

**СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ФОТО-Э. Д. С.
АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, ОКРАШЕННЫХ
ОРГАНИЧЕСКИМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

Ю. В. ГАВРИЩЕНКО, Г. Г. САВЕЛЬЕВ, Ю. А. ЗАХАРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Выяснение механизма оптической сенсibilизации фотоэлектрических явлений в твердых телах обычно сводится к исследованию процессов, происходящих при освещении. Однако недавно при измерении темновой проводимости образцов до и после нанесения красителя [1] были обнаружены темновые переходы электронов между субстратом и адсорбированным красителем, которые нужно учитывать при построении механизма оптической сенсibilизации.

Для изучения темновых переходов электронов между субстратом и адсорбированным красителем, а также механизма оптической сенсibilизации окрашенных органическими красителями азидов свинца, серебра и таллия нами были измерены их фотопроводимость и фотоэ. д. с. Так как ранее сенсibilизация азидов тяжелых металлов почти не изучалась, мы провели поисковые исследования с типичными фотографическими красителями: тиокарбоцианином, индокарбоцианином, имидокарбоцианином, 3, 3' — диэтилтиазолинокарбоцианиниодидом, 3, 3' — диэтилоксакарбоцианиниодидом, 3, 3' — ди (β — оксиэтил) — 9-метилтиокарбоцианинхлоридом, 3, 3' — ди (β — оксиэтил) — 9 — этил — 5, 5' — диметокситиокарбоцианинхлоридом, эозином натрия, эритрозином, криптоцианином и трипафлавином.

Азиды тяжелых металлов были получены методом осаждения из водных растворов с последующей окраской их в спиртовом растворе красителя концентрацией $10^{-3} \div 10^{-5}$ моль/литр. Фотопроводимость измерялась в режиме постоянного поля при модулированном освещении с частотой модуляции 100 гц [2]. Фотоэ.д.с. измерялась методом динамического конденсатора [3]. В качестве источника света использовались ртутная лампа высокого давления типа ДРШ-250 и лампа накаливания 127 в, 500 вт с кварцевым монохроматором СФ-4.

На основании измерений спектрального распределения конденсаторной фото-э.д.с. азидов свинца и серебра [4, 5] было доказано, что эти азиды имеют дырочный тип проводимости, причем азид свинца имеет антизапорный поверхностный потенциал, а азид серебра — запорный. В данной работе исследовалась фото-э.д.с. азида таллия, и оказалось, что чистый азид таллия имеет дырочный тип проводимости и запорный поверхностный потенциал.

Окрашенные органическими красителями азиды тяжелых металлов имеют сенсibilизационные максимумы фотопроводимости в спектральной области поглощения красителя.

Полученные результаты сведены в таблицу.

В азидах, окрашенных криптоцианином, триафлавином, 3,3'-диэтилтиазиоинокарбоцианиниодидом и 3,3' — диэтилоксакарбоцианиниодидом, сенсбилизация фотопроводимости не наблюдалась.

Наряду с этим в окрашенных образцах изменяется фотопроводимость в области длин волн, соответствующих собственному поглощению азидов. Это явление можно объяснить обеднением или обогащением электронами приповерхностного слоя вследствие изменения поверхностного потенциала.

Таблица 1

Азид	Pb (N ₃) ₂	AgI ₃	T N ₃
Краситель	Область сенсбилизации (нм)		
Тиокарбоцианин	420 ÷ 560; 610	500 ÷ 640	560
Индокарбоцианин	540	520 ÷ 610	580
3,3'-ди/β-оксиэтил/-9-метилтиокарбоцианинхлорид	не сенсбилизует	не сенсбилизует	560
3,3'-ди/β-оксиэтил/-9-этил-5,5'-ди-метокси-тиокарбоцианинхлорид	"	"	570; 590
Имидокарбоцианин	"	"	550; 570
Эозин натрия	"	"	540; 560; 580
Эритрозин	"	490 ÷ 630	550

Изменение поверхностного потенциала при окрашивании образцов указывает на наличие переходов электронов между красителем и субстратом и может быть определено по изменению величины конденсаторной фото-э.д.с. в области собственного поглощения, где основной составляющей является э.д.с. Дембера [6]. На рис. 1а, б, в приведены спектры конденсаторной фотоэ.д.с. чистых и окрашенных азидов. При окрашивании азидов свинца и таллия индокарбоцианином и тиокарбоцианином, а также азидов серебра-тиокарбоцианином максимум в области длин волн < 400 нм уменьшается, однако для азидов серебра, окрашенного индокарбоцианином, этот максимум возрастает. Это хорошо объясняется, если предположить, что при окрашивании электроны переходят из азидов свинца и таллия в красители, а азид серебра отдает свои электроны тиокарбоцианину, но захватывает их при окрашивании индокарбоцианином. Таким образом, уровень энергии молекул тиокарбоцианина при адсорбции на азиде лежит ниже уровня ферми азидов, а уровень энергии индокарбоцианина должен лежать ниже уровня ферми азидов свинца, но выше уровня ферми азидов серебра. Эти данные согласуются с измерениями термоэлектронной работы выхода в азиде свинца и серебра, которая равна 4,5 эв и 4,7 эв соответственно [5].

Если сенсбилизация осуществляется за счет передачи энергии, то в субстрате должен образоваться значительный градиент концентрации носителей, и знак конденсаторной фотоэ.д.с. должен быть таким же, как в области собственного поглощения, однако это условие является необ-

ходимым, но не достаточным для установления механизма сенсibilизации, так как необходимо еще учесть знак потенциала поверхности. Если знак конденсаторной фотоэ.д.с. в области сенсibilизации противоположен знаку в собственной области, то сенсibilизация осуществляется только за счет передачи электрона.

Азид свинца имеет антизапорный поверхностный потенциал, причем при окрашивании индокарбоцианином конденсаторная фотоэ.д.с. имеет положительный знак в области поглощения красителя, т. е. сенсibilизация осуществляется за счет передачи электронов; а при окрашивании

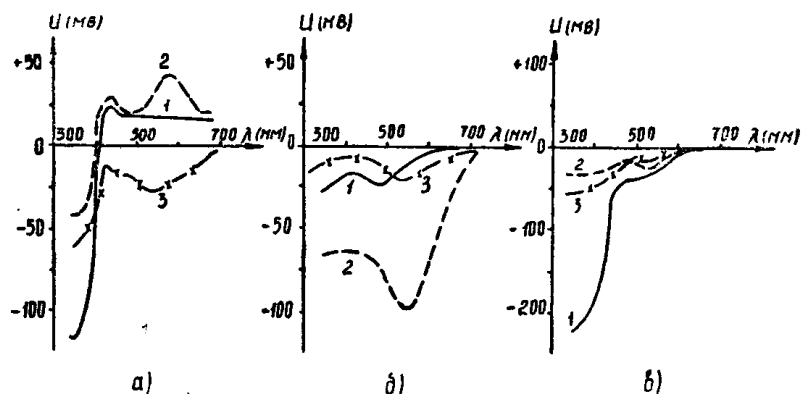


Рис. 1. Спектральная зависимость фото-э.д.с. азидов свинца (а), серебра (б) и таллия (в), 1 — неокрашенный азид; 2 — окрашен индокарбоцианином; 3 — окрашен тиокарбоцианином

тиокарбоцианином конденсаторная фото-э.д.с. имеет отрицательное значение, т. е. сенсibilизация осуществляется за счет передачи энергии. Азиды серебра и таллия, окрашенные индокарбоцианином и тиокарбоцианином, имеют запорный поверхностный потенциал, и по этой причине нельзя по спектрам фото-э.д.с. судить, происходит ли в этом случае передача электрона или передача энергии.

В данной работе не рассматривается сенсibilизация фотолиза азидов тяжелых металлов адсорбированными красителями, однако в двух случаях имеются литературные данные о сенсibilизации фотолиза азид свинца тиокарбоцианином [5] и азид серебра эритрозином [7]. Обнаруженная нами сенсibilизация фототока в этих образцах указывает на значительную роль электронных дефектов в фотохимическом разложении азидов свинца и серебра.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук Натансон С. В. за любезно предоставленные красители для проведения экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Dudkowski, A. G. Керка, L. I. Grossweiner. J. Chem. Phys. Sol., т. 28, № 3, 485 (1967).
2. С. М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках, стр. 40, М., 1963.
3. А. М. Мешков, И. А. Акимов. Приборы и техника экспериментов, № 3, 141, 1964.
4. Г. Г. Савельев, Ю. В. Гаврищенко, Ю. А. Захаров. Изв. вузов, Физика (в печати).
5. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев, Ю. В. Гаврищенко, С. М. Рябых, Г. А. Кислин. «Труды всесоюзной конференции по радиационной физике», Томск, 1967 г. (в печати).
6. И. А. Акимов. Оптико-мех. пром. № 5, 4, 1966.
7. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. Изд. ИЛ, М., стр. 148, 1962.