Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и М. А. ЯКОБСОН

СЛОЖНАЯ СТРУКТУРА КРАЯ ОСНОВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА СЕРНИСТОГО КАДМИЯ

Как уже сообщалось (1), в спектре поглощения кристалла сернистого кадмия при температуре жидкого азота (77,3 °К) наблюдается узкая линия λ 4869 Å и более широкая полоса $\lambda\lambda$ 4864—4858 Å, расположенная около длинноволнового края основного поглощения кристалла.

Оптические свойства кристаллов CdS и, в частности, спектр поглощения исследовались неоднократно (2). Однако в этих исследованиях мы не могли найти никаких указаний на структуру края основного поглощения этого кристалла, и лишь в работе Е. К. Пуцейко (3) наблюдалась у края основного поглощения при температурах +20° и +80° С дополнительная узкая полоса поглощения около $\lambda\lambda$ 515—525 мμ*.

В настоящем сообщении мы описываем новые исследования спектра поглощения кристаллов CdS. В свете результатов, полученных с кристаллом закиси меди (4), нам казалось существенным подвергнуть структуру края основного поглощения кристалла сернистого кадмия более тщательному и детальному изучению. Мы начали исследования CdS с продолжения исследований (1) при температуре жидкого азота ($T = 77{,}3$ °К).

В нашем распоряжении были монокристаллы CdS, полученные по методу Фрерихса (5), в виде тонких пластинок с размерами приблизительно $3 \times 1 \times 0{,}1$ мм.

Как известно (6), при выращивании CdS из газообразной фазы получаются кристаллы нескольких типов: однородные монокристаллы, рифленые кристаллы и двойники. Отчетливую структуру края поглощения мы могли наблюдать лишь в однородных монокристаллах CdS. При этом вид структуры края поглощения зависит от ориентации кристалла относительно направления проходящего света.

При ориентации плоскости кристалла перпендикулярной или близкой к перпендикулярной относительно направления проходящего света (угол φ между нормалью к пластинке кристалла и направлением проходящего света равен или близок к 0) линия λ 4869 Å у края поглощения не наблюдается (или очень слаба). Эта линия появляется в

---

* Весьма интересное наблюдение было сделано Е. К. Пуцейко (3) также при изучении спектральной кривой внутреннего фотоэффекта кристалла CdS. Ею обнаружены два максимума фотоэлектрической чувствительности около λ 470—480 мμ и λ 520—530 мμ, из которых второй очевидно связан с полосой поглощения λ 515—525 мμ. Эти максимумы расположены (при учете температуры опытов) в той спектральной области, где у CdS наблюдаются (1,8) экситонные линии и полосы поглощения.

В связи с исследованиями по экситонному возбуждению фотоэлектрического эффекта в кристаллах (в частности у CdS) и его связи с экситонной стуктурой длинноволнового края собственного поглощения (9) представляется возможным истолковать максимумы фоточувствительности CdS, обнаруженные Е. К. Пуцейко, экситонным механизмом возбуждения внутреннего фотоэлектрического эффекта.

спектре при повороте пластинки кристалла и по мере увеличения угла φ усиливается и делается очень отчетливой, интенсивной и резкой. Коэффициент поглощения у линии растет, и при дальнейшем увеличении угла φ она еще усиливается, расширяется и постепенно при больших углах φ сливается с краем поглощения, на который накладывается полоса $\lambda\lambda$ 4866 – 4860 Å. При повороте пластинки CdS в другую сторону от нормального положения (отрицательные углы φ) картина спектра поглощения изменяется в том же порядке, как и при симметричных поворотах на положительные углы φ.

Далее, картина структуры края поглощения CdS меняется в зависимости от состояния поляризации проходящего через кристалл света. Кристалл CdS в наших опытах с поляризацией был ориентирован так, что ось *c*, лежащая, согласно Иосту ([7]), в плоскости кристалла, была направлена параллельно направлению щели (т. е. вертикально).

Уже при комнатной температуре ($t = 20$ °C) заметно влияние двойного лучепреломления кристалла CdS на спектр поглощения. При том положении поляризующей призмы, когда электрический вектор направлен параллельно щели (параллельно оси *c* кристалла), наблюдается граница сплошного поглощения около λ 5077 Å (рис. 1 *б*). При повороте поляризующей призмы на 90° (электрический вектор перпендикулярен оси *c*) граница сплошного спектра перемещается в длинноволновую часть спектра к λ 5085 Å (рис. 1 *а*).

Еще более заметные изменения в спектре поглощения поляризованного света наступают при охлаждении кристалла CdS до температуры жидкого азота. Плоскость кристалла в этих опытах была повернута около вертикальной оси (оси *c*) на некоторый угол φ в положение, когда резкая линия поглощения λ 4869 Å была видна наиболее отчетливо (см. выше). При повороте поляризующей призмы, помещенной перед щелью спектрографа, мы наблюдали следующие изменения в спектре поглощения при температуре $T = 77{,}3$ °K.

При положении поляризующей призмы, пропускающей свет с электрическим вектором, направленным параллельно оси *c* кристалла (угол поворота призмы $\alpha = 0$), наблюдалась отчетливо резкая линия λ 4869 Å и граница сплошного поглощения около λ 4866 Å (рис. 2 *а*). При повороте поляризующей призмы на небольшой угол α с длинноволновой стороны от линии λ 4869 Å выступает сплошной спектр в виде ступеньки с новой длинноволновой границей, расположенной при λ 4890 Å (рис. 2 *б*). При дальнейшем вращении поляризующей призмы на углы $\alpha < 90°$ этот сплошной спектр настолько усиливается, что на его фоне резкая линия λ 4869 Å становится плохо различимой. Около его длинноволновой границы появляется довольно узкая размытая полоса, расположенная приблизительно между λ 4890 Å и λ 4885 Å (рис. 2 *в*). При повороте поляризующей призмы на угол $\alpha = 90°$, когда электрический вектор становится перпендикулярен оси *c* кристалла CdS, сплошной спектр настолько усиливается, что закрывает и линию λ 4869 Å и полосу $\lambda\lambda$ 4890—4885 Å. При этом положении поляризующей призмы видна, таким образом, только граница сплошного поглощения при λ 4890 Å (рис. 2 *г*). При дальнейшем возрастании угла поворота поляризующей призмы от 90 до 180° вид спектра поглощения проходит те же стадии, как при вращении от 0 до 90°, но только в обратном порядке. При вращении на углы α от 180 до 360° картина спектра полностью повторяется, как при вращении на углы α от 0 до 180°.

При повороте кристалла на 90° около оси, перпендикулярной плоскости кристалла, так что ось *c* кристалла становится ориентированной перпендикулярно направлению щели спектрографа, картина спектра поглощения, периодически повторяющаяся при вращении поляризующей призмы, поворачивается вместе с кристаллом.

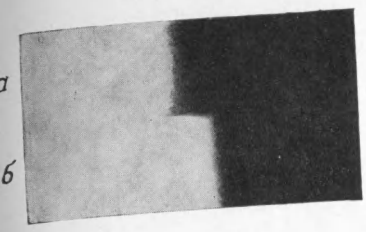


Рис. 1. Длинноволновой край основного поглощения кристалла CdS при $t = 20°$ C при различных состояниях поляризации поглощаемого света

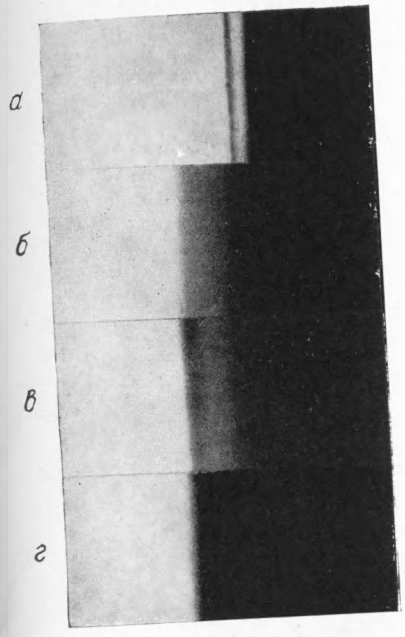


Рис. 2. Структура длинноволнового края основного поглощения кристалла CdS при температуре $T = 77{,}3$ °K при различных состояниях поляризации поглощаемого света

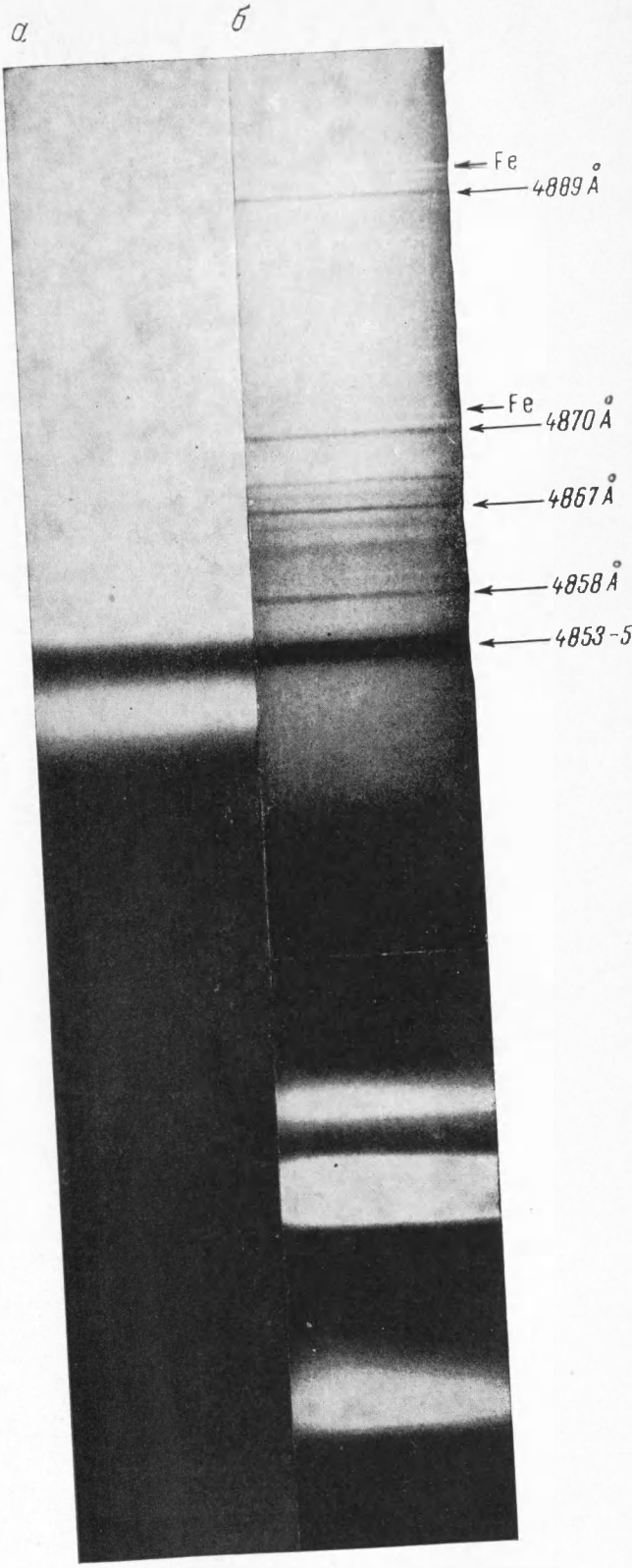


Рис. 3. Сложная структура длинноволнового края основного поглощения кристалла CdS

Наиболее интересные результаты мы получили при охлаждении кристалла CdS до температуры жидкого гелия (4,2 °K) (о них мы уже кратко сообщали в другом месте ([8])). Эти исследования мы вели в неполяризованном свете при помощи призменного спектрографа с дисперсией около 4 Å/мм в области λ 4800 Å.

Понижение температуры кристалла приводит, как и в случае кристалла Cu_2O, к сильному сужению линий поглощения и очень большому ослаблению непрерывного спектра основного поглощения кристалла около его длинноволновой границы. При охлаждении кристалла до температуры жидкого гелия сильная линия поглощения λ 4869 Å, наблюдаемая при температуре жидкого азота смещается в коротковолновую часть спектра и расщепляется на узкий дублет с компонентами $\lambda\lambda$ 4854,2 и 4853,5 Å. Кроме этого, мы обнаружили при $T = 4{,}2$ °K еще 11 новых очень узких линий, расположенных с длинноволновой стороны от этого дублета *. Часть из обнаруженных нами узких линий поглощения расположена относительно дублета $\lambda\lambda$ 4854,2 – 4853,5 Å в том месте спектра, где при температуре жидкого азота наблюдается вышеописанная ступенька с широкой полосой $\lambda\lambda$ 4890—4885 Å. Таким образом, эта широкая ступенька распадается, повидимому, при $T = 4{,}2$ °K на ряд узких линий. Частоты всех узких линий, наблюденных нами в спектре поглощения кристалла CdS при температуре жидкого гелия, сопоставлены в табл. 1.

Таблица 1

Положение линий и полос около края основного поглощения в спектре кристалла CdS

Длина волны в Å	Частоты в $см^{-1}$	Энергия в эв
4889,5	20452	2,5348
4870,8	20530	2,5448
4869,2	20537	2,5454
4868,2	20541	2,5459
4867,1	20546	2,5465
4866,2	20549	2,5469
4865,6	20552	2,5472
4864,9	20555	2,5476
4863,5	20561	2,5483
4861,8	20567	2,5492
4858,0	20585	2,5512
4854,2	20601	2,5532
4853,5	20603	2,5536
4836	20679	2,563
4820	20748	2,572
4817	20759	2,573
4815	20770	2,574
4809	20793	2,577
4800	20832	2,582
4793	20862	2,586
4791	20872	2,587

Далее, при температуре жидкого гелия мы обнаружили в спектре поглощения кристалла CdS в области $\lambda\lambda$ 4836—4791 Å четыре полосы, расположенные с коротковолновой стороны от дублета $\lambda\lambda$ 4854,2—4853,5 Å. Длинноволновая из этих полос соответствует полосе $\lambda\lambda$ 4866—4860 Å, наблюдаемой при температуре жидкого азота, которая смещается в коротковолновую часть к $\lambda\lambda$ 4836—4820 Å при охлаждении кристалла до температуры жидкого гелия. Эта полоса, с трудом обнаруживаемая при $T = 77{,}3$ °K, выступает совершенно отчетливо при $T = 4{,}2$ °K. Остальные три полосы обнаруживаются только при температуре жидкого гелия. Все полосы имеют намеки на тонкую структуру. Положение всех четырех полос, обнаруженных нами в спектре поглощения CdS при $T = 4{,}2$ °K, приведены в табл. 1 (в табл. 1 приведены положения краев полос).

На рис. 3 сопоставлены фотографии полученных нами спектров поглощения кристалла CdS при температуре жидкого азота ($T = 77{,}3$° K) (рис. 3 *а*) и при температуре жидкого гелия ($T = 4{,}2$ °K) (рис. 3 *б*); на рисунке отчетливо видны узкие линии и полосы, наблюдающиеся в CdS при $T = 4{,}2$ °K. Как видно из спектрограмм, узкие линии в кри-

* На одной из спектрограмм мы обнаружили еще одну интенсивную узкую линию поглощения, расположенную при λ 4939 Å, но этот результат требует дальнейшего изучения и проверки.

сталле сравнимы по ширине с атомными линиями железа в спектре сравнения.

Сложная структура длинноволнового края основного поглощения решетки кристалла сернистого кадмия с большим числом линий и полос в спектре поглощения указывает на существование большого числа дискретных электронных уровней в запрещенной зоне кристалла CdS. Эти уровни, числом около 20, расположены в узком интервале 0,03 эв, повидимому, около нижнего края свободной зоны кристалла. Такое же большое число дискретных электронных уровней, расположенных в узком интервале 0,3 эв, наблюдается ([4]) и у кристалла Cu_2O. В этом отношении в кристаллах CdS и Cu_2O получаются сходные результаты. По сравнению с Cu_2O явления в CdS осложнены существованием двойного лучепреломления в кристалле CdS.

Как и в случае закиси меди, мы связываем структуру края основного поглощения сернистого кадмия с возбуждением экситонов в решетке кристалла CdS.

Авторы очень благодарны заведующему криогенной лабораторией ЛФТИ Н. М. Рейнову за помощь при работе с жидким гелием и С. М. Рывкину за предоставление кристаллов сернистого кадмия.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
4 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев, ДАН, **84**, № 3, 471 (1952). [2] F. Kröger, Physica, **7**, 1 (1954); C. Klick, Phys. Rev., 8), 274 (1953). [3] Е. К. Пуцейко, Изв. АН СССР, сер. физ., **6**, 707 (1951). [4] Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев, ДАН, **84**, 471 (1952); Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, ДАН, 90, 745 (1953); Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, ДАН, 92, 265 (1953). [5] R. Frerichs, Phys. Rev., **72**, 594 (1947). [6] L. Helforth, I. Krumbiegel, Zs. Naturforsch., **9a**, 432 (1954). [7] K. Jost, ibid., **9a**, 435 (1954). [8] Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ЖТФ, **25**, 364 (1955); Е. Ф. Гросс и М. Л. Белле, ЖТФ, **25**, 948 (1955).