

В. А. АРХАНГЕЛЬСКАЯ

**ИНФРАКРАСНАЯ ПОЛОСА ИЗЛУЧЕНИЯ И КИНЕТИКА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СЕРНИСТОМ КАДМИИ
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГАШЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 VII 1954)

При исследовании кинетики свечения и фотопроводимости сросшихся монокристаллов сернистого кадмия* мы столкнулись с некоторыми явлениями, объяснить которые можно, только предположив существование еще одной, кроме известных зеленой и красной, полосы излучения CdS, находящейся в близкой инфракрасной области спектра. Для обнаружения новой полосы излучения CdS мы воспользовались электроннооптическим преобразователем с кислородно-цезиевым фотокатодом. Люминесценция образцов возбуждалась светом ртутной лампы СВДШ-250-3, прошедшим через светофильтр СЗС-10, и проектировалась на щель спектрографа ИСП-51. Изображение спектра в фокальной плоскости камеры спектрографа проектировалось на фотокатод преобразователя. Изображение полос излучения и реперных линий (неон, ртуть) на люминесцирующем экране преобразователя можно было наблюдать глазом или фотографировать на пленку.

На рис. 1 приведены фотографии спектров излучения одного из образцов CdS при 20, 60 и 160° С. Отчетливо видно постепенное развитие более длинноволновой полосы с ростом температуры. Примерное положение максимума полосы можно оценить как 950 мμ. Увеличение температуры свыше 200° приводило к быстрому гашению инфракрасной полосы. При охлаждении нагретых на свету образцов до комнатной температуры интенсивность инфракрасной полосы не возвращалась к исходной очень малой величине, а оставалась примерно на уровне, соответствующем 60—80°**. Длительный нагрев на свету приводил к дальнейшему развитию инфракрасной полосы.

Таким образом, сочетание нагрева и облучения вызывало необратимые изменения спектральных свойств фосфора. Вместе с ними изменялись и его фотоэлектрические свойства: при комнатной температуре стационарная фоточувствительность (к зеленому свету) образцов CdS, прогретых предварительно на свету, в сотни раз превышала чувствительность непрогретых образцов. Существование двух полос излучения при 20° прогретых образцов можно было обнаружить также по различию релаксационных кривых свечения, наблюдаемых через соответствующие светофильтры. Релаксация инфракрасной полосы всегда оказывалась более медленной, чем релаксация красной полосы.

В настоящее время мы не располагаем достаточными данными для установления природы инфракрасного свечения в CdS. Представляется,

* Образцы были любезно предоставлены нам С. М. Рывкиным. Пользуемся случаем принести ему нашу искреннюю благодарность.

** На рис. 1 а представлен спектр излучения прогретого на свету образца.

однако, сомнительным приписать его каким-либо посторонним примесям, так как кристаллы были изготовлены из люминесцентного чистого CdS путем возгонки в вакууме. Кроме того, инфракрасное свечение обнаруживали образцы, полученные нами из разных источников.

С подобным последовательным появлением полос излучения при изменении температуры, а также с необратимыми изменениями спектральных свойств фосфора в результате длительного облучения светом, возбуждающим свечение, встречаются при исследовании люминесценции чистых галлоидных солей серебра, меди и таллия ^(1,2). Появление инфракрасного свечения в CdS можно истолковать, исходя из разви-

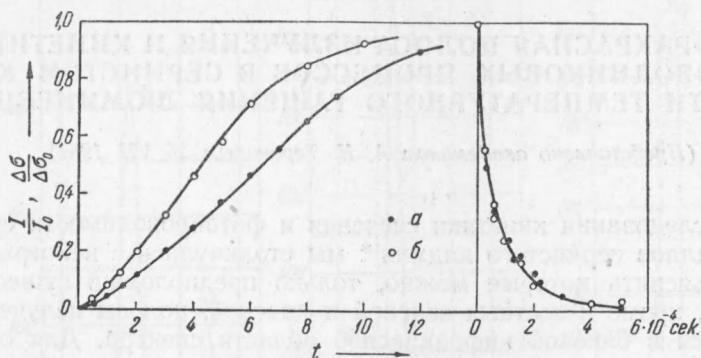


Рис. 4. Релаксационные кривые люминесценции (а) и проводимости (б) CdS при 20° (в линейной развертке)

ваемых К. В. Шалимовой ⁽¹⁾ представлений об изменениях цвета свечения сублимат-фосфоров, связанных с увеличением концентрации активатора (в случае чистой соли — избыточных сверх стехиометрического соотношения атомов металла) при световом или термическом разложении фосфора. В этом случае различные полосы излучения связаны с переходами внутри одного центра. С другой стороны, можно приписать разные полосы пространственно разделенным центрам, например кадмию с различным окружением в решетке.

Релаксация свечения и фотопроводимости CdS в области температур от 20 до 200° исследовалась методом тауметра ⁽³⁾. Отбирались образцы, не обладающие униполярной фотопроводимостью. Возбуждение производилось светом ртутной лампы с $\lambda = 546$ и 578 мμ; люминесценция регистрировалась фотоумножителем с кислородно-цезиевым катодом через светофильтр RG-10, пропускающий обе полосы излучения. На рис. 2 приведены кривые разгорания и затухания свечения при различных температурах в экспоненциальной и линейной развертках. Рис. 3 представляет собой фотографии с экрана осциллографа релаксационных кривых свечения и фотопроводимости в экспоненциальной развертке, позволяющей рассмотреть как быстрые начальные, так и более медленные последующие стадии релаксации, а также установить экспоненциальность того или иного процесса. Обращают на себя внимание следующие факты:

а) Релаксация свечения в красной полосе CdS при 20° аналогична релаксации свечения фосфоров ZnS(Cu) в области сильного температурного гашения. Опыты по исследованию зависимости стационарной яркости I_0 от интенсивности возбуждающего света E обнаружили нелинейность: $I_0 \sim E^{1.5}$. Таким образом, можно полагать, что в наших образцах CdS гашение красной полосы проявлялось уже при комнатной температуре. Действительно, охлаждение образцов приводило к значительному увеличению интенсивности красной полосы.

б) Между релаксационными кривыми свечения и фототока существует большое качественное сходство при всех температурах от 20 до

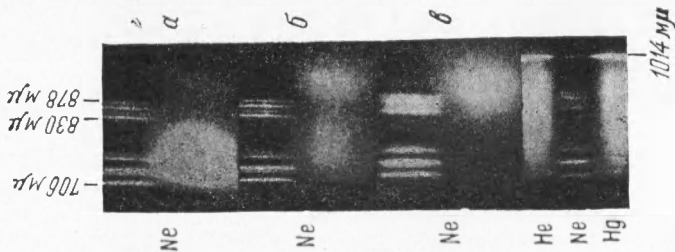


Рис. 1. Спектры излучения CdS. а — при 20°, б — при 60°, в — при 160°

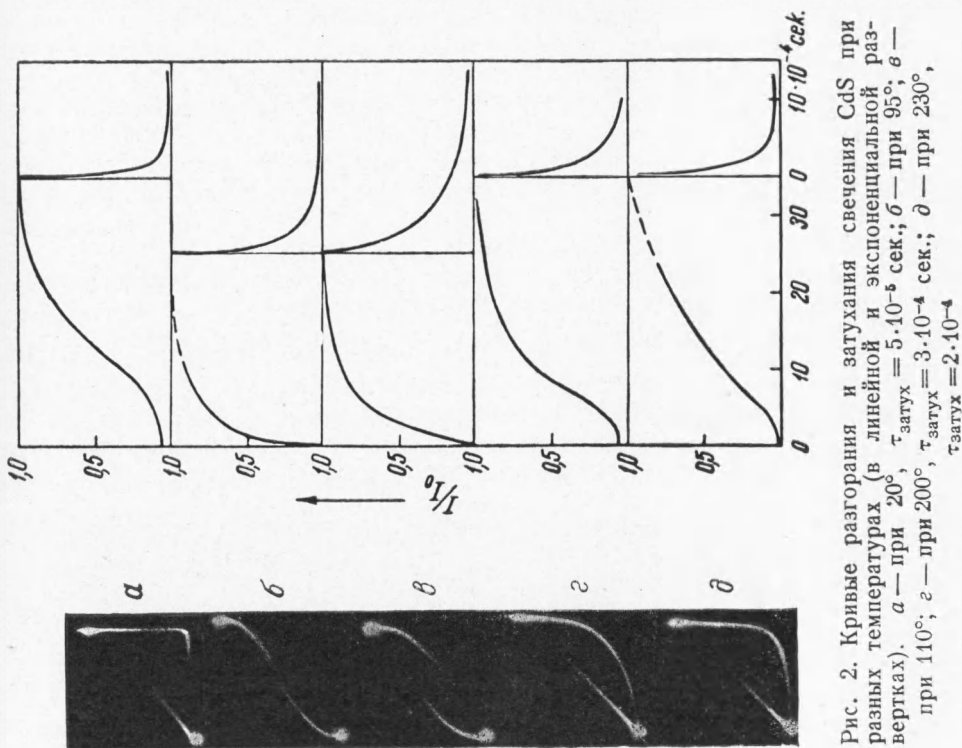


Рис. 2. Кривые разгорания и затухания свечения CdS при разных температурах (в линейной и экспоненциальной развертке). а — при 20°, $\tau_{\text{затух}} = 5 \cdot 10^{-5}$ сек.; б — при 95°, в — при 110°, г — при 200°, $\tau_{\text{затух}} = 3 \cdot 10^{-4}$ сек.; д — при 230°, $\tau_{\text{затух}} = 2 \cdot 10^{-4}$ сек.

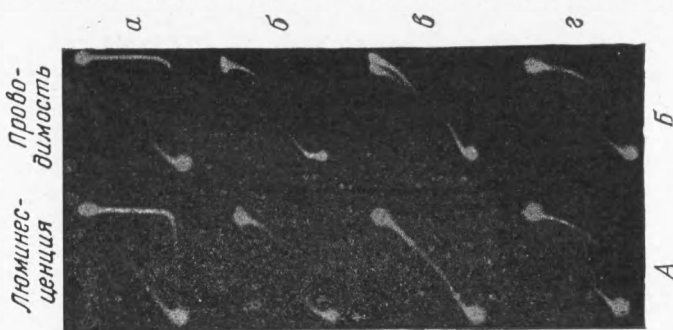


Рис. 3. Релаксационные кривые люминесценции (А) и фотопроводимости (Б) CdS (в экспоненциальной развертке). а — при 20°, $\tau_{\text{разв}} = 5 \cdot 10^{-5}$ сек.; б — при 50°, $\tau_{\text{разв}} = 1 \cdot 10^{-4}$ сек.; в — при 100°, $\tau_{\text{разв}} = 2 \cdot 10^{-4}$ сек.; г — при 200°, $\tau_{\text{разв}} = 1 \cdot 10^{-4}$ сек.

200°. Кривые затухания свечения и кривые спадания фототока в большинстве случаев совпадают.

в) В областях температур, соответствующих сильному гашению свечения (для красной полосы 20°, для инфракрасной 200°) и «вырождению» кинетики свечения (несимметрия кривых разгорания и затухания, перегиб вначале на кривой разгорания, экспоненциальность затухания), выраждаются также кривые нарастания и спадания фототока. Очевидно, что процессы тушения, приводящие к «вырождению» релаксации свечения, происходят вне центров свечения, иными словами, до момента рекомбинации электрона с центром.

г) Кривые нарастания фототока при температурах «вырождения», так же как и кривые нарастания яркости свечения, обладают параболическим ходом (перегибом) вначале (см. рис. 4). Более быстрый, чем линейный, рост числа электронов в полосе проводимости в первые моменты после включения возбуждающего света, когда можно пренебречь процессами рекомбинации и термического высвобождения электронов с локальных уровней, невозможно объяснить, не предположив в фосфорах CdS двухступенчатых переходов в процессе возбуждения или наличия высвечивающего действия возбуждающего света, как это сделано в работе (4) для фосфоров ZnS(Cu). (Высвечивающее действие возбуждающего света в CdS можно непосредственно наблюдать по «всплеску» на кривых нарастания свечения и фототока при 20 и 200°, амплитуда которого для различных образцов составляла от 10 до 30% от стационарной.) Этот результат ставит под сомнение доказательность в пользу биомолекулярной теории известного опыта с мгновенным возбуждением фосфора ZnS(Cu) (5).

Кроме того, при температурах 20 и 200° кривые затухания, свечения и спадания фототока близки к экспоненциальным; при этом $\tau_{\text{затух. люм}} \approx \tau_{\text{спад. фотопр.}}$, в то время как согласно биомолекулярной теории должно соблюдаться соотношение $\tau_{\text{затух. люм}} = \frac{1}{2} \tau_{\text{спад. фотопр.}}$. Наконец, параллелизм релаксации свечения и фототока говорит о том, что достаточно простые кинетические и стационарные закономерности фотопроводимости могут существовать, повидимому, у полупроводников, обладающих только одной полосой люминесценции в данной области температур.

Поступило
19 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. В. Шалимова, А. В. Белкина, ЖЭТФ, 21, 326 (1951). ² С. И. Голуб, ДАН, 60, 1153 (1948). ³ Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, УФН, 41, 44 (1950). ⁴ Н. А. Толстой, ДАН, 95, 249 (1954). ⁵ В. В. Антонов-Романовский, Тр. ФИАН, 1, 35 (1937).