

К. К. Шварц. Тр. ИФААН ЭССР, № 7, 153, 1957. — [5] Н. Е. Луцки. Тр. ИФААН ЭССР, № 6, 149, 1957. — [6] R. C. Dutta, A. K. Ghosh. Ind. J. Phys., 30, 570, 1956; A. Halperin, N. Kristianpoller. J. Opt. Soc. Amer., 48, 996, 1958. — [7] Ч. Б. Луцки и В. И. Волни. Тр. ИФААН ЭССР, № 7, 311, 1958.

Поступило в Редакцию 31 октября 1959 г.

ЗОНАЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ PbS ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ

М. Н. Марков и Э. П. Кругляков

Зональная чувствительность приемников излучения играет большую роль при их использовании для целей фотометрии, спектроскопии и т. п. Исследование зональной чувствительности проводилось в ряде случаев для фотоэлементов, фотоумножителей, малоинерционных болометров [1,2]. Особый интерес в отношении зональной чувствительности представляют фотосопротивления, в частности сернистосвинцовые, потому что природа чувствительности их, как это было показано в ряде работ, определяется явлениями на границе отдельных кристаллов, образующих приемную поверхность межкристаллическими барьерами [3,4]. Таким образом, изучение зональной чувствительности здесь имеет как практическое, так и теоретическое значение. В данной работе исследовалась зональная чувствительность стандартных сернистосвинцовых фотосопротивлений типа ФСА-1. В нашем случае свет от источника излучения (лампочка накаливания) с помощью линзы и объектива фокусировался на поверхность фотосопротивления. Фотосопротивление равномерно перемещалось относительно неподвижного изображения светового пятна. Время прохождения пятном всей длины приемной поверхности (3,5—4 мм) составляло 1,5—2 мкс. Свет, попадавший на фотосопротивление, модулировался частотой 750 гц. Сигнал от фотосопротивления усиливался усилителем переменного тока, регистрировался ламповым вольтметром ЛВ-9М и параллельно включенным с ним автоматическим потенциометром ЭПП-09. Световое пятно было двух типов: круглой формы диаметром ~30 мк и в форме щели длиной ~0,1 мм (второй 3—4 мм, шириной ~0,1 мм).

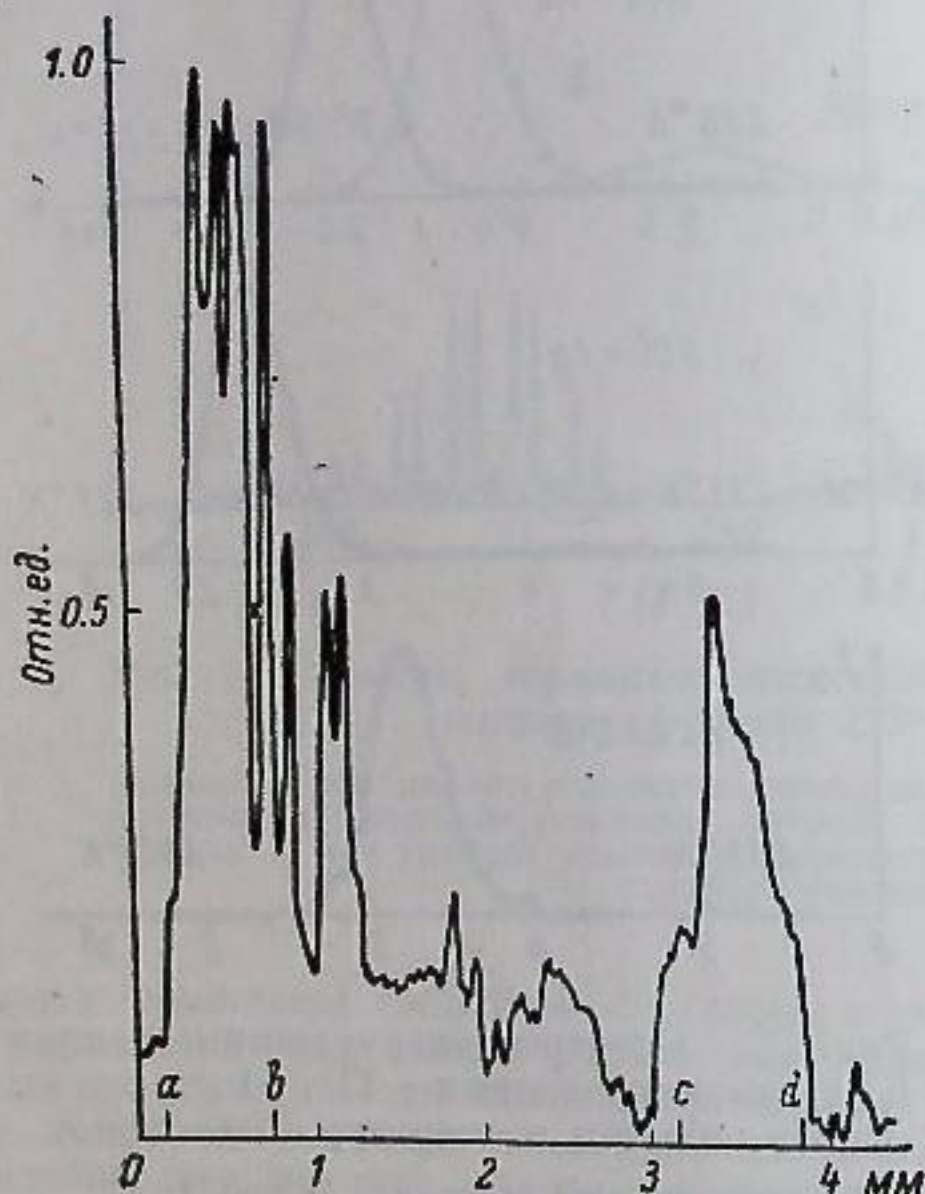


Рис. 1. Зональная чувствительность фотосопротивлений ФСА-1 первой группы.

По оси ординат — чувствительность, по оси абсцисс — расстояние от контакта. В точках *a* и *d* находятся выводные контакты фотосопротивления, в точках *b* и *c* помещаются дополнительные измерительные контакты.

рой тип практически интересен при использовании фотосопротивления в спектроскопии). Общее количество исследованных фотосопротивлений составляло 35 шт. В результате исследования фотосопротивлений установлено, что имеются многочисленные пики и провалы чувствительности, расположенные беспорядочным образом на их поверхности. Средняя ширина пика близка к диаметру зондирующего светового пятна. При увеличении диаметра пятна (путем расфокусировки и сохранения прежнего потока) число пиков уменьшается, а также уменьшается их относительная величина. Изменение тока через фотосопротивление в пределах номинальных значений не изменяет расположения и относительных величин пиков. По характеру расположения чувствительных областей, по поверхности фотосопротивления можно разделить на две приблизительно равные группы. Фотосопротивления первой группы (рис. 1) имеют резко выраженные максимумы чувствительности, в большинстве случаев расположенные в приконтактных областях.

У некоторых образцов этой группы величина максимумов зависит от полярности подающего фотосопротивления напряжения и изменяется при перемене полярности. Фотосопротивления второй группы имеют множество максимумов, расположенных беспорядочно по чувствительной поверхности (рис. 2). Следует отметить, что чувствительность фотосопротивлений первой и второй групп при равномерном освещении всей приемной поверхности одинакова (с точностью +20%). Так как чувствительность PbS фотосопротивлений связана с явлениями на межкристаллических барьерах, то можно ожидать локального увеличения сопротивления в этих областях. Нами были сопоставлены величины чувствительности сопротивления.

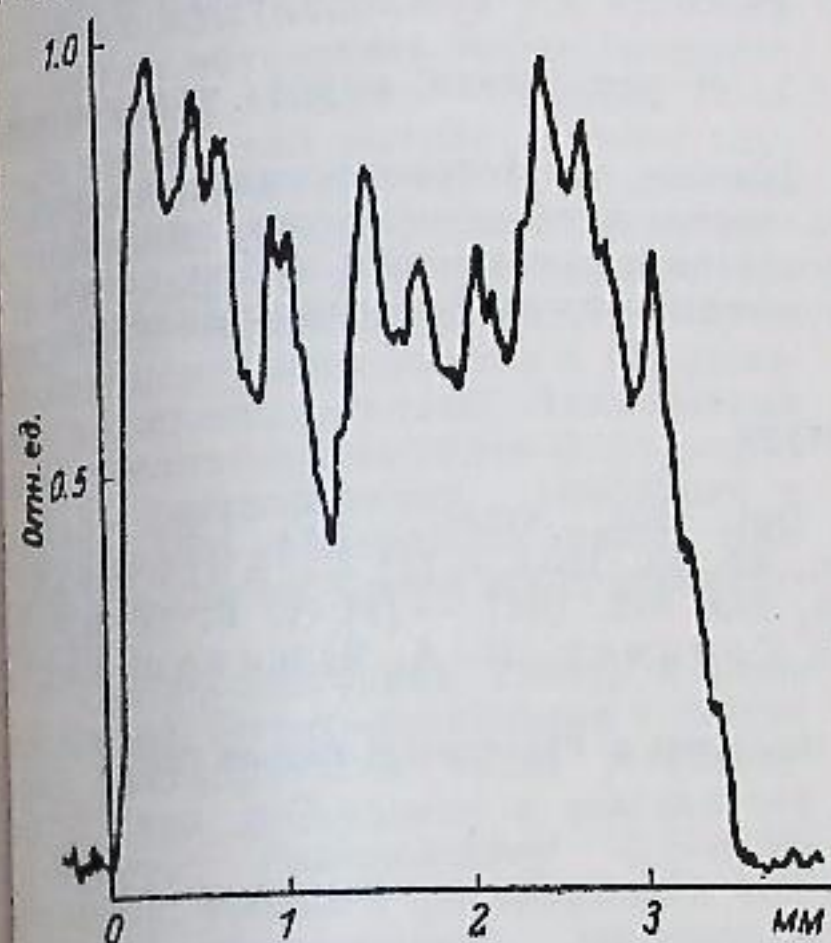


Рис. 2. Зональная чувствительность фотосопротивлений ФСА-1 второй группы.

Обозначения те же, что на рис. 1.

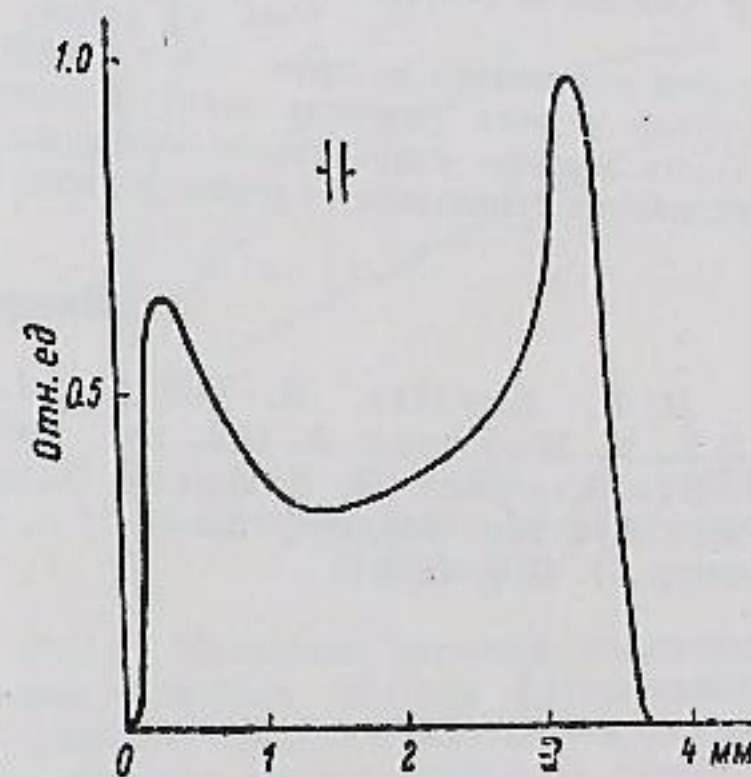


Рис. 3. Зональная чувствительность фотосопротивлений ФСА-1 первой группы при сканировании пятном в форме щели размером 0,1 × 4 мм, параллельным контактам.

Обозначения те же, что на рис. 1.

Для этого в точках *e* и *c* (см. рис. 1) были сделаны дополнительные выводы и измерено распределение напряжения между точками *a*, *b*, *c* и *d*, а также общий ток через фотосопротивление. Типичный результат измерений приведен в таблице.

№ пп.	$R_{ф.с.}$ т. ом	$r_{ф.с.}$ т. ом/мм	R_{ab} т. ом	r_{ab} т. ом/мм	R_{cd} т. ом	r_{cd} т. ом/мм	R_{bc} т. ом	r_{bc} т. ом/мм
1	194	51	57	82	92	102	45	20,5
2	216	57	34	48	52	58	130	61

Здесь $R_{ф.с.}$ — полное сопротивление образца, $r_{ф.с.}$ — сопротивление единицы длины фотослоя. R_{ab} , R_{cd} , R_{bc} — полные сопротивления, r_{ab} , r_{cd} , r_{bc} — сопротивления единицы длины соответствующих участков фотослоя. В первой строке представлены данные фотосопротивлений первой группы, во второй — фотосопротивлений второй группы. Как видно в первом случае, сопротивления приконтактных участков, имеющих высокую зональную чувствительность, значительно больше сопротивлений центра слоя. Во втором случае и чувствительность (в среднем) и сопротивления почти одинаковы. Таким образом, величины чувствительности и сопротивления связаны не только для всего фотосопротивления в целом, но и для отдельных его участков.

На рис. 3 приведен результат измерения зональной чувствительности фотосопротивления первой группы при сканировании поверхности световым пятном в форме щели шириной 0,1 мм и высотой 4 мм, параллельной выводным контактам фотосопротивления. Как видно в этом случае, приконтактные пики достаточно

широки и чувствительность в максимуме более, чем в 3 раза, превышает чувствительность в центре фотоспротивления. Сопоставление двух случаев освещения фотослоя — расфокусированным по всей поверхности потоком и тем же потоком, но сконцентрированным на приконтактном участке размером 0.1×4 мм — показало, что в последнем случае чувствительность также приблизительно в 3 раза выше. Во столько же раз улучшается и порог чувствительности. Однако можно еще более понизить порог чувствительности, снимая сигнал на усилитель непосредственно с освещаемого участка (например, *cd*, рис. 1). Оценка показывает, что для фотоспротивления, распределение сопротивления которого показано в таблице, при зависимости среднеквадратичного значения шума от сопротивления $U_{ш} = \text{const} \sqrt{R}$ [5] и $R_H \gg R_{ф.с.}$ отношение шумовых напряжений всего фотослоя

и участка *cd* составит $\frac{U_{шcd}}{U_{ш}} = \sqrt{\frac{R_{ф.с.}}{R_{cd}}} \sim 1.5$. В результате порог чувствительности

улучшается не менее, чем в 4 раза. Заметим, что фотоспротивления второй группы в этих условиях дают улучшение порога чувствительности лишь вдвое. Таким образом, рациональное освещение фотослоя и правильный выбор схемы его включения существенно улучшают порог чувствительности фотоспротивлений.

Литература

- [1] K. Kessler, R. Wolfe. J. Opt. Soc. Amer., 37, 133, 1947. — [2] E. M. Wormser. J. Opt. Soc. Amer., 43, 15, 1953. — [3] L. Sosnowski, J. Starkiewicz, O. Simpson, Nature, 159, 818, 1947. — [4] A. F. Gibson. Proc. Phys. Soc., 648, 603, 1951. — [5] А. И. Горячев, К. А. Юматов. Рад. и электр., 1, 1503, 1956.

Поступило в Редакцию 8 апреля 1960 г.

ВЫХОДЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АЦЕТИЛАНТРАЦЕНОВ В СМЕСЯХ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

А. С. Черкасоев

Ранее нами было показано [1, 2], что добавление небольших количеств гидроксилсодержащих растворителей к раствору ацетилянтраценов в гексане вызывает резкое смещение спектров флуоресценции. В результате дальнейших исследований было установлено, что смещение спектров сопровождается одновременным весьма сильным изменением выходов флуоресценции. Определение значений относительных квантовых выходов флуоресценции производилось по отношению площадей, ограничиваемых спектрами флуоресценции, полученными при одинаковых условиях измерения. Сравнивались растворы одинаковых концентраций ($2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$), причем принималось, что все они поглощают одинаковое количество энергии возбуждающего света (366 мкм). Отсутствие контроля истинного поглощения не вносило большой ошибки, так как предварительными измерениями было установлено, что спектры поглощения ацетилянтраценов в разных растворителях отличаются друг от друга незначительно и коэффициенты поглощения в области возбуждения разнятся не более, чем на 10%. Поправка на различие в показателях преломления также не учитывалась.

На рис. 1 приведены кривые изменения выходов флуоресценции 2-ацетилянтрацена (за единицу принято значение квантового выхода флуоресценции в гексане) в зависимости от соотношения различных растворителей в их смесях.¹ В ряду исследованных растворителей (метанол, этанол, *n*-октанол, бензиловый спирт, пиридин, ацетон, диоксан, *n*-гексан) наименьшее значение выхода наблюдается в *n*-гексане.² Добавление любого из этих растворителей к гексановому раствору ацетилянтрацена приводит к повышению выхода флуоресценции. Однако если с увеличением концентрации диоксана, пиридина и ацетона выход возрастает

¹ Общий характер зависимостей, полученных с 1-ацетилянтраценом, аналогичен приведенным здесь для 2-ацетилянтрацена, только абсолютный выход в 2–3 раза меньше.

² Исходя из определенного нами (с использованием в качестве эталона раствора антрацена в этаноле, абсолютный выход которого, по Боуэну [3], равен 0.22) абсолютного значения квантового выхода 2-ацетилянтрацена в этаноле (0.70), абсолютный выход в гексане получается равным 0.03.

почти линейно, то при добавлении спиртов³ особенно резкое возрастание выхода наблюдается в области малых концентраций, причем получающиеся кривые зависимости выходов флуоресценции от концентрации спирта весьма похожи на кривые зависимостей положения максимума флуоресценции от концентрации для соответствующих смесей [2]. Естественно полагать, что незначительные добавки спиртов к гексану не могут привести к таким существенным изменениям макроскопических свойств среды (например, ϵ и n), чтобы они могли обусловить наблюдающийся эффект столь сильного смещения спектра и увеличения выхода. В таком случае следует считать, что он вызывается, в основном, специфическим взаимодействием спиртов с возбужденными молекулами ацетилянтрацена, которое, по-видимому, заключается в образовании водородных связей. Аналогичный факт увеличения выходов флуоресценции в растворителях, способных к образованию водородной связи, наблюдался для акридина и его производных [4].

При исследовании спектров флуоресценции 2-ацетилянтрацена в смесях трех растворителей было установлено [1], что добавление к гексановому раствору, содержащему 0.2–0.5% метанола, третьего растворителя, способного образовывать водородную связь с метанолом (пиридина, диоксана и др.), до некоторой степени может нейтрализовать влияние спирта. Это проявлялось в приближении положения спектра флуоресценции и его формы к таковым в смеси, не содержащей спирта. Так, например, добавление в гексановый раствор 2-ацетилянтрацена, содержащий 0.5% метанола, ацетона (10% по объему) повышает относительный выход с 4.7 до 6.8. Это естественно, так как и добавление ацетона в гексановый раствор, не содержащий спирта, также приводит к увеличению выхода (с 1 в гексане до 3.8 при содержании ацетона, равном 10%). Ацетон относится к растворителям, слабо взаимодействующим со спиртом. Однако, если в раствор, содержащий спирт, добавляются пиридин или диоксан, которые, судя по их влиянию на спектры флуоресценции, значительно сильнее взаимодействуют со спиртом, чем ацетон, выход флуоресценции наоборот уменьшается, хотя эти растворители и увеличивают выход гексановых растворов, не содержащих спирта.⁴ Эта кажущаяся аномалия может быть объяснена только таким образом, что пиридин и диоксан, взаимодей-

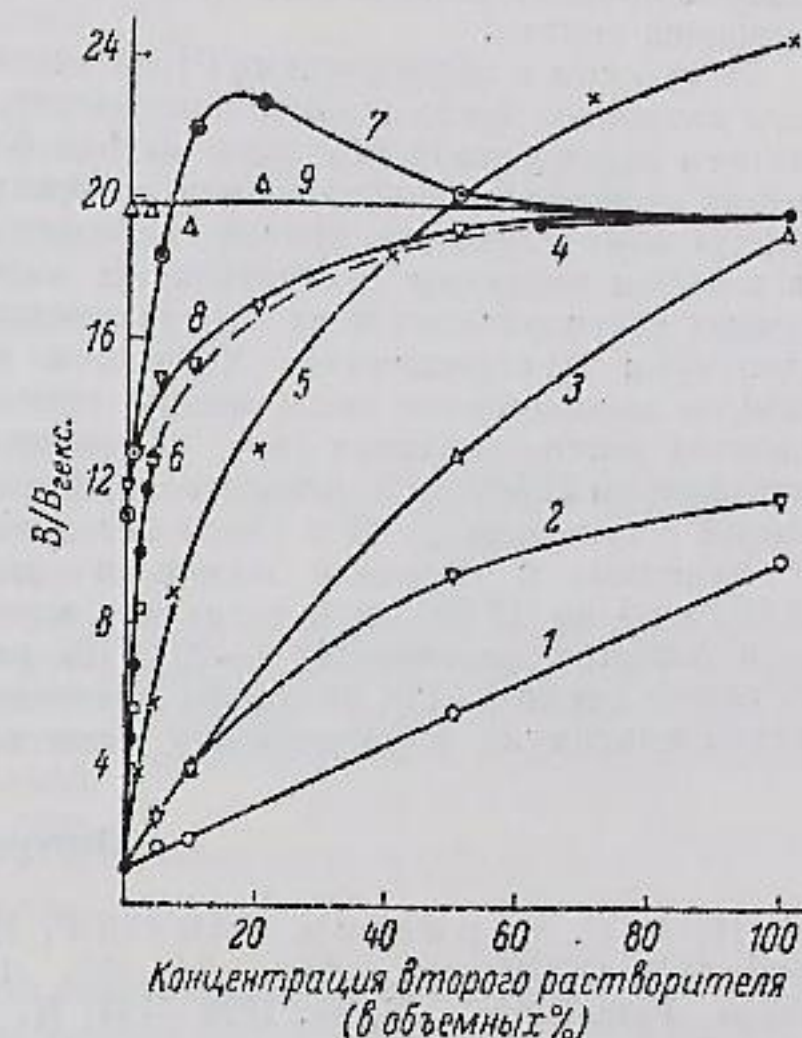


Рис. 1. Изменение значений относительных квантовых выходов флуоресценции 2-ацетилянтрацена в зависимости от соотношения растворителей в их смесях.

1 — гексан (I) + диоксан (II); 2 — I + ацетон (III); 3 — I + пиридин (IV); 4 — I + метанол (V); 5 — I + *n*-октанол; 6 — I + бензиловый спирт; 7 — II + V; 8 — III + V; 9 — IV + V; 10 — этанол (96%).

Оказалось, что этот эффект проявляется в изменении выходов флуоресценции. Так, например, добавление в гексановый раствор 2-ацетилянтрацена, содержащий 0.5% метанола, ацетона (10% по объему) повышает относительный выход с 4.7 до 6.8. Это естественно, так как и добавление ацетона в гексановый раствор, не содержащий спирта, также приводит к увеличению выхода (с 1 в гексане до 3.8 при содержании ацетона, равном 10%). Ацетон относится к растворителям, слабо взаимодействующим со спиртом. Однако, если в раствор, содержащий спирт, добавляются пиридин или диоксан, которые, судя по их влиянию на спектры флуоресценции, значительно сильнее взаимодействуют со спиртом, чем ацетон, выход флуоресценции наоборот уменьшается, хотя эти растворители и увеличивают выход гексановых растворов, не содержащих спирта.⁴ Эта кажущаяся аномалия может быть объяснена только таким образом, что пиридин и диоксан, взаимодей-

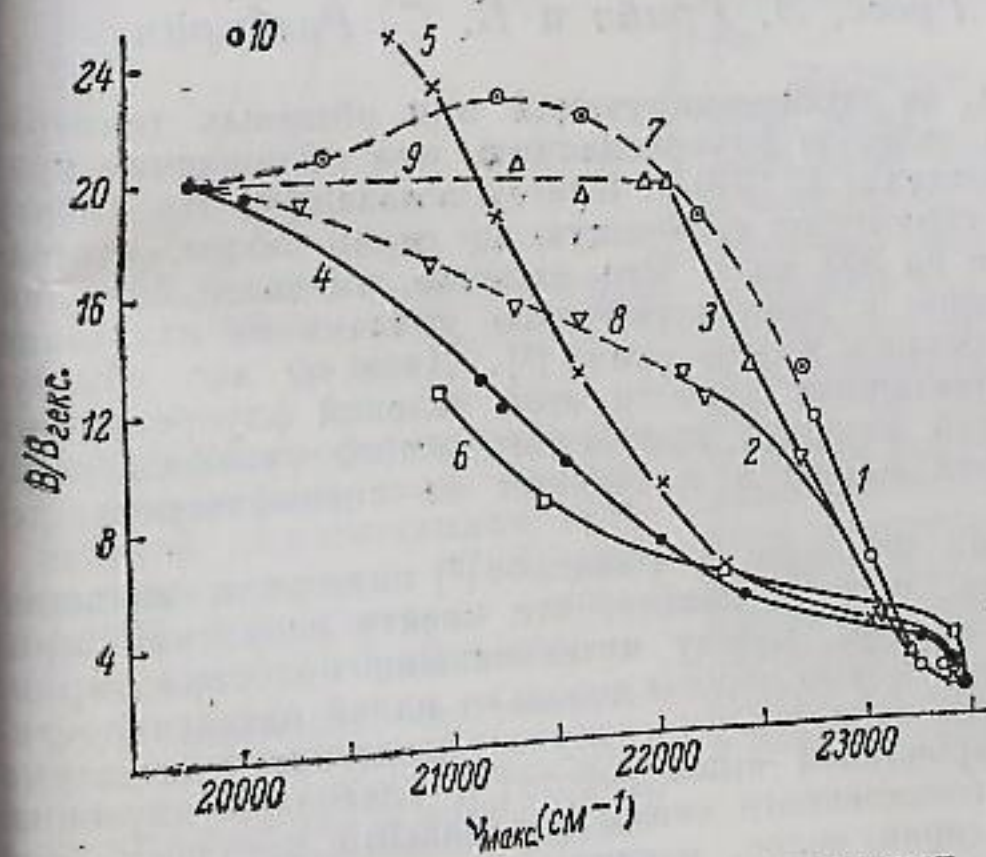


Рис. 2. Изменение относительных квантовых выходов флуоресценции в зависимости от положения максимума флуоресценции. Обозначения те же, что и на рис. 1.

³ Сходное влияние оказывает и добавление уксусной кислоты.
⁴ При наличии пиридина в гексановом растворе, содержащем 0.5% метанола, относительный выход флуоресценции равен 4.1 против 4.7 в отсутствие пири-