

С.С. Новосад, Б.М. Калівошка

Термо- і фотостимульовані процеси поляризації та деполяризації в кристалах $\text{CdI}_2:\text{Au}$

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна, e-mail: novosadss@rambler.ru*

Конденсаторним методом з ізованими контактами досліджено електретні властивості кристала $\text{CdI}_2:\text{Au}$, вирощеного методом Бріджмена–Стокбаргера. Виявлено, що при охолодженні зразків в темноті від 295 до 90 К в полі температурного градієнта в $\text{CdI}_2:\text{Au}$ утворюється термоградієнтний електретний стан (ТгЕС). Поляризований при охолодженні кристал характеризується fotocутливістю в прикорайовій, домішкочній та інфрачервоній (ІЧ) областях спектра. Фоточутливість зразків у ІЧ - області при температурі 90 К пов'язується з фототермічною іонізацією центрів F- та F'-типу. Зроблено припущення, що донорно-акцепторні (ДА) пари $\{(\text{Au}^+_{\text{Cd}})-\text{Cd}_i^+\}$ зумовлюють максимум струму термостимульованої деполяризації (ТСД) термоелектретного стану (ТЕС) в області 268 К. У процесі оптичного опромінення в $\text{CdI}_2:\text{Au}$ виникає фотолізний електретний стан (ФтЕС), пов'язаний із фотодисоціацією світлочутливих дипольних центрів $\{(\text{Au}^+_{\text{Cd}})-\text{Cd}_i^+\}$ і просторовим рознесенням та локалізацією фотогенерованих носіїв заряду. Після іонізації іонів Г фотодірки локалізуються на іонах галоїда біля центрів $(\text{Au}^+_{\text{Cd}})$, утворюючи дипольні центри $\{(\text{Au}^+_{\text{Cd}})-\text{I}^0\}$, відповідальні за максимум струму ТСД ТЕС при 250 К, а електрони захоплюються центрами Cd_i^+ з утворенням Cd_i^0 і колоїдних металічних частинок. Максимум при 290 К на кривій струму ТСД, зумовлений сумісною дією електричних полів ФтЕС і ТгЕС, пов'язується з центрами Cd_i^0 . Запропоновано механізми поляризації і деполяризації та типи основних фото- і термостимульованих хімічних реакцій в $\text{CdI}_2:\text{Au}$.

Ключові слова: кристал, CdI_2 , поляризація, фотоліз, електретний стан, дипольні центри.

Стаття постуила до редакції 15.07.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

У попередніх роботах [1-4] повідомлялось, що у процесі однобічного охолодження в темноті від 295 до 90 К при наявності градієнта температури, напрямленого вздовж кристалографічної осі C_6 , як чисті, так і активовані домішками Cu і Ag кристали йодистого кадмію поляризуються, і в них формується термоградієнтний електретний стан (ТгЕС). При 90 К такий електретний стан руйнується шляхом опромінення зразків світлом з області максимумів fotocутливості. У процесі опромінення інтегральним світлом ксенонової лампи при кімнатній температурі в CdI_2 , $\text{CdI}_2:\text{Ag}$ і $\text{CdI}_2:\text{Cu}$ формується фотолізний (або фотохромний) електретний стан (ФтЕС). В [5] вперше повідомлялось про спектральні характеристики електретних станів, виявлених в $\text{CdI}_2:\text{Au}$. У даній роботі продовжено дослідження впливу домішки золота на термо- і фотостимульовані перетворення асоціатів власних та домішкових дефектів, на формування і руйнування електретних станів у кристалах CdI_2 .

І. Експериментальна частина

Кристал $\text{CdI}_2:\text{Au}$ був вирощений методом Бріджмена–Стокбаргера із солі CdI_2 кваліфікації „чда”, додатково очищеної комплексним методом [6]. Концентрація легуючої домішки металічного Au в шихті становила 0,5 мас.%. Зразки виготовлялись методом сколювання по площинах спайності у вигляді пластин розміром $\sim 10 \times 10 \times 1$ мм³. Спектри поглинання досліджувались при кімнатній температурі (295 К) на спектрофотометрі «Spexord M-40». При дослідженні електретних властивостей зразки $\text{CdI}_2:\text{Au}$ розміщувались між ізованими контактами вимірювального конденсатора. Використання блокуючих електродів виключало можливість інжекції носіїв заряду з електродів. Методика формування та вимірювання ТгЕС в $\text{CdI}_2:\text{Au}$ була аналогічною до описаної у роботах [1,2]. Виміри проводились у металічному кріостаті в умовах вакууму $\sim 10^{-4}$ Торр. Охолодження $\text{CdI}_2:\text{Au}$ від 295 до 90 К з градієнтом температури по товщині зразка, напрямленим вздовж кристалографічної осі C_6 , здійснювалось нерівномірно зі швидкістю 0,3-0,5 К/с. Враховуючи результати роботи [7], можна

вважати, що при такому охолодженні між плоскими поверхнями зразка виникає різниця температур 10-25 К. Нагрівання кристалів відбувалось зі швидкістю $\approx 0,1$ К/с. Світло скеровувалось паралельно до кристалографічної осі Сб. Вектор напруженості зовнішнього електричного поля ($\sim 2 \cdot 10^3$ В/см) під час утворення термоелектретного стану (ТЕС) був паралельним до напрямку поширення світла. Як джерело оптичного збудження використовували ксенонову лампу ДКсЕл-1000. Спектри фотодеполяризації (ФД) вимірювали при постійному числі квантів збуджуючого світла для різних довжин хвиль в діапазоні 300-550 нм. У більш довгохвильовій області (до 1800 нм) виміри проводились при постійній ширині щілин монохроматора 0,02-0,03 мм. Для виявлення впливу неконтрольованих підсвіток в області максимальної fotocутливості на результати дослідження спектри фотодеполяризації ТгЕС знімали як зі сторони довгих хвиль ($\lambda \downarrow$), так і в напрямку зростання довжини хвилі ($\lambda \uparrow$). Опромінення кристалів з метою створення ФтЕС відбувалось при температурі 295 К інтегральним світлом від ксенонової лампи ДКсЕл-1000 в атмосфері повітря протягом 15 хв. Струми поляризації і деполіризації в діапазоні 10-11-10-13 А реєструвались за допомогою електрометричного вольтметра ВК2-16 з еталонним опором $R_e = 1012$ Ом і записувались потенціометром КСП-4. Температура зразків контролювалась диференціальною мідь-константановою термопарою. Термо-е.р.с. термопарі вимірювалася за допомогою вольтметра В7-21.

II. Результати та їх обговорення

Активация домішкою металічного Au призводить до появи в CdI_2 додаткового слабкого поглинання у вигляді „плеча” в прикраєвій області до 450 нм. Після оптичного опромінення зразка спостерігається зменшення його оптичної густини (до 30 %) в області прозорості. У випадку збудження N_2 -лазером ($\lambda = 337,1$ нм) кристал при температурі 85 К характеризується ефективною фотолюмінесценцією з максимумами при 525 і 575 нм. У процесі лазерного збудження при 85 К $\text{CdI}_2:\text{Au}$ запасав мало світлосуму. На кривій ТСЛ, виміряній в температурному інтервалі 85-295 К, виявлено неелементарний пік в області 112 К. ФЛ $\text{CdI}_2:\text{Au}$ при 295 К сильно погашена.

При охолодженні зразка в темноті від 295 до 90 К в полі температурного градієнта в $\text{CdI}_2:\text{Au}$ також формується ТгЕС. Поляризований в процесі охолодження кристал при 90 К володіє fotocутливістю в прикраєвій та ІЧ областях спектра (рис. 1, крива 1). Зокрема, на спектрі ФД ТгЕС, отриманого у випадку $\lambda \downarrow$, спостерігаються слабка неелементарна смуга на краю власного поглинання при 365 нм, інтенсивний максимум при 1050 і максимум меншої інтенсивності в області 1600 нм. При повторному аналогічному записі спектру ФД

ТгЕС виявлено значне послаблення fotocутливості кристала в області піка 1050 нм та відносне зростання інтенсивності максимуму в області 1600 нм (рис. 1, крива 2). Запис спектру ФД ТгЕС при $\lambda \uparrow$ після попереднього прогрівання зразка $\text{CdI}_2:\text{Au}$ в темноті до температури 480 К і охолодження до 90 К призводить до появи більш інтенсивної широкої асиметричної смуги 368 нм в прикраєвій області до 450 нм та відносно інтенсивного максимуму в області 1100 нм і слабого максимуму близько 1600 нм (рис. 1, крива 3). Раніше [1] аналогічні смуги були виявлені у спектрах ФД ФЕС і ТгЕС неактивованого йодистого кадмію.

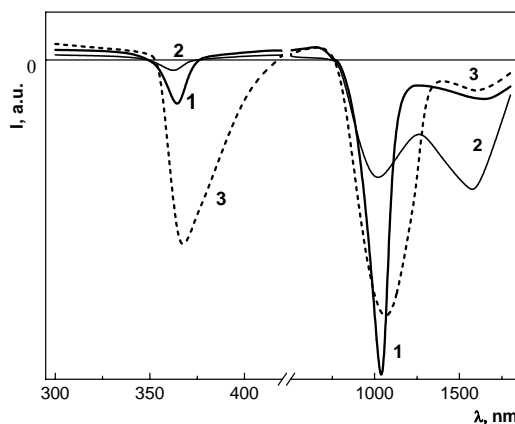


Рис. 1. Спектри фотодеполяризації ТгЕС кристала $\text{CdI}_2:\text{Au}$ при температурі 90 К (1, 2 – при $\lambda \downarrow$, 3 – при $\lambda \uparrow$).

Під дією світла з області 1100 нм кінетика ФД ТгЕС $\text{CdI}_2:\text{Au}$ при 90 К характеризується швидкою і повільною стадіями. З даних на рис. 2 випливає, що крива кінетики добре описується залежністю $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ і представлена сумою двох експонент з характеристичними часами $\tau_1 \approx 8$ с та $\tau_2 \approx 30$ с, пов'язаними із звільненням заряду з рівнів прилипання з різною глибиною залягання [8].

Крива струму ТСД $\text{CdI}_2:\text{Au}$, опроміненого при

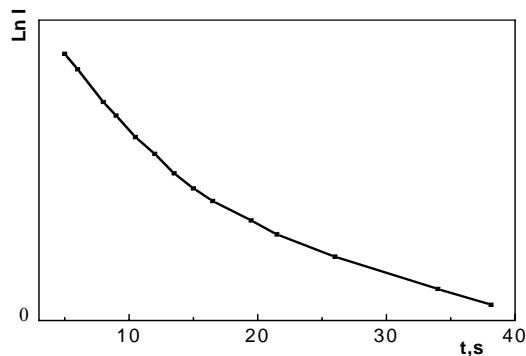


Рис. 2. Кінетика фотодеполяризації ТгЕС кристала $\text{CdI}_2:\text{Au}$ світлом 1100 нм при 90 К.

295 К та поляризованого в темноті зовнішнім електричним полем і полем е.р.с. [9], що виникає в процесі охолодження зразка від 295 до 90 К, на фоні струму ТСД ТгЕС містить інтенсивний пік при 250 К, слабкі максимуми в областях 290 К 450 К (рис. 3, крива 1). Відпал кристала шляхом імпульсного прогріву до 480 К призводить до значного послаблення максимумів струму ТСД в областях 250 і 450 К та зростання максимуму при 268 К (рис. 3, крива 2). Інтенсивність максимумів струмів ТСД при 250 і 268 К практично лінійно зростає із збільшенням напруги поляризації, а їх положення майже не залежать від температури поляризації, що властиво для квазидіпольної релаксації [10]. Встановлено, що на кривих струмів ТСД аналогічно поляризованих електричним полем нелегованого і легованого ізовалентною домішкою Pb^{2+} кристалів CdI_2 до і після опромінення при кімнатній температурі інтегральним світлом лампи ДКсЕл-1000 максимуми в області 250-270 К не спостерігаються.

Крива струму ТСД попередньо прогрітого до 480 К $CdI_2:Au$, після оптичного опромінення зразка при 295 К, при нагріванні від 90 до 455 К містить

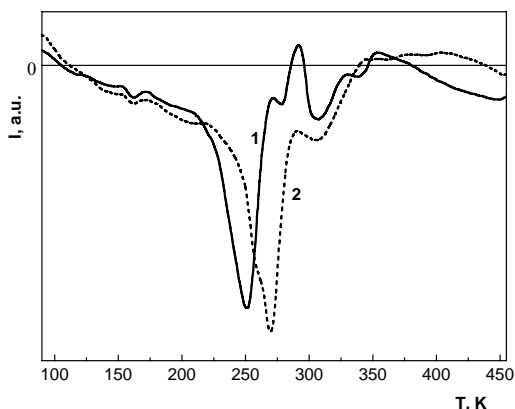


Рис. 3. Криві ТСД ТЕС опроміненого при 295 К (1) і термічно відпаленого (2) кристала $CdI_2:Au$.

неелементарний максимум при 260 К та максимуми 290 і 450 К (рис. 4, крива 1). У випадку повторного нагрівання охолодженого в темноті від 480 до 90 К кристалу на кривій струму ТСД проявляється неелементарний пік при 265 К та ослаблений приблизно в 5 разів максимум при 290 К. У більш високотемпературній області піки не спостерігаються, а реєструється струм протилежної полярності незначної величини (рис. 4, крива 2). Інтенсивності максимуму струму ТСД в області 260 К, зумовленого сумісною дією внутрішніх електричних полів ФтЕС і ТгЕС (рис. 4, крива 1), і максимуму при 265 К, зумовленого тільки дією внутрішнього електричного поля ТгЕС (рис. 4, крива 2), є приблизно в 5 разів слабшими, порівняно з інтенсивностями піків струмів ТСД, зумовлених сумісною дією зовнішнього електричного поля та внутрішнього поля ТгЕС (рис. 3).

Відомо [11-13], що введення у кристалічні

системи ZnO і CdS домішок Cu , Au і Ag приводить до змін їх електричних та люмінесцентних характеристик. Спостерігаються, як правило, кілька зарядових станів домішки [14,15] і здатність їх захоплювати вільні носії та компенсувати мілкі донори і акцептори. Характерно, що мідь утворює переважно акцепторні центри, а золото більшою мірою проявляє донорні властивості [15]. Якщо домішки Cu , Ag чи Au опиняються у міжвузлі, то вони поведуться як однозарядні донори.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами дослідження термо- і фотостимульованих процесів поляризації та деполізації в кристалах CdI_2 [1,16], $CdI_2:Cu$ [2,3] і $CdI_2:Ag$ [4]. Беручи до уваги те, що при вирощуванні кристала $CdI_2:Au$ домішка вводилась в шихту у вигляді металічного золота, зменшення оптичної густини кристалу після опромінення його інтегральним світлом від ксенонової лампи при температурі 295 К можна пов'язати зі зменшенням концентрації центрів розсіювання світла, зумовлених міжвузловинними атомами і металічними частинками Au , що знаходяться на різних стоках структурних недосконалостей, або утворюють дефектні комплекси. В процесі оптичного опромінення зразка домішкові атоми фотоіонізуються та вбудовуються в катіонні вузли матриці утворюючи акцепторні центри $(Au_{Cd}^+)^-$. Компенсація заряду таких центрів може здійснюватись аніонними вакансіями V_I^- та міжвузловинними іонами Cd_i^+ або Au_i^+ [5].

Відсутність домішкових смуг в спектрах поглинання $CdI_2:Au$, пов'язаних з електронними переходами $5d^{10}-5d^95s^1$ в іонах Au^+ , імовірно, пов'язана з тим, що збуджені стани домішкових центрів знаходяться в зоні провідності матриці кристалу. Слабке додаткове поглинання активованого кристалу у вигляді „плеча” в прикраєвій спектральній області до 450 нм можна пов'язати з фотозбудженням та іонізацією центрів Cd_i^0 , що виникають в кристалі внаслідок відхилення від стехіометрії і при активації йодистого кадмію [17-19].

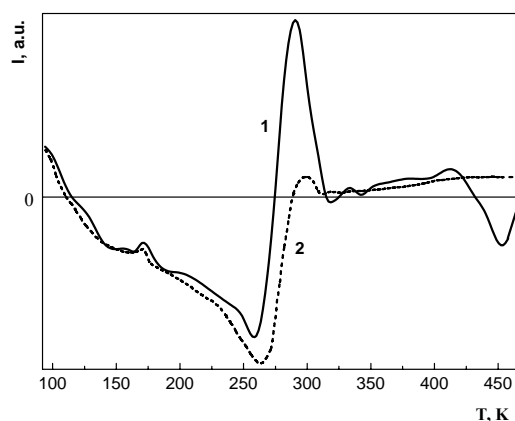


Рис. 4. Криві ТСД ФтЕС опроміненого при 295 К (1) і термічно відпаленого (2) кристала $CdI_2:Au$.

За виявленими особливостями спектри випромінювання $\text{CdI}_2:\text{Au}$ при низькій температурі нагадують спектри люмінесценції $\text{CdI}_2:\text{Cu}$ [17,20]. Це дає підставу вважати, що домішка золота в йодистому кадмії не утворює активаторних центрів свічення, а проявляється непряма активація [21]. Враховуючи результати робіт [21,22] можна припустити, що спектр випромінювання $\text{CdI}_2:\text{Au}$ є суперпозицією, в основному, чотирьох елементарних смуг з максимумами близько 700, 600, 540 і 490 нм. Випромінювання з максимумом при 540 нм інтерпретується як власне свічення автолокалізованих екситонів, що виникає у процесі рекомбінації електронів з I_2^- -центрами [23]. Решта смуг випромінювання пов'язуються з асоціатами власних та домішкових дефектів.

Базуючись на результатах досліджень особливостей ЕС, викликаного термоградієнтною поляризацією, в кристалах CdI_2 [1], $\text{CdI}_2:\text{Cu}$ [2,3] і $\text{CdI}_2:\text{Ag}$ [4], формування ТГЕС в $\text{CdI}_2:\text{Au}$ можна також пояснити нерівномірною локалізацією термогенерованих нерівноважних носіїв заряду [24] по товщині зразка у полі температурного градієнта в напрямку, рівнобіжному до кристалографічної осі C_6 [6]. Теоретичну модель явища термостимульованого напрямленого руху носіїв заряду в полі температурного градієнта в лужногалогідних кристалах подано в роботі [25]. Механізми термоградієнтної поляризації зразків неактивованого CdI_2 описані в [1].

Максимум 365 нм, що спостерігається в спектрі ФД ТГЕС кристала $\text{CdI}_2:\text{Au}$ в області краю поглинання, зумовлений переходом від об'ємної до поверхневої рекомбінації генерованих збудженням нерівноважних носіїв заряду в процесі фотодеполяризації [6]. Слабка фоточутливість в цій області спричинена тим, що при охолодженні зразків в полі температурного градієнта, в основному, відбувається об'ємна поляризація, а при опроміненні світлом із прикраєвої області деполіаризація відбувається фотоносіями, що генеруються переважно в приповерхневій області кристалу.

Фоточутливість активованого кристала в більш довгохвильовій спектральній області до 450 нм може бути зумовлена фототермічною іонізацією ртутеподібних центрів Cd_i^0 [17]. Два піки фоточутливості $\text{CdI}_2:\text{Au}$ в ІЧ-області спектру були виявлені раніше в [1] при дослідженні зразків CdI_2 . Вони приписуються фототермічній іонізації центрів F- та F'-типу [17,26-28]. Деполіаризація електрета при опроміненні зразків світлом з ІЧ-області має, в основному, об'ємний характер. У цьому випадку звільнені з пасток електрони рекомбінують з дірками, локалізованими поблизу $(\text{Au}^+_{\text{Cd}})^-$ -центрів.

У випадку опромінення світлом із краю власного поглинання при 90 К кристала $\text{CdI}_2:\text{Au}$, попередньо прогрітого до 480 К, генеровані збудженням нерівноважні носії заряду частково руйнують внутрішнє поле ЕС, утвореного в процесі охолодження зразка в полі температурного градієнта. При цьому також можливі фотохімічні перетворення світлочутливих центрів і генерація нових дефектів.

Зокрема, суттєве зростання інтенсивності максимуму в спектрі ФД в області 350-450 нм, імовірно, пов'язане з перетворенням Cd_i^+ на Cd_i^0 . Різну чутливість електронних центрів, відповідальних за максимуми на спектрі ФД ТГЕС $\text{CdI}_2:\text{Au}$ при 1050 і 1600 нм, до оптичного опромінення в області 365 нм можна пояснити різним зарядовим станом цих дефектів і неоднаковим розподілом їх по товщині зразка. Перерозподіл чутливості на користь смуги 1600 нм в процесі попереднього опромінення кристалу при реєстрації спектру фотодеполяризації у напрямку $\lambda \downarrow$ зумовлений делокалізацією носіїв з F-центрів з утворенням нових F'-центрів [26]. У процесі опромінення та охолодження $\text{CdI}_2:\text{Au}$ частина атомів золота можуть іонізуватись, віддаючи електрони аніонним вакансіям, які завжди є в надлишку у кристалічній ґратці матриці [1,17]. Тому в спектрах ФД ТГЕС $\text{CdI}_2:\text{Au}$ ефективно спостерігаються максимуми в областях 1050 і 1600 нм, пов'язані з центрами F-типу.

У дослідженому матеріалі можливі фотохімічні перетворення, пов'язані як з фотолізом матриці [6], так і з фотостимульованим розпадом домішкових комплексів та створенням асоціатів донорних центрів [2,3]. У роботі [29] для пояснення процесів фотолізу неактивованих і легованих домішкою міді кристалів бромистого кадмію було зроблено припущення, що за фоточутливість цих систем відповідальні донорно-акцепторні пари типу $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}-\text{V}_I^+)-\text{Cd}_i^+\}$. Можна припустити, що при 295 К в електронній стадії фотолізу [6] у неактивованому та слабо легованому матеріалі CdI_2 фотохімічні перетворення також спричинені, в основному, фотостимульованим розпадом асоціатів $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}-\text{V}_I^+)-\text{Cd}_i^+\}$ в результаті захоплення нерівноважних електронів центрами Cd_i^+ при фотоіонізації іонів Г. При цьому компенсація заряду утворених комплексних центрів $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}-\text{V}_I^+)^-$ здійснюється дірковими центрами I^0 (або I_2^-), що локалізуються біля катіонних вакансій $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$, і які разом з аніонними вакансіями V_I^+ формують нові комплексні центри $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}-I^0)-\text{V}_I^+\}$. У процесі асоціації атоми Cd_i^0 утворюють металічні частинки $n\text{Cd}^0$ [30]. Внаслідок протікання цих процесів в матриці виникає ФТЕС, пов'язаний із просторовим рознесенням та локалізацією фотогенерованих носіїв на центрах захоплення заряду [1]. Термо- і фотостимульоване руйнування комплексів типу $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}-\text{V}_I^+)-\text{Cd}_i^+$ та створення домішкових центрів $(\text{Au}^+_{\text{Cd}})^-$ призводить до появи в $\text{CdI}_2:\text{Au}$ світлочутливих асоціатів $\{(\text{Au}^+_{\text{Cd}})^--\text{Cd}_i^+\}^0$. При цьому також можливе утворення ДА пар типу $\{(\text{Au}^+_{\text{Cd}})^--\text{Au}_i^+\}^0$ і $\{(\text{Au}^+_{\text{Cd}})^--\text{V}_I^+\}^0$ [5, 19, 30]. Фотохімічні процеси, пов'язані з фотостимульованим руйнуванням аналогічних центрів $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^--\text{Cu}_i^+\}^0$ і $\{(\text{Ag}^+_{\text{Cd}})^--\text{V}_I^+\}^0$ в кристалах $\text{CdI}_2:\text{Cu}$ і $\text{CdI}_2:\text{Ag}$ розглядалися в роботах [2-4].

З ориманих даних випливає, що незначна іонна дипольна та об'ємозарядова поляризації [10] кристалла $\text{CdI}_2:\text{Au}$ можливі внутрішніми електричними полями ФТЕС і ТГЕС. У процесі оптичного опромінення кристалів $\text{CdI}_2:\text{Au}$ при 295 К при генерації збудженням нерівноважних носіїв

заряду після іонізації іонів Γ фотодірки локалізуються на іонах галоїда біля центрів $(\text{Au}^+_{\text{cd}})^-$, а електрони захоплюються центрами Cd_i^+ з утворенням колоїдних металічних частинок [5]. Внаслідок цих перетворень в $\text{CdI}_2:\text{Au}$ відбувається фотостимульований розпад частини світлочутливих асоційованих ДА пар $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\text{Cd}_i^+\}$, відповідальних за дипольну релаксацію в області максимуму ТСД при 268 К. При цьому відбувається утворення дипольних центрів $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\Gamma^0\}$, з якими пов'язується пік струмів ТСД при 250 К, та на кривій ТСД ТЕС з'являється слабкий пік в області 290 К, можливо, зумовлений макроскопічним зміщенням V_1^+ - чи $(\text{Cd}_i^0 V_1^+)^+$ - центрів. Пік ТСД ФТЕС близько 450 К очевидно викликаний рекомбінацією дірок, термоделокалізованих із центрів $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\Gamma^0\}$, з металічними частинками термодисоційованих колоїдних кластерів (преципітатів) $n\text{Cd}^0$, локалізованих, в основному, у приповерхневій частині зразків. Утворені в процесі рекомбінації донорні центри Cd_i^+ під дією ефективного заряду відновлених акцепторів $(\text{Au}^+_{\text{cd}})^-$ покидають коагуляти. Дифузія і локалізація Cd_i^+ біля акцепторних центрів домішки призводить до утворення вихідних світлочутливих диполів $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\text{Cd}_i^+\}^0$. У результаті протікання цих процесів відновлюються вихідні спектральні характеристики матеріалу.

Висновки

На основі аналізу розглянутих результатів

досліджень з врахуванням висновків з попередніх робіт встановлено, що при активації CdI_2 з розплатою домішкою Au у процесі заміщення Cd^{2+} однозарядним домішковим іоном спостерігається витіснення іонів кадмію у міжвузля, які об'єднуються з $(\text{Au}^+_{\text{cd}})^-$ в асоціативні ДА пари $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\text{Cd}_i^+\}$ дипольного характеру. Ці асоціати зумовлюють максимумом ТСД ТЕС в області 268 К на кривій струму ТСД ТЕС і ТгЕС. Оптичне опромінення кристалів $\text{CdI}_2:\text{Au}$ при 295 К супроводжується фотодисоціацією домішкових світлочутливих центрів $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\text{Cd}_i^+\}$ при цьому після іонізації іонів Γ фотодірки локалізуються на іонах галоїда біля центрів $(\text{Au}^+_{\text{cd}})^-$, а електрони захоплюються центрами Cd_i^+ з утворенням колоїдних металічних частинок. Реорієнтація комплексів $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\Gamma^0\}$, імовірно, зумовлює виникнення максимуму струму ТСД при 250 К. В опроміненому $\text{CdI}_2:\text{Au}$, подібно до CdI_2 , $\text{CdI}_2:\text{Ag}$ і $\text{CdI}_2:\text{Cu}$, виникає ФТЕС, пов'язаний з просторовим рознесенням і локалізацією фотогенерованих носіїв заряду. Максимум ТСД близько 450 К пов'язується з рекомбінацією дірок, термоделокалізованих з центрів $\{(\text{Au}^+_{\text{cd}})^--\Gamma^0\}$, з металічними частинками термодисоційованих колоїдних кластерів $n\text{Cd}^0$.

Новосад С.С. – к. ф.-м. н., старший наук. співроб., провідний наук. співроб. каф. загальної фізики;
Калівошка Б.М. – майстер виробн. навч. каф. фізичної і біомедичної електроніки.

- [1] Б.М. Калівошка, С.С. Новосад. Електретний стан у кристалах йодистого кадмію, зумовлений термоградієнтною поляризацією // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(4), сс. 555-560 (2005).
- [2] С.С. Новосад, Б.М. Калівошка. Електретні властивості фотохромних кристалів $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(4), сс. 753-758 (2007).
- [3] Б.М. Калівошка, С.С. Новосад. Вплив фотохімічних перетворень на електретні стани кристалів $\text{CdI}_2:\text{CuI}$, зумовлені охолодженням. У зб. тез міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2005", Львів, сс. 84-85 (2005).
- [4] S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka. *Thermo- and photostimulated processes in CdI₂:Ag crystals*. In book of abstracts "International conference "Crystal materials' 2007" (ICCM'2007)", Kharkov, p. 152 (2007).
- [5] S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka. *Thermo- and photostimulated polarization and depolarization processes in CdI₂:Au* In book of abstracts "XIVth International seminar on physics and chemistry of solids", Lviv, p. 52 (2008).
- [6] *Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства* /Под ред. А.Б. Лысковича, Вища школа, Изд-во при Львов. ун-те, Львов. 148 с. (1982).
- [7] О.В. Гальчинський, Я.М. Захарко, І.Б. Катерник. Вплив градієнта температури на криві струмів термостимульованої деполізації // *УФЖ*, **37**(8), сс. 1249-1252 (1992).
- [8] П.Н. Ковальський, А.Д. Шнейдер. *Фотоелектретний ефект в напівпровідниках*. «Вища школа», Из-во при Львов. ун-те, Львов. 150 с. (1977).
- [9] К.В. Шалимова. *Фізика напівпровідників*. Энергоатомиздат, М. 392 с. (1985).
- [10] C. Bucci, R. Fieschi, G. Guidi. Ionic thermocurrents in dielectrics // *Phys. Rev.*, **148**(2), pp. 816-823 (1966).
- [11] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, И.И. Ходос, Т.В. Никифорова, М.Н. Ковальчук. Люминесцентные свойства плёнок ZnO, легированных акцепторами первой группы: Cu, Ag и Au // *Микроэлектроника*, **31**(3), сс. 234-240 (2002).
- [12] А.И. Марченко, Е.А. Сальков, Г.А. Федорус, В.Д. Фурсенко. Некоторые свойства монокристаллов CdS с примесью золота // *ФТТ*, **3**(8), сс. 2285-2291 (1961).

- [13] В.П. Сиркели. *Исследование электронных и излучательных процессов в монокристаллах селенида цинка, легированных золотом*. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. доктора физ.-мат. наук, Кишинёв (2005).
- [14] К.А. Кикоин. *Электронные свойства примесей переходных металлов в полупроводниках*. Москва (1991).
- [15] В.В. Емцев, Т.В. Мамович. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках*/ Под ред. С.М. Рывкина, Москва, «Радио и связь», 248 с. (1981).
- [16] В.М. Kostyuk, А.В. Lyskovich, I.M. Matviishyn, S.S. Novosad. Thermo- and X-ray-stimulated electrical processes in CdI₂ scintillators // *Functional materials*, 7(2), pp. 220-223 (2000).
- [17] С.С. Новосад. Вплив фотохімічних перетворень на оптико-спектральні характеристики кристалів йодистого кадмію з домішкою міді // *УФЖ*, 45(11), сс. 1311-1317 (2000).
- [18] И.М. Болеста, А.В. Гальчинский, И.В. Китык. Фоточувствительность кристаллов CdI₂-Cd // *ФТТ*, 37(5), сс. 1536-1540 (1995).
- [19] S. Bellucci, I. Bolesta, Cestelli Guidi M. et al. Cadmium clusters in CdI₂ layered crystals: the influence on the optical properties // *J. Phys. Condens. Matter*, 19, pp. 1-9 (2007).
- [20] О.М. Юрченко, І.Д. Олексюк, С.С. Новосад. Люмінесцентні властивості монокристалів CdI₂, легованих CuI₂ // *Фізика і хімія твердого тіла*, 4(4), сс. 689-692 (2003).
- [21] А.М. Гурвич. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. Высшая школа, М. 376 с. (1982).
- [22] С.С. Новосад, І.С. Новосад, І.М. Матвіїшин і ін. Спектральні характеристики люмінесцентних матеріалів на основі йодистого кадмію. У збірнику тез допов. 3-ї Міжнародної науково-технічної конференції „Сенсорна електроніка та мікросистемні технології” Одеса, с. 323 (2008).
- [23] С.С. Новосад, Р.М. Турчак, О.Б. Кушнир, Я.А. Пастырский. Спектрально-кинетические характеристики активированных кристаллов иодистого кадмия // *Неорганические материалы*, 37(8), сс. 1005-1009 (2001).
- [24] Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Е.П. Шульга. Эффект генерации электронов и дырок в кристаллах CdS, стимулированных охлаждением // *УФЖ*, 33(11), сс. 1673-1675 (1988).
- [25] А.В. Андрущенко, С.Е. Ковалев, А.Н. Панова. *Термостимулированный диффузионный ток в диэлектриках*. В сб. Науч. тр. ВНИИ монокристаллов, сцинтилляционных материалов и особо чистых хим. веществ, Харьков, 6, сс. 73-84 (1980).
- [26] И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина. *Электронные центры окраски в ионных кристаллах*. Восточно-Сибирское книжное изд-во, Иркутск. 208 с., (1977).
- [27] Н.И. Каширина, В.Д. Лахно, В.В. Сычев, М.К. Шейнкман Диффузия одноэлектронных вакансионных центров в полярных кристаллах // *ФТТ*, 49(5), сс. 779-784 (2007).
- [28] W. Toun, R. Bhawe, R. Cooper, D. Eduvondson. Luminescence from F-type centres in electron irradiated cadmium sulphide // *Radiat. Phys. and Chem.*, 45(2), pp. 187-190 (1995).
- [29] С.С. Новосад, І.С. Новосад. Фото- і термостимульовані процеси в фотохромних кристалах CdBr₂:Cu // *Фізика і хімія твердого тіла*, 8(4), сс. 759-766 (2007).
- [30] *Фізика соєдинень A^{IV}B^{VI}*/ Под ред. А.Н. Георгобиане, М.К. Шейнкмана. Наука, гл. ред. физ.-мат. лит, М. 320 с.(1986).

S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka

Thermo- and Photostimulated Polarization and Depolarization Processes in CdI₂:Au Crystals

*‘Ivan Franko’ Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine
e-mail: novosadss@rambler.ru*

The electret properties of CdI₂:Au crystals, grown by Bridgmen-Stockbarger method, has been investigated by capacitor method with insulating contacts. It was found out the thermogradient electret state (TgES) formation in temperature gradient field, caused by onside samples cooling in the dark from 295 to 90 K. Crystal polarized at cooling is characterized with a photosensitivity in the bandgap absorption, impurity and infrared (IR) spectrum regions. Samples photosensitivity in the IR-region at 90 K is connected with photothermic ionisation of F- and F⁻-centers. It was supposed that the donor-acceptor (DA) pairs {(Au⁺_{Cd})-Cd_i⁺} are cause the current maximum near 268 K of thermoelectret state (TES) thermostimulated depolarization (TSD). During the optical irradiation in CdI₂:Au the photolysis electret state (PtES) is appeared. It connects with photodissociation of photosensitive dipoles {(Au⁺_{Cd})-Cd_i⁺} centers and spacing diversity and localization of photogenerated charge carriers. After ionization I⁻ ions the photoholes are localizing on the haloid ions near (Au⁺_{Cd})⁻ centers with creation of {(Au⁺_{Cd})-I⁰} dipoles centers which are responsible for TSD TES peak at 250 K. Electrons are capturing by Cd_i⁺ centers with Cd_i⁰ and colloidal metal particles creation. Maximum at 290 K on TSD current curve is caused by combined action of PtES and TgES electrical fields and connected with Cd_i⁰ centres. The polarization and depolarization mechanisms and types of main photo- and thermostimulated chemical reactions are offered.