

А. АЙДЛА, Я. КИРС

## ИНФРАКРАСНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА КАДМИЯ С КРАЕВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Исследованы инфракрасные эффекты, термостимулированная проводимость и температурное тушение фотопроводимости и люминесценции в кристаллах сульфида кадмия с краевым излучением. При 77° К обнаружены оптическая вспышка и инфракрасное тушение краевого излучения и выяснен в общих чертах их механизм. Рассмотрен механизм температурного тушения фотопроводимости и краевого излучения.

### Введение

Краевое излучение неактивированных кристаллов CdS и ZnS было открыто Крегером [1]. Это излучение состоит из эквидистантных полос, появление которых связывается с одновременным возбуждением 0, 1, 2, 3... продольных оптических фононов в каждом акте рекомбинации. Различают две серии краевого излучения — длинноволновую и коротковолновую. Обычно длинноволновая серия наблюдается при температурах ниже 20° К, при более высоких температурах доминирует коротковолновая серия. Некоторые авторы предполагают существование большего числа серий [2, 3].

Для объяснения природы краевого излучения в CdS предлагались различные модели. Например, его связывают с аннигиляцией экситонов в кристаллической решетке [4, 5], с рекомбинацией захваченного дефектом электрона и свободной дырки [6], с рекомбинацией свободного электрона и захваченной дырки [7, 8], с рекомбинацией захваченных дефектами электрона и дырки [9, 10].

К настоящему времени довольно твердо установлено, что длинноволновая серия краевого излучения связана с донорно-акцепторными парами [11–13]. Коротковолновая серия в одних работах связывается также с рекомбинацией носителей на донорно-акцепторных парах [9, 10, 14], в других — с рекомбинацией свободного электрона и захваченной дырки [8, 11–13].

До сих пор относительно мало внимания уделялось изучению инфракрасных (ИК) эффектов в кристаллах с краевым излучением. Известна работа Лэмба, Клика и Декстера [6], в которой они исследовали влияние инфракрасного света ( $h\nu = 1 \text{ эВ}$ ) на предварительно возбужденные кристаллы CdS при 77 и 4° К. Вспышка зеленого излучения была обнаружена ими лишь при 4° К. В работе [15] указывается на существование оптической вспышки в механически стимулирующихся кристаллах при 77° К.

В настоящей работе исследованы ИК эффекты в кристаллах сульфида кадмия с краевым излучением при температуре 77° К. Для получения дополнительной информации о механизме этого излучения выполнено более детальное исследование оптической вспышки, ИК тушения фотопроводимости и люминесценции, термостимулированной проводимости (ТСП) и температурных зависимостей фотопроводимости и люминесценции.

## Методика

Использовалась в основном методика, описанная в [16].

Спектры стимуляции, световые суммы, временной ход и температурное тушение оптической вспышки зеленого краевого излучения снимались фотоэлектронным умножителем ФЭУ-27 со светофильтром СЗС-22 и электронно-лучевым осциллографом постоянного тока, изготовленным Львовским политехническим институтом. При исследовании температурной зависимости оптической вспышки использовались кратковременные (1/100 сек) импульсы ИК света. Источником ИК света служила лампа накаливания. Соответствующая спектральная область выделялась светофильтрами (КС-19, ИКС-3) или же для этого использовался двойной монохроматор ДМР-4. Спектры оптической вспышки были сняты с помощью системы затворов, автоматически воспроизводящих процессы возбуждения (возбуждение производилось ртутной линией 365 нм) и ИК стимуляции. Вспышка воспроизводилась каждый раз через 0,5 сек после прекращения возбуждения. Интенсивность возникающего излучения регистрировалась через монохроматор УМ-2 фотоэлектронным умножителем ФЭУ-27 и электронно-лучевым осциллографом постоянного тока. Для параллельных измерений временного хода оптической вспышки и ИК тушения проводимости применялся двухлучевой осциллограф «Дуоскоп».

Объектами исследования служили преднамеренно не активированные монокристаллы CdS, выращенные из паровой фазы методом возгонки. Кристаллы обозначены в тексте номерами выращенных партий, из которых они отобраны.

## Экспериментальные результаты

Исследованные монокристаллы CdS обладали при температуре 77°K преимущественно зеленым — краевым излучением (рис. 1). Относительная интенсивность колебательных полос изменяется от кристалла к кристаллу. Встречаются кристаллы, у которых бесфононная полоса ( $\lambda = 512$  нм) сильно ослаблена и колебательная структура спектра выражена слабо (напр., кристалл 92). Были сняты также спектры излучения и при слабом возбуждении (0,2% от обычного возбуждения). Они не были сдвинуты по сравнению со спектрами излучения при максимальном возбуждении.

Измерены спектры фотопроводимости исследованных кристаллов при температуре 77°K (рис. 2). У кристаллов с ослаб-

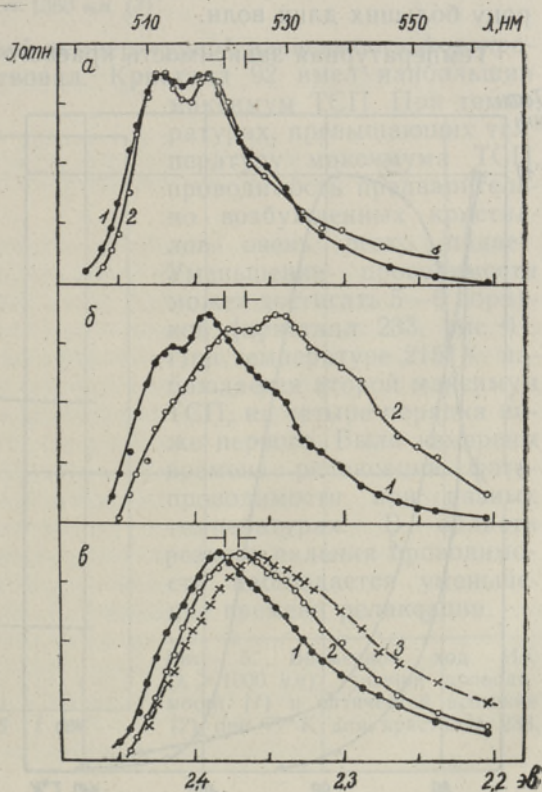


Рис. 1. Спектры излучения (1), оптической вспышки (2) и послесвечения (3) при 77°K для кристаллов CdS: а — 209; б — 233; в — 92.

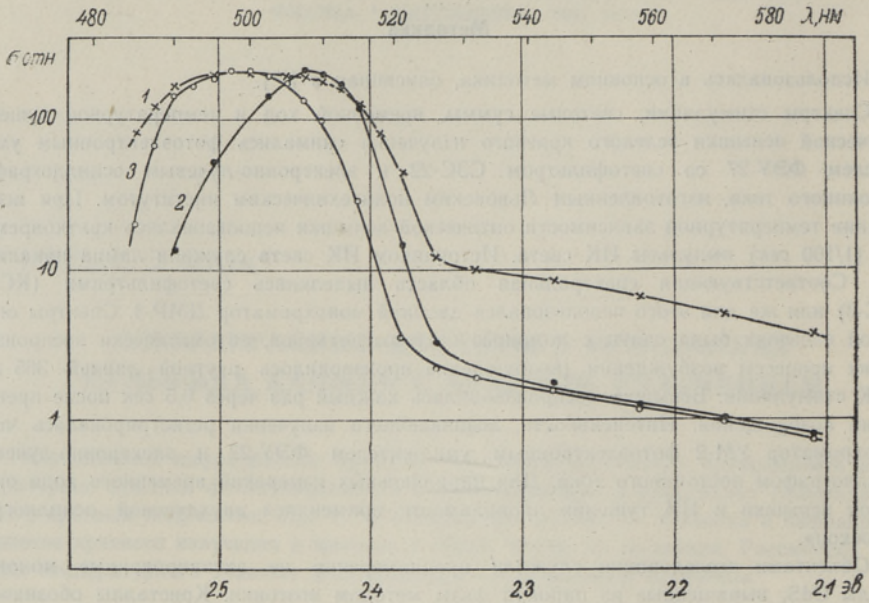
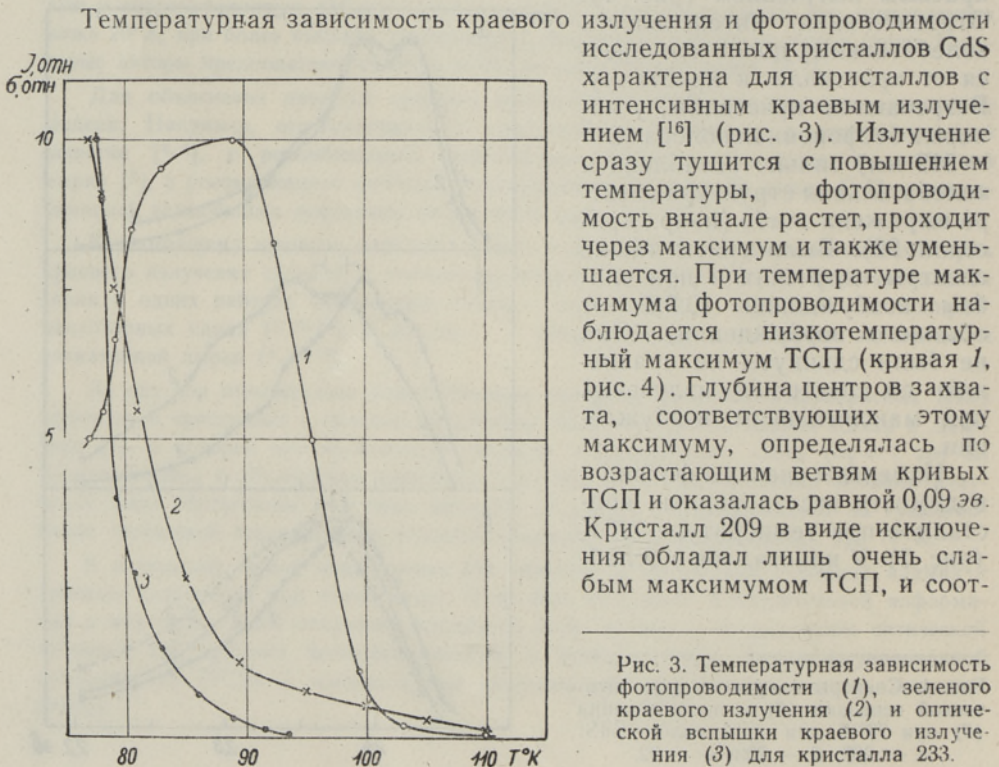


Рис. 2. Спектры фотопроводимости при  $77^\circ\text{K}$  для кристаллов CdS: 1 — 92; 2 — 233; 3 — 209.

ленной бесфонной полосой длинноволновый спад спектров fotocувствительности на краю собственного поглощения несколько смещен в сторону больших длин волн.



Температурная зависимость краевого излучения и фотопроводимости исследованных кристаллов CdS характерна для кристаллов с интенсивным краевым излучением [16] (рис. 3). Излучение сразу тушится с повышением температуры, фотопроводимость вначале растет, проходит через максимум и также уменьшается. При температуре максимума фотопроводимости наблюдается низкотемпературный максимум ТСП (кривая 1, рис. 4). Глубина центров захвата, соответствующих этому максимуму, определялась по возрастающим ветвям кривых ТСП и оказалась равной  $0,09\text{ эВ}$ . Кристалл 209 в виде исключения обладал лишь очень слабым максимумом ТСП, и соот-

Рис. 3. Температурная зависимость фотопроводимости (1), зеленого краевого излучения (2) и оптической вспышки краевого излучения (3) для кристалла 233.

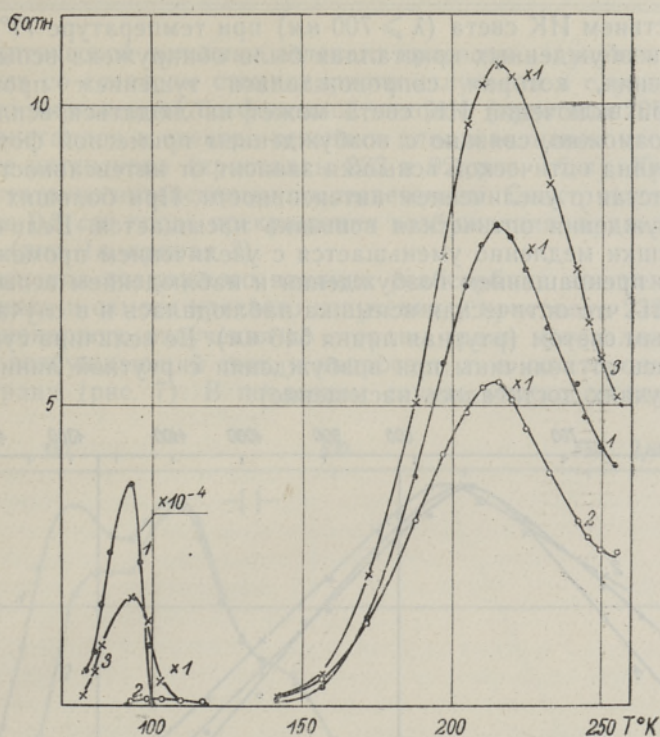


Рис. 4. Кривые термостимулированной проводимости для кристалла 233 без предварительного облучения ИК светом (1) и после облучения ИК светом  $\lambda = 900$  нм (2) и  $\lambda = 1360$  нм (3).

ветствующий максимум на кривой температурной зависимости фотопроводимости практически отсутствовал. Кристалл 92 имел наибольший максимум ТСП. При температурах, превышающих температуру максимума ТСП, проводимость предварительно возбужденных кристаллов очень резко падает. Уменьшение проводимости может достигать 5—6 порядков (кристалл 233, рис. 4). При температуре 215° К наблюдается второй максимум ТСП, на четыре порядка ниже первого. Были измерены времена релаксации фотопроводимости при разных температурах. В области резкого падения проводимости наблюдается уменьшение времени релаксации.

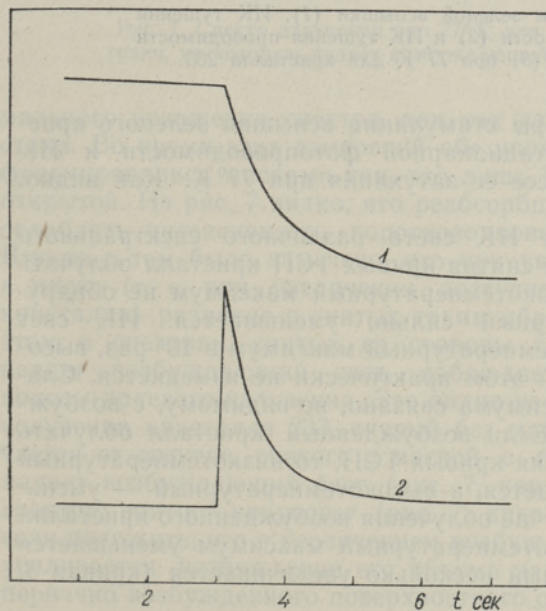


Рис. 5. Временной ход ИК ( $\lambda \geq 1000$  нм) тушения проводимости (1) и оптической вспышки (2) при 77° К для кристалла 233.

Под действием ИК света ( $\lambda \geq 700$  нм) при температуре  $77^\circ\text{K}$  в предварительно возбужденных кристаллах была обнаружена вспышка зеленого излучения, которая сопровождалась тушением проводимости (рис. 5). При включении ИК света может наблюдаться всплеск фототока, что, возможно, связано с возбуждением примесной фотопроводимости. Величина оптической вспышки зависит от интенсивности возбуждения, возрастая с увеличением интенсивности. При больших интенсивностях возбуждения оптическая вспышка насыщается. Величина оптической вспышки медленно уменьшается с увеличением промежутка времени между прекращением возбуждения и наблюдением вспышки. Следует отметить, что оптическая вспышка наблюдалась и в случае возбуждения зеленым светом (ртутная линия 546 нм). Ее величина существенно не отличалась от величины при возбуждении с ртутной линией 365 нм (в обоих случаях достигалось насыщение).

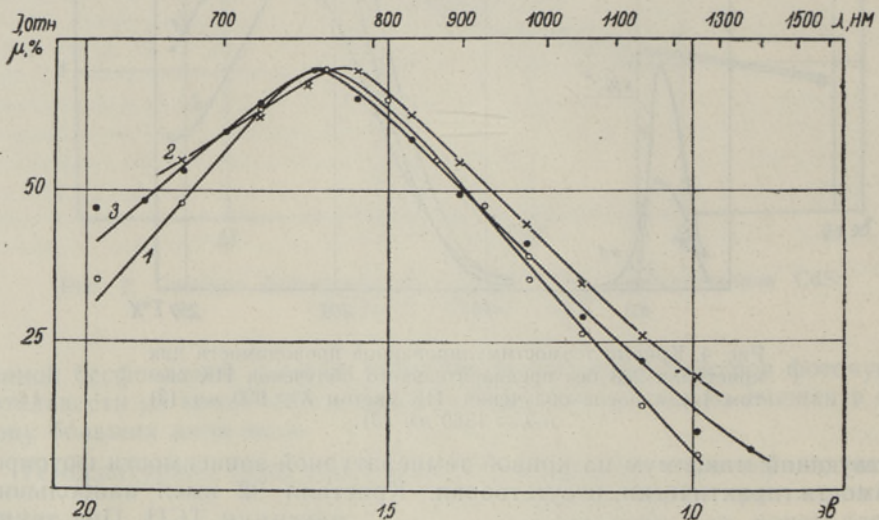


Рис. 6. Спектры стимуляции зеленой вспышки (1), ИК тушения стационарной фотопроводимости (2) и ИК тушения проводимости во время ее затухания (3) при  $77^\circ\text{K}$  для кристалла 233.

На рис. 6 изображены спектры стимуляции вспышки зеленого краевого излучения, ИК тушения стационарной фотопроводимости и ИК тушения проводимости в процессе ее затухания при  $77^\circ\text{K}$ . Как видно, эти спектры хорошо совпадают.

Было исследовано действие ИК света различного спектрального состава на ТСП. Если во время снятия кривых ТСП кристалл облучать ИК светом с  $\lambda = 900$  нм, то низкотемпературный максимум не обнаруживается, а высокотемпературный сильно уменьшается. ИК свет с  $\lambda = 1360$  нм уменьшает низкотемпературный максимум в  $10^4$  раз, высокотемпературный максимум при этом практически не изменяется. Слабое увеличение последнего максимума связано, по-видимому, с возбуждающим действием ИК света. Если возбужденный кристалл облучать ИК светом с  $\lambda = 900$  нм до снятия кривых ТСП, то низкотемпературный максимум также не обнаруживается, а высокотемпературный — уменьшается (кривая 2, рис. 4). В случае облучения возбужденного кристалла ИК светом с  $\lambda = 1360$  нм низкотемпературный максимум уменьшается в  $10^4$  раз, а высокотемпературный несколько увеличивается (кривая 3, рис. 4).

Спектр оптической вспышки зеленого краевого излучения практически совпадает со спектром стационарного излучения в случае кристаллов с хорошо выраженной бесфонной полосой (кристалл 209, рис. 1а). У других кристаллов в спектре вспышки длинноволновая часть относительно более интенсивна (кристаллы 233 и 92, рис. 1б, в). Кристалл 92 обладал достаточно интенсивным послесвечением. Спектр послесвечения, снятый через 0,5 сек после прекращения возбуждения, приведен на том же рисунке (рис. 1в, кривая 3).

Для выяснения возможного влияния реабсорбции на спектры оптической вспышки и самого краевого излучения у кристалла 233 был снят спектр стационарного излучения со стороны грани кристалла, на которую падает возбуждающий свет, и напросвет, т. е. со стороны противоположной грани (рис. 7). В последнем случае можно ожидать макси-

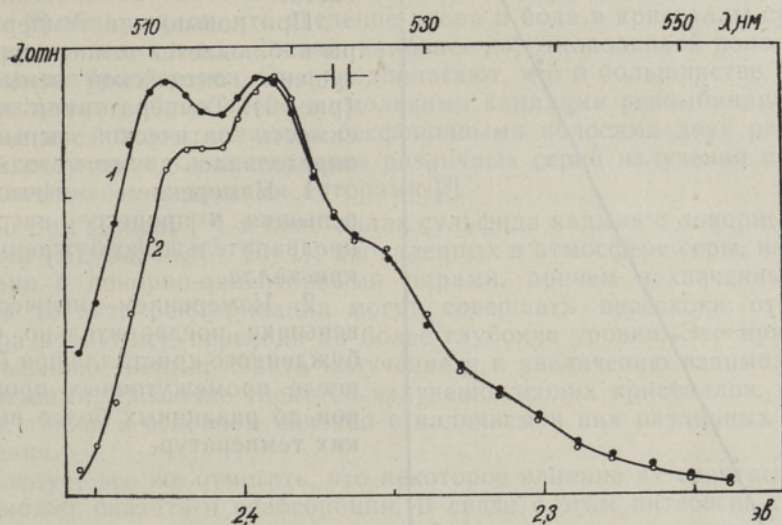
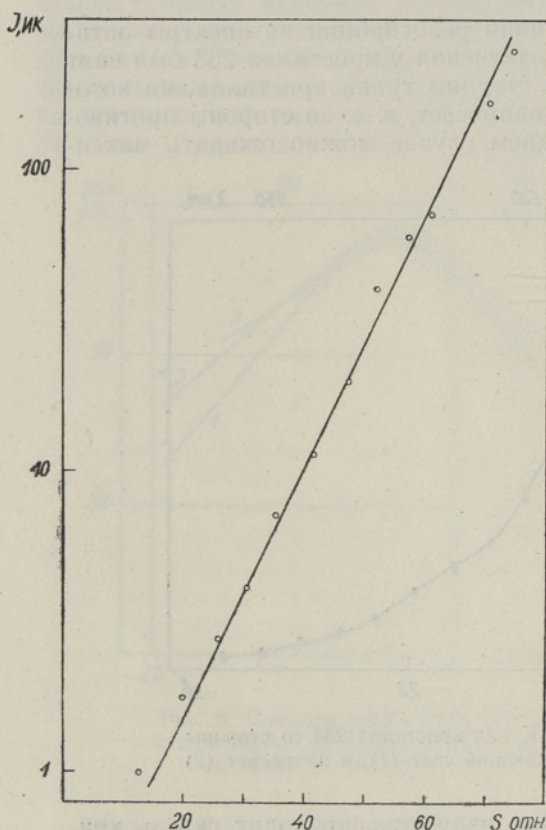


Рис. 7. Спектр излучения при 77° К для кристалла 233 со стороны грани, на которую падает возбуждающий свет (1), и напросвет (2).

мального искажения спектра, так как излучение проходит сквозь кристалл. Во время этих измерений обе упомянутые грани кристалла диафрагмировались масками так, что лишь  $\frac{1}{3}$  его поверхности оставалась открытой. Из рис. 7 видно, что реабсорбция может в некоторой степени ослаблять интенсивность коротковолновой части спектра излучения. Вместе с тем было замечено, что при увеличении размеров отверстия в маске (т. е. при увеличении доступной возбуждению поверхности кристалла) различие в снятых таким образом спектрах стирается. При этом в спектрах, снятых со стороны грани кристалла, на которую падает возбуждающий свет, наблюдается ослабление бесфонной полосы краевого излучения. Это видно из сравнения рис. 1б и 7. Спектр излучения кристалла 233, снятый без маски (рис. 1б, кривая 1), отличается от спектра, снятого с маской с грани кристалла, на которую падает возбуждающий свет (рис. 7, кривая 1), и мало отличается от спектра, снятого напросвет (рис. 7, кривая 2). Все это можно понять, если положить, что с увеличением возбуждаемой поверхности кристалла усиливается возбуждение его объема за счет реабсорбции излучения первично возбужденного поверхностного слоя. Спектр излучения объема кристалла, естественно, больше искажается реабсорбцией.

У кристалла 233 был измерен временной ход оптической вспышки в коротковолновой ( $\lambda < 525 \text{ нм}$ ) и длинноволновой ( $\lambda > 530 \text{ нм}$ ) области ее спектра. Выяснилось, что в длинноволновой области спектра оптическая вспышка затухает несколько медленнее по сравнению с коротковолновой областью.

Далее была измерена зависимость световой суммы оптической вспышки зеленого краевого излучения от интенсивности ИК света



( $\lambda \geq 700 \text{ нм}$ ). Полученные данные (рис. 8) показывают, что световая сумма оптической вспышки уменьшается примерно логарифмически с уменьшением интенсивности ИК света.

При повышении температуры наблюдается температурное тушение оптической вспышки (рис. 3). Температурная зависимость оптической вспышки определялась двумя методами:

1. Измерением оптической вспышки в процессе нагрева предварительно возбужденного кристалла.

2. Измерением оптической вспышки предварительно возбужденного кристалла при  $77^\circ\text{K}$  после промежуточных прогревов до различных более высоких температур.

Рис. 8. Зависимость световой суммы ( $S$ ) оптической вспышки от интенсивности ( $I$ ) ИК света ( $\lambda \geq 700 \text{ нм}$ ) при  $77^\circ\text{K}$  для кристалла 233.

Рассчитанные по экспериментальным данным двух методов энергии активации практически не различались и были равны  $0,13 \div 0,15 \text{ эв}$ . Энергия активации определялась по относительным величинам вспышки при разных температурах [17].

Для выяснения вопроса о том, зависит ли температурное тушение оптической вспышки от природы центров свечения, была измерена температурная зависимость оранжево-красной оптической вспышки у кристалла 243-2. Выяснилось, что энергия активации температурного тушения этой вспышки равна  $0,16 \div 0,17 \text{ эв}$ , т. е. близка к энергии активации температурного тушения вспышки краевого излучения. Следует отметить, что из-за высвечивания светосуммы действительная энергия активации может быть меньше определенной нами экспериментально.

При облучении ИК светом ( $\lambda \geq 700 \text{ нм}$ ) кристаллов, обладающих интенсивным краевым излучением, в случае слабого стационарного возбуждения было обнаружено инфракрасное тушение зеленого краевого излучения. У некоторых кристаллов (напр., 233) ИК тушение достигает 20%. С другой стороны, интенсивность стационарного излучения неко-

торых кристаллов (напр., 92) увеличивается под действием ИК света ( $\lambda \geq 700$  нм). Выяснилось, что такие кристаллы обладают достаточно сильной антистоксовой люминесценцией, т. е. увеличение интенсивности их свечения под влиянием ИК света связано с возбуждающим действием последнего. У кристаллов, обнаруживающих ИК тушение краевого излучения, антистоксова люминесценция относительно слаба. Отметим, что антистоксова люминесценция в CdS описана в работах [18-20].

### Обсуждение результатов

По литературным данным, ослабление бесфононной полосы и колебательной структуры высокотемпературной серии краевого излучения обычно связывается с влиянием донорных примесей [3, 12]. Марлор и Вуудс [3] обнаружили, что введение хлора и йода в кристаллы сульфида кадмия приводит к ослаблению наиболее коротковолновой полосы высокотемпературной серии. Они предполагают, что в большинстве кристаллов излучение обусловлено несколькими каналами рекомбинации и что первые две полосы являются бесфононными полосами двух различных серий излучения. Существование различных серий излучения при 77° К предполагалось и другими авторами [2].

По Ван Доорну [12], в кристаллах сульфида кадмия с донорными примесями (Al, Ga, In, Cl, Br, I), прокаленных в атмосфере серы, излучение связано с донорно-акцепторными парами, причем захваченные электроны до акта рекомбинации могут совершать перескоки от одного центра к другому, переходя на более глубокие уровни. Это приводит к уменьшению энергии кванта излучения и к увеличению взаимодействия с фононами. Различие спектров излучения наших кристаллов, по-видимому, также в основном связано с наличием в них различных центров свечения.

Следует все же отметить, что некоторое влияние на спектры излучения может оказать и реабсорбция. В связи с этим интересно сравнить результаты, приведенные на рис. 1 и 2. Нетрудно видеть, что у кристаллов, в спектрах излучения которых сильно ослаблена бесфононная полоса, спад спектра фоточувствительности на краю собственного поглощения смещен в длинноволновую сторону. Так как спад фоточувствительности в длинноволновой области обусловлен уменьшением поглощения [21], то можно полагать, что ослабление коротковолновой полосы в какой-то мере связано с реабсорбцией коротковолновой части краевого излучения кристаллом. Выполненные нами ориентировочные измерения спектров поглощения также показали, что у кристаллов со слабо выраженной бесфононной полосой спектр поглощения несколько смещен в длинноволновую сторону. Корректных спектров поглощения не удалось получить из-за несовершенной формы наших кристаллов.

Спектры оптической вспышки кристаллов с хорошо выраженной бесфононной полосой совпадают со спектрами стационарного излучения. Оптическая вспышка и стационарное излучение таких кристаллов связаны, по всей вероятности, с одними и теми же центрами излучения. В спектрах оптической вспышки остальных кристаллов длинноволновая область спектра относительно более интенсивна. На первый взгляд может показаться, что относительно усиление интенсивности длинноволновой части спектра вспышки может быть связано с реабсорбцией его коротковолновой части кристаллом. Дело в том, что вследствие слабого поглощения стимулирующего света оптическая вспышка может быть в большей мере связана с объемом кристалла по сравнению со



стационарным излучением, которое возбуждается на поверхности кристалла (возбуждение производилось ртутной линией 365 нм). Однако сравнение спектра стационарного излучения кристалла 233, снятого со стороны грани кристалла, на которую падает возбуждающий свет, со спектром, снятым напросвет (рис. 7), показывает, что обусловленное реабсорбцией искажение спектров не настолько велико, чтобы им можно было объяснить наблюдающееся различие спектров стационарного излучения и оптической вспышки.

По-видимому, в спектрах оптической вспышки кристаллов с ослабленной бесфонной полосой более сильно выражено излучение каких-то иных центров, роль которых в стационарном излучении относительно слаба. Различие временных ходов оптической вспышки в коротковолновой и в длинноволновой части спектра кристалла 233 также указывает, что имеются различные центры излучения и измеренный спектр оптической вспышки является составным. Сдвиг спектра после свечения кристалла 92 тоже свидетельствует в пользу последнего утверждения. По литературным данным, такой сдвиг должен наблюдаться при рекомбинации на донорно-акцепторных парах [11, 12]. В этом случае и уменьшение интенсивности возбуждения должно сопровождаться сдвигом спектра стационарного излучения. Однако на наших кристаллах сдвиг спектра излучения при изменении интенсивности возбуждения не установлен.

Оптическая вспышка сопровождается тушением фотопроводимости (рис. 5). Как известно [22], ИК тушение фотопроводимости обусловлено освобождением дырок с центров чувствительности. Центры чувствительности характеризуются большой вероятностью захвата неосновных носителей (дырок) и малой вероятностью последующего захвата основных носителей тока (электронов). Такими центрами могут быть центры рекомбинации с малой вероятностью захвата электронов или дырочные центры захвата. Совпадение спектров ИК тушения фотопроводимости и стимуляции оптической вспышки убедительно свидетельствует о том, что оптическая вспышка краевого излучения связана с освобождением дырок с центров чувствительности. Освобожденные ИК светом дырки, по всей вероятности, локализируются частично на центрах краевого излучения и рекомбинируют затем с электронами. В зависимости от природы центров краевого излучения (акцепторные центры или донорно-акцепторные пары) мы, по-видимому, имеем дело с рекомбинацией локализовавшихся на них дырок со свободными или захваченными электронами.

У исследованных нами кристаллов глубина центров захвата 0,09 эв. В пользу электронного знака этих центров говорит прежде всего тот факт, что температурная зависимость фотопроводимости имеет максимум при температуре, соответствующей освобождению носителей тока с этих центров. У кристалла 209 со слабым максимумом ТСП максимум на кривой температурной зависимости фотопроводимости (даже при слабом возбуждении) практически отсутствует. Электронные центры захвата глубиной 0,09 эв, по всей вероятности, не являются центрами излучения коротковолновой серии. Об этом говорит следующее. Во-первых, кристалл 209 имеет сильное зеленое краевое излучение, несмотря на малую концентрацию этих уровней (слабый пик ТСП). Во-вторых, при слабом возбуждении краевое излучение достигает своего стационарного значения за короткое время, тогда как заполнение уровней 0,09 эв электронами происходит относительно медленно (кристалл 233). Это установлено при измерении кривых ТСП в зависимости от длительности возбуждения.

У кристаллов 233 и 92 концентрация электронных уровней глубиной 0,09 эв значительно больше по сравнению с кристаллом 209. У этих же кристаллов наблюдаются усложнение спектров краевого излучения и различие в спектрах оптической вспышки и стационарного излучения. Это говорит о том, что возможность участия центров захвата в излучении и оптической вспышке таких кристаллов нельзя все же полностью исключить (см. ниже).

При облучении предварительно возбужденного кристалла ИК светом наблюдается опустошение электронных уровней захвата (рис. 4). По всей вероятности, это связано в основном с термической ионизацией центров захвата при вызываемом ИК светом уменьшении концентрации электронов в зоне проводимости. Время жизни электронов на этих центрах захвата при 77° К, видимо, достаточно мало, и концентрация электронов на них следует за изменением их концентрации в зоне проводимости. В пользу этого свидетельствует следующий экспериментально наблюдавшийся факт. Соотношение между величиной проводимости в максимуме ТСП и величиной проводимости до начала повышения температуры остается постоянным в широком интервале изменения проводимости возбужденных кристаллов (проводимость изменялась облучением предварительно возбужденных кристаллов ИК светом или же применением возбуждающего света различной интенсивности). На возможность термического освобождения электронов с центров захвата указывает и достаточно сильная температурная зависимость фотопроводимости при температурах, близких к 77° К (рис. 3).

Однако не исключено, что в опустошении центров захвата играет некоторую роль и рекомбинация захваченных электронов со свободными дырками или дырками, локализующимися на акцепторных дефектах. Последнее возможно в том случае, если рассматриваемые центры захвата входят в состав донорно-акцепторных пар. Если такой механизм действительно имеет место, то различие спектров стационарного излучения и вспышки можно в принципе объяснить большим относительным весом связанного с центрами захвата излучения в спектрах оптической вспышки. Освобождение электронов с центров захвата путем поглощения ИК света самими центрами кажется маловероятным, так как энергия квантов значительно превышает глубину центров захвата.

Температурное тушение краевого излучения и фотопроводимости связывается обычно с термической ионизацией дырок с центров излучения [8, 9, 16]. Считается, что наряду с центрами краевого излучения в кристаллах имеются и более эффективные центры безызлучательной рекомбинации. Переход дырок на эти центры приводит к тушению излучения и фотопроводимости. О существовании центров безызлучательной рекомбинации в исследуемых кристаллах говорит зависимость светосуммы оптической вспышки от интенсивности ИК света (рис. 8). С уменьшением ИК света увеличивается относительная интенсивность безызлучательных переходов и уменьшается светосумма оптической вспышки [23].

Температурное тушение оптической вспышки нельзя, однако, объяснить термическим освобождением дырок с центров излучения. Действительно, дырки в предварительно возбужденных кристаллах локализованы не на центрах свечения, а на центрах чувствительности. Поэтому температурное тушение вспышки, по всей вероятности, связано с термическим освобождением дырок с центров чувствительности. Об этом свидетельствует также температурная зависимость оранжево-красной вспышки кристалла 243-2, которая тушится в том же температурном интервале и практически с той же энергией активации. Само оранжево-красное излучение в этом температурном интервале не тушится.

Центры чувствительности в наших кристаллах являются в сущности дырочными центрами захвата, т. е. обладают малым сечением захвата для электронов. Действительно, после возбуждения при  $77^\circ \text{K}$  кристаллы обладают значительной проводимостью, которая затухает достаточно медленно (см. также [11, 15]). После прогрева предварительно возбужденных кристаллов до температур, превышающих максимум ТСП, проводимость резко падает на 5—6 порядков и вспышка не обнаруживается. Это также свидетельствует о том, что в рассматриваемом температурном интервале происходит термическое освобождение дырок с центров чувствительности. Существование в кристаллах CdS дырочных центров захвата глубиной  $\sim 0,11 \text{ эв}$  было раньше установлено в работах [24, 25].

Термическая ионизация дырок с центров чувствительности наблюдается в том же температурном интервале, где тушится фотопроводимость. Отсюда следует, что температурное тушение фотопроводимости может быть связано не только с освобождением дырок с центров краевого излучения, но и с их освобождением с центров чувствительности. Скорее всего, последний процесс является определяющим, так как именно центры чувствительности обуславливают высокую фоточувствительность кристаллов. Смещение кривой температурного тушения фотопроводимости по отношению к соответствующей кривой оптической вспышки легко объяснить, если учесть, что при этих температурах происходит освобождение электронов с центров захвата.

Температурное тушение стационарного излучения нельзя, однако, приписывать термическому освобождению дырок с центров чувствительности. При освобождении дырок ИК светом, во-первых, наблюдается вспышка зеленого излучения. Это показывает, что освобожденные ИК светом дырки могут рекомбинировать излучательно, т. е. они частично переходят на центры излучения. Во-вторых, наблюдается сильное ИК тушение фотопроводимости и лишь слабое тушение стационарного краевого излучения. Различие в величине тушения, по-видимому, объясняется тем, что фотопроводимость уменьшается в результате перехода дырок с центров чувствительности как на центры безызлучательной рекомбинации, так и на центры краевого излучения. Вместе с тем лишь переход дырок на центры безызлучательной рекомбинации может приводить к уменьшению интенсивности излучения, уменьшая концентрацию электронов в зоне проводимости. Переход дырок под действием ИК света на центры излучения будет в какой-то мере компенсировать ослабление интенсивности излучения, вызванное уменьшением концентрации электронов в зоне проводимости. Исходя из этих соображений, при термическом освобождении дырок с центров чувствительности следовало бы также ожидать лишь незначительного уменьшения интенсивности излучения, если бы не прошла непосредственная термическая ионизация дырок с центров излучения. Поэтому в согласии с литературными данными температурное тушение стационарного излучения должно быть главным образом связано с термическим освобождением дырок с центров излучения.

Таким образом, полученный экспериментальный материал, по всей вероятности, свидетельствует о том, что в одной и той же температурной области происходит освобождение дырок как с центров излучения, так и с центров чувствительности. Следует отметить, что энергия термического освобождения дырок с центров чувствительности ( $0,13 \text{ эв}$ ), определенная по температурной зависимости оптической вспышки, значительно меньше энергии их оптического освобождения ( $1,6 \text{ эв}$ ). Это, возможно, связано со сложной энергетической структурой центра. При

поглощении ИК света электроны переводятся на один из верхних уровней, откуда переходят на нижний. В случае температурного тушения оптической вспышки и фотопроводимости дырки освобождаются непосредственно с нижнего уровня. Известно, что с переходами подобного рода обычно связываются ИК полосы излучения в CdS [26-29].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kröger F. A., Physica, **7**, 1 (1940).
2. Uchida I., J. Phys. Soc. Japan, **21**, 645 (1966).
3. Marlor G. A., Woods J., Brit. J. Appl. Phys., **16**, 797 (1965).
4. Разбирин Б. С., ФТТ, **6**, 318 (1964).
5. Kröger F. A., Meyer H. J., Physica, **20**, 1149 (1954).
6. Lambe J. J., Klick C. C., Dexter D. L., Phys. Rev., **103**, 1715 (1956).
7. Collins R. J., J. Appl. Phys., **30**, 1135 (1959).
8. Spear W. E., Bradberry G. W., Phys. stat. sol., **8**, 649 (1965).
9. Maeda K., J. Phys. Chem. Solids, **26**, 1419 (1965).
10. Goede C., Gutsche E., Phys. stat. sol., **17**, 911 (1966).
11. Colbow K., Phys. Rev., **141**, 742 (1966).
12. Van Doorn C. Z., Philips Res. Repts, **21**, 163 (1966).
13. Pedrotti L. S., Reynolds D. C., Phys. Rev., **120**, 1664 (1960).
14. Condas G. A., Yee J. H., Appl. Phys. Letters, **9**, 188 (1966).
15. Warschauer D. M., Reynolds D. C., J. Phys. Chem. Solids, **13**, 251 (1960).
16. Айдла А., Кирс Я., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, 354 (1966).
17. Фок М. В., Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, М., «Наука», 1964, стр. 55.
18. Halsted R. E., Apple E. F., Prener J. S., Phys. Rev. Letters, **2**, 420 (1959).
19. Halsted R. E., Apple E. F., Prener J. S., Piper W. W., Proc. Int. Conf. Semiconductor Phys. (Prague, 1960), Prague, 1961, p. 776.
20. Broser I., Broser-Warminsky R., Schulz H.-J., Proc. Int. Conf. Semiconductor Phys. (Prague, 1960), Prague, 1961, p. 771.
21. Ting-yuan Tang, Kuo-yu Kao, Festkörperphysik u. Physik d. Leuchtstoffe (Erfurt, 1957), Berlin, 1958, S. 62.
22. Bube R. H., Photoconductivity of Solids, N. Y. — London, 1960.
23. Mason D. E., Rev. Modern Physics, **37**, 743 (1965).
24. Niekisch E. A., Proc. Int. Conf. Semiconductor Phys., (Prague, 1960), Prague, 1961, p. 1073.
25. Auth J., J. Phys. Chem. Solids, **18**, 261 (1961).
26. Browne P. F., J. Electronics, **2**, 1 (1956).
27. Browne P. F., J. Electronics, **2**, 154 (1956).
28. Garlick G. F. J., J. Phys. Chem. Solids, **8**, 449 (1959).
29. Garlick G. F. J., Fatehally R. A., Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, **4**, 741 (1960).

A. AIDLA, J. KIRS

### INFRAPUNASED NÄHTUSED ÄÄREKIIRGUSEGA CdS KRISTALLIDES

77° K temperatuuril intensiivse rohelise äärekiirgusega CdS monokristallidel uuriti infrapunase kiirguse mõju luminesentsile ja fotojuhtivusele, termostimuleeritud juhtivust, fotoluminesentsi ja fotovoolu temperatuurilist sõltuvust. Avastati rohelise äärekiirguse optiline sähvatus ja infrapunane kustutamine. Need nähtused seostatakse aukude vabastamisega tundlikkuse tsentritelt infrapunase kiirguse mõjul. Vaadeldakse fotojuhtivuse ja äärekiirguse temperatuurilise kustutamise mehhanismi.

A. AIDLA, J. KIRS

### INFRARED EFFECTS IN CADMIUM SULPHIDE CRYSTALS WITH EDGE EMISSION

The effects of infrared on the luminescence and photoconductivity, conductivity glow curves, temperature dependence on photoluminescence and photoconductivity have been investigated in single crystals of cadmium sulphide with intense green edge emission at 77° K. Infrared stimulation and quenching of green edge emission are discovered. It is concluded that these phenomena are due to the release of holes from sensitizing centres by infrared radiation. Temperature quenching of photoconductivity and green edge emission are discussed.