

Е. К. ПУЦЕЙКО

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ТАЛЛИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 28 III 1951)

Ранее было показано (1), что галоидные соли таллия (TlCl, TlBr и TlI) в порошкообразном виде обнаруживают интенсивную фото-эдс в крайней синей и близкой ультрафиолетовой областях спектра. Измерение спектрального распределения фотоэлектрической чувствительности в этих порошках проводилось по методу конденсатора (без наложения электрического поля), используемого нами для обнаружения фото-эдс и описанного ранее (1).

Обнаружение дополнительных уровней в образцах проводилось по методу конденсатора и добавочной постоянной «подсветки», описанному в предыдущей работе этого цикла (2).

Этот второй прием исследования заключался в том, что одновременно с прерывистым освещением, вызывающим модуляцию внутреннего фотоэффекта, измеряемую методом конденсатора, применялось постоянное во времени освещение, спектральный состав которого соответствовал собственной чувствительности полупроводника. Одновременное освещение (постоянным и прерывистым светом) образцов достигалось с помощью полупрозрачного платинового зеркала, установленного под углом в  $45^\circ$  между конденсатором  $K$  и выходной щелью монохроматора  $M$  (см. рис. 1). В качестве дополнительного источника освещения применялась ртутная лампа ПРК-4, питаемая постоянным током. Выделение требуемых длин волн от ртутной лампы достигалось при помощи набора цветных и интерференционных светофильтров  $\Phi$ .

Такой прием освещения показал, что у TlBr и TlI при дополнительном постоянном освещении появляются новые узкие максимумы фотоэлектрической чувствительности, прилегающие к длинноволновой границе собственной чувствительности. На рис. 2 приведены спектральные кривые фотоэлектрической чувствительности для кристаллов TlBr и TlI при освещении только модулированным светом (1) и при одновременном освещении модулированным и постоянным светом, спектральный состав которого соответствовал собственной чувствительности полупроводника  $\lambda \sim 366 \text{ м}\mu$  (2).

Следует отметить, что дополнительный максимум чувствительности обнаруживался у TlBr в порошкообразном виде, тогда как у TlI аналогичный максимум появлялся после испарения порошка в вакууме. Появление нового максимума у TlI после испарения кристалла, повидимому, было связано с нарушениями однородности решетки.

Параллельно с определением спектрального распределения внутреннего фотоэффекта у этих кристаллов проводились измерения поглощения света на фотоэлектрическом спектрофотометре. Так как собственное по-

глошение у  $TlBr$  и  $TlJ$  велико, то обнаружение и измерение дополнительных полос поглощения проводилось дифференциальным методом. Поглощение  $TlBr$  и  $TlJ$  определялось по отношению к поглощению такого же кристалла, но в более тонком слое. Таким приемом у слоев  $TlBr$  и  $TlJ$  были обнаружены новые, узкие полосы поглощения, прилегающие к краю собственного поглощения. Максимумы этих дополнительных полос поглощения почти совпадали с фотоэлектрическими.

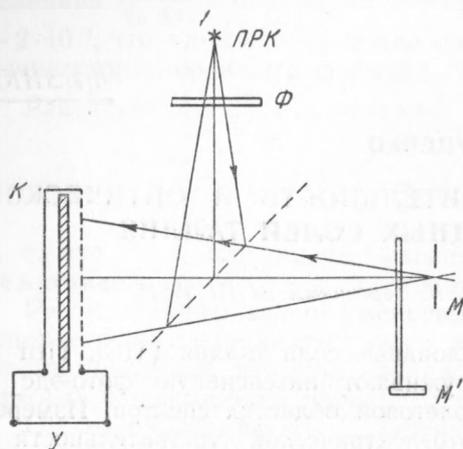


Рис. 1

Появление дополнительных максимумов поглощения особенно легко наблюдалось, если один из исследуемых образцов подвергался нагреванию. При нагревании слоев  $TlBr$  и  $TlJ$  до  $+100^\circ$  или  $+200^\circ$  поглощение в этих узких спектральных участках обнаруживало большую температурную зависимость, как это иллюстрируется рис. 3. На воздухе явление было обратимо.

Природа центров, характеризующихся дополнительным максимумом фотоэффекта и полосой поглощения в узком спектральном участке  $450-460 \text{ м}\mu$  для  $TlJ$  и  $430-420 \text{ м}\mu$  для  $TlBr$ , выясняется опытами с обработкой этих кристаллов в парах галонда и нагреванием их в вакууме. Для этой цели был собран вакуумный конденсатор, позволяющий проводить испытание фотоэлектрической чувствительности как в условиях высокого вакуума, так и в присутствии паров и газов. С помощью вакуумного

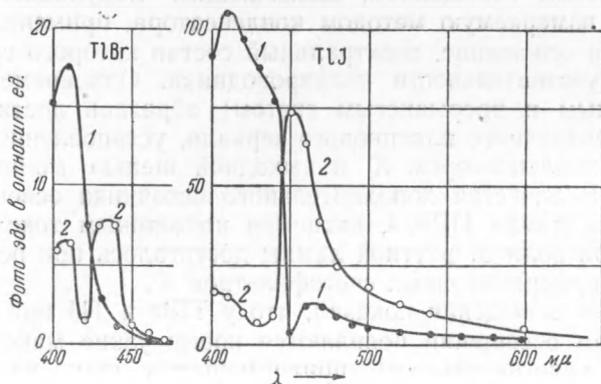


Рис. 2. Фотоэлектрическая чувствительность кристаллических слоев  $TlBr$  и  $TlJ$ . 1 — при освещении прерывистым монохроматическим светом, 2 — при одновременном освещении прерывистым монохроматическим и постоянным светом ртутной лампы ( $366 \text{ м}\mu$ )

конденсатора было показано, что у кристаллов  $TlJ$  с двумя максимумами фотоэффекта при откачке воздуха распределение чувствительности претерпевало заметные изменения. По мере откачки воздуха до  $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$  чувствительность в дополнительном максимуме повышалась, тогда как собственная чувствительность падала (см. рис. 4, 2).

Еще более характерные изменения чувствительности обнаруживали слои  $TlJ$ , которые подвергались действию паров иода. Адсорбция паров иода на поверхность кристаллов  $TlJ$  проводилась под небольшим дав-

лением 0,1—1 мм рт. ст. после того, как испытуемые слои длительное время тренировались в вакууме. В этих условиях введение паров иода в вакуумный конденсатор приводило к резкому падению фотоэлектрической чувствительности в дополнительном максимуме, одновременно собственная чувствительность возрастала (рис. 4, 3). Характерно, что последующая откачка паров иода вновь восстанавливала исходную чувствительность в дополнительном максимуме ( $\lambda \sim 450$  м $\mu$ ).

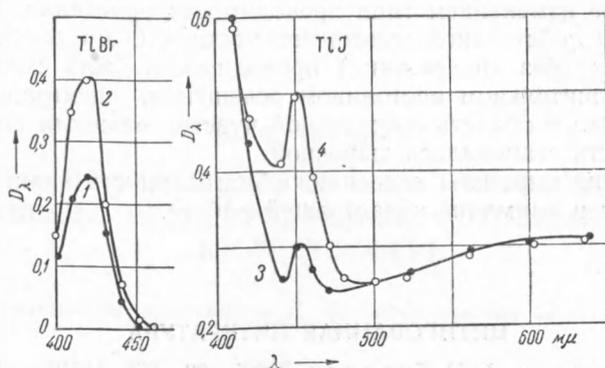


Рис. 3. Изменение спектрального поглощения кристаллических слоев TlBr и TlI при нагревании. 1—100°, 2—200°, 3—20°, 4—100°

Тушение фотоэффекта в дополнительном максимуме парами иода обнаруживалось не только в вакууме, но и на воздухе. Однако длительная тренировка этих образцов в вакууме восстанавливала исходную чувствительность.

Аналогичные явления наблюдались и на слоях TlBr.

Появление дополнительного максимума фотоэлектрической чувствительности у кристаллических слоев TlBr и TlI при постоянной «подсветке», усиление этого максимума при откачке воздуха, полное его исчезновение в присутствии паров галоида, а также образование дополнительной полосы оптического поглощения при нагревании указывают, что ответственными за эти центры являются места нарушения решетки, образованные ушедшими ионами галоида. Механизм образования

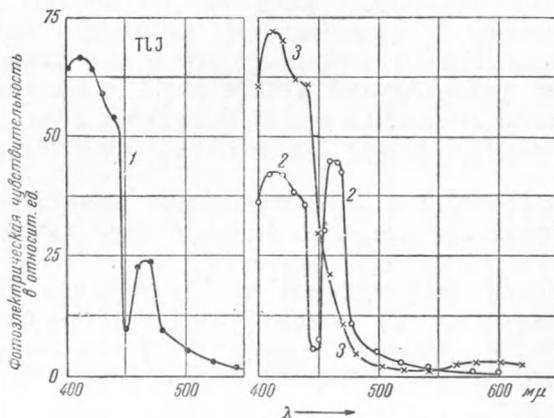


Рис. 4. Фотоэлектрическая чувствительность TlI. 1—на воздухе, 2—в вакууме, 3—при адсорбции паров иода

этих центров нарушений можно представить себе следующим образом.

При поглощении света в области собственной чувствительности кристалла освобождается электрон иона галоида. При этом образуется свободный электрон и атом галоида. Атом галоида (бром, иод), не связанный с решеткой, будет диффундировать в ней. При длительной откачке или нагревании кристаллов в вакууме эти атомы могут выделиться из кристалла. Места, освобожденные ионами галоида, будут замещаться электронами, что приведет к образованию новой системы локальных

уровней в решетке. В тех местах, которые покинули ионы галоида, возникнут центры, аналогичные центрам окрашивания ( $F$ -центры — электрон в месте отсутствующего иона галоида) в щелочно-галоидных кристаллах и галоидных солях серебра <sup>(3)</sup>.

Такие центры являются не только донорами, но и акцепторами электронов, о чем свидетельствует значительное увеличение фотоэлектрической чувствительности в дополнительном максимуме при «подсветке», сопровождаемое изменением типа проводимости кристалла. Например, у  $TlBr$  в области собственной чувствительности  $410 \text{ м}\mu$  в обычных условиях освещения (без «подсветки») проводимость была смешанной. Однако при дополнительном постоянном освещении, спектральный состав которого попадал в область собственной чувствительности полупроводника, проводимость становилась дырочной.

В заключение выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Теренину за советы и внимание к настоящей работе.

Поступило  
2 I 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, ЖФХ, **23**, 676 (1949). <sup>2</sup> А. Н. Теренин и Е. К. Пуцейко, ДАН, **70**, 401 (1950). <sup>3</sup> П. В. Мейкляр и Е. К. Пуцейко, ДАН, **73**, 63 (1950).