

С. С. Новосад, Б. М. Калівошка

## Електретні властивості фотохромних кристалів $\text{CdI}_2:\text{CuI}$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна,  
e-mail: [novosadss@rambler.ru](mailto:novosadss@rambler.ru)

Конденсаторним методом з ізолюючими контактами досліджені електретні властивості фотохромних кристалів  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ , вирощених методом Бріджмена – Стокбаргера. Виявлено струм поляризації, зумовлений однобічним охолодженням зразка у темноті від 295 до 90 К. Поляризований під час охолодження кристал володіє фоточутливістю у прикрайовій області спектру. Активация  $\text{CdI}_2$  домішкою міді приводить до зміни напрямку струмів поляризації і деполіризації термоградієнтного електретного стану, який виникає у кристалі в процесі його однобічного охолодження, та послаблює фоточутливість матеріалу, пов'язану з центрами F-типу, в інфрачервоній області спектру. Виявлено, що електретний стан утворюється в кристалі  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  при кімнатній температурі в процесі його забарвлення інтегральним світлом лампи ДКсЕл при відсутності зовнішнього електричного поля. Наявність у зразку внутрішнього електричного поля такого фотохромного електретного стану приводить до зміни напрямків струмів поляризації і деполіризації термоградієнтного електретного стану. Обговорюються можливі механізми забарвлення і знебарвлення фотохромного матеріалу  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ .

**Ключові слова:** йодистий кадмій, термоградієнтна поляризація, фотохромний електретний стан, домішкові комплекси, дипольна і об'ємозарядова поляризація.

Стаття постуила до редакції 04.08.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

### I. Вступ

Кристали йодистого кадмію з домішкою міді представляють інтерес як фотохромні матеріали [1-4]. Електретні стани (ЕС), рекомбінаційні та фотохімічні процеси у цих системах вивчені ще не достатньо. Раніше [5-8] повідомлялось, що у процесі однобічного охолодження в зразках кристалів  $\text{CdI}_2$  та  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  спостерігається термоградієнтна поляризація, яка приводить до появи термоградієнтного електретного стану (ТгЕС). Після попереднього опромінення при кімнатній температурі в  $\text{CdI}_2$  виявлено фотохромний електретний стан (ФхЕС), присутність якого приводить до зміни напрямку електричного поля ТгЕС. Дана робота є продовженням досліджень [5-8] і присвячена вивченню впливу домішки міді на характеристики ЕС у кристалах  $\text{CdI}_2$ .

### II. Експериментальна частина

Кристали  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  були вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера із сировини, додатково очищеної комплексним методом [9]. Концентрація легуючої домішки  $\text{CuI}$  в шихті становила

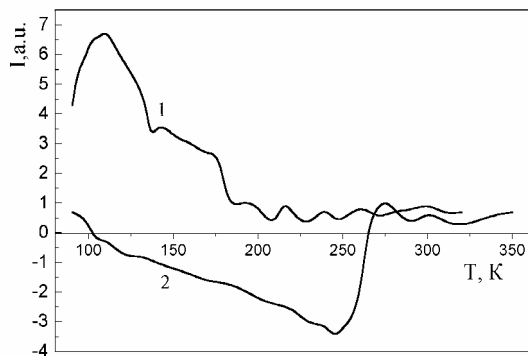
0,5 мол. % (кристал типу I) і 0,02 мол. % (кристал типу II). Зразки, виготовлені сколюванням по площинах спайності у вигляді пластин розміром  $\sim 10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$ , розміщувались між ізолюючими контактами вимірювального конденсатора. Використання блокуючих електродів зумовлювало утворення гетерозаряду і виключало можливість інжекції носіїв заряду з електродів. Методика створення і вимірювання ТгЕС у кристалах  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  аналогічна до описаної у роботі [7]. Виміри проводились у металічному кріостаті в умовах вакууму  $\sim 10^{-4}$  Торр. Одностороннє охолодження зразків від 295 до 90 К здійснювалось нерівномірно зі швидкістю 0,3-0,5 К/с. Нагрівання відбувалось із швидкістю  $\approx 0,1$  К/с. Фотоелектретний стан (ФЕС) у кристалах при 90 К формувався в результаті їх опромінювання світлом з  $\lambda=365$  нм протягом 3-5 хв при наявності зовнішнього електричного поля напруженістю  $\sim 2 \cdot 10^3$  В/см, яке створювалось шляхом подавання напруги на обкладки вимірювальної конденсаторної комірки від блоку живлення. Світло скеровувалось паралельно до кристалографічної осі  $C_6$ . Вектор напруженості зовнішнього електричного поля під час утворення ФЕС був паралельним до напрямку поширення світла. Як джерело оптичного збудження використовували ксенонову лампу ДКсЕл-1000.

Спектри фотодеполяризації вимірювали при постійному числі квантів збуджуючого світла для різних довжин хвиль в діапазоні 300-550 нм. У більш довгохвильовій області спектру (до 1800 нм) виміри проводились при постійній ширині щілини монохроматора 0,02-0,03 мм. Забарвлення кристалів відбувалось при кімнатній температурі інтегральним світлом від ксенонової лампи 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  $R_c=10^{12}$  Ом і записувались потенціометром КСП-4. Температура зразків контролювалась диференціальною мідь-константовою термопарою. Термо-е.р.с. термопари вимірювалася за допомогою вольтметра В7-21.

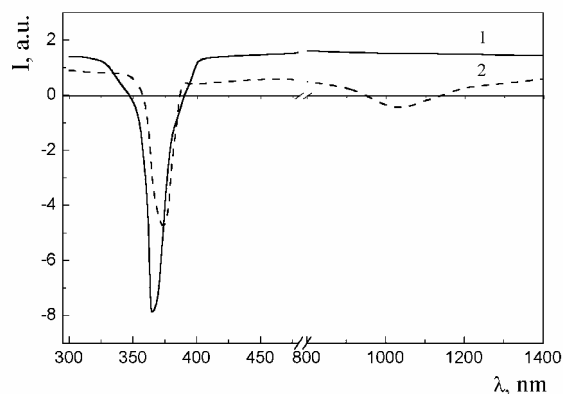
### III. Результати та їх обговорення

Результати дослідження струмів термоградієнтної поляризації, стимульованих однобічним охолодженням зразків кристала  $CdI_2:CuI(I)$  при пониженні температури від 295 до 90 К, і струмів термостимульованої деполіризації (ТСД) утвореного ТгЕС подано на рис. 1. З рисунка (крива 1) видно, що у процесі охолодження кристалу відбувається різке наростання темнового струму при температурах нижче 200 К, який досягає максимуму в області 110 К, з наступним спадом при охолодженні до 90 К. Ця крива, переважно, у високотемпературній області містить ряд слабких мало роздільних максимумів, зумовлених, імовірно, нерівномірністю охолодження кристала. Крива струму ТСД поляризованого однобічним охолодженням зразка  $CdI_2:CuI(I)$  при рівномірному нагріві характеризується розмитою структурою з максимумами в області 200-280 К та інверсією струму близько 105 і 265 К (крива 2).

Для виявлення впливу неконтрольованих підсвіток в області максимальної fotocувливості на результати дослідження спектри



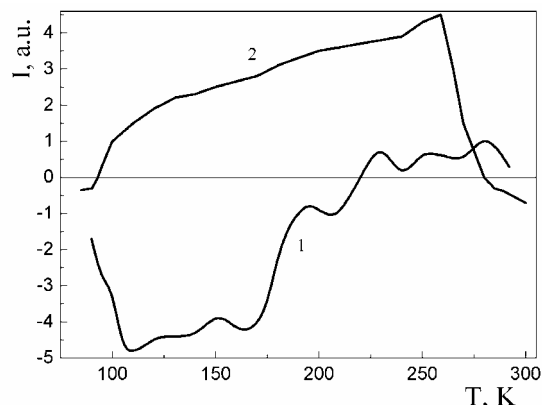
**Рис.1** Криві струмів термоградієнтної поляризації при однобічному охолодженні від 295 до 90 К (1) і ТСД ТгЕС (2) кристала  $CdI_2:CuI(I)$ .



**Рис.2.** Спектри фотодеполяризації ТгЕС кристала  $CdI_2:CuI(I)$  при температурі 90 К (1-  $\lambda\downarrow$ , 2-  $\lambda\uparrow$ ).

фотодеполяризації ТгЕС знімали як зі сторони довгих хвиль ( $\lambda\downarrow$ ), так і у напрямку зростання довжини хвилі ( $\lambda\uparrow$ ). Отриманий в першому випадку спектр фотодеполяризації охолодженого кристала при 90 К містить тільки смугу 365 нм в області довгохвильового краю власного поглинання та інверсію струму в областях близько 355 і 380 нм (рис.2, крива 1). При повторному записі спектру фотодеполяризації  $CdI_2:CuI(I)$  у зворотньому напрямку, крім смуги 375 нм меншої інтенсивності, додатково спостерігається слабкий максимум в області 1050 нм, зумовлений попередньою засвіткою в процесі реєстрації спектрів (рис.2, крива 2). Аналогічні смуги в прикрасвій та ІЧ-областях спектру виявлені також у спектрах фотодеполяризації ФЕС неактивованих та активованих домішками Ag і Au кристалів йодистого кадмію при температурі 90 К.

Вивчення ТгЕС односторонь забарвленого в сірувато-фіолетовий колір зразка  $CdI_2:CuI(I)$  після його опромінення при кімнатній температурі інтегральним світлом ксенонової лампи показали, що струм термоградієнтної поляризації тече у протилежному напрямку, порівняно з незабарвленим  $CdI_2:CuI(I)$  (рис. 3, крива 1), причому в області температур 200-90 К ця крива за

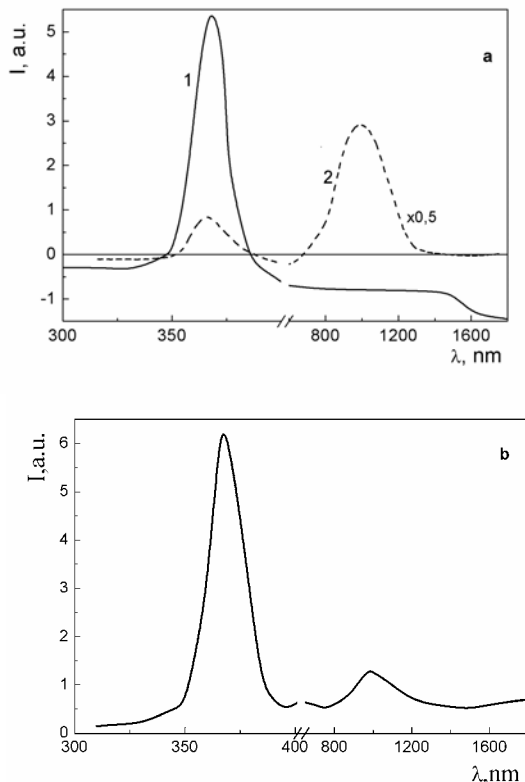


**Рис.3.** Криві струмів термоградієнтної поляризації при однобічному охолодженні від 295 до 90 К (1) і ТСД ТгЕС (2) кристала  $CdI_2:Cu(I)$ , забарвленого при 295 К.

характером нагадує аналогічну криву для незабарвленого  $\text{CdI}_2$  [7].

Крива ТСД ТгЕС під час нагрівання від 90 до 295 К забарвленого зразка  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$  має розмитий характер і містить максимум в області 260 К та інверсію струму близько 95 і 275 К (рис. 3, крива 2).

Спектр фотодеполяризації ТгЕС, записаний при  $\lambda\downarrow$ , односторонньо забарвленого зразка  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$  за напрямком струму відрізняється від аналогічного спектру незабарвленого кристалу і також характеризується інтенсивним максимумом при 365 нм в області краю власного поглинання (рис. 4а, крива 1). При повторному записі спектра фотодеполяризації  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$  у напрямку  $\lambda\uparrow$ , крім аналогічної смуги меншої інтенсивності, реєструється ще слабка смуга з максимумом в області 1050 нм (рис. 4б). Додаткове опромінення при 90 К світлом з  $\lambda=365$  нм протягом 3 хв забарвленого і охолодженого  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$  приводить до зменшення fotocутливості в області краю фундаментального поглинання приблизно у 10 разів і незначного зростання інтенсивності максимуму 1050 нм (рис. 4а, крива 2).



**Рис. 4, а** – спектр фотодеполяризації ( $\lambda\downarrow$ ) ЕС при температурі 90 К кристала  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$ , забарвленого при 295 К (1); спектр фотодеполяризації ( $\lambda\downarrow$ ) ЕС при 90 К кристала  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$ , забарвленого при 295 К, охолодженого до температури 90 К і додатково опроміненого світлом з  $\lambda=365$  нм протягом 3 хв (2); **б** – спектр фотодеполяризації ( $\lambda\uparrow$ ) ЕС забарвленого при 295 К кристала  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$  при температурі 90 К.

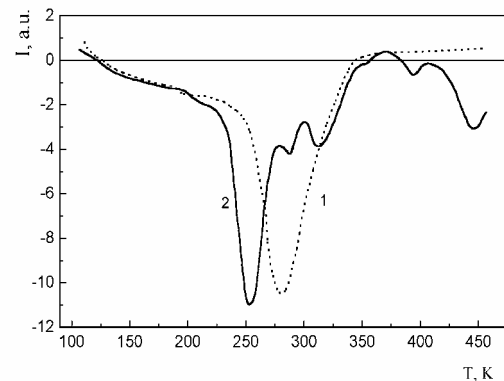
Фоточутливість в області 1050 нм забарвленого  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  виявлено також при дослідженні фотодеполяризації ФЕС. Причому напрям фотодеполяризаційного струму такого ЕС по всій області спектру визначається полярністю прикладеного до зразка зовнішнього електричного поля.

Після сколювання забарвленої приповерхневої частини зразка товщиною  $\sim 0,1$  мм спостерігається відновлення поляризаційних і деполаризаційних характеристик, властивих для незабарвленого  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$ . Двостороннє забарвлення зразка також не приводить до зміни напрямків струмів поляризації і деполаризації відносно аналогічних характеристик неопроміненого матеріалу.

Дослідженнями виявлено, що ЕС утворюються в кристалі  $\text{CdI}_2$  з домішкою міді при кімнатній температурі в процесі забарвлення інтегральним світлом лампи ДКсЕл при відсутності зовнішнього електричного поля. На кривих ТСД забарвлених таким чином зразків спостерігаються піки в областях 395 і 450 К. У процесі повторного нагрівання термічно знебарвленого кристалу після прогріву від 295 до 470 К на кривій ТСД ці піки не спостерігаються, при цьому реєструється струм протилежного знаку майже постійної незначної величини.

Крива ТСД незабарвленого кристалу  $\text{CdI}_2:\text{CuI(II)}$ , поляризованого в темноті зовнішнім електричним полем у процесі охолодження від 340 до 90 К, крім фонового струму, зумовленого термоградієнтною поляризацією, додатково містить неелементарний інтенсивний пік при 280 К (рис. 5, крива 1). Цей максимум також проявляється при поляризації зразка  $\text{CdI}_2:\text{CuI(I)}$  у температурному інтервалі 180-295 К. Положення максимуму не залежить від температури поляризації, а амплітуда лінійно зростає при збільшенні величини поляризуючого поля. Така поведінка піка ТСД характерна для дипольної релаксації.

Забарвлення слабологованого кристала  $\text{CdI}_2:\text{CuI(II)}$  при 295 К приводить до зменшення інтенсивності піку 280 К і появи відносно інтенсивного максимуму ТСД при 250 К та піків меншої інтенсивності при 320, 395 і 450 К (рис.5, крива 2). Встановлено, що для максимуму при



**Рис. 5.** Криві ТСД ТЕС кристала  $\text{CdI}_2:\text{CuI(II)}$  до (1) і після (2) забарвлення при 295 К.

250 К також характерні особливості, зумовлені дипольною релаксацією.

На кривих ТСД аналогічно поляризованого електричним полем кристалу  $\text{CdI}_2$  до і після опромінення при кімнатній температурі світлом лампи ДКсЭл-1000 піки 250 і 280 К не виявлені.

При температурі вище 280 К в йодистому кадмії має місце значний ріст електропровідності. У цій області температур спостерігаються високотемпературні максимуми ТСД забарвленого зразка  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ . Враховуючи результати роботи [9] можна припустити, що вони зумовлені об'ємозарядовою поляризацією.

Механізми термоградієнтної поляризації зразків  $\text{CdI}_2$  описані в [7]. У цій системі ТгЕС має ґратковий характер і зумовлений зміною рухливостей та відносної концентрації термогенерованих нерівноважних носіїв заряду різного знаку при їх неоднорідному об'ємному розподілі, автолокалізації та захопленні на пастках у процесі поляризації зразка внутрішнім полем термо-е.р.с.

Раніше авторами [10] також було виявлено, що при охолодженні кристалу  $\text{CdS}$  в темноті в області температур 300-80 К на температурній залежності провідності спостерігається ділянка різкого наростання струму, при цьому величина струму при даній температурі тим більша, чим більша швидкість охолодження. Встановлено, що ріст струму при охолодженні кристалу пов'язаний із збільшенням концентрації електронів провідності. Виявлений ефект має місце як в чистих, так і в активованих кристалах  $\text{CdS}$  незалежно від способу їх вирощування. В роботі [11] розглянуто новий метод збудження люмінесценції – термоградієнтна люмінесценція, в якому використовується перенесення нерівноважних носіїв заряду до випромінювальної поверхні за рахунок градієнта температури.

Поляризований під час охолодження неактивований кристал йодистого кадмію володіє фоточутливістю у прикорйовій та ІЧ-областях спектру [7]. Максимум спектральної чутливості електретного стану при 365-375 нм, розміщений в області довгохвильового спаду власного поглинання, зумовлений переходом від об'ємної до поверхневої генерації носіїв заряду при фотодеполяризації. Фоточутливість в ІЧ-області спектру, яка має об'ємний характер, пов'язується з фототермічною іонізацією центрів F- типу [7, 12, 13]. Утворені електретні стани в процесі однобічного охолодження зразка  $\text{CdI}_2$  руйнуються під час його тривалого опромінення при 90 К світлом з діапазону максимальної фоточутливості [7, 9].

Особливим є те, що в спектрах фотодеполяризації ТгЕС при 90 К незабарвленого і забарвленого  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  не спостерігаються максимуми в ІЧ-області, зумовлені центрами F- типу [13]. Крім цього, по всій області спектру реєструється поляризаційний фон іншої полярності.

В роботі [1] показано, що при опроміненні  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  синім або УФ-світлом в спектрі

поглинання з'являються нові смуги біля ІЧ та у видимій області спектру. Оптичне забарвлення  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  авторами приписується фотостимульованому переносу електронів від  $\Gamma$  до  $\text{Cu}^+$ , що веде до утворення нейтральних атомів  $\text{Cu}$  і I. Швидкість процесу забарвлення визначається етапом просторового розділення цих зарядів і дифузиею дірок. Фотоіндуковані смуги у видимій частині спектру авторами [1] приписуються агрегатам  $\text{Cu}^0$ . Смуги поглинання біля ІЧ-області є наслідком локалізації  $\text{Cu}^0$  в октаедричних і тетраедричних положеннях.

Домішка міді в кристалах  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  утворює акцепторні центри типу  $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$ , ефективний негативний заряд яких компенсується, в основному, міжвузловинними донорними центрами  $\text{Me}_i$  ( $\text{Cu}_i^+$  і  $\text{Cd}_i^+$ ) [3, 14]. Під дією оптичного опромінення з області фоточутливості 345-475 нм у температурному інтервалі 150-400 К в матеріалі протікають фотохімічні реакції (ФХР), які супроводжуються ростом оптичної густини. У зразках  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  з оптимальною концентрацією домішки міді після опромінення при кімнатній температурі інтегральним світлом ксенонової лампи приріст фотоіндукованої оптичної густини  $\Delta D$  в широкому спектральному діапазоні може досягати значення 0,45-0,85 [3, 4]. Фотохімічні перетворення з максимальною ефективністю протікають в області температур 240-260 К. В температурному інтервалі 150-250 К вони носять фототермічний характер з енергією активації  $E_7 \approx 0,06$  еВ. Зменшення ефективності протікання ФХР при температурі вище 250 К зумовлено розпадом світлочутливих комплексів і термодифузійними процесами [3, 14].

У випадку оптичного забарвлення зразків  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  при 295 К в результаті генерації збудженням нерівноважних носіїв заряду відбувається руйнування домішкових світлочутливих дипольних центрів  $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cu}_i^+\}$ , при цьому фотодірки локалізуються на іонах галоїда біля центрів  $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$ , а електрони захоплюються центрами  $\text{Cu}_i^+$  з утворенням колоїдних металічних частинок, відповідальних за додаткове поглинання і розсіювання світла в області прозорості матриці [1-4]. Тобто, збільшення оптичної густини кристалів  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  внаслідок протікання ФХР зумовлено як фотостимульованим розпадом домішкових комплексів, так і створенням асоціатів домішки. Продукти фотолізу, що відіграють роль центрів швидкої рекомбінації, є ефективними центрами гасіння рекомбінаційних випромінювальних процесів [3, 15].

У випадку онобічного охолодження незабарвленого зразка  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  термічно генеровані нерівноважні носії заряду різного знаку розносяться термоградієнтним полем, при цьому електрони переважно захоплюються центрами  $\text{Cu}_i^+$ , а дірки –  $(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-$  центрами. Це призводить до розпаду частини світлочутливих асоційованих донорно-акцепторних пар  $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^-\text{Cu}_i^+\}$  і утворення просторово розділених центрів  $\{(\text{Cu}^+_{\text{Cd}})^- \text{I}^0\}$  та  $n\text{Cu}_i^0$ . Тому в області температур 300-200 К

струми термополяризації незабарвленого CdI<sub>2</sub>:CuI дуже слабкі. При подальшому пониженні температури кристала в області 200-100 К електрони, в основному, локалізуються на пастках Cu<sub>i</sub><sup>+</sup> і Cd<sub>i</sub><sup>+</sup>, при цьому ефективний додатний заряд частини центрів Cu<sub>i</sub><sup>+</sup> компенсується катіонними вакансіями V<sub>Cd</sub><sup>2+</sup>, а ефективний від'ємний заряд центрів (Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - переважно аніонними вакансіями V<sub>I</sub><sup>+</sup>. Спад інтенсивності поляризаційного струму при температурах 100-90 К зумовлений тим, що в цій області градієнт температур суттєво зменшується. Це приводить до того, що у матеріалі починають переважати процеси темної деполізації внутрішнього електричного поля, яке виникло під час однобічного охолодження зразка.

На початковій стадії ТСД при появі температурного градієнта іншого напрямку по товщині зразка залишковий ТгЕС, зумовлений охолодженням, частково компенсується новим термоградієнтним електричним полем. Тому струми ТСД ТгЕС CdI<sub>2</sub>:CuI в початковий момент нагрівання відносно слабкі. При подальшому нагріванні кристала в результаті звільнення носіїв заряду з пасток струми ТСД збільшуються і досягають максимуму в області 250 К. Зміна полярності струму ТСД при вищих температурах на протилежний може бути зумовлена зміною типу електронної провідності і появою в кристалі іонної провідності.

Зменшення фоточутливості, пов'язаної з центрами F-типу, в ІЧ - області спектру при легуванні CdI<sub>2</sub> домішкою міді спричинено тим, що термогенеровані охолодженням електрони переважно захоплюються центрами Cu<sub>i</sub><sup>+</sup>. Тому аніонні вакансії не заповнюються електронами, а зосереджуються біля центрів типу (Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup>, утворюючи асоціати {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - V<sub>I</sub><sup>+</sup>}. Протікання цих процесів приводить до зміни полярності струму фотодеполяризації при легуванні CdI<sub>2</sub> домішкою міді. Такі зміни в переносі заряду викликані контрольованою пастками провідністю у випадку низької (n<sub>e</sub> ≈ 1\*10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>) концентрації основних носіїв в CdI<sub>2</sub> [16].

Оптична генерація нерівноважних носіїв заряду в процесі забарвлення CdI<sub>2</sub>:CuI при кімнатній температурі призводить до розпаду частини світлочутливих асоційованих донорно-акцепторних пар {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - Cu<sub>i</sub><sup>+</sup>}, відповідальних за пік ТСД ТЕС при 280 К, утворення дипольних центрів {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - I<sup>0</sup>}, відповідальних за пік ТСД ТЕС при 250 К, та просторово розділених колоїдних утворень nCu<sub>i</sub><sup>0</sup> [3]. При цьому в результаті фотолізу, як і у випадку CdI<sub>2</sub> [7], формується ФхЕС, в основному, у приповерхневій області зразка. Наявність внутрішнього електричного поля такого стану приводить до зміни напрямку термоградієнтного електричного поля, що виникає в об'ємі зразка під час його однобічного охолодження. Це зумовлено тим, що на початку охолодження забарвленого CdI<sub>2</sub>:CuI термогенеровані носії беруть участь у деполізації ФхЕС, тому в області температур 300-225 К темнові струми термополяризації

незначні. В області температур 220-100 К спостерігається ріст величини струму термополяризації, очевидно, викликаний зміною типу провідності після забарвлення кристалу. Наступне нагрівання зразка приводить до термодеполяризації ТгЕС, подібно як у випадку незабарвленого матеріалу [7].

Спостережуваний фон струму фотодеполяризації іншої полярності в області прозорості кристала CdI<sub>2</sub>:CuI може бути пов'язаний з підвищенням коефіцієнта поглинання після протікання термо- і фотостимульованих хімічних перетворень. Зменшення фонові чутливості в процесі опромінення зразків при 90 К УФ світлом із λ=365 нм, очевидно, зумовлено протіканням атермічної ФХР, в результаті чого зменшується концентрація залишкових світлочутливих центрів {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - Cu<sub>i</sub><sup>+</sup>}, і утворених центрів {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - V<sub>I</sub><sup>+</sup>} при захопленні дірок V<sub>k</sub>-типу акцепторними центрами (Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup>, а фотоелектронів - міжвузловинними іонами міді. При цьому локалізація генерованих опроміненням електронів на вакансіях йоду приводить до утворення центрів F-типу, відповідальних за смугу фоточутливості з максимумом близько 1050 нм.

Термічне знебарвлення CdI<sub>2</sub>:CuI в області піку ТСД при 440-480 К, що виникає після забарвлення зразка, зумовлено рекомбінацією дірок, термоделокалізованих із дипольних центрів {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - I<sup>0</sup>}, відповідальних за пік ТСД ТЕС 250 К, з колоїдними металічними частинками. Утворені в процесі рекомбінації ізольовані донорні центри Cu<sub>i</sub><sup>+</sup> під дією ефективного заряду акцепторних центрів (Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup>, покидають коагуляти, утворюючи знову домішкові ДА пари {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - Cu<sub>i</sub><sup>+</sup>}, в результаті чого відновлюються вихідні спектральні характеристики фотохромного матеріалу.

## Висновки

З аналізу отриманих результатів та розглянутих літературних даних випливає, що виявлені в CdI<sub>2</sub>:CuI струми поляризації зумовлені однобічним охолодженням зразків. Активізація CdI<sub>2</sub> домішкою міді приводить до зміни напрямку струмів поляризації і деполізації ЕС. Такі зміни в переносі заряду викликані контрольованою пастками провідністю у випадку низької концентрації основних носіїв в CdI<sub>2</sub>.

Зменшення фоточутливості, пов'язаної з центрами F-типу, в ІЧ - області спектру при легуванні CdI<sub>2</sub> домішкою міді спричинено тим, що термогенеровані при однобічному охолодженні зразка електрони переважно захоплюються центрами Cu<sub>i</sub><sup>+</sup>, а аніонні вакансії зосереджуються біля центрів типу (Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup>, утворюючи асоціати {(Cu<sup>+</sup><sub>cd</sub>)<sup>-</sup> - V<sub>I</sub><sup>+</sup>}.

Зменшення фоточутливості в області краю фундаментального поглинання і поява фоточутливості з максимумом в області 1050 нм після опромінення CdI<sub>2</sub>:CuI світлом із області максимуму фоточутливості 365 нм при 90 К зумовлені фотодеполяризацією ЕС, протіканням атермічних ФХР і утворенням центрів F-типу.

Оптична генерація нерівноважних носіїв заряду в

процесі забарвлення  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  при кімнатній температурі призводить до розпаду частини світлочутливих асоційованих донорно-акцепторних пар  $\{(\text{Cu}_{\text{Cd}}^+ - \text{Cu}_i^+)\}$ , відповідальних за пік ТСД ТЕС при 280 К, утворення дипольних центрів  $\{(\text{Cu}_{\text{Cd}}^+ - \text{I}^0)\}$ , відповідальних за пік ТСД ТЕС при 250 К, та просторово розділених колоїдних утворень  $\text{pCu}_i^0$ . При цьому в результаті фотолізу формується ФХЕС, в основному, у приповерхневій області зразка. Наявність внутрішнього електричного поля такого

стану приводить до зміни напрямку термоградієнтного електричного поля, що виникає в об'ємі зразка під час його однобічного охолодження.

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

- [1] С.Р. Ronda, der J.H. Meer, A.A. Van Heuzen, C. Haas Photoluminescence and Thermoluminescence  $4\text{H-CdI}_2$  // *Journal of Solid State Chemistry*, (70), p.p. 3-11 (1987).
- [2] М.М. Рудка Комплексні центри в кристалах  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  // *Вісник Львівського ун-ту. Серія фізична*, 24, с.с. 52-56 (1991).
- [3] С.С. Новосад Вплив фотохімічних перетворень на оптико-спектральні характеристики кристалів йодистого кадмію з домішкою міді// *УФЖ*, **45**(11), с.с. 1311–1317 (2000).
- [4] V. Bondar. Photostimulated transformation of defects in cadmium iodide with copper and coactivators. // *Materials Science & Engineering B*, 71, p.p.258-262 (2000).
- [5] Б. Калівошка, С. Новосад. У зб. тез міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2004", Львів, с.68 (2004).
- [6] Б.М. Калівошка, С.С. Новосад, І.М. Матвіїшин, У зб. тез Конференції молодих вчених та аспірантів ІЕФ"2005, Ужгород, с.114 (2005).
- [7] Б.М. Калівошка, С.С. Новосад. Електричний стан у кристалах йодистого кадмію, зумовлений термоградієнтною поляризацією // *Фізика і хімія твердого тіла*, 6(4), с.с. 555-560 (2005).
- [8] Б.М. Калівошка, С.С. Новосад, У зб. тез міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2005", Львів, с.84-85 (2005).
- [9] *Широкосонные слоистые кристаллы и их физические свойства* /Под ред. А.Б. Лысковича, Львов: Вища школа, Изд-во при Львов. ун-те, 148 с. (1982).
- [10] Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Е.П. Шульга. Эффект генерации электронов и дырок в кристаллах  $\text{CdS}$ , стимулированных охлаждением// *УФЖ*, **33**(11), с.с.1673-1675 (1988).
- [11] A. Mevid, V. Sotnikov. The thermogradient luminescence//4 th Int. Conf. Infrared. Phys., Zurich. Aug. 22-26, Proc.-[Zurich] s.c., p.p.645-646 (1988).
- [12] В.М. Kostyuk, А.В. Lyskovich, І.М. Matviishyn, S.S. Novosad. Thermo- and X-ray stimulated electrical processes in  $\text{CdI}_2$  scintillators// *Functional materials*, 7(2), p.p. 220-223 (2000).
- [13] И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина. *Электронные центры окраски в ионных кристаллах*. Иркутск, Восточно-Сибирское книжное изд-во, 208 с (1977).
- [14] S. Novosad, M. Rudka, B. Kalivoshka, I. Matvijishyn, S. Charambura. *The 6-th European conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing radiation (LUMDETR 2006)*, Lviv, p.-186 (2006).
- [15] *Фізика соєдинєній АІВVI* / Под ред. А.Н. Георгобіане, М.К. Шейнкмана, М.: Наука, гл. ред. физ-мат. лит, 320 с.(1986).
- [16] С.А. Пирого И.Д. Олексюк. Оже-взаимодействие глубоких центров в монокристаллах  $\text{CdI}_2$  // Изв. АН СССР. *Неорганические материалы*, **25**(2), с.с. 254-257 (1989).

S.S. Novosad, B.M. Kalivoshka

## The Electret Properties of $\text{CdI}_2:\text{CuI}$ Photochromic Crystals

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

The electret properties of  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  photochromic crystals, grown by Bridgmen-Stockbarger method, has been investigated by capacitor method with insulating contacts. The polarization current, caused by sample's onside cooling in the dark from 295 to 90 K, was found out. The crystal polarized during it onside cooling owns the photosensitivity in the near edge spectrum region. The  $\text{CdI}_2$  activation by copper impurity leads to the change of polarization and depolarization currents direction of thermogradient electrical state, formed in crystal during it onside cooling, and weakens the material's photosensitivity, connected with F-type centers, in the infrared spectrum region. It was found out that the electret state is formed in  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  crystal at the room temperature during it colouration by integral lighting of DKsEl lamp at the absence of external electrical field. The presence in the sample of intrinsic electrical field such the photochromic electret state leads to the change of polarization and depolarization currents directions of thermogradient electrical state. The possible mechanism of colouring and uncolouring of photochromic  $\text{CdI}_2:\text{CuI}$  crystals have been discussion.