

ОПТИЧЕСКОЕ ГАШЕНИЕ ФОТОТОКА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $CdIn_2S_4$

З.КАДЫРОГЛЫ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр.Г.Джавида, 131
zafark@mail.ru*

Получена: 01.07.2021

Принята к печати: 17.09.2021

Ключевые слова: $CdIn_2S_4$, оптическое гашение фототока, энергетический спектр, фотопроводимость, локальные уровни, центры рекомбинации, центры фоточувствительности, центры прилипания, структурные дефекты, примеси.

РЕФЕРАТ

Изучено оптическое гашение фототока (ОГФ) в стехиометрических и нестехиометрических, а также легированных медью монокристаллах $CdIn_2S_4$. Исследована зависимость величины гашения фототока от длины волны и интенсивности гасящего примесного света, а также от интенсивности фоновой подсветки. Установлено, что легирование $CdIn_2S_4$ медью приводит к изменению энергетического расстояния Γ -центров в запрещенной зоне ($E_{\Gamma}^{V_1} = 0,73$ эВ для случая чистых, а также образцов с недостатком кадмия и индия, $E_{\Gamma}^{V_1} = 0,86$ эВ для случая примеси Cu).

ВВЕДЕНИЕ

Тройное соединение $CdIn_2S_4$, являющиеся предметом исследования данной работы, фоточувствительно в широкой спектральной области и ярко люминесцирует [1-11]. В $CdIn_2S_4$ наблюдается эффект переключения памяти на контакте $CdIn_2S_4$ -металл, световая память, генерация токовых колебаний, фотокаталитические свойства и др. Интерес к этому полупроводнику связан с возможностью практического применения в качестве фоторезистора, солнечного элемента, фотокаталитического материала и светоизлучающего диода [12-28].

Соединение $CdIn_2S_4$ относится к классу алмазоподобных полупроводниковых соединений, кристаллизуется в кубической структуре шпинели с постоянной решетки $a = 10,797 \text{ \AA}$ (пр.гр. $O_h^7 Fd3m$). Энергия непрямой щели составляет $E_g^{ind} = 2,28 \text{ эВ}$ при комнатной температуре [9]. В отличие от бинарных аналогов в структуре $CdIn_2S_4$, ввиду наличия двух сортов атомов в катионной подрешетке, помимо катионных и анионных вакансий V_{In} , V_{Cd} и V_S , межузельных атомов In_{int} , Cd_{int} и S_{int} , возможно образование антиструктурных дефектов, обу-

словленных взаимозаменением катионов Cd_{In} и In_{Cd} , возможно образование ассоциатов указанных дефектов. Дефекты V_S , In_{Cd} и Cd_{int} могут образовывать донорные центры. Другие дефекты, такие как V_{Cd} , Cd_{Ca} и S_{int} могут формировать акцепторные центры. Кроме того, широкая область гомогенности позволяет управлять физическими параметрами $CdIn_2S_4$ в большом интервале варьированием стехиометрии по отдельным компонентам. Эти факторы приводят к наличию богатого спектра локальных состояний и многообразию особенностей протекания неравновесных процессов.

Оптическое гашение фототока (ОГФ) наблюдается в большинстве полупроводников [29]. ОГФ представляет собой гашение фототока в области возбуждения собственной фотопроводимости (ФП) от дополнительного освещения из области примесной ФП. Проявление этого эффекта, например, в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии отрицательно сказывается на характеристиках приборов. Кроме этого, оптическое гашение может использоваться для изучения зонной структуры системы электронных состояний в полупроводниках. Определенный интерес представляет исследование механиз-

мов гашения ФП в полупроводниках [29]. В частности, ценную информацию о центрах фоточувствительности (ФЧ) можно получить по исследованию ОГФ. По длинноволновому краю спектра ОГФ можно установить оптическое энергетическое расстояние центров ФЧ от потолка валентной зоны (E'_{vc}). С целью получения информации о роли катионного недостатка и примесей в формировании центров ФЧ в $CdIn_2S_4$ исследовано влияние дополнительной подсветки на ФП. Изучена зависимость изменения фототока от длины волны и интенсивности дополнительной подсветки, а также от интенсивности фоновой подсветки в стехиометрических, нестехиометрических (с недостатком кадмия $Cd_{0.98}In_2S_4$ или индия $CdIn_{1.99}S_4$) и легированных медью (2 мол%) монокристаллах $CdIn_2S_4$.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы $CdIn_2S_4$ получены нами сплавлением исходных компонентов. Продукты синтеза были использованы для выращивания монокристаллов. Монокристаллы выращивались методом медленного охлаждения. Монокристаллы $CdIn_2S_4$ имеют n -тип проводимости. Введенные примеси и недостаток кадмия, а также индия не конвертируют тип проводимости $n \rightarrow p$. Отбрались фоточувствительные, высокоомные в темноте образцы с удельным сопротивлением $10^6 \pm 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, кратностью темнового и светового сопротивления $R/R_0 = 10^2 \pm 10^5$ (при освещенности 200Лх и 300К). Для проведения измерений образцам придавался вид плоскопараллельных пластин размерами $3 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$. В качестве омических контактов использовались металлический индий. Напряженность электрического поля в образцах не превышала 20 В/см . При таких напряжениях ВАХ линейна и предотвращены эффекты, связанные с токами объемного заряда.

Для исследования ОГФ использовалась установка, изображенная на Рис.1. В этой схеме криостат состоит из цилиндрического корпуса, сделанного из нержавеющей стали и имеющего два кварцевых окна в вакуумно-

плотной оправе. Внутри корпуса проходит цилиндрический сосуд из мельхиора, ко дну которого прикреплается медный блок, имеющий нагревательную обмотку. Для возбуждения из собственной области спектра (фоновое возбуждение) использовалась лампа накаливания СИ-6-300 в сочетании с набором спектральных, нейтральных и водяных фильтров, обеспечивающая равномерное поглощение света в кристалле. Для создания дополнительной примесной подсветки использовался монохроматор СФ-4А. Ток регистрировался самописцем постоянного тока. График построен по точкам в режиме последовательного возбуждения. Измерения проводились по стационарной методике в области длин волн $0,4 \pm 2,0 \text{ мкм}$.

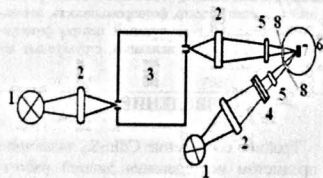


Рис.1

Схема установки для исследования оптического гашения фототока: 1-лампа накаливания СИ-6-300; 2-кварцевая линза; 3-монохроматор; 4-светофильтр; 5-нейтральные ослабители; 6-криостат; 7-образец; 8-кварцевая окна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.2 приведено спектральное распределение ОГФ в стехиометрических кристаллах $CdIn_2S_4$ при различных интенсивностях фоновой подсветки из собственной области поглощения. На оси ординат отложено значения фототока (i) при одновременном освещении из двух источников света: 1). Источника света из области собственной фотопроводимости; 2). Дополнительного освещения из области примесной ФП. ОГФ в $CdIn_2S_4$ происходило в области энергий $(0,73 \pm 2,0) \text{ эВ}$ при $T=110 \text{ К}$. По длинноволновому краю спектра ОГФ определяли энергетическое расстояние центров ФЧ от потолка валентной зоны.

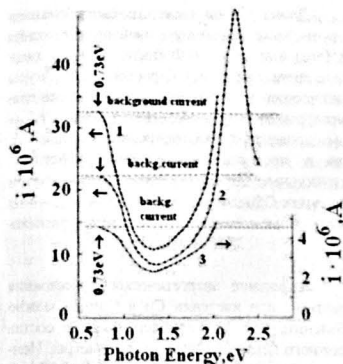


Рис.2

Спектральное распределение оптического гашения фототока в монокристаллах $CdIn_2S_4$ ($T=110 \text{ К}$) при различных интенсивностях фоновой подсветки.

Для нелегированных (стехиометрических) кристаллов оно составляло $E'_{vc} = 0,73 \text{ эВ}$. При энергии фотона $0,73 < h\nu < 1,35 \text{ эВ}$ наблюдается только гашение фототока. Это означает, что при таких энергиях электроны переходят из валентной зоны на центры ФЧ и дырки переходят в валентную зону, освобождаясь из центров ФЧ. В результате уменьшается время жизни электронов в зоне проводимости, что приводит к гашению собственной ФП. Это явление можно объяснить уменьшением числа электронов, рекомбинирующих через медленные g -центры, и увеличением потока рекомбинации через быстрые s -центры.

Изучены процессы в области коротковолновой границы ОГФ. Найдено, что спектральное положение коротковолновой границы ОГФ сильно зависит от процессов заполнения-опустошения рекомбинационных центров. В результате коротковолновой край ОГФ оказывается чувствительным к внешним воздействиям. Показано, что для коротковолновой части спектра ОГФ $CdIn_2S_4$ характерна конкуренция фотовозбуждения и гашения. В результате разделения эффектов фотовозбуждения и

гашения определили длинноволновую границу фотовозбуждения носителей заряда. При энергиях фотона $h\nu > 1,35 \text{ эВ}$ наблюдается стимуляция и гашение фототока. Одна и та же световая волна приводит к увеличению фототока, вследствие генерации носителей с уровня в s -зону, и к уменьшению фототока, переводя дырки из g -центров в v -зону. В области спектра $1,35 < h\nu < 2,0 \text{ эВ}$ гашение преобладает над возбуждением, вызванным теми же фотонами. В данном случае своеобразие кинетики фототока можно использовать для разделения эффектов гашения и стимуляции, поскольку соответствующие амплитуды пропорциональны спектральным зависимостям сечений захвата фонов. Тем самым можно восстановить истинную форму полос возбуждения и длинноволновую границу возбуждения. Появление «вспышки» фототока при энергиях фотона $h\nu > 1,35 \text{ эВ}$ позволяет предположить, что в запрещенной зоне ниже дна проводимости находятся донорные уровни и, наиболее близкий из них к s -зоне, имеет энергию ионизации $1,35 \text{ эВ}$. Вышеуказанные факты указывают на то, что уровень $E_c - 1,35 \text{ эВ}$ играет активную роль в генерационно-рекомбинационных процессах в $CdIn_2S_4$. Поскольку спектры ОГФ простираются вплоть до $2,0 \text{ эВ}$, не исключены двойные оптические переходы из центров ФЧ.

Спектры ОГФ $CdIn_2S_4$ с примесью Cu , а также $CdIn_2S_4$ с недостатком кадмия и индия показаны на Рис.3. На оси ординат отложено $i = i_{ph} - i_g$, где i_{ph} и i_g - значения фототока в отсутствии и при наличии дополнительного освещения из области примесной ФП. Недостаток кадмия и индия не приводит к изменению энергетического расстояния g -центров, так как длинноволновые границы спектра ОГФ в этих кристаллах не отличаются от нелегированных $CdIn_2S_4$. Следует отметить, что при катионном недостатке амплитуда и форма спектров ОГФ претерпевают значительные изменения, что, на наш взгляд, указывают на существенно дефектную природу центров ФЧ. В образцах с недостатком индия при изучении кинетики ОГФ по длинноволновому краю возбуждения фототока определено энергетическое расстояние донорных центров от дна зоны проводи-

мости, которое соответствует 1,08эВ, а в образцах с недостатком кадмия длинноволновой край возбуждения фототока не отличается от стехиометрических образцов. В образцах с примесью Си длинноволновой край возбуждения фототока в спектрах ОГФ составляет 1,2эВ. Необходимо отметить, что легирование $CdIn_2S_4$ медью приводит к изменению энергетического расстояния центров ФЧ в запрещенной зоне ($E_{gr}^0=0,73$ эВ для случая стехиометрических, а также образцов с недостатком кадмия или индия, $E_{gr}^0=0,86$ эВ для случая примеси Си).

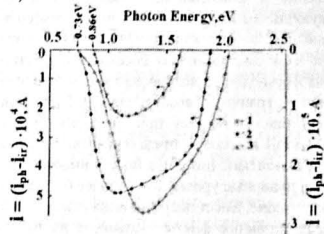


Рис.3

Спектральное распределение оптического гашения фототока в монокристаллах $CdIn_2S_4$ ($T=110$ К):
1- с недостатком кадмия $Cd_{0.9}In_2S_4$,
2- с недостатком индия $CdIn_{1.9}S_4$, 3- с примесью Си.

На Рис.4 приведена температурная зависимость величины гашения $i_{ph}^0 = i_{ph} - i_{dr}$ в стехиометрических кристаллах $CdIn_2S_4$.

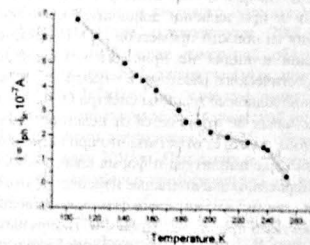


Рис.4

Температурная зависимость величины оптического гашения фототока ($i_{ph} - i_{dr}$) в монокристаллах $CdIn_2S_4$.

Длина волны гасящего света соответствует максимальному значению гашения (850нм) в спектре ОГФ (интенсивность гасящего света постоянна). С ростом температуры оптическое гашение уменьшается и выше температуры 260К не наблюдается. Таким образом, проведенные исследования показывают, что в процессе рекомбинации участвуют структурные дефекты - катионные вакансии при условии $CdIn_2S_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение энергетического расстояния г-центров при введении Си в $CdIn_2S_4$ можно объяснить тем, что примесь, входя в состав сложного центра, меняет его параметры. Ионные радиусы Cu^+ и Cd^{2+} [$R(Cd^{2+})=0,97$ А и $R(Cu^+)=0,96$ А] близки, поэтому возможно взаимодействие атомов Cd с атомами Си. В результате образуются антиструктурные дефекты (Cu_{Cd}), которые играют роль г-центров ФЧ. Предполагаем, что в кристаллах $CdIn_2S_4$ с примесью Си полоса с длинноволновым краем при 1,55эВ в спектрах фотопроводимости обусловлена переходом электронов с г-центров ФЧ в зону проводимости. Это подтверждается и тем, что сумма 1,55эВ и $E_{gr}^0=0,86$ эВ ближе к ширине запрещенной зоны: $E_g^{im} = 2,41$ эВ при $T=110$ К.

Уменьшение величины гашения с ростом температуры обусловлено тем, что в этой области температур начинается термическое освобождение дырок из чувствлюющих (медленных) г-центров. Изменение характера зависимости в области температур 200÷250К объясняем освобождением электронов из центров, окруженных отталкивающим барьером. Ранее было показано, что в $CdIn_2S_4$ существуют центры прилипания, окруженные отталкивающим кулоновским барьером для основных носителей. Сечение захвата, концентрация и энергетическое расположение относительно зоны проводимости для этих центров составляют $\sim 10^{23} \text{см}^{-2}$, $\sim 10^{15} \text{см}^{-3}$ и 0,23 ± 0,25эВ, соответственно [1,2,8,10].

Наличие температурного и оптического гашения фототока, а также термостимулиро-

ванной проводимости в $CdIn_2S_4$ полностью объясняются, если предположить, что при температуре $T < 260$ К рекомбинация электронов происходит через два типа рекомбинационных центров с различными сечениями захвата носителей заряда: чувствлюющие рекомбинационные г-центры [29] (или центры класса II по Роузу [30]) с сечением захвата электронов S_{gr} и центры быстрой рекомбинации s-центры (или центры класса I) с сечением захвата электронов S_{ns} , причем $S_{gr} \ll S_{ns}$ (Рис.5).

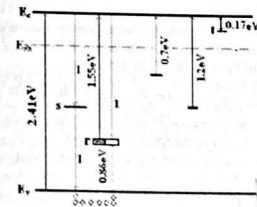


Рис.5

Схема электронных переходов в запрещенной зоне $CdIn_2S_4$ (Cu) при собственном и примесном фотовозбуждении: сплошные линии - оптическая генерация, пунктирные - тепловые, I-рекомбинационные переходы.

- З.Кадырголы, Т.Г.Керимова, Д.Т.Гусейнов. Влияние центров, окруженных отталкивающим барьером, на неравновесные процессы в $CdIn_2S_4$. Труды международной конференции, Физика, Баку, Элм, (2005) 849-852.
- Д.Т.Гусейнов, Т.Г.Керимова, З.Кадырголы. Эффекты, обусловленные отталкивающим барьером в соединении $CdIn_2S_4$. ФТП, 30 (1996) 974-979.
- E.Grilli, M.Gazzi, P.Cappelletti, A.V.Moskalonov. Photoluminescence of $CdIn_2S_4$ single crystals. Recombination process and localized levels, Phys. St. Sol. (a), 59 (1980) 755-765.
- Z.Kadiroglu, T.G.Kerimova. Photoelectronic and electrical properties of $CdIn_2S_4$ single crystals. Defects in Semiconductors ISDS-25, Book of abstracts, St.Peterburg, Russia, (2009) 310-311.
- Z.Qadiroglu, T.H.Karimova. $CdIn_2S_4 < Cu >$ monocrystal larun elektrik va fotoelektrik xasslari. Azerbaijan Journal of Physics, XIX №2 (2013) 39-43.
- З.Кадырголы, Д.Т.Гусейнов, Т.Г.Керимова, М.А.Алиев. Фоточувствительная структура на основе соединения $CdIn_2S_4$. Физика, 14 №3 (2008) 78-80.
- З.Кадырголы, Т.Г.Керимова, Р.А.Гулиев, М.А.Алиев. Электрические и фотоэлектрические свойства $CdIn_2S_4$ легированного примесями Fe. Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy, XXXII, №2 (2012) 36-41.
- Г.Б.Абдуллаев, Г.Л.Бельский, Л.С.Ларионкина, Р.Х.Нани, Э.Ю.Салаев. Об эффекте световой памяти в кристаллах $CdIn_2S_4$. ФТП, 7 (1973) 821-822.
- H.Nakanishi. Fundamental absorption edge in $CdIn_2S_4$. Japan J. of Appl. Phys., 19 (1980) 103-108.
- Z.Kadiroglu, T.G.Kerimova, I.G.Nasibov. Studies of electrons trapping centers surrounded by a repulsive barrier in $CdIn_2S_4$. 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Book of abstracts, Elm, Baku, (2010) 127.
- C.H.Мустафаева, М.М.Асадов, Д.Т.Гусейнов. Рентгенодифракционная характеристика монокристаллов $CdIn_2S_4 < Cu >$. Журнал технической физики, 81 №1 (2011) 144-147.
- S.K.Apic, S.N.Garaje, R.D.Bolade, J.D.Ambekar, M.V.Kulkarni, S.D.Naik, S.W.Gosavi, J.O.Baeg, B.W.Kale. Hierarchical nanostructures of $CdIn_2S_4$ via hydrothermal and microwave methods: efficient solar-light-driven photocatalysts. Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 6095-6102.
- J.H.Kwang. Growth and optoelectronic properties of $CdIn_2S_4$ epilayers by hot wall epitaxy. Journal of Ceramic Processing Research, 6 №3 (2005) 201-204.
- M.Mousavi-Kamazani, M.Salavati-Niasari, Z.Zarigham, M.Goudarzi. Hydrothermal synthesis of $CdIn_2S_4$ nanostructures using new starting reagent for elevating solar cells efficiency. Journal of Molecular Liquides, 242 (2017) 653-661.
- A.A.A1-jubory. Structural and optical properties of $CdIn_2S_4$: Cu thin film prepared by chemical spray pyrolysis. J. of University of Anbar for Pure Science, 6 №3 (2012).

16. Y.Li, R.Dellert, D.Bahnmann. *Preparation of porous CdIn₂S₄ photocatalyst films by hydrothermal crystal growth at solid/liquid/gas interfaces, Thin Solid Films*, **516** (2008) 4388-4392.
17. R.R.Sawant, S.S.Shinde, C.H.Bhosale, K.Y.Rajpure. *Influence of substrates on photoelectrochemical performance of sprayed n-CdIn₂S₄ electrodes, Solar Energy*, **84** (2010) 1208-1215.
18. A.V.Kokate, R.M.Asabe, S.D.Delekar, L.V.Gavali, I.S.Manula, P.P.Hankare, B.K.Chougule. *Photoelectrochemical properties of electrochemically deposited CdIn₂S₄ thin films, J. of Physics and Chemistry of Solids*, **67** (2006) 2331-2336.
19. R.R.Sawant, K.Y.Rajpure, C.H.Bhosale. *Determination of CdIn₂S₄ semiconductor parameters by (photo)electrochemical technique, Physica B*, **393** (2007) 249-254.
20. A.V.Kokate, M.R.Asabe, S.B.Shelake, P.P.Hankare, B.K.Chougule. *Structural, optical and electrical studies on pulse electrodeposited CdIn₂S₄ thin films, Physica B*, **390** (2007) 84-90.
21. P.P.Hankare, A.V.Kokate, M.R.Asabe, S.D.Delekar, B.K.Chougule. *Properties of pulsed electrodeposited CdIn₂S₄ thin film, Materials Science and Engineering B*, **133** (2006) 37-41.
22. S.N.Back, T.S.Jeong, C.J.Youn, K.J.Hong, J.S.Park, D.C.Shin, Y.T.Yoo. *Growth and characterization of the CdIn₂S₄/GaAs epilayers by hot wall epitaxy method, Journal of Crystal Growth*, **262** (2004) 259-264.
23. S.H.You, K.J.Hong, T.S.Jeong, C.J.Youn, J.S.Park, B.J.Lee, J.W.Jeong. *Point defect study from low photoluminescence of the CdIn₂S₄ films grown by hot epitaxy method, Journal of Crystal Growth*, **271** (2004) 391-397.
24. Wanjun Wang, Tsz Wai Ng, Wing Kue Ho, Jianhui Huang, Shijing Liang, Taicheng An, Guijing Li, Jimmy C. Yu, Po Keung Wong. *CdIn₂S₄ microsphere as an efficient visible-light-driven photocatalyst for bacterial inactivation: Synthesis, characterizations and photocatalytic inactivation mechanisms, Applied Catalysis B: Environmental*, **129** (2013) 482-490.
25. Bu Yuan Guan, Yan Lu and Xiong Wen "David" Lou. *Formation of hierarchical In₂S₃-CdIn₂S₄ heterostructured nanotubes for efficient and stable visible light reduction, J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 17305-17308.
26. Ji-Peng Song, Peng-Fei Yin, Jiny Mao, Shi-Zhang Qiao, Xi-Wen Du. *Catalytically active and chemically inert CdIn₂S₄ coating on a CdS photoanode for efficient and stable water splitting, Nanoscale*, **9** (2017) 6296-6301.
27. Xiao Shao, Wei-Yie Xin, Xiao-ong Yin, Shuai-Hua Ma. *Composite photocatalyst CdIn₂S₄-In(OH)₃ reducing carbon dioxide to methyl formate, Advanced Materials, Technology and Application* (2016) 121-127.
28. I.K.Dhandole, M.A.Mahadik, H-S.Chung, W.S.Chae, J.S.Jang. *CdIn₂S₄ chalcogenide/TiO₂ nanorod heterostructured photoanode: An advanced material for photoelectrochemical applications. Applied Surface Science*, **490** №1 (2019) 18-19.
29. В.Е.Лашкарев, А.В.Любченко, К.М.Шейнман. *Неравновесные процессы в фотопроводнике, Киев: Наукова думка*, (1981) 264.
30. A.Rose. *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, New York, Interscience Publishers, (1963) 168.

CdIn₂S₄ MONOKRİSTALLARINDA FOTOCƏRƏYANIN OPTİK SÖNDÜRÜLMƏSİ

Z.QƏDİRÖĞLÜ

Stexiometrik, stexiometrik olmayan (cadmium və ya indium azlığı ilə) və mis ilə aşqarlanmış CdIn₂S₄ monokristallarında fotocərəyanın optik söndürülməsi tədqiq edilmişdir. Fotocərəyanın sönməsinin əlavə işıqlandırmanın dalğa uzunluğundan ($\lambda=0.4\pm 2.0\text{nm}$) və intensivliyindən, kristalın temperaturundan ($T=110\pm 260\text{K}$), habelə məxsusi fotokeçiricilik oblastından fon işıqlandırmanın intensivliyindən asılılığı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki kadmium və ya indium azlığı r-fotohəssaslıq mərkəzlərinin valent zonanın zirvəsindən hesablanan enerjiyə məsafəsinə dəyişir (stexiometrik, cadmium və ya indium azlığı ilə olan nümunələr üçün $E^v_v=0.73\text{eV}$). Cu ilə aşqarlanmış CdIn₂S₄ birləşməsində r-fotohəssaslıq mərkəzlərinin valent zonanın zirvəsindən hesablanan enerjiyə məsafəsinin dəyişməsinə gətirir ($E^v_v=0.86\text{eV}$).

OPTICAL QUENCHING OF PHOTOCURRENT IN CdIn₂S₄ SINGLE CRYSTALS

Z. KADIROĞLU

The optical quenching of the photocurrent in stoichiometric, nonstoichiometric (with a deficiency of Cd or In), and copper-doped CdIn₂S₄ single crystals has been studied. The dependence of the photocurrent quenching on the wavelength ($\lambda=0.4\pm 2.0\text{nm}$) and the intensity of the additional illumination, on the crystal temperature ($T=110\pm 260\text{K}$), as well as on the intensity of the background illumination from the region of the intrinsic photoconductivity was studied. It was found that the deficiency of Cd or In hasn't led to a change in the energy distance of the r-photoconductivity centers from the top of the valence band ($E^v_v=0.73\text{eV}$ for stoichiometric, as well as samples with a deficiency of Cd or In). Doping of CdIn₂S₄ with copper led to a change in the energy distance of the r-centers from the top of the valence band ($E^v_v=0.86\text{eV}$).