Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ФИЗИКА

И. А. АКИМОВ и Е. К. ПУЦЕЙКО

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ИОДА НА СОБСТВЕННЫЙ И СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЙ КРАСИТЕЛЯМИ ФОТОЭФФЕКТ ИОДИСТЫХ СОЛЕЙ СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 II 1955)

Целью настоящей работы являлось рассмотрение основных факторов, способствующих сенсибилизации красителями внутреннего фотоэффекта в галогенидах серебра и таллия ([1, 2]). Фотопроводимость галоидных солей серебра изучалась многими авторами. За последнее время особенно подробно изучался вопрос о влиянии избытка металлического серебра в виде атомов или групп атомов на фотоэлектрическую чувствительность галоидных солей серебра ([3–6]). Имеется сравнительно мало данных относительно поведения этих солей, содержащих избыток галоидов. Между тем, Шолл ([7]) показал, что добавка небольших количеств иода в электролит, служивший электродом, повышает фотопроводимость иодистого серебра. Влияние паров иода на фотоэффект иодистого таллия наблюдалось ранее в нашей лаборатории ([8]).

Исследование собственного и сенсибилизированного фотоэффектов у галогенидов серебра и таллия проводилось в вакуумных условиях в области температур от +50 до —80°. Объектами исследования служили тонкие слои этих солей, получаемые: а) испарением в высоком вакууме на стеклянные или кварцевые пластинки; б) вплавлением соли между кварцевыми пластинками; в) галогенированием тонких слоев серебра в парах или водных растворах галоида.

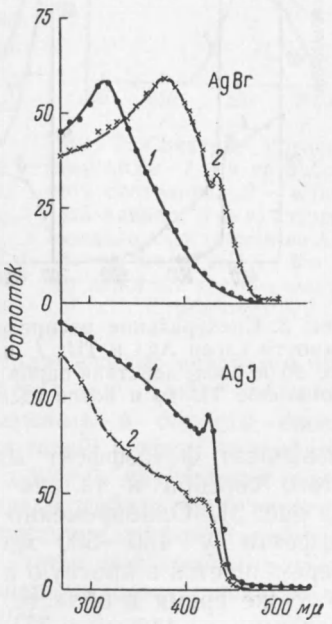


Рис. 1. Спектральное распределение фотопроводимости в тонких слоях AgBr и AgJ, полученных: *1* — испарением в вакууме; *2* — затеканием расплава соли между кварцевыми пластинками

В отличие от галоидных солей таллия, внутренний фотоэффект галогенидов серебра невелик и обнаруживает значительную инерционность, поэтому измерение фототоков проводилось методом фотопроводимости при постоянном освещении. С целью понижения влияния фотохимического разложения этих солей измерение фототоков проводилось при низких уровнях монохроматического освещения. В этих условиях фототоки лежали в пределах от 10^{-10} до 10^{-13} а и измерялись при помощи усилителя постоянного тока в области линейной характеристики усилителя. Спектральные кривые чувствительности фотосопротивлений измерялись при помощи двойного кварцевого монохроматора (чистота спектра 1—5 мμ). В качестве источников света применялись лампы накаливания и криптоновая лампа СВДШ со сплошным спектром излучения. Спектральные кривые фототоков, приведенные на рисунках, отнесены к единице падающей энергии. Для всех испытанных образцов темновые и световые токи при напряжениях до 200 в/см сохраняли линейную зависимость. Зави-

симость фототока $i_ф$ от освещенности E следовала закону $i_ф = kE^{\alpha}$, где k — постоянная, а α изменялась от 1 до 0,5.

1. Опыты показали, что чувствительность фотосопротивлений галоидных солей серебра (таллия), получаемых различными способами, различается не только по величине, но и по виду спектральных кривых. Например, длинноволновая граница фотоэффекта у фотосопротивления AgBr, полученного испарением в вакууме (кривая *1*, рис. 1), смещена в сторону коротких длин волн относительно фотосопротивления AgBr, полученного из «расплава» (кривая *2*, рис. 1). В отличие от этого, граница фотоэффекта у тонкого слоя AgJ, испаренного в вакууме (кривая *1*, рис. 1), смещена в более длинноволновую область спектра по сравнению с «плавлеными» слоями (кривая *2*, рис. 1). Кривые, приведенные на рис. 1, относятся к слоям одинаковой толщины (10^{-4} см). Далее, опыты показали, что величина и форма спектральных кривых фотосопротивлений галогенидов серебра и таллия, получаемых испарением в вакууме, резко зависят от их режима испарения. Например, чувствительность фотосопротивлений, получаемых даже при одновременном испарении, может различаться от 10 до 10^3 раз, что, повидимому, связано с нарушением стехиометрического состава этих кристаллов.

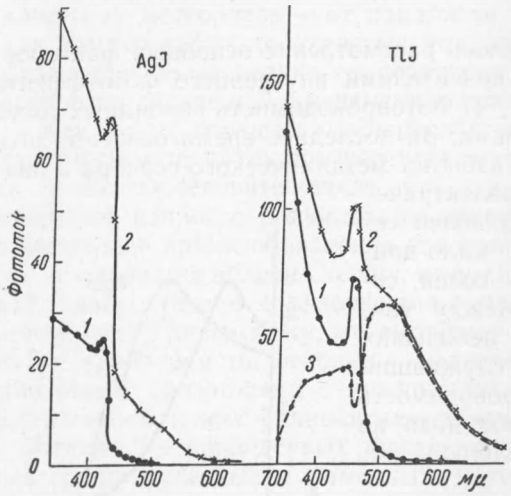


Рис. 2. Спектральное распределение фотопроводимости слоев AgJ и TlJ: *1* и *2* — соответственно, до и после действия паров иода; *3* — разность фототоков TlJ до и после адсорбции паров иода

2. Впуск паров иода упругостью 10^{-2} мм рт. ст. в вакуумных условиях при 20° повышает фотоэффект мало чувствительных фотосопротивлений иодистого серебра и таллия в несколько раз за 10—20 мин. (кривые *1*, *2*, рис. 2). Одновременно появляется новый широкий максимум фотоэффекта у 450—500 мμ, и длинноволновая граница фотоэффекта перемещается в красную и даже близкую инфракрасную область спектра. В то же время в области узкой длинноволновой полосы фотоэффекта с максимумом 450 мμ у TlJ, приписываемого нами «атомарным центрам» (*F*-центры или электрон в месте отсутствующего иона галоида), чувствительность резко понижается (кривая *3*, рис. 2). Показательно, что дальнейшее пребывание слоев AgJ (TlJ) в парах иода повышает собственную чувствительность фотосопротивлений в сотни и тысячи раз. Явление это имеет вполне обратимый характер. Удаление паров иода путем вымораживания и откачки восстанавливает исходную пониженную чувствительность в вакууме или на воздухе. При вынесении на воздух фотосопротивления иодистого серебра и таллия, активированные парами иода в вакуумных условиях, длительное время сохраняют чувствительность. Следует напомнить, что подобное очувствляющее действие паров иода на фотоэффект CuJ было обнаружено Бедекером ([9]) и другими авторами ([10, 11]).

3. Для выяснения природы образования длинноволновой полосы фотоэффекта с максимумом 450—550 мμ в слоях AgJ и TlJ нами проводились измерения спектров поглощения в этих слоях до и после адсорбции паров иода. Спектр поглощения иода в адсорбированном состоянии на слоях TlJ подробно исследовался А. Н. Терениным и его учениками ([12, 14]). Эти авторы впервые обнаружили, что слои TlJ, а также и CsJ при соприкос-

новении с парами иода весьма активно адсорбируют иод, что обнаруживается на-глаз по интенсивной окраске адсорбента. При этом поглощение смещается в сторону длинных волн от края полосы TlJ. С другой стороны, Л. Н. Курбатов ([14]) показал, что адсорбция паров иода на прозрачном адсорбенте аэрогеля кремнезема приводит к появлению широкой полосы поглощения с максимумом в видимой области спектра у 500 мμ. Появление дополнительного максимума поглощения в области 500 мμ на слоях TlJ и AgJ при адсорбции паров иода было обнаружено нами непосредственно при измерении поглощения у этих слоев дифференциальным методом. Как видно на рис. 3, максимумы поглощения адсорбированного иода на аэрогеле кремнезема (кривая *5*) и на иодистом таллии (кривая *4*) смещены в сторону длинных волн на 40—50 мμ по отношению к спектру поглощения твердой пленки иода (кривая *2*) и располагаются вблизи максимума поглощения газообразного иода (кривая *1*), что свидетельствует о молекулярно-дисперсном состоянии иода на поверхности кристалла. Максимум поглощения иода, адсорбированного на AgJ (кривая *3*), смещен в сторону коротких длин волн по сравнению с TlJ.

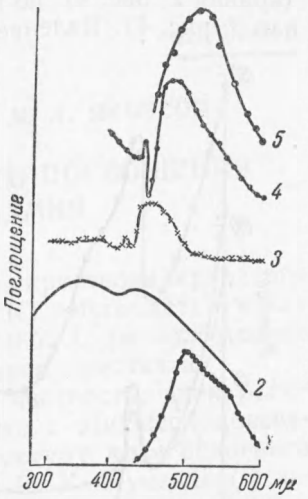


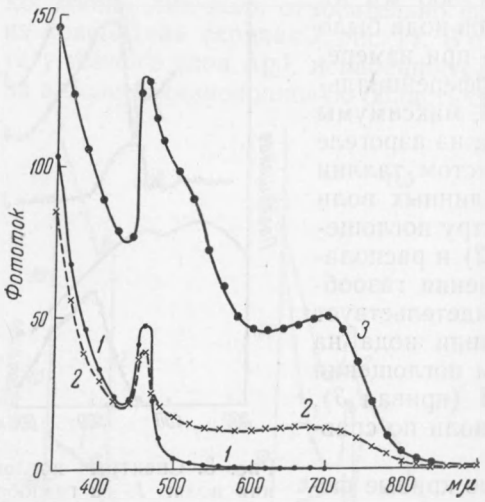
Рис. 3. Спектры поглощения иода: *1* — в газообразном состоянии; *2* — в твердой пленке; *3* — в адсорбированном состоянии на AgJ; *4* — то же на TlJ; *5* — то же на аэрогеле кремнезема (по Курбатову)

Измеренные нами спектральные кривые фотопроводимости для TlJ и AgJ, активированных иодом (кривая *2*, рис. 2), показывают, что максимум фоточувствительности у 500 мμ совпадает с максимумом спектра поглощения адсорбированных молекул иода. Этот максимум сдвинут по отношению к спектральной кривой твердой пленки иода, которая, как известно ([15]), обнаруживает максимум чувствительности у 460 мμ, а также другой — у 860 мμ. Таким образом, адсорбированная молекула иода способна вызывать в области своего спектра поглощения, подобно молекулам красителей, эффект сенсибилизации фотоэффекта TlJ и AgJ. Тот факт, что простая двуатомная молекула иода, обладающая одной степенью свободы колебательной энергии, оказывает сенсибилизирующее действие, сравниваемое с эффективностью сенсибилизации сложных молекул красителей, ставит под сомнение предположение о необходимости участия запаса энергии многих колебательных степеней свободы в акте сенсибилизации ([16]).

Наблюденное общее повышение собственной фотоэлектрической чувствительности полупроводника указывает, кроме того, на активирующее действие адсорбированного иода на поверхностную проводимость этих слоев. Молекулы иода, обладающие большим сродством к электрону (2,3 эв) ([17]), очевидно, создают дополнительные поверхностные ловушки для электронов на поверхности полупроводника. Накоплением электронов на поверхности кристалла под влиянием адсорбированных молекул иода объясняется, повидимому, активирующее действие паров иода на фотоэффект TlJ и AgJ (а также CuJ). Дополнительным доводом в пользу такого представления служит тот факт, что слои TlJ и AgJ после соприкосновения с парами иода обнаруживают преимущественную дырочную фотопроводимость в области собственного поглощения.

4. Сенсибилизированная красителями фотопроводимость AgJ и TlJ ([1, 2]) показала большую чувствительность к присутствию паров иода. Фотосопротивления TlJ и AgJ, полученные испарением в высоком вакууме и окрашенные красителями, при длительной откачке воздуха обнаруживают медленное понижение собственной и сенсибилизированной фотопро-

водимости. Впуск кислорода, паров воды и этанола не оказывает никакого влияния на пониженный откачкой фотоэффект. Однако впуск паров иода под небольшим давлением (0,02 мм рт. ст.) на окрашенные метиленовым голубым или другими красителями слои TlJ не только быстро (за 10—20 мин.) восстанавливает исходную чувствительность на воздухе (кривая *2*, рис. 4), но и увеличивает фотопроводимость до 2—3 раз (кривая *3*, рис. 4). Явление имеет вполне обратимый характер. Следует заметить, что образцы слоев AgJ и TlJ (сублимированные в вакууме) с низкой фотоэлектрической чувствительностью в области длинноволнового продолжения собственной чувствительности (450—800 мμ) при окрашивании теми же красителями никакого эффекта сенсибилизации не обнаруживают. Обработка парами иода тех же слоев быстро увеличивает как собственный, так и сенсибилизированный фотоэффект. Отрицательный результат обнаружен и при окрашивании красителями слоев AgJ и TlJ с избытком металла. Эти факты приводят к выводу о том, что энергия, поглощаемая молекулой красителя, расходуется на перевод электрона в зону проводимости не из глубоких локальных уровней кристаллов, а из поверхностных ловушек электронов, создаваемых адсорбированными молекулами иода. Энергии фотона, поглощаемого адсорбированной молекулой красителя, вполне достаточно, чтобы осуществить этот процесс. Эта модель механизма сенсибилизации фотоэффекта кристаллов AgJ и TlJ органическими красителями находится в согласии с нашими представлениями о сенсибилизации типичного электронного полупроводника ZnO хлорофиллом (a + b) и другими красителями, ранее предложенными одним из авторов настоящей работы ([18]) *.



ис. 4. Спектральное распределение фотопроводимости TlJ: *1* и *2* — на воздухе, соответственно, до и после окрашивания метиленовым голубым; *3* — после окрашивания метиленовым голубым и действия паров иода; $p \simeq 0{,}02$ мм рт. ст.

В заключение выражаем искреннюю благодарность акад. А. Н. Теренину за неизменный интерес, советы и ценные дискуссии по этой работе.

Поступило
20 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ЖФХ, **23**, 676 (1949); ДАН, **70**, 401 (1950); ДАН, **90**, 1005 (1953). [2] А. Г. Гольдман, И. А. Акимов, ЖФХ, **27**, 355 (1953). [3] Е. А. Кириллов, А. С. Фоменко, Тр. Одесск. гос. унив. им. Мечникова, **13**, 7 (1951). [4] Б. А. Барщевский, ЖЭТФ, **16**, 815 (1946); **21**, 1007 (1947); **20**, 795, 862 (1950). [5] П. В. Мейкляр, Е. К. Пуцейко, ДАН, **73**, 63 (1950). [6] M. A. Gilleo, Phys. Rev., **91**, 534 (1953). [7] H. Scholl, Ann. d. Phys., **16**, 193, 417 (1905). [8] Е. К. Пуцейко, ДАН, **78**, 453 (1951). [9] K. Bädeker, Ann. d. Phys., **29**. 566 (1909); **31**, 559 (1910); **35**, 1009 (1911). [10] K. Nagel, C. Wagner, Zs. f. phys. Chem. (B), **25**, 71 (1934). [11] B. H. Vine, R. J. Mayer, Zs. f. phys. Chem., **198**, 147 (1951). [12] А. Н. Теренин, ЖФХ, **6**, 189 (1935). [13] Н. Б. Баракан, ЖФХ, **9**, 364 (1937). [14] Л. Н. Курбатов, ЖФХ, **14**, 1049, 1111 (1940). [15] T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, London, 1952. [16] Б. И. Степанов, П. В. Мейкляр, ДАН, **54**, 799 (1946); ЖФХ, **21**, 17 (1947). [17] R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950). [18] Е. К. Пуцейко, ДАН, **91**, 1071 (1953).

* Сенсибилизированного фотоэффекта не обнаруживают AgBr и TlBr, полученные самыми различными способами при окрашивании теми же красителями.