

С. Г. ГРЕНИШИН и И. М. МИНЦОВ

ВНУТРЕННИЙ ФОТОЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА С ПРИМЕСЬЮ БРОМИСТОГО КАДМИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 1 III 1954)

В литературе (¹) имеются сведения, что введение небольших количеств примеси бромистого кадмия или бромистого свинца в кристаллы галоидного серебра приводит к сильному увеличению внутреннего фотоэффекта на краю полосы собственного поглощения. Этот вопрос изучен очень мало, хотя он представляет значительный теоретический интерес. Нами было проведено исследование свойств этой полосы фотопроводимости в кристаллах бромистого серебра, содержащих в качестве примеси бромистый кадмий, в зависимости от условий предварительного освещения кристаллов и концентрации примеси.

Образцами для исследования служили кристаллические пленки, изготовленные методом плавления порошка бромистого серебра с примесью бромистого кадмия между двумя стеклянными пластинками в муфельной печи. Изготовленные кристаллические пленки отжигались при температуре 300° в течение 2—3 час., а затем медленно охлаждались до комнатной температуры. Толщина пленок была 80—100 μ . Концентрация примеси CdBr_2 определялась в молярных процентах на основании весового содержания ее в подвергающейся плавлению смеси с бромистым серебром. Измерение спектрального распределения внутреннего фотоэффекта производилось при помощи усилителя переменного тока. Для выделения монохроматического света применялся стеклянный монохроматор. Источником освещения служила вольфрамовая ленточная лампа, питаемая от аккумулятора. На кристалл, установленный между электродами 1-го каскада усилителя переменного тока, падал модулированный свет с частотой 400 гц, вышедший из монохроматора. Модуляция освещения осуществлялась при помощи вращения диска с вырезами перед входной щелью монохроматора. Изготовленные кристаллы до их исследования не подвергались действию актиничного света.

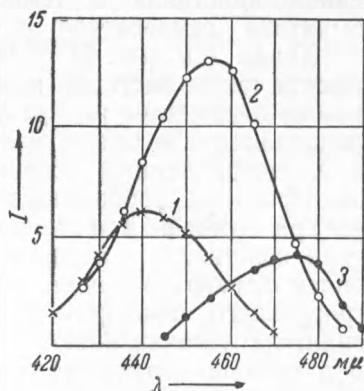


Рис. 1. Спектральное распределение фототока в зависимости от концентрации примеси CdBr_2 в кристалле AgBr . 1 — AgBr ; 2 — $\text{AgBr} + 1 \text{ мол. \% CdBr}_2$; 3 — $\text{AgBr} + 10 \text{ мол. \% CdBr}_2$

Результаты измерений показали, что введение бромистого кадмия в кристаллы бромистого серебра приводит к значительному увеличению фотопроводимости на краю полосы собственного поглощения, а также к смещению на 10—15 м μ максимума фотоэффекта в длинноволновую область спектра. С увеличением толщины кристалла величина фотоэффекта увеличивается. На величину внутреннего фотоэффекта в сильной степени влияет концентрация примеси. Максимальное увеличение фотопроводимости наблюдалось при концентрации примеси 0,5—1,0 мол. % CdBr_2 в AgBr . При дальнейшем увеличении концентрации примеси фотоэффект в этой полосе падает (см. рис. 1). Кристаллы, данные для которых приведены на рис. 1, изготовлены в одних и тех же условиях и имели одну и ту же толщину.

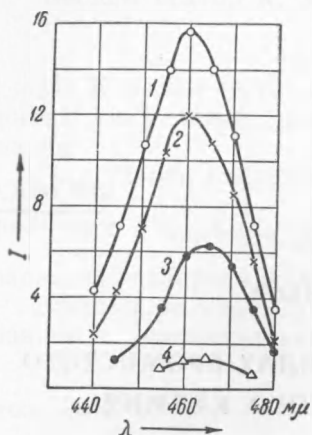


Рис. 2. Изменение фотопроводимости в кристалле $\text{AgBr} + 1 \text{ мол. \% CdBr}_2$ в зависимости от длительности предварительной засветки ($\lambda = 450 \text{ м}\mu$). 1 — без засветки, 2 — 1 мин., 3 — 5 мин., 4 — 16 мин.

Условия предварительного освещения кристалла очень сильно влияют на величину фотоэффекта. Если такой кристалл освещать ультрафиолетовым светом (длиной волны λ 365 м μ) или светом, поглощаемым краем полосы собственного поглощения (λ 450 м μ), то фотоэффект в этой области спектра быстро падает до нуля (см. рис. 2). Однако при этом следует заметить, что при действии ультрафиолетового излучения на кристаллы происходит необратимое уменьшение фотопроводимости, в то время как уменьшение фотопроводимости за счет поглощения света краем полосы собственного поглощения обратимо. В последнем случае фотопроводимость сравнительно легко можно восстановить, действуя на кристалл светом из красной области спектра или хранением кристалла в темноте при комнатной температуре в течение 10—20 час. (см. рис. 3). Фотопроводимость также частично можно восстановить, действуя на кристалл непродолжительное время излучением из ультрафиолетовой области спектра. При этом любопытно отметить, что при измерении фотопроводимости в кристалле, в котором восстановлен фотоэффект, показания регистрирующего прибора на выходе усилителя устанавливаются медленно в течение нескольких секунд после включения освещения, а после прекращения освещения показания прибора падают сразу до нуля. Если в процессе освещения кристалла светом из края полосы собственного поглощения включить подсветку из красной области спектра, то падение фотопроводимости будет значительно меньше, чем без подсветки. Это иллюстрируется рис. 4. Подсветка осуществлялась через один из светофильтров ОС-12, КС-14 или КС-9 от лампы накаливания, питаемой постоянным током.

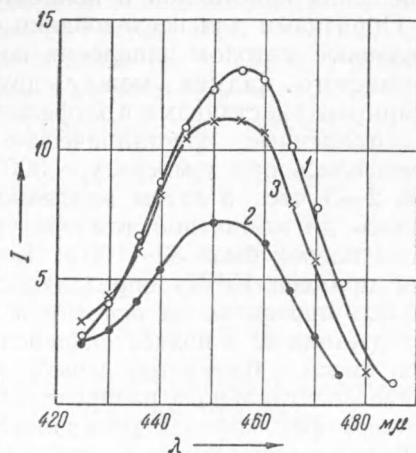


Рис. 3. Восстановление фотопроводимости в кристалле $\text{AgBr} + 1 \text{ мол. \% CdBr}_2$. 1 — без засветки, 2 — после предварительного освещения $\lambda = 450 \text{ м}\mu$, 3 — после хранения при комнатной температуре в темноте 16 час.

Для объяснения высокой фотопроводимости в кристаллах $\text{AgBr}(\text{CdBr}_2)$

или $\text{AgBr}(\text{PbBr}_2)$ в литературе (¹, ⁴) исходят из предположений, что примесь CdBr_2 (или PbBr_2) образует с кристаллом AgBr твердый раствор и что основными дефектами в кристалле при комнатной температуре являются дефекты по Шоттки. При этом предполагается следующая модель. Ионы Cd^{++} замещают в узлах решетки часть ионов Ag^+ , что приводит к увеличению вакантных серебряных узлов. Одновременно с этим число вакантных бромных узлов должно уменьшиться, так как при тепловом равновесии концентрация серебряных и бромных узлов является величиной постоянной. Уменьшение бромных узлов приводит к уменьшению числа захваченных электронов, а следовательно, к увеличению фотопроводимости. Полученные нами результаты не представляется возможным объяснить, исходя из этой модели, не говоря уже о том, что эта модель весьма сомнительна, так как в галоидном серебре основное значение имеют дефекты по Френкелю, как это установлено за последнее время рядом экспериментальных работ (², ³). Повидимому, следует предположить, что значительное количество примеси (при концентрациях 0,5 мол.% и выше) входит в кристалл в виде отдельной фазы. В результате этого возникает в кристалле ряд новых энергетических уровней, расположенных между основной полосой и полосой проводимости. Исходя из существования этих энергетических уровней, легко можно объяснить наши опыты по влиянию предварительной засветки на величину фотоэффекта на краю полосы собственного поглощения в кристалле AgBr с примесью CdBr_2 .

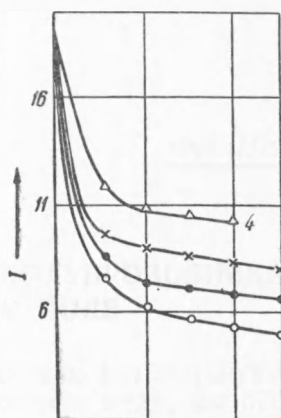


Рис. 4. Зависимость фотопроводимости в кристалле $\text{AgBr} + 1$ мол.% CdBr_2 в зависимости от условий дополнительной подсветки. 1 — без подсветки, 2 — темнокрасная подсветка (КС-9), 3 — красная подсветка (КС-14), 4 — оранжевая подсветка (ОС-12)

Поступило
15 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. West, *Fund. Mechan. Phot. Sensit.*, London, 1951, p. 99. ² C. R. Berry, *Phys. Rev.*, 82, 422 (1951). ³ H. D. Keith, J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, 42, 1331 (1951). ⁴ E. Koch, C. Wagner, *Zs. phys. Chem.*, 38B, 295 (1938).