

Е. ПУЦЕЙКО

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНДЕНСАТОРА К ИЗУЧЕНИЮ ВНУТРЕННЕГО ФОТОЭФФЕКТА СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 X 1947)

Наличие внутреннего фотоэффекта у полупроводников обычно обнаруживают по изменению электропроводности вещества, обусловленному освобождением дополнительных электронов при освещении (фотопроводимость). Определение фотопроводимости ведется при наложении постоянного внешнего электрического поля. Однако наличие электрического поля вызывает вторичные явления на электродах, а именно их поляризацию, вследствие чего наблюдается спадание тока во времени.

Вторичные фотоэлектрические процессы отличаются, кроме того, большой инерционностью. Чтобы исключить образование вторичных явлений, изучение первичных фотопроцессов проводят при кратковременном освещении малой интенсивности. Применение переменного освещения в значительной мере устраняет эти помехи.

Исключение вторичных явлений при изучении внутреннего фотоэффекта у полупроводников имеет место в методе конденсатора, предложенном Бергманом <sup>(1,2)</sup>, использовавшим его для обнаружения „кристаллфотоэффекта“ у различных полупроводников. Этот метод отличается тем преимуществом, что позволяет обнаруживать фотоэлектрическую чувствительность без непосредственного пропускания тока через наложенные электроды у порошкообразных полупроводников.

Высокая чувствительность метода особенно привлекательна для целей получения спектрального распределения фотоэффекта для таких объектов, фотопроводимость которых мала, как, например, большинства органических красителей, электропроводность которых систематически изучается в лаборатории фотохимии Государственного оптического института <sup>(3,4)</sup>.

В нашу задачу входило выяснение применимости метода конденсатора к изучению некоторых вопросов, связанных с теорией фотосенсибилизации органическими красителями <sup>(4)</sup>.

Метод. Принцип метода конденсатора по существу основан на регистрации появления фотоэлектронов, освобождаемых внутри вещества, по изменению емкости конденсатора.

Тонкий слой испытуемого вещества в порошкообразном виде (микрорекристаллы) зажимается между изолирующими пластинками стекла или другого прозрачного материала и помещается между обкладками специального конденсатора. Одна из обкладок конденсатора, со стороны которой производится освещение, должна быть полупрозрачной. Применяется прерывистое освещение.

Интенсивность вступившего в слой вещества света спадает по экспоненциальному закону, поэтому концентрация выделенных им электронов будет убывать по такому же закону вдоль слоя.

Вследствие градиента концентрации „облако“ освобожденных электронов будет перемещаться в направлении прохождения света и будет заряжать пластины конденсатора. Переменная разность потенциалов, образуемая на обкладках конденсатора вследствие прерывистого освещения, усиливается с помощью лампового усилителя.

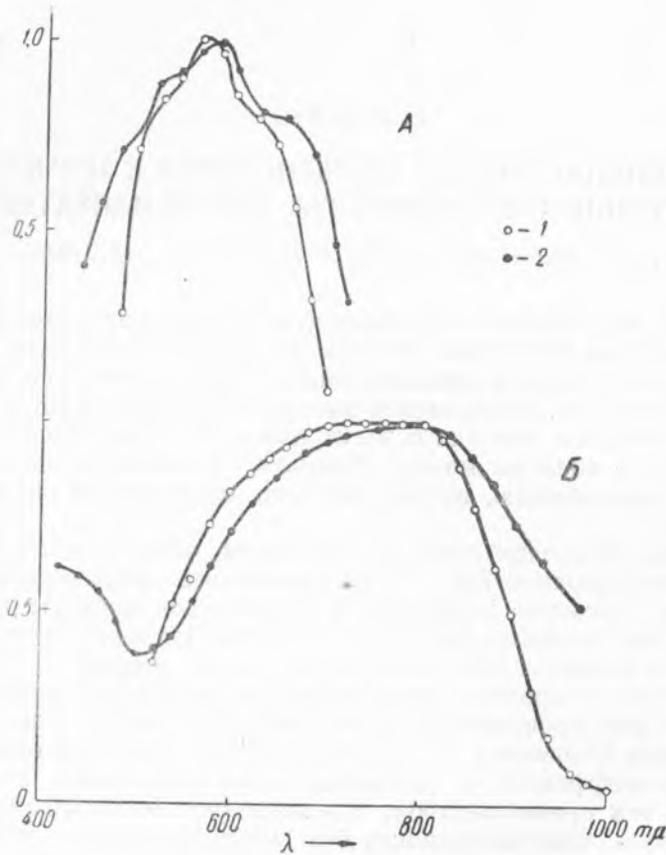


Рис. 1. Фотоэлектрическая чувствительность фотографических сенсibilизаторов. А — пинацианол; Б — сенсibilизатор № 491; 1 — фотоэффект, 2 — поглощение. По оси ординат (здесь и в дальнейших рисунках) фотоэлектрическая чувствительность в относительных единицах

Нами было установлено, что изменение потенциала на таком конденсаторе в основном отражает внутренний фотоэффект исследуемого полупроводника.

При усовершенствовании этого метода оказалось возможным определять фоточувствительность в монохроматическом свете не только у весьма типичных полупроводников, как селен, сернистый талий и др., но и у органических красителей-сенсibilизаторов, у которых чувствительность на несколько порядков ниже чувствительности селена.

Переменная разность потенциалов конденсатора специальной конструкции усиливалась ламповым усилителем (коэффициент усилителя  $3 \cdot 10^5$ ); изменение фотоэлектрических характеристик определялось в прерывистом монохроматическом свете при частоте модуляции 150—500 Hz.

Для разложения близкой инфракрасной и видимой областей спектра в интервале от 0,4 до 2 $\mu$  применялся зеркальный монохроматор ГОИ. Выделение более коротких длин волн от 2,0 до 0,4 $\mu$  производилось с помощью монохроматора с кварцевой оптикой.

В качестве осветителей служили: для видимой части спектра лампа накаливания мощностью 80 W, для ультрафиолетовой области кварцевая ртутная лампа ПРК-2 или водородная лампа ГОИ (мощностью 500 W).

Фоточувствительность по спектру оценивалась как отношение напряжения, возникающего на обкладках конденсатора при освещении (измеряемое в вольтах на выходе усилителя), к величине падающей энергии, вызывающей это фотонапряжение при длине волны  $\lambda$ .

Распределение энергии за выходной щелью монохроматора определялось с помощью термостолбика и гальванометра.

Результаты измерений. При помощи описанного метода были обнаружены фотоэлектрические свойства для большого числа органических красителей-сенсibilизаторов, применяемых для очувствления фотографических слоев к различным участкам спектра.

Для иллюстрации сказанного на рис. 1 приведено спектральное распределение фотоэлектрической чувствительности, отнесенное к одинаковому значению падающей энергии для пинацианола (сенсibilизатор для желто-красной части спектра) и тиокарбоцианина № 491 (сенсibilизатор для инфракрасной части спектра).

Аналогичные данные были получены для группы сенсibilизаторов, относящейся к основным красителям под разнообразными марками.

Далее, на рис. 1 приведены кривые оптического поглощения для тонкого слоя микрокристаллов пинацианола и красителя-сенсibilизатора № 491. Из сопоставления кривой внутреннего фотоэффекта сенсibilизатора в микрокристаллическом состоянии со спектром поглощения того же слоя следует, что они почти совпадают.

Таким образом, метод конденсатора позволяет следить за внутренними фотоэлектрическими процессами в органических красителях-сенсibilизаторах без наложения дополнительного напряжения.

Нами было установлено, что этот метод позволяет, кроме того, во многих случаях анализировать природу проводимости полупроводников (электронная, дырочная, смешанная) путем наложения дополнительного электрического поля. Действительно, при наличии градиента концентрации свободных зарядов и прерывистого освещения, при отсутствии всякого внешнего электрического поля, электроны с мест большей концентрации будут перемещаться в места с меньшей концентрацией. Поэтому, если на такой конденсатор наложить достаточно сильное электрическое поле, то в зависимости от его направления, как это было нами установлено, наблюдается характерное изменение рассматриваемого фотоэлектрического эффекта у многих полупроводников. В тех случаях, когда ток переносится отрицательными зарядами, обнаруживается повышение фотоэффекта при наложении отрицательного напряжения на полупрозрачном электроде конденсатора (со стороны которого производится освещение полупроводника).

Такое явление наблюдается, например, для окиси цинка (ZnO), которая является характерным электронным полупроводником с про-

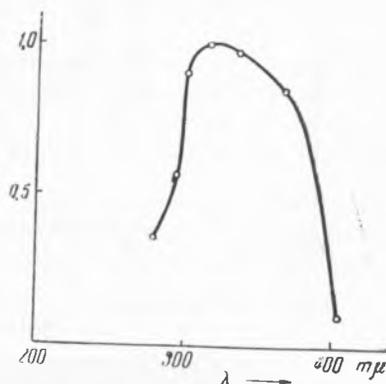


Рис. 2. Фотоэлектрическая чувствительность ZnO

водимостью, обусловленной переходами электронов с уровней примеси в зону проводимости.

Эффект резко понижается при наложении положительного напряжения на полупрозрачный электрод.

Обратная картина наблюдается для полупроводников с дырочной проводимостью, проводимость которых обусловлена переходами электронов с заполненной зоны на примесные уровни. Например, для фталоцианинов усиление фотоэлектрической чувствительности обна-

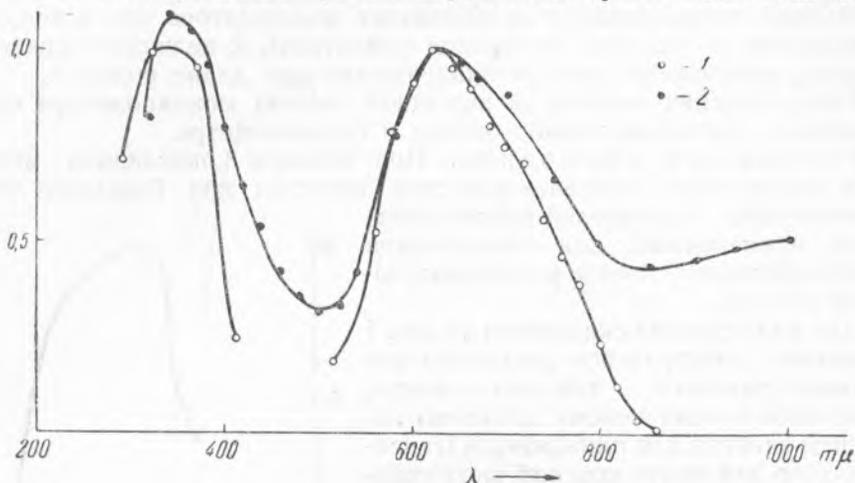


Рис. 3. Фотоэлектрическая чувствительность фталоцианина (без металла). 1 — фотоэффект, 2 — поглощение

руживается лишь тогда, когда к полупрозрачному электроду конденсатора приложено положительное напряжение. Для полупроводников с проводимостью, обусловленной электронными переходами с заполненной зоны в зону проводимости, одностороннего эффекта не наблюдается.

Для иллюстрации указанного на рис. 2 и 3 приведено спектральное распределение фотоэлектрической чувствительности для окиси цинка при отрицательном напряжении на полупрозрачной обкладке конденсатора и для фталоцианина без металла при положительном напряжении.

Таким образом, применение метода конденсатора с наложением дополнительного электрического поля позволяет не только повышать фотоэлектрическую чувствительность полупроводника, но, в ряде случаев, судить о том, с полупроводниками какого класса мы имеем дело.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность акад. А. Н. Теренину за советы и указания.

Государственный оптический институт

Поступило 15 VIII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> L. Bergmann, Phys. Z., 33, 209 (1932). <sup>2</sup> L. Bergmann u. J. Hänsler, Z. f. Phys., 100, 50 (1936). <sup>3</sup> А. Т. Вартанян, А. Н. Теренин, J. of Physics, 4, 173 (1941); А. Т. Вартанян, ЖФХ, 20, 1065 (1946). <sup>4</sup> А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947.