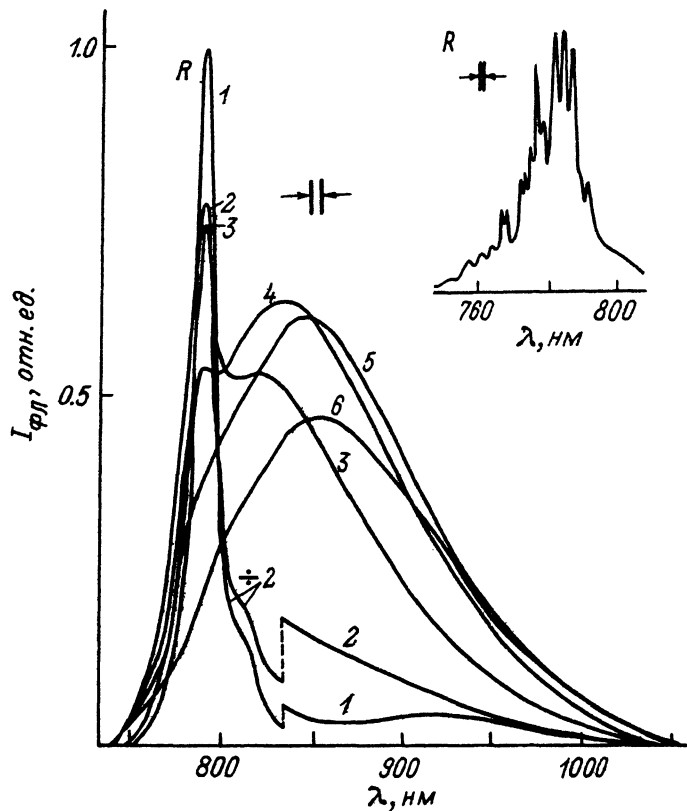


Рис. 1. Спектры ФЛ монокристалла $\text{CdIn}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{S}_4$ при возбуждении $\lambda_B = 647.1$ нм и различных температурах.

1 — 85, 2 — 110, 3 — 150, 4 — 190, 5 — 230, 6 — 280 К. На вставке — структура R полосы излучения.

нокристаллы имели форму октаэдров с зеркальными гранями роста и размерами ребра 4—8 мм.

Стационарная фотолюминесценция (ФЛ) монокристаллов $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ возбуждалась излучением криптонового ($\lambda = 647$ нм) и гелий-неонового ($\lambda = 633$ нм) лазеров в область коротковолнового крыла полосы поглощения, обусловленного оптическими переходами ионов хрома ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$.

Временные характеристики ФЛ также исследовались при резонансном возбуждении перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ излучением 1-й стоксовой компоненты вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в сжатом водороде при накачке второй гармоникой лазера на АИГ: Nd^{3+} ($\lambda = 683$ нм). Кроме того, использовался лазер на красителе. В обоих случаях длительность импульса возбуждения составляла $\approx 10^{-8}$ с.

Регистрация исследуемого излучения осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 и фотодиодом ФД-7. Временные характеристики ФЛ измерялись бокскар-интегратором ВСИ-280.

2. Экспериментальные результаты

Спектры ФЛ образцов $\text{CdIn}_{2(1-x)}\text{Cr}_x\text{S}_4$, измеренные при резонансном возбуждении перехода ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ в области температур $T < 60$ К, состоят (рис. 1) из

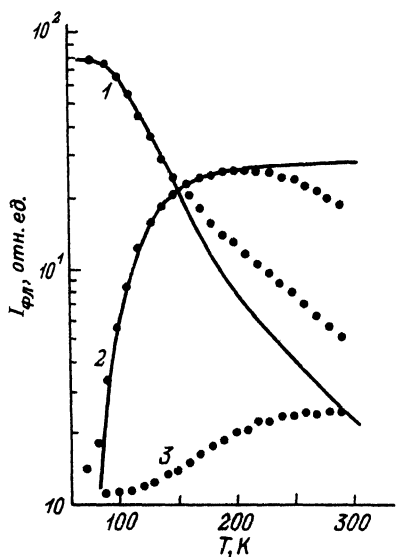


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности излучения на длинах волн R и U компонент.

1 — $\lambda = 790$, 2 — 840 , 3 — 1050 нм (точки). Сплошные линии — расчетные зависимости $R(T)$ (кривая 1) и $U(\lambda)$ (T) (кривая 2).

двух основных компонент: полосы R с максимумом при $\lambda_R = 790$ нм, контур которой формируется суперпозицией фоновых повторений перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ (вставка на рис. 1), и бесструктурной колоколообразной полосы $U(\lambda_U^{\max} \approx 950$ нм). Соотношение интенсивностей этих полос зависит от температуры и содержания хрома в образце. При $x < 0.01$ и $T = 90$ К амплитуды R - и U -компонент отличаются более чем на порядок в пользу первой. С ростом концентрации хрома, начиная с $x > 0.01$, вклад U -полосы в интегральный спектр возрастает, и при $x \approx 0.05 \div 0.1$ амплитуды компонент соизмеримы.

В случае минимальных концентраций хрома ($x \approx 0.001$) в спектрах примесной ФЛ наряду с R - и U -полосами просматривается длинноволновая спектральная компонента, обусловленная собственными дефектами нелегированного CdIn_2S_4 [7, 8]. Однако уже для $x \approx 0.005$ признаки «собственной» люминесценции матрицы подавляются значительно более ярким внутрицентровым излучением хрома. По интегральной интенсивности люминесценции монокристаллы $\text{CdIn}_{2(1-x)}\text{Cr}_{2x}\text{S}_4$ ($x = 0.01 \div 0.05$) превосходят при комнатной температуре нелегированные образцы ($x = 0$) более чем на два порядка.

На рис. 2 приведены температурные зависимости интенсивностей R и U спектральных компонент, измеренные на трех фиксированных длинах волн и

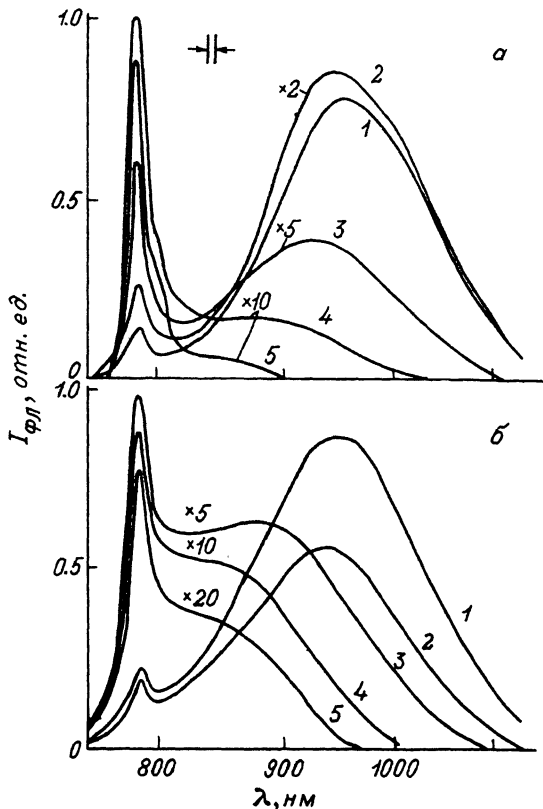
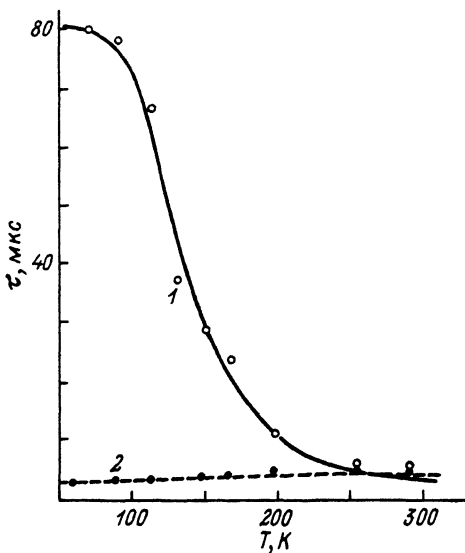


Рис. 3. Разрешенные во времени спектры ФЛ ($\lambda_B = 683$ нм) монокристалла $\text{CdIn}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{S}_4$ при $T = 93$ (а) и 130 К (б) при задержках Δt : 1 — 0, 2 — 1.5, 3 — 8, 4 — 20, 5 — 75 мкс.

Рис. 4. Температурные зависимости постоянной времени спада ФЛ при $\lambda_1 = 790$ (1) и $\lambda_2 = 1050$ нм (2).

Сплошная линия — результаты расчета зависимости $\tau_R(T)$, проведенного для R и $U^{(a)}$ компонент излучения; штрихи — $U^{(b)}$ компонента.



Рост интенсивности излучения при $\lambda = 840$ нм более чем на порядок при изменении температуры кристалла от 80 до 250 К представляет особый интерес, поскольку аналогичные температурные зависимости наблюдались при люминесценции трехвалентных ионов хрома в таких лазерных материалах, как рубин, изумруд [7-9] и александрит [10, 11].

Разрешенные во времени спектры люминесценции $\text{CdIn}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{S}_4$ при температурах 93, 130 К и $\lambda_B = 683$ нм приведены на рис. 3. В момент возбуждающего импульса (задержка во времени $\Delta t = 0$) по интенсивности R -компонента значительно уступает длинноволновой U -полосе, хотя в спектрах стационарной ФЛ при этой температуре наблюдается обратное соотношение. С увеличением задержки Δt R -компонента становится доминирующей, и начиная с $\Delta t > 50$ мкс ($T \approx 90$ К, $x < 0.01$) форма спектра остается неизменной во времени. При этом она определяется не только вибронной структурой R -компоненты, но и прилегающей к ней с длинноволновой стороны сравнительно широкой полосой $U^{(a)}$ с максимумом при $\lambda = 840$ нм ($\nu_U(a) \approx 11800$ см⁻¹). С повышением температуры до 130 К задержка, начиная с которой форма спектра становится неизменной во времени, сокращается до ≈ 20 мкс, при этом возрастает и относительный вклад $U^{(a)}$ -полосы.

Сравнивая форму спектров люминесценции, разрешенных во времени, при $\Delta T > 10$ мкс, нетрудно видеть, что максимум долгоживущей полосы $U^{(a)}$ ($T = 90$ К) приходится на коротковолновое плечо стационарной U -компоненты, наиболее быстро поднимающееся с ростом температуры (рис. 1). Обратим также внимание на то, что интенсивность длинноволновой части этой компоненты с температурой возрастает относительно слабо, а по форме совпадает с короткоживущей $U^{(b)}$ -полосой при $\Delta t = 0$.

На рис. 4 представлены температурные зависимости постоянной времени спада ФЛ $\tau(T)$, измеренные при $\lambda_1 = 790$ нм (максимум R -полосы) и $\lambda_2 = 1050$ нм (длинноволновое крыло $U^{(b)}$ -полосы, где влияние $U^{(a)}$ -компоненты спектра минимально). Постоянная времени для R -компоненты спектра τ_R при $T > 100$ К резко убывает с ростом температуры, в то время как $\tau_{U^{(b)}}$, характеризующее $U^{(b)}$ -компоненту, слабо возрастает.

медленной развертке температуры образцов. Скорость температурного возгорания длинноволнового крыла U -полосы с температурой по сравнению с коротковолновым происходит медленнее, что свидетельствует о неоднородном характере ее уширения. Т. е. широкая U -полоса состоит по крайней мере из двух компонент — полосы $U^{(a)}$ ($\lambda_{U^{(a)}} \approx 830-850$ нм), дающей основной вклад в температурное возгорание, и $U^{(b)}$ полосы ($\lambda_{U^{(b)}} \approx 950$ нм), определяющей положение максимума и форму длинноволновой части спектра при низких температурах.

Отметим также, что температурные зависимости $\tau_R(T)$ и $\tau_U^{(a)}(T)$ идентичны.

3. Интерпретация

R и $U^{(a)}$ -спектральные компоненты люминесценции. Расположение U -полос поглощения и излучения по отношению к R -компоненте, соотношение их полуширин и соответствующие температурные зависимости интенсивности ФЛ указывают на то, что если R -излучение обусловлено переходами ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ [4, 5], то U -полоса — переходами ${}^4T_{2g}$ и ${}^4A_{2g}$.

Для описания температурных и временных характеристик ФЛ воспользуемся кинетическими уравнениями для населенности уровней ионов хрома ${}^2E_g \rightarrow {}^4T_{2g}$ [9]. Полагая вероятности безызлучательных переходов (БП) из возбужденных E - и T -состояний в основное A несущественными по сравнению с излучательными [8, 12], в условиях резонансного возбуждения U -полосы уравнения можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -\gamma_E n_E + W_{TE} \left(n_T - g n_E \exp \left(-\frac{\Delta_{ET}}{kT} \right) \right), \\ \frac{dn}{dt} &= e(U) - \gamma_T n_T + W_{TE} \left(n_T - g n_E \exp \left(-\frac{\Delta_{ET}}{kT} \right) \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где $e(U)$ — количество фотонов, поглощаемых в единицу времени в области U -полосы; $n_{E,T}$ — заселенность уровней ${}^2E_g, {}^4T_{2g}$; $g = g_T/g_E$, $g_{E,T}$ — кратности вырождения этих уровней; γ_E и γ_T — вероятность излучательных переходов ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ и ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ соответственно; W_{TE} — вероятность БП между возбужденными T - и E -состояниями, Δ_{ET} — расстояние между минимумами соответствующих адиабатических потенциалов.

В уравнениях (1) полагалось, что БП с вероятностями W_{TE} и W_{ET} носят активационный характер $W_{TE} = W_0 \exp(-\Delta_T/kT)$, $W_{ET} = W_0 \exp(-\Delta_E/kT)$, $\Delta_E - \Delta_T = \Delta_{ET}$, где множитель W_0 зависит от частоты примесно-активных колебательных мод кристалла [9, 13].

Значениям вероятностей излучательных переходов ионов Cr^{3+} в октаэдрической координации обычно соответствуют интервалы $\gamma_E \approx 10^2 \div 10^4$ и $\gamma_T \approx 10^5 \div 10^7 \text{ c}^{-1}$ [8, 12]. Таким образом, $\gamma_{E,T}$ много меньше величины $W_0 - 10^{13} \div 10^{14} \text{ c}^{-1}$ [13], а при $T > 80 \text{ K}$ и типичных значениях Δ_{ET} , не превышающих, как правило, 10^3 см^{-1} , уверенно выполняется неравенство $\gamma_T \ll W_{TE}$. Тогда решение уравнений (1) для стационарного режима ($dn_{E,T}/dt = 0$), описывающее температурную зависимость квантового выхода R - и U -компонент излучения, имеет вид

$$R(T) = \frac{n_E \gamma_E}{e(U)} = \left(1 + \frac{g \gamma_T}{\gamma_E} \exp(-\Delta_{ET}/kT) \right)^{-1}, \quad (2a)$$

$$U(T) = \frac{n_T \gamma_T}{e(U)} = \left(1 + \frac{\gamma_E}{g \gamma_T} \exp(\Delta_{ET}/kT) \right)^{-1}. \quad (2b)$$

Значения параметров Δ_{ET} и $g \gamma_T / \gamma_E$, при которых расчетные зависимости $U(T)$ и $R(T)$ наилучшим образом описывают экспериментальные результаты (рис. 2), в этом случае равны

$$\Delta_{ET} \approx 520 \text{ см}^{-1}, \quad g_{\gamma T} / \gamma_E \approx 370.$$

Подбор параметров осуществлялся с учетом того, что наряду с рассматриваемой $U^{(a)}$ -полосой спектр стационарного излучения содержит слабо зависящую от температуры $U^{(b)}$ -компоненту, вклад которой максимален при $T < 100$ К. При относительно высоких температурах ($T > 200$ К) помимо излучательных переходов, по-видимому, начинают играть роль БП. Кроме того, с увеличением температуры вклады коротковолнового крыла U -полосы и R -компоненты спектра в измеряемый сигнал на длине волны λ_R становятся соизмеримыми, что также вызывает расхождение расчетной и экспериментальной кривых $R(T)$.

При возбуждении импульсами света с длительностью ϑ , удовлетворяющими неравенству $\gamma_{E,T} \ll \vartheta^{-1} \ll W_{TE}$ (что соответствует условиям эксперимента; $\vartheta = 10^{-8}$ с), из (1) можно получить выражение для постоянной времени спада интенсивности ФЛ

$$\tau_R(T) = \gamma_E^{-1} (1 + g(\exp(-\Delta_{ET}/kT))) / \left(1 + \frac{g_{\gamma T}}{g_E} \exp(-\Delta_{ET}/kT) \right). \quad (3)$$

Из сопоставления расчетной зависимости (3) с экспериментальными данными (рис. 4) можно определить параметры $\Delta_{ET} \approx 540 \text{ см}^{-1}$, $\tau_E = \gamma_E^{-1} = 8 \cdot 10^{-5}$ с, $\tau_T = \gamma_T^{-1} = 7 \cdot 10^{-7}$ с ($g_{\gamma T} / \gamma_E \approx 350$ ($g = 3$)). Полученные результаты находятся в хорошем согласии с соответствующими значениями, определенными из стационарных измерений.

В заключение приведем конфигурационную диаграмму ионов Cr^{3+} в кристалле $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$, построенную в рамках квазимолекулярной модели примесных центров малого радиуса [14] (рис. 5).

Согласно этой модели, примесный центр взаимодействует только с одним полносимметричным колебанием кристаллической решетки. В качестве такого колебания для CdIn_2S_4 была принята мода A_{1g} , частота которой $\Omega_0 = 366 \text{ см}^{-1}$ является наибольшей в спектрах комбинационного рассеяния 1-го порядка [15]. Учитывалось также значение чисто электронного (бесфононного) перехода ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ ($\nu_R^0 = 12\,960 \text{ см}^{-1}$ [4, 6]) и стоксового сдвига между максимумами огибающей спектра R -полосы ($\nu_R^{\text{ногл}} \approx 13\,200 \text{ см}^{-1}$ [16]).

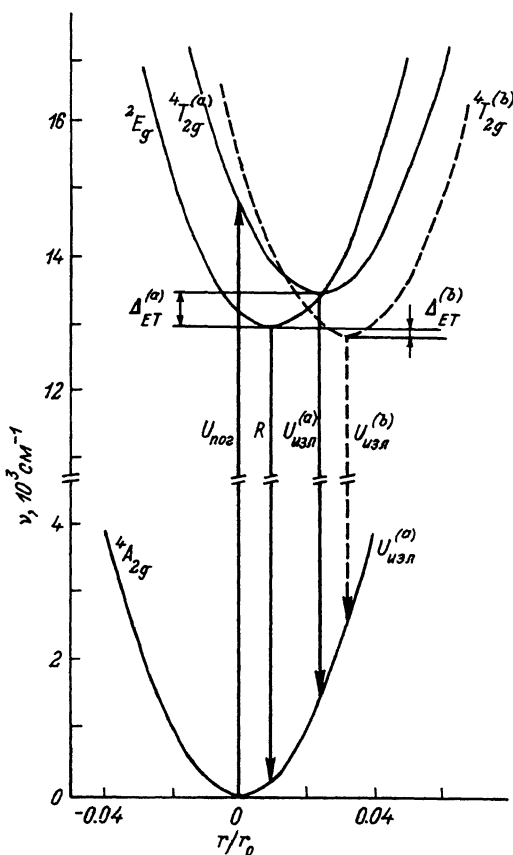


Рис. 5. Конфигурационная диаграмма ионов Cr^{3+} , расположенных в идеальных октаэдрических узлах кристаллической решетки CdIn_2S_4 (расстояние между центральным ионом примеси и вершинами серного октаэдра $r_0 = 2.586 \text{ \AA}$).

Штрихи — адиабатический потенциал ${}^4T_{2g}^{(b)}$, ответственный за $U^{(b)}$ полосу излучения ($\Delta_{ET} < 0$).

$U^{(b)}$ -компонента: влияние частичной обращенности шпинельной структуры CdIn_2S_4 . Преобладание быстрой компоненты свечения $U^{(b)}$ флуоресценции над медленной R фосфоресценцией возможно в случае, когда на конфигурационной диаграмме примесного центра минимум адиабатического потенциала метастабильного состояния 2E_g лежит выше или близко ($\Delta^{(b)} \ll kT$) к минимуму потенциала состояния ${}^4T_{2g}$ [17, 18] (рис. 5). Тогда постоянная времени спада $\tau_r^{(b)}$ будет определяться в основном временем жизни терма ${}^4T_{2g}$ (γ_T^{-1}) и слабо возрастать с температурой (см. формулу (3)), что и наблюдалось экспериментально. Кривая $\tau(T)$ (рис. 4, штриховая линия) рассчитана при следующих параметрах: $\Delta_{ET} \approx -100 \text{ см}^{-1}$, $\tau_r^{(b)} \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, $\tau_E^{(b)} \approx \tau_E^{(a)} \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}$. Вариации величины $\tau_E^{(b)}$ слабо влияют на результаты вычислений в этом случае.

Таким образом, качественное отличие временных характеристик R - и $U^{(a)}$ -компонент, с одной стороны, и $U^{(b)}$, с другой, предполагает существование неэквивалентных октаэдрических позиций ионов хрома в решетке CdIn_2S_4 , обеспечивающих разное взаимоположение уровней 2E_g и ${}^4T_{2g}$.

Неэквивалентность октапозиций ионов Cr^{3+} в CdIn_2S_4 может быть вызвана частичной обращенностью шпинельной структуры этого соединения [1, 19], формулу которого можно представить в виде $\{\text{Cd}_{1-i}\text{In}_i\}^{tet} \{\text{Cd}_i\text{In}_{2-i}\}^{oct} \text{S}_4$, где i — степень обращенности шпинельной структуры, а фигурные скобки объединяют катионы, находящиеся в тетраэдрической (*tet*) или октаэдрической (*oct*) координации. Обращенность шпинельной структуры соответствует наличию позиционного разупорядочения в катионной подрешетке (дефектов типа Cd_{In} и In_{Cd}), которое в CdIn_2S_4 наступает при $T > 130^\circ \text{C}$ [1]. При более низких температурах структура CdIn_2S_4 близка к нормальной, т. е. $i \ll 1$. Согласно [19], концентрация собственных дефектов Cd_{In} и In_{Cd} в CdIn_2S_4 составляет величину $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует величине $i \ll 10^{-2}$.

Для структуры шпинели характерно сильное влияние соседей второго порядка (т. е. составляющих первую катионную координационную сферу) на тригональное расщепление кубического терма ${}^4T_{2g}$ примесного иона с d -оболочкой, находящегося в октаэдрическом окружении анионов [20, 21, 22]. В нормальной шпинели ($i = 0$) 1-я катионная координационная сфера октаэдра, содержащего примесный центр, сформирована шестью атомами индия. При $i \neq 0$ имеется вероятность, что один или несколько ионов Cd^{2+} заменят In^{3+} в первой катионной сфере и, очевидно, поле лигандов такого «дефектного» октаэдра иона Cr^{3+} будет отличаться от «идеального». Корреляция между степенью обращенности шпинельной структуры кристалла и числом неэквивалентных октапозиций ионов Cr^{3+} с учетом ближайших двух катионных координационных сфер обстоятельно рассмотрена в [22] при обсуждении люминесценции кислородных шпинелей MgAl_2O_4 и ZnGa_2O_4 , легированных хромом. Согласно [22], при $i < 0.1$ основное количество «дефектных» октаэдров включают в себя либо один трехвалентный катион во второй координационной сфере, либо один двухвалентный в первой. При $i \approx 10^{-2}$ концентрация «дефектных» октаэдров мала и составляет около 5% по отношению к числу «нормальных».

Поэтому, связывая $U^{(b)}$ -компоненту со свечением «дефектных» октапозиций ионов Cr^{3+} , заметим, что наблюдение аналогичной полосы в спектрах поглощения представляется практически невозможным. В излучении же при низких температурах ($kT \ll \Delta_{ET}^{(a)}$) вероятность фотопереходов ${}^4T_{2g}^{(b)} \rightarrow {}^4A_{2g}^{(b)}$ значительно больше, чем у ${}^4T_{2g}^{(a)} \rightarrow {}^4A_{2g}^{(a)}$. В результате при импульсном возбуждении в начальный момент времени ($t \ll \tau_U^{(b)}$) полоса $U^{(b)}$ превосходит как $U^{(a)}$, так и R -компоненту спектра.

С целью прямого экспериментального подтверждения связи $U^{(b)}$ -полосы излучения с частичной обращенностью шпинельной структуры образец $\text{CdIn}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{S}_4$ был подвергнут дополнительной термообработке, включающей в себя обжиг при $T = 300^\circ\text{C}$ с последующей закалкой. Это приводит, как показано в [23, 24], к увеличению степени обращенности. В спектрах ФЛ, измеренных после термообработки, вклад $U^{(b)}$ -полосы относительно R -компоненты возрос более чем в 4 раза по сравнению с исходным.

В то же время почти на порядок снизилась интегральная интенсивность излучения, что, во-видимому, обусловлено уменьшением концентрации октаэдрически координированных ионов Cr^{3+} .

Увеличение вклада $U^{(b)}$ -полосы, наблюдаемое в спектрах ФЛ при переходе к образцам $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ с большим содержанием хрома ($x > 0.01$), также вызвано образованием «дефектных» октаэдров, но теперь уже за счет включения в ближайшие катионные координационные сферы парамагнитных ионов хрома [24]. В этом случае по существу проявляется взаимодействие примесных центров [25] даже при незначительной степени обращенности ($i \approx 0$).

Отметим принципиальную возможность использования соединения $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ в качестве активной среды лазера на электрон-колебательных переходах [26] подобно кристаллам александрита и изумруда. Это следует из сравнения основных спектроскопических параметров этих материалов: значений энергии зазоров Δ_{ET} , соотношения времен жизни 2E - и 4T_2 -состояний, а также эффективных сечений излучения σ_U [27] в максимуме U -полосы (300 К) ионов Cr^{3+} , расположенных, с одной стороны, в идеальных октаэдрах рассматриваемой шпинели $\Delta_{ET} \approx 540 \text{ см}^{-1}$, $\tau_E/\tau_T \approx 10^2$, $\sigma_U \approx 2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^{-2}$, а с другой, например, — в октаэдрах с инверсионной симметрией кристаллов александрита $\text{BeAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}$ [11] — 800 см^{-1} , $2 \cdot 10^2$ и $7 \cdot 10^{-21} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Таким образом, в $\text{CdIn}_2\text{S}_4 : \text{Cr}$ имеются условия для реализации оптического усиления на переходах ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^2A_{2g}$.

Ожидаемый диапазон перестройки частоты генерации определяется шириной U -полосы люминесценции (790—950 нм).

Список литературы

- [1] Gzaja W. // Phys. Kondens. Materie. 1970. V. 10. P. 299—312.
- [2] Hennig J. C. M., Bongers P. F., Van Den Boom H., Voermans A. B. // Phys. Lett. A. 1969. V. 30. N 5. P. 307—308.
- [3] Wittecock S., Bongers P. F. // Solid State Comm. 1969. V. 7. N 23. P. 1719—1722.
- [4] Ueno M. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 46. N 16. P. 1877—1881.
- [5] Sato K., Yokoyama Y., Tsushima T. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 42. N 2. P. 559—563.
- [6] Graber N., Orfino F., Schmedfeger C. F. // Solid State Comm. 1980. V. 36. N 5. P. 407—410.
- [7] Kisliuk P., Moore C. A. // Phys. Rev. 1967. V. 160. N 2. P. 307—312.
- [8] Fonger W. N., Struck C. W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 9. P. 3251—3260.
- [9] Перлин Ю. Е., Цукерблат Б. С. Эффекты электрон-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев: Штиинца, 1974. 368 с.
- [10] Walling J. C., Peterson O. G., Jensen H. P., Morris R. C., Wayne O'dell E. // IEEE J. Quant. Electron. 1980. V. QE-16. N 12. P. 1302—1315.
- [11] Powell R. C., Xi Lin, Gang Xi, Quarles G. J., Walling J. C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 5. P. 2788—2797.
- [12] Chatterjee, Kumar K., Forster Leslie S. // Spectrochimica Acta. 1964. V. 20. P. 1603—1609.
- [13] Struck C. W., Fonger W. H. // J. Luminescence. 1975. V. 10. N 1. P. 1—30.
- [14] Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М.: Наука, 1974. 336 с.
- [15] Губанов В. А., Куликова О. В., Кулок Л. Л., Радауцан С. И., Рацев С., Саливон Г. И., Тезлван В. Е., Цыгану В. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 2. С. 457—461.
- [16] Larsen P. K., Wittecock S. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. N 24. P. 1597—1599.
- [17] Schäfer H. L., Gausman H., Witzke H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1423—1425.
- [18] Wojtowicz A. J., Lempicki A. // J. Luminescence. 1988. V. 39. N 4. P. 189—203.

- [19] Anneda A., Garbato L., Rada F., Serpi A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1978. V. 50. N 2. P. 643—650.
- [20] Черепанов В. И., Мень А. Н. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 7. С. 1939—1945.
- [21] Dercosch J., Mikenda W. // J. Luminescence. 1983. V. 28. N 8. P. 431—441.
- [22] Mikenda W., Preisinger A. // J. Luminescence. 1980. V. 26. N 1—2. P. 53—83.
- [23] Kulikova O. V., Kylyuk L. L., Radautsan S. I., Ratseev S. A., Strumban E. E., Tezlevan V. E., Tsitsanu V. I. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 107. N 2. P. 373—377.
- [24] Nie W., Michel-Kalendini F. M., Linares, Boulon G., Daul C. // J. Luminescence. 1990. V. 46. N 3. P. 177—191.
- [25] Вонсовский С. В., Грум-Гржимайло С. В., Черепанов В. М., Мень А. Н., Свиридов Д. Т., Смирнов Ю. Ф., Никифоров А. Е. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной 3d-оболочкой. М.: Наука, 1969. 179 с.
- [26] Mc Cumber D. E. // Phys. Rev. 1964. V. 137. N 2. P. A299—A306.
- [27] Caird J. A., Phayne S. A., Staver P. R., Ramponi A. J., Chase L. L., Krapke W. F. // IEEE J. Quantum Electron. 1988. V. QE-24. N 6. P. 1077—1099.

Институт прикладной физики
АН Молдовы
Кишинев

Поступило в Редакцию
2 августа 1991 г.
В окончательной редакции
11 февраля 1992 г.