

ОПТИЧНА ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ ДЕФЕКТІВ У ФОТОРЕФРАКТИВНИХ КРИСТАЛАХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТА $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$

Р. В. Гамерник¹, Ю. П. Гнатенко², О. Г. Сливка³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна,

²Інститут фізики НАН України, пр. Науки, 46, Київ, Україна

³Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна
(Отримано 31 жовтня 2007 р.; в остаточному вигляді — 15 травня 2008 р.)

Проведено низькотемпературні дослідження спектрів поглинання, фотолюмінесценції, фотодифузійного струму та фотопровідності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ в широкій спектральній ділянці від 0.8 до 3.5 еВ. На основі отриманих результатів визначено положення енергетичних рівнів дефектів щодо енергетичних зон кристала. Показано, що фотойонізаційні переходи з енергією $E_V + 1.85$ еВ та $E_V + 2.12$ еВ пов'язані з перезарядкою двох нееквівалентних йонів Sn із три- до двозарядового стану. Фотойонізаційні переходи з енергією $E_V + 1.35$ еВ зумовлюють виникнення електронного метастабільного стану. Вперше в оптичних та фотоелектричних спектрах кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ виявлено декілька смуг у зоні енергій, що перевищують ширину забороненої зони цього кристала ($E_g = 2.5$ еВ). Установлено, що такі смуги зумовлені оптичними переходами з участю валентної зони та верхніх зон провідності. Показано, що електронно-діркова рекомбінація з участю цих енергетичних зон є швидкою й відповідає наносекундному діапазону. Запропоновано схему енергетичних рівнів дефектів та електронних фотопереходів за їх участю й зон кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На основі отриманих результатів запропоновано механізм фоторефрактивного ефекту в цих кристалах.

Ключові слова: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$, локальні енергетичні рівні, фотопровідність, фотодифузійний струм, фотолюмінесценція.

PACS number(s): 71.20.Nr, 71.55.Ht, 72.20.Jv, 78.20.Ci, 78.55.Hx

I. ВСТУП

Поєднуючи в собі сегнетоелектричні й напівпровідникові властивості [1], кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вважаються одними з найперспективніших фоторефрактивних матеріалів [2]. Вони мають *p*-тип провідності, який визначається наявними вакансіями Sn. При двохвильовому змішуванні вони дають змогу отримати коефіцієнт енергообміну $\Gamma \sim 30 \text{ см}^{-1}$ [3] при швидкості запису 10^{-3} сек [2]. Діапазон їхньої спектральної чутливості становить від 0.5 до 1.32 мкм [5]. Однак механізм фоторефрактивного запису та фотоіндукованих змін у цих кристалах вивчений недостатньо, що і стримує оптимізацію їх фоторефрактивних властивостей та практичне застосування. Це зумовлено тим, що основну увагу приділяли фазовим переходам, фононним спектрам та прояву фоторефрактивного ефекту [2,5–7]. Проте вивчення природи фоторефрактивного ефекту перебуває на початковій стадії досліджень. У цьому напрямку важливими є останні праці [8–11], присвячені вивченню електронної структури кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

В нашій роботі проведено низькотемпературні дослідження оптичних (спектрів поглинання та фотолюмінесценції, в тому числі з розділенням у часі) та фотоелектричних (спектрів фотопровідності та фотодифузійного струму) властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з метою виявлення дефектних станів, установлення їхньої можливої природи та положення рівнів стосовно енергетичних зон цих кристалів,

а також типу фотойонізаційних переходів. Запропоновано схему енергетичних рівнів дефектів та електронних фотопереходів за їхньою участю і зон кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На основі отриманих результатів запропоновано механізм фоторефрактивного ефекту в цих кристалах.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для досліджень використовували нелеговані кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і тверді розчини $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощені методом газотранспортних реакцій. Зразки необхідної орієнтації й розміру вирізали і потім механічно шліфували та полірували. Орієнтацію напрямки перевіряли за коноскопічною картиною.

Спектри поглинання, фотопровідності й фотодифузійного струму вимірювали на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 і персонального комп'ютера. Для низькотемпературних досліджень зразки поміщали в оптичний кріостат, температуру в якому підтримували з точністю ± 0.05 К за допомогою кріостатної системи УТРЕКС. Спектральне розділення системи становило 1 см^{-1} . Фотопровідність (ФП) і фотодифузійний струм (ФДС) вимірювали в напрямку (010). Для цих вимірювань на плоскопаралельні передню й задню за ходом світла грані кристала наносили кільцеві контакти з In–Ga–Sn евтектики й перевіряли на омичність.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано спектр поглинання кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі, вирощеного з газової фази. Край поглинання для малих значень коефіцієнта поглинання ($K \leq 35 \text{ см}^{-1}$) проявляється в зоні енергії 2.35 еВ, а поглинання в області прозорості кристала є незначним. Так, при енергії 2.2 еВ величина $K \approx 4 \text{ см}^{-1}$ і далі плавно зменшується до $K \approx 2 \text{ см}^{-1}$ при енергії 1.6 еВ. Вимірювали поглинання і в близькій ІЧ ділянці спектра до $\lambda = 1.8 \text{ мкм}$ ($\sim 0.69 \text{ еВ}$). У діапазоні $E < 1.55 \text{ еВ}$ спостерігається плавне зменшення поглинання ($K < 2 \text{ см}^{-1}$). Відомо, що для зона-зонних переходів значення $K \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$. Спектр поглинання кристала $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.2$) (в зоні прозорості) практично аналогічний. Така форма поглинання в зоні енергій 1.6–2.2 еВ вказує на можливий прояв для цих кристалів фотойонізаційного поглинання.

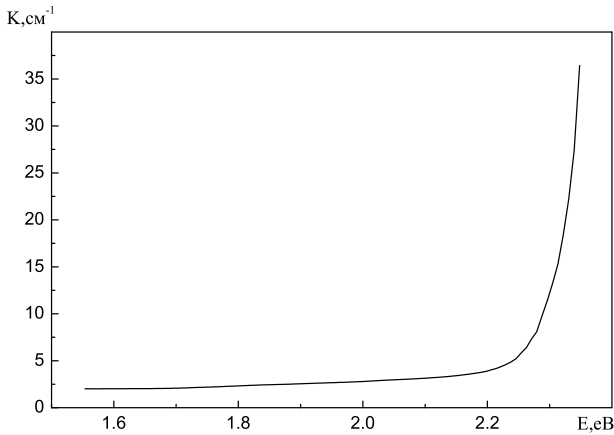


Рис. 1. Спектр поглинання кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $T = 293 \text{ К}$.

Відомо, що ефективним методом виявлення як акцепторних, так і донорних фотойонізаційних переходів, установлення їхніх енергій та типу фотойонізації є вимірювання спектрів ФДС і ФП.

На рис. 2 показано спектр ФДС кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при температурі $T = 78 \text{ К}$. У зоні енергій 1.2–3.7 еВ в спектрі ФДС сигнал є від'ємним, що обумовлено фотойонізацією електронів валентної зони на енергетичні рівні в забороненій зоні. На існування таких рівнів вказують смуги ФДС від'ємної полярності (1.35; 1.85; 2.12; 2.55 та 3.45 еВ), що позначені відповідними стрілками на спектрі ФДС. Також можливо, що в зоні $\sim 1 \text{ еВ}$ існують смуги додатної полярності. На низькоенергетичному краю смуги 2.27 еВ спостерігається особливість у вигляді перегіну, що може бути пов'язано з переходом на дно іншої, близької за енергією зони провідності, існування якої передбачено розрахунками зонної структури кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [10]. Інший механізм появи такої особливості у спектрі ФДС може бути зумовлений оптичними переходами електронів валентної зони на донорний рівень з

енергією $E = 0.29 \text{ еВ}$ (або, можливо, оптичним переходом з акцепторного рівня в зону провідності). Смуга ФДС від'ємної полярності (3.45 еВ), очевидно, утворена зона-зонними переходами за участю верхньої валентної зони та однієї із вищих зон провідності. Відносні інтенсивності смуг ФДС сильно залежать від підготовки зразка до вимірювання. Якщо зразок був прогрітий вище від температури фазового переходу $T \geq 337 \text{ К}$ і охолоджений без опромінення в закороченому стані, то у спектрі ФДС найінтенсивнішою буде смуга 2.55 еВ. Попереднє перед вимірюванням наświetлення кристала квантами $h\nu = 2.6 \text{ еВ}$ приводить до перерозподілу інтенсивності між смугами ФДС: суттєво зростає інтенсивність смуг 1.85; 2.12 і 2.27 еВ, а інтенсивність смуги 2.55 еВ різко зменшується. Повторне нагрівання кристала до $T \geq 337 \text{ К}$ і охолодження в темноті знову приводить до таких же результатів.

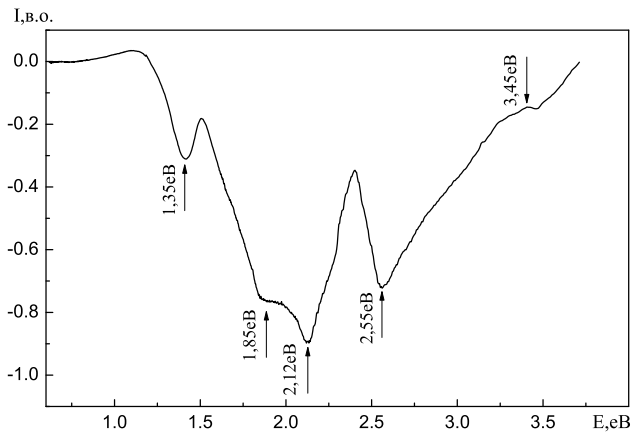


Рис. 2. Спектр фотодифузійного струму кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощеного методом газотранспортних реакцій, при $T = 78 \text{ К}$.

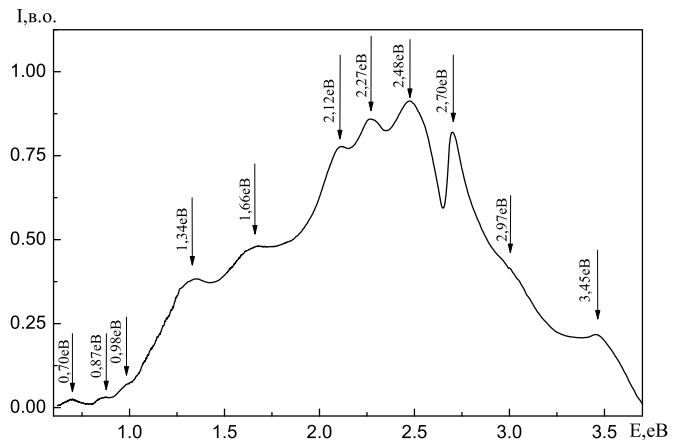


Рис. 3. Спектр фотопровідності кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощеного методом газотранспортних реакцій, при $T = 78 \text{ К}$, $U = 100 \text{ В}$.

Вимірювання спектрів фотопровідності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дає змогу точніше визначити енергії фотойонізаційних переходів та однозначно встановити енергію смуг додатної полярності в зоні ~ 1 еВ, які проявляються у спектрі ФДС як одна широка смуга. Процедура підготовки кристала до вимірювання аналогічна, як і у випадку вимірювання спектрів ФДС, але енергетична ширина щілини монохроматора в цьому разі не перевищувала 3 меВ. Цей спектр зображений на рис. 3. Тут спостерігаємо смуги з максимумами 0.70; 0.87; 0.98; 1.34; 1.66; 2.12; 2.27; 2.48; 2.70; 2.97 та 3.45 еВ, тобто у спектрі ФП смуг значно більше. Практично всі смуги з енергією більше 1.00 еВ проявляються у спектрах і ФДС, і ФП. Окрім того, в низько енергетичній зоні спектра ФП бачимо ще три смуги слабкої інтенсивності при енергіях 0.70; 0.87 та 0.98 еВ.

Багатша структура у спектрі ФП, можливо, пов'язана з ліпшою спектральною роздільною здатністю вимірювання цих спектрів. Можливо, що смуги фотопровідності при 0.7 еВ, 0.87 еВ та 0.98 еВ відповідають оптичним переходам із глибоких рівнів дефектів у забороненій зоні кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в зону провідності. Смуга ФДС від'ємної полярності 1.35 еВ відповідає оптичному переходу з вершини валентної зони на рівень дефекту, розташований у забороненій зоні кристалу. Цей результат узгоджується із даними фото-ЕПР, отриманими в роботі [12], де показано, що при збудженні $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ квантами 1.40 еВ в кристалі генеруються дірки, які захоплюються йонами Sn^{2+} з можливим формуванням поляронних станів [12]. Результати вимірювань ФДС та ФП показують, що метастабільним електронним рівнем є рівень $E_V + 1.35$ еВ. Важливо, що при освітленні кристала квантами 2.0 еВ спектр фото-ЕПР йонів Sn^{3+} зникає. На наш погляд, це може бути пов'язано із наявністю фотойонізаційних переходів із валентної зони на рівень поляронів за участю йонів Sn^{3+} з утворенням йонів Sn^{2+} . Оскільки в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є два нееквівалентні положення йонів Sn, то, очевидно, що оптичні переходи з енергіями 1.85 та 2.12 еВ можуть бути зумовлені акцепторною фотойонізацією таких рівнів. Смуга ФДС та ФП в зоні енергії 2.27 еВ зумовлена оптичними переходами з валентної зони на рівень $E_C - 0.28$ еВ, який є електронною пасткою, спостережуваною при вимірюваннях термомюлюмінесценції кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [13].

У спектрі ФП кристала $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.2$) проявляються смуги з максимумами при 1.33; 1.54; 2.21; 2.54; 2.94 та 3.58 еВ. Зразу відзначимо, що порівняно зі спектром ФП кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається значно менша інтенсивність фотоіндукованого струму і розрізняється менша кількість смуг. Враховуючи, що кристали $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ утворюють неперервний ряд твердих розчинів при заміщенні $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$, разом із пониженням температури сегнетоелектричного фазового переходу, можна очікувати й незначної зміни величини енергії електронних переходів. Водночас загальна структура енергетичних рівнів і відповідні електронні переходи повинні залишатися подібними. Як і в спектрі ФП кристала

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не спостерігається смуга, що відповідає фотойонізаційному переходу електрона валентної зони на рівень $E_v + 1.85$ еВ, так і у спектрі ФП кристала $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ не спостерігається жодної смуги на широкому плавному низькоенергетичному спаді від смуги 2.21 еВ аж до смуги 1.54 еВ. Як і для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у спектрі ФП кристалів $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ бачимо смуги фотойонізаційних переходів з енергією, більшою від ширини забороненої зони кристалів. Це може бути зумовлено переходами електронів валентної зони на верхні підзони зони провідності кристала, на існування яких указували при аналізі структури зони провідності кристала.

Вимірюючи спектри ФЛ кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при температурі $T = 4.5$ К. Для збудження використано азотний лазер ЛГИ-21. Вимірювали при постійній реєстрації ФЛ та в часовому вікні 3 нс після збуджувального імпульсу лазера.

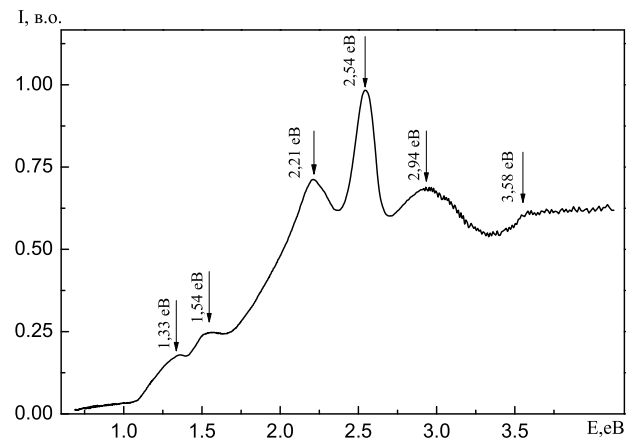


Рис. 4. Спектр фотопровідності кристала $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.2$), вирощеного методом газотранспортних реакцій, при $T = 78$ К, $U = 100$ В.

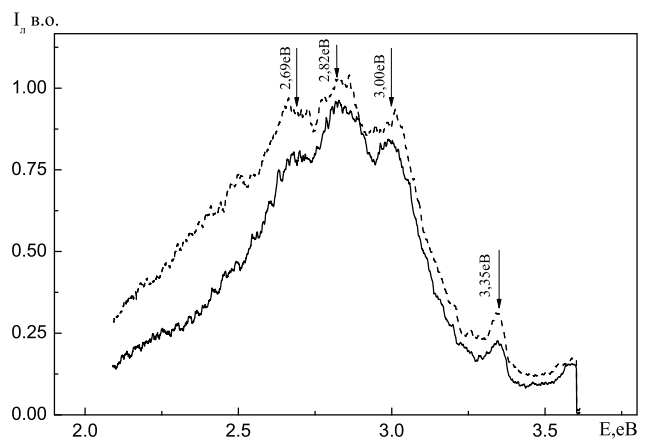


Рис. 5. Спектр ФЛ кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $T = 4.5$ К, збудження — ЛГИ-21. пунктирна крива — повна інтенсивність сигналу, суцільна — інтенсивність в часовому вікні 3 нс.

На рис. 5 показано спектр ФЛ кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в діапазоні 2.1 ÷ 3.5 eV при $T = 4.5$ K. Раніше [13] досліджували ФЛ цих кристалів в діапазоні 1.48 ÷ 2.07 eV при $T = 4.5$ K та збудженні ртутною лампою, тобто ФЛ при $E_{\text{fl}} \leq E_g$ кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Виявлено [13] два широкі максимуми ФЛ при енергіях 1.8 та 2.1 eV, які зумовлені оптичними переходами за участю енергетичних рівнів дефектів, характерних для досліджуваного кристала. Підвищення температури до 40 K приводить до сильного зменшення інтенсивності високоенергетичної смуги ФЛ. Автори [13] не пояснюють природи спостережуваних смуг та температурної поведінки їхньої інтенсивності. Дослідження термолюмінесценції $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [13] вказує на існування пасток носіїв заряду глибиною 41 і 88 меВ.

Наші дослідження ФЛ кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, показані на рис. 5, охоплюють спектральну область 2.1 ÷ 3.6 eV. Видно смуги при 2.9; 2.2; 3.0 та 3.55 eV, енергія яких перевищує ширину забороненої зони кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Розрахунок енергетичних зон [10] показує, що вище від дна нижньої зони провідності в інтервалі 1.2 eV спостерігається ще 5 підзон зони провідності. Враховуючи ці особливості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, можна вважати, що ці смуги ФЛ зумовлені електронно-дірковою рекомбінацією електронів підзон зони провідності з дірками валентної зони, тобто викликані зона-зонними переходами. Таке припущення узгоджується з результатами вимірювань спектрів ФДС та ФП, де також наявні смуги 2.0; 3.0 та 3.5 eV. Зауважимо, що смуга 3.0 eV є досить розмитою і проявляється у вигляді перегину, що не виключає існування смуги 2.2 eV. На низькоенергетичному краю спектра ФЛ при 2.3 eV спостерігається різниця в інтенсивностях стаціонарного і короткотривалого свічення. Оскільки інтенсивність стаціонарної ФЛ є більшою, то це вказує на існування повільної компоненти ФЛ. Різниця між інтенсивністю стаціонарної і короткотривалої ФЛ свідчить про існування широкої безструктурної смуги повільного свічення при енергії менше 2.5 eV, що для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ відповідає зона-зонним переходам між вершиною валентної зони та дном нижньої зони провідності при $T = 4.5$ K [4,5]. Як видно з рис. 5, смуги ФЛ, зумовлені зона-зонними переходами з участю верхніх підзон провідності, є швидкодіючими. Це показує, що процеси електрон-діркової рекомбінації за участю верхніх підзон зони провідності є швидкодіючими й відбуваються в наносекундному діапазоні.

На рис. 6 зображено енергетичну схему рівнів дефектів й електронні фотопереходи за участю цих рівнів та зон кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Одержані результати показують, що в цих кристалах маємо акцепторну йонізацію йонів Sn^{3+} . При цьому фотогенерована дірка може бути вільною або відносно слабозв'язаною з центром Sn^{2+} , що приводить до утворення метастабільних $(\text{Sn}^{2+} + h)$ поляронних станів. Ці стани розташовані у двох нееквівалентних позиціях. Окрім цього, наявні донорні стани ($D_1 - D_4$). Компенсація надлишкового позитивного заряду йонів Sn^{3+} відбувається цими донорами, концентрація яких у рівноважному

стані відповідає концентрації йонів Sn^{3+} . Милкі донорні стани виявлені також і в термолюмінесценції.

На підставі отриманих результатів можна запропонувати такий механізм фоторефрактивного ефекту в цих кристалах. При освітленні кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ інтерференційним полем He-Ne лазера ($h\nu = 1.96$ eV, $\lambda = 632.8$ нм) фоторефрактивна ґратка може записуватися в результаті фотойонізації електронів валентної зони на рівні Sn^{3+} з енергіями 1.85 eV і 2.12 eV. Зауважимо, що при $T = 300$ K центри Sn^{3+} з енергією фотойонізації 2.12 eV можуть йонізуватися внаслідок оптичних переходів за участю фотона ($h\nu = 1.96$ eV) та поглинання двох поздовжніх оптичних фотонів з енергією 76 меВ (607 cm^{-1}) [7]. У цьому випадку утворюються йони Sn^{2+} і вільні дірки у валентній зоні. Існування дірок як домінуючих носіїв заряду в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ підтверджують вимірювання EPR [14]. Дірки мігрують від зон високого освітлення до темних і, захоплюючись центрами Sn^{2+} , формують позитивно заряджені центри Sn^{3+} . Тому в максимально освітлених зонах інтерференційної картини концентрація центрів Sn^{3+} нижча, ніж та, яка потрібна для компенсації негативно заряджених донорних центрів. У темних областях кристала є надлишок центрів Sn^{3+} унаслідок захоплення дірок центрами Sn^{2+} . Поле просторового заряду шляхом електро-оптичного ефекту модулює показник заломлення та формує ґратку показника заломлення. Фазовий зсув між інтерференційним полем і ґраткою показника заломлення може приймати значення між 0 і π залежно від механізму переносу носіїв заряду. Дифузійний механізм запису приводить до фазового зміщення $\pi/2$, яке спричиняє енергообмін між пучками.



Рис. 6. Схема енергетичних рівнів дефектів й електронних фотопереходів у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [17].

Запропонована схема енергетичних рівнів дефектів у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дає змогу пояснити залежність спектрів ФДС від методу підготовки зразків.

Ураховуючи, що кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ характеризуються доменною структурою в сегнетоелектричному стані, можлива локалізація носіїв біля доменних стінок [15]. При нагріванні зразка вище від температури сегнетоелектричного фазового переходу ($\geq 337\text{K}$) доменна структура зникає і носії делокалізуються. Перехід $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в сегнетоелектричний стан дозволяє носіям заряду дифундувати і дрейфувати в полі доменної структури [15]. Перерозподіл інтенсивності між різними смугами ФДС, можливо, викликаний зменшенням концентрації йонів Sn^{3+} унаслідок захоплення вільних електронів. У цьому разі смуга 2.56 еВ, якій відповідає зона-зонний перехід, буде інтенсивнішою у спектрі.

Попереднє освітлення кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ світлом з енергією 2.56 еВ викликає фотогенерацію вільних носіїв заряду як у валентну, так і в зону провідності. Інтенсивність смуг ФДС 1.85 еВ і 2.12 еВ збільшена, можливо, зростанням концентрації йонів Sn^{3+} . Це, очевидно, захоплення вільних дірок центрами Sn^{2+} і перезарядження їх у стан Sn^{3+} . Окрім того, вільні дірки можуть захоплюватися йонами Sn^{2+} і утворювати діркові поляронні стани. Тому в цьому випадку тільки частина вільних електронів може рекомбінувати з вільними дірками. Інші електрони є вільними в зоні провідності. Це приводить до зростання темної провідності. Ці результати добре узгоджуються зі змінами фотоіндукованої темної провідності. Установлено, що освітлення кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ білим світлом спричиняє появу фотоіндукованої темної провідності [16], і опір зразка зменшується. Окрім цього, показано, що таке освітлення зумовлює зростання фоторефрактивності $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [14]. На нашу думку, це, можливо, викликано зростанням ефективної густини пасток унаслідок збільшення концентрації фотоіндукованих йонів Sn^{3+} .

IV. ВИСНОВКИ

Проведено комплексні оптичні та фотоелектричні дослідження кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ у спектральному діапазоні від 0.8 до 3.5 еВ. Виявлено ряд глибоких енергетичних рівнів у забороненій зоні кристалів. Показано, що рівень з енергією $E_V + 1.35\text{eV}$ пов'язаний із електронним метастабільним станом, а рівні з енергією $E_V + 1.85\text{eV}$ та $E_V + 2.12\text{eV}$ зумовлені акцепторною фотойонізацією йонів Sn^{3+} , що перебувають у двох нееквівалентних положеннях. Виявлено фотойонізацію донорних дефектів при енергіях 0.70; 0.87 та 0.98 еВ нижче від дна зони провідності. У спектрах фотолюмінесценції, фотодифузійного струму та фотопровідності виявлено смуги при енергіях, що перевищують значення ширини забороненої зони кристалів ($E_g = 2.50\text{eV}$) і, очевидно, відповідають зона-зонним переходам із участю верхньої валентної зони та декількох верхніх підзон провідності. Показано, що електронно-діркова рекомбінація за участю цих зон є швидкодіючою і перебуває в субнаносекундному діапазоні, а у випадку оптичних переходів із участю нижньої зони провідності такі процеси є повільнішими. Запропоновано схему енергетичних рівнів дефектів і зона-зонних електронних переходів у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Отримані результати засвідчили наявність у цих кристалах станів Sn^{2+} , Sn^{3+} і метастабільного $(\text{Sn}^{2+} + h)$ які розташовані у двох нееквівалентних позиціях. Крім того, виявлено донорні стани ($D_1 - D_4$). Показано, що зарядова компенсація кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ здійснюється трьома зарядовими станами йонів Sn і мілкими донорами. Запропоновано мікромеханізм виникнення фоторефрактивного ефекту. Встановлено, що фотоіндуковані зміни фотоелектричних властивостей визначаються електронним станом дефектів.

-
- [1] C. Carpentier, R. Nitsche, Mater. Res. Bull. **9**, 401 (1974).
 [2] S. Odoulov *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 2352 (1996).
 [3] A. Grabar *et al.*, Opt. Commun. **188**, 187 (2001).
 [4] R. Enjalbert *et al.*, Eur. Phys. J. B **8**, 169 (1999).
 [5] A. Shumelyuk *et al.*, Appl. Phys. B **72**, 707 (2001).
 [6] V. Kedyulich *et al.*, Ferroelectrics **254**, 243 (2001).
 [7] J. Hlinka, I. Gregora., V. Vorlicek, Phys. Rev. B **65**, 064308 (2002).
 [8] K. Kuepper *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 115101 (2003).
 [9] V. Fenchak *et al.*, Ferroelectrics **192**, 129 (1997).
 [10] Д. Берча *и др.*, Физ. тверд. тела **39**, 1219 (1997).
 [11] И. Китык *и др.*, Физ. тверд. тела **37**, 1883 (1995).
 [12] A. Ruediger *et al.*, Opt. Materials. **18**, 123 (2001).
 [13] S. Bravina *et al.*, Ferroelectrics **192**, 197 (1997).
 [14] A. Ruediger *et al.*, Opt. Materials. **18**, 123 (2001).
 [15] D. Lupascu., Yu. Genenko, N. Balke, Am. Ceram. Soc. **89**, 224 (2006).
 [16] A. Grabar, Ferroelectrics **192**, 155 (1997).
 [17] R. V. Gamernyk *et al.*, J. Phys.: Cond. Matt. **18**, 5323 (2006).

**OPTICAL AND PHOTOELECTRIC SPECTROSCOPY DEFECT OF
PHOTOREFRACTIVE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ AND $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTALS**

R. V. Gamernyk¹, Yu. P. Gnatenko², A. G. Slivka³

¹*Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyryla i Mefodija St., UA-79005, Lviv, Ukraine*

²*Institute of Physics of NAS of Ukraine, 46, Nauky Ave., UA-03028, Kyiv, Ukraine*

³*Uzhgorod National University, 46, Pidgorodnya St., Uzhgorod, UA-88000, Ukraine*

The low-temperature studies of absorption, photoluminescence, photodiffusion and photoconductivity spectra of epy $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals were carried out in the wide spectral range 0.8–3.5 eV. These allow to determine the position of defect energy levels relatively to the crystal energy bands. It was shown that the photoionization transitions from the level with the energy $E_v + 1.35$ eV to the conduction band are caused by the appearance of the electronic metastable state. In the optical and photoelectric spectra several bands were revealed with the energy more than the band gap of the crystal ($E_g=2.5$ eV). It was established that these bands are caused by the optical transitions between a valency band and some upper conduction bands. It was shown that the electron–hole recombination caused by the band-to-band transitions with the participation of the upper conduction subbands is fast and corresponds to the nanosecond region.