

ПОСЛЕДНИЕ УСПЕХИ В РАЗРАБОТКЕ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОГО СВЕТА*)

А. Эллиот

ВЕНТИЛЬНЫЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Серноталлиевые фотоэлементы**)

Серноталлиевые вентильные фотоэлементы, чувствительные в близкой инфракрасной области спектра, были впервые разработаны в Ленинградском физико-техническом институте АН СССР в 1937 г. Подробное описание их характеристик было дано Б. Т. Коломийцем¹ в 1938 г. В 1939 г., без ссылки на работу советского автора, появилась публикация Никса и Трептова² о разработке этих элементов в США.

Интересной в то время особенностью данных фотоэлементов был знак фотоэдс, обратный привычному, наблюдавшемуся в фотоэлементах купроксных и селеновых. В последних металлический электрод, прилегающий к действующему запорному слою, заряжается отрицательно, в серноталлиевых — он заряжается положительно. Правда, вначале у Коломийца спорадически получались фотоэлементы, то с одним, то с другим знаком фотоэдс. При этом фотоэлементы «отрицательного» знака фотоэдс (совпадающего со знаком для купроксного и селенового фотоэлементов) обладали интегральной чувствительностью около $100 \frac{\mu A}{лм}$ и распределением чувствительности по спектру, характеризующимся кривой 1 рис. 1. Фотоэлементы «положительного» знака характеризовались спектральной чувствительностью, показанной кривой 2 рис. 1 и интегральной

*) Глава III из сборника „Electronics and their application in industry and research“. Edited by Bernard Lovell, London, the Pilot Press Ltd., 1947. (Chapt. III. Recent advances in photo-cells for the infra-red, by A. Elliott.) Сокращённый перевод и дополнения П. Г. Борзяка.

**) Ввиду того, что у автора нет ссылок на советские работы, этот параграф переводчиком написан заново.

чувствительностью в тысячи микроампер на люмен. Рассматривая зонные энергетические схемы для электронов в системах полупроводник — запорный слой — металл, при определённом предположении о природе запорного слоя, Ю. П. Маслоковец³ связал знак вентильного фотоэффекта со знаком электропроводности полупроводника, из которого построен фотоэлемент.

Коломийцем⁴ была разработана технология, обеспечивающая получение фотоэлементов, состоящих из полупроводника с электрон-

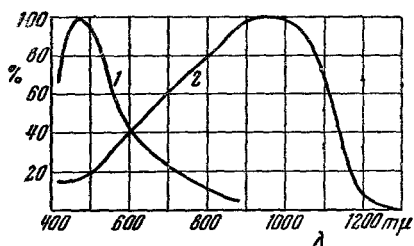


Рис. 1. Спектральная чувствительность серноталлиевых фотоэлементов: 1 — при „отрицательном“ знаке фотоэлем., 2 — при „положительном“ знаке фотоэлем.

ной проводимостью и обладающих положительным фотоэффектом, со средней чувствительностью $5000 - 7000 \frac{\text{pA}}{\text{лм}}$ при свете вольфрамовой лампы накаливания с температурой нити 2840°K .

В тигель из тугоплавкого стекла загружается смесь сернистого таллия (приготовленного сплавлением тщательно очищенных таллия и серы, взятых в количествах, соответствующих стехиометрическому соотношению) и чистого таллия. Из тигля нагреванием его

в вакууме до 600°C производится напыление плёнки сернистого таллия с примесью таллия на железную пластинку. Полученная таким образом на железной подложке плёнка подвергается попеременно процессам окисления в воздухе при 120°C и промывке в проточной воде.

Целью этих операций является создание поверхностного слоя, состоящего из стехиометрического сернистого таллия, являющегося так называемым химическим запорным слоем, и лежащего под ним слоя из смеси сернистого таллия с окисью таллия. Наличие в слое окислов таллия является обязательным для получения фотоэлектрически активных образцов. Верхний полупрозрачный электрод из золота наносится катодным распылением в атмосфере воздуха. Так как полученные таким образом фотоэлементы при пребывании на воздухе сравнительно быстро портятся, то их заключают в вакуумные стеклянные баллоны. Для предохранения фотоэлементов от пагубного действия влаги (неизбежно появляющейся во время запайки баллона) они предварительно покрываются стироловым лаком.

Далее оказалось полезным, для увеличения срока жизни фотоэлементов, баллон после откачки наполнять водородом до давления $300 - 400 \text{ мм Hg}$. Однако, как видно из публикации⁵, вопрос о стабильности фотоэлементов во времени с повестки дня ещё не снят.

Технология получения фотоэлементов у Никса и Трептова иная. Металлическая подкладка покрывается металлическим таллием, который очищается нагреванием в вакууме до 280°C . С помощью тлеющего разряда в сухом сероводороде или парах серы на поверхности таллия образуется слой сернистого таллия, на который наносится, также катодным распылением, платиновый или золотой полупрозрачный верхний электрод. Упоминание о какой-нибудь кислородной обработке плёнки у авторов отсутствует. Полученные таким образом фотоэлементы обладали положительным знаком фотоэдс и некоторые из них чувствительностью до $300\text{--}600 \frac{\mu\text{A}}{\text{лм}}$. С помощью технологического усовершенствования, которое авторами не описывается, им удавалось получать фотоэлементы с чувствительностью до $6000 \frac{\mu\text{A}}{\text{лм}}$. Характеристики их подобны характеристикам элементов Коломийца. Однако вследствие нестабильности они остались только экспериментальными образцами.

В динамическом режиме фотоэлемент ведёт себя как ёмкость (порядка $0,1 \frac{\mu\text{F}}{\text{см}^2}$), зашунтированная сопротивлениями запорного слоя и внешней нагрузки, так как фотоэлектрические процессы в них не являются столь инерционными. Частотная характеристика такой системы должна быть падающей и зависящей от сопротивления нагрузки. На рис. 2 представлены для сравнения частотные характеристики различных фотоэлементов: селенового (кривая 1), купроксного (2) и серноталлиевого (3 и 4) при указанных на рисунке сопротивлениях нагрузки. Значения напряжений для серноталлиевого элемента лежат выше, хотя освещённости в случае купроксного и селенового элементов были больше. Довольно хороший вид в области звуковых частот имеет характеристика при малых внешних сопротивлениях. Улучшить частотную характеристику можно ещё уменьшением размеров фотоэлемента для уменьшения действующей в цепи ёмкости. Все эти обстоятельства были использованы Коломийцем и Ленинградским заводом КИНАП⁵ для успешных опытов применения серноталлиевых фотоэлементов в звуковом кино. Хотя это и не имеет отношения к инфракрасной технике, однако это указывает на хорошие перспективы и в этой области, если вопрос о стабильности будет разрешён.

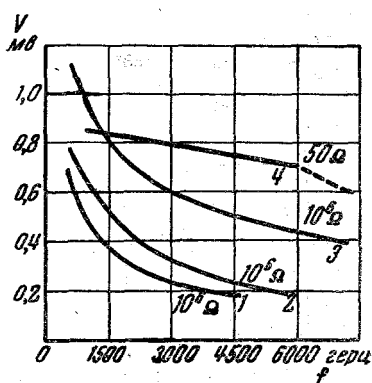


Рис. 2. Частотные характеристики фотоэлементов:
1 — селенового, 2 — купроксного, 3 и 4 — серноталлиевого.

Серносеребряные вентильные фотоэлементы (ФЭСС)^{*)}

Разработка и исследования вентильных фотоэлементов из сернистого серебра, начатые в Киевском институте физики АН УССР

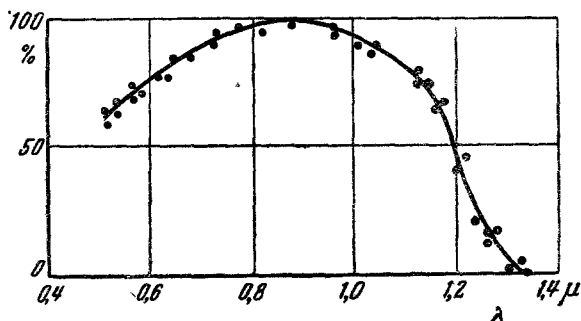


Рис. 3. Спектральная чувствительность серносеребряного фотоэлемента (ФЭСС).

с 1937 г.⁶, привели к получению в 1940 г. Д. С. Гейхман и М. Е. Сорокой⁷ уже технически оформленных приборов, которые начали на-

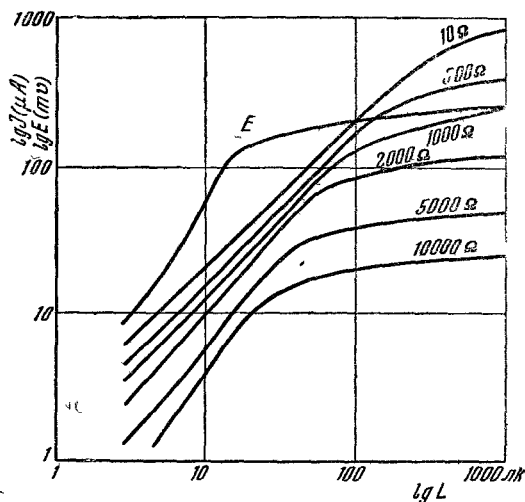


Рис. 4. Зависимость фотоэда и фототока от освещенности для серносеребряного фотоэлемента при различных сопротивлениях нагрузки.

сводка исследованных характеристик ныне получаемых фотоэлементов.

^{*)} Этот параграф добавлен переводчиком, так как в оригинале упоминание о данных фотоэлементах отсутствует.

ходить себе применение в производственной и лабораторной практике^{7, 8}. При этом, одновременно с разработкой применений, А. А. Ильина также подвергла исследованию основные характеристики фотоэлементов. Работа над этими фотоэлементами, известными теперь под названием ФЭСС, и исследование их свойств были продолжены. В находящейся сейчас в печати статье Е. Г. Миселюка и В. Е. Косенко⁹, из которой с любезного разрешения авторов и заимствованы некоторые приводимые ниже данные, излагается подробная

Область спектральной чувствительности ФЭСС та же, что и серногаллиевых фотоэлементов, однако вид спектральных характеристик этих элементов несколько различен. Средняя характеристика для ФЭСС представлена кривой на рис. 3. Точки дают представление о разбросе для различных экземпляров. Интегральная чувствительность средних по качеству фотоэлементов составляет $3500\text{--}4500 \frac{\mu\text{A}}{\text{л.м.}}$

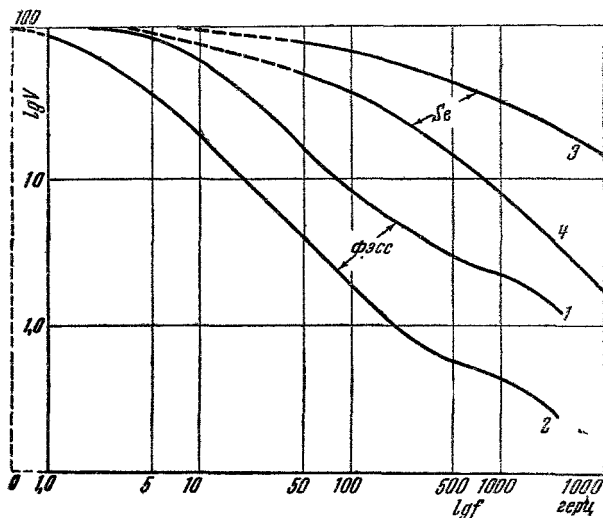


Рис. 5. Частотные характеристики серногаллиевых и селеновых фотоэлементов при различных сопротивлениях нагрузки.

для света лампы накаливания с температурой нити 2360°K . Нередко получаются фотоэлементы с чувствительностью $7000\text{--}8000 \frac{\mu\text{A}}{\text{л.м.}}$.

На рис. 4 представлены зависимости величины фотоэдс и фототока от освещенности. Кривые для фототока сняты при различных сопротивлениях во внешней цепи фотоэлемента. Чем больше сопротивление нагрузки, тем скорее наступает отклонение характеристики от линейного хода.

Частотные характеристики ФЭСС являются мало удовлетворительными, как это видно из рис. 5, где приведены сравнительные данные для селенового элемента и ФЭСС при двух разных нагрузках. Однако и в случае ФЭСС наблюдаемое падение частотной характеристики обязано не инерционности физических процессов, связанных с фотоэффектом, а обусловлено большой емкостью, достигающей $30 \frac{\mu\text{F}}{\text{см}^2}$. Последнее, в свою очередь, является следствием особенностей структуры ФЭСС¹⁰. Измеренная емкость селенового фото-

элемента, характеристики которого показаны на рис. 5, равнялась $0,045 \frac{\mu F}{\text{см}^2}$, а сравниваемого с ним ФЭСС'а — $25 \frac{\mu F}{\text{см}^2}$. Однако есть области применения, где не обязательно использование модулированного света и где ФЭСС оказываются удобными, особенно благодаря их большой «жизнеспособности» и долговечности. Известны экземпляры фотоэлементов, находящиеся в эксплуатации с 1941—1942 г. и сохранившие поныне значительную чувствительность.

Серносвинцовые фотоэлементы

В 1904 г. Бозе¹¹ в США взял патент на элемент из природного кристалла сернистого свинца (галенита). Однако к этому элементу не было проявлено интереса в течение последующих 26 лет, пока снова не появились сообщения о них Ланге¹² и Груэтцмахера¹³. В дальнейшем они исследовались в работе Фишера, Гуддена и Троя¹⁴.

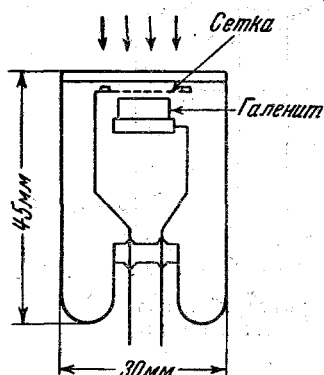


Рис. 6. Конструкция галени-
тового фотоэлемента.

Наконец, в 1942 г. разработкой этих фотоэлементов занялась фирма «Цейс Икон» в Дрездене (не опубликовано). Ее «сетчатые» элементы состоят из куска галенита с тщательно отполированной поверхностью, к которой прижата сетка из очень тонкой вольфрамовой или молибденовой проволоки (рис. 6). При освещении элемента сквозь сетку электронный ток имеет направление от кристалла к сетке (отрицательный знак фотоэдс), хотя встречаются образцы и с обратным направлением тока. Попытка заменить сетчатый

электрод полупрозрачным золотым или серебряным, получаемым или путём напыления в вакууме, или с помощью катодного распыления, не дали хороших результатов. Чувствительность элемента может быть повышена следующей обработкой. После полировки кристалл подвергается предварительному прогреву в вакууме, после чего монтируется и снова прогревается в вакууме в течение 1 часа при 160°C .

Кроме того, было обнаружено, что напыление на галенит слоёв свинца или серы с последующим прогревом значительно повышает чувствительность элементов. Что именно нужно для этого — свинец или сера, зависит от данного конкретного образца. Влияние обработки для одного частного случая иллюстрируется на рис. 7. Здесь (а) соответствует измерениям на чистом полированном кристалле; (б) — после предварительного прогрева; (с) — после напыления свинца и (д) — после вторичного прогрева.

По неопубликованным данным измерений Каролюса чувствительность этих элементов не зависит от частоты световых модуляций вплоть до 40 000 гц.

На рис. 8 представлены графики зависимости фототока от освещённости при различных сопротивлениях во внешней цепи. Источ-

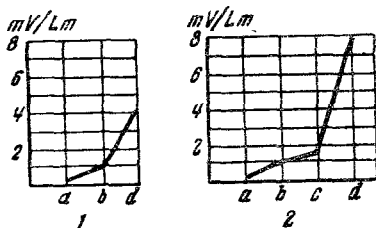


Рис. 7. Влияние обработки на чувствительность галенитового фотоэлемента: *a* — кристалл до обработки, *b* — после предварительного прогрева, *c* — после напыления свинца, *d* — после вторичного прогрева.

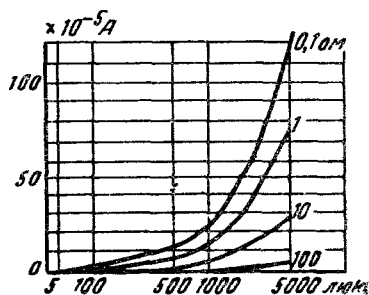


Рис. 8. Зависимость фототока от освещённости для серносвинцового фотоэлемента.

ником света при этом служила лампа, работающая при цветовой температуре 2850°C .

Спектральная характеристика чувствительности элементов дана на рис. 9. Красная граница её лежит дальше, чем у многих серносвинцовых фотосопротивлений (см. рис. 16, 17).

Одним из наиболее интересных свойств этих сетчатых элементов, особенно с точки зрения военных применений, является незначительное изменение их чувствительности к модулированному свету от наложения на него постоянной составляющей большой интенсивности. Найдено, что постоянная освещённость в 25 000 лк уменьшает их чувствительность всего на 24%, в то время как чувствительность серносвинцовых фотосопротивлений в этих условиях падает больше, чем на 98%. Уровень шумов при постоянных больших освещённостях остаётся очень низким. Всё это позволяет применять сетчатые элементы из галенита для целей фототелефонии при дневном свете.

Чувствительность, измеренная в милливольтках на люмен, возрастает с понижением температуры. В одном случае чувствительность при температуре жидкого воздуха была в 30—100 раз выше чувствительности при комнатной температуре. Внутреннее сопротивление

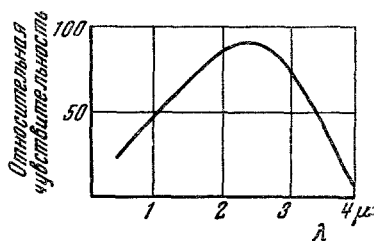


Рис. 9. Спектральная чувствительность серносвинцового фотоэлемента.

элемента при этом также возрастало в 15—30 раз. Увеличение чувствительности для модулированного света с понижением температуры оказывается меньшим, чем для постоянного освещения, что является непонятным и требующим подтверждения.

СЕРНОТАЛЛИЕВЫЕ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Серноталлиевые фотосоппротивления под названием «таллофидные» элементы были описаны Кейзом¹⁵ в 1920 г. и с того времени разрабатывались в различных странах *).

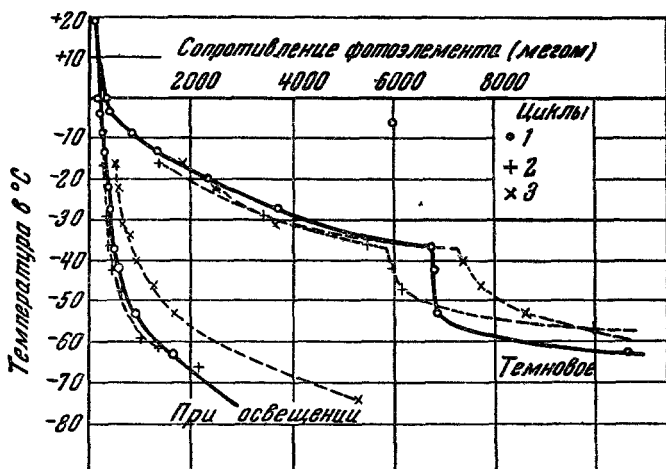


Рис. 10. Зависимость сопротивления серноталлиевых фотосоппротивления от температуры.

Сопротивление сернистого таллия велико и для того, чтобы получать элементы с сопротивлением в несколько мегом, применяется гребенчатая система электродов. Гребёнки наносятся из аквадага на стеклянной подложке, которая затем покрывается тонким слоем сернистого таллия. Существуют различные способы приготовления и обработки сернистого таллия. Метод лабораторий британского адмиралтейства заключается в следующем. Таллий и сера, взятые в пропорции, соответствующей соединению Tl_2S_3 , сплавляются в вакууме. Полученный продукт сплавляется в вакууме же с гидратом окиси таллия, причём на одну молекулу Tl_2S_3 берутся две молекулы Tl_2OH_2O . Если смесь поддерживать в расплавленном состоянии в течение 10 минут, то она расслаивается на две части. После застывания эти части разделяются; оставляется нижняя, состоящая из блестящих серых хлопьев.

*) Отметим разработку их в Советском Союзе в 1938 г. А. А. Сивковым¹⁶.

Стекла́нная пласти́нка с аквадаговыми электродами монтируется в стеклянном баллоне, снабжённом выводами от электродов. Баллон припаявается к вакуумной системе и откачивается при прогреве до $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Затем вводится приготовленный сернистый таллий, который после откачки возгорается на стеклянную пластинку. После этого вводится кислород до давления около $0,2\text{ мм Нг}$ и элемент в течение $80\text{--}100$ минут прогревается при $300\text{--}320^\circ\text{C}$. Во время охлаждения элемент подвергается действию SO_2 и паров ртути. Ртут-

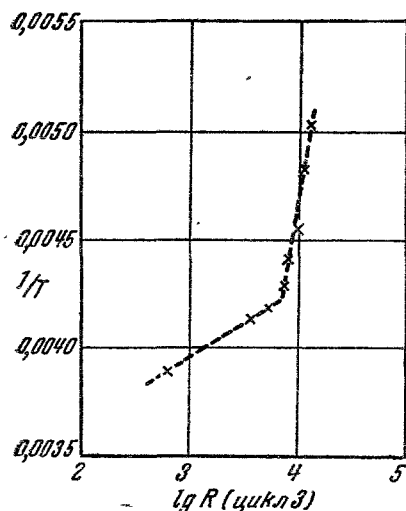


Рис. 11. Зависимость сопротивления серноталлиевых фотосопротивлений от температуры.

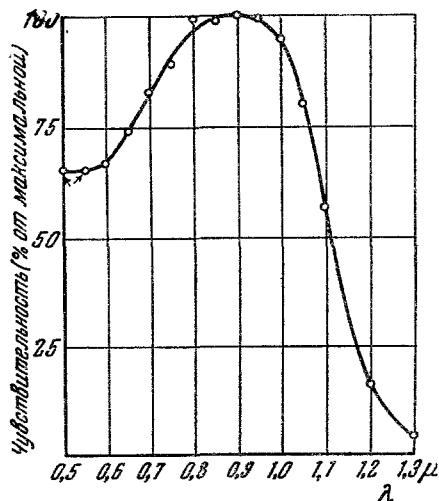


Рис. 12. Спектральная характеристика серноталлиевых фотосопротивлений при 18°C .

ные пары оказывают стабилизирующее действие на элемент и могут увеличить его чувствительность.

Последующие данные будут относиться, если не оговорено другое, к британским элементам.

Темновое сопротивление элементов при комнатной температуре составляет несколько мегом. Температурные зависимости сопротивлений представлены на рис 10 и 11. Кривые характеризуются наличием резкого излома и высоким значением температурного коэффициента.

Так как в Британии серноталлиевые фотосопротивления предназначаются для применений, не требующих модулированного света, то мерой чувствительности здесь является изменение сопротивления элемента при освещении стандартным источником. В качестве последнего избрана вольфрамовая лампа с цветовой температурой 2800°K , снабжённая инфракрасным светофильтром типа «Signal School Black».

Лампа устанавливается таким образом, чтобы освещённость на поверхности фотоэлемента при отсутствии светофильтра равнялась 2,6 лк. Световое сопротивление элемента определяется при освещении его через указанный светофильтр. Отношение темнового сопротивления к таким образом определённом световому близко к 3.

На рис. 12 представлена спектральная характеристика серноталлиевого элемента ACE № 989 (Admiralty Signal Establishment), на-

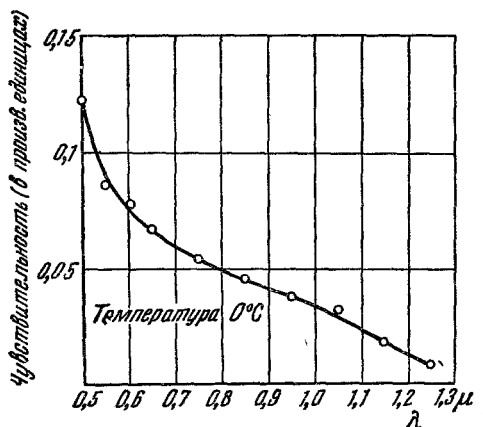


Рис. 13 Спектральная характеристика серноталлиевого фотосопротивления при 0° С.

ходящегося при комнатной температуре (18° С). Спектральная характеристика того же элемента, охлаждённого до 0° С, представлена на рис. 13. Однако неизвестно, насколько такая де-

формация спектральной характеристики является типичной для всех серноталлиевых элементов. Следует указать, что несмотря на такую неблагоприятную деформацию, элемент, для которого снята характеристика рис. 13, при более низкой температуре обладал большей чувствительностью

в инфракрасной области, определённой вышеуказанным способом.

На рис. 14 приведены характеризующие инерционность элементов осциллограммы фототоков, полученные при использовании прямоугольных световых импульсов с частотой 50 гц. Для сравнения приведена осциллограмма 1, снятая для вакуумного кислородно-це-зиевого фотоэлемента. Осциллограммы 2 и 3 относятся соответственно к серноталлиевым сопротивлениям Исследовательской лаборатории британского адмиралтейства и Цейсса.

Серноталлиевые фотосопротивления применяются как детекторы инфракрасного излучения вольфрамовых ламп накаливания, снабжённых соответствующими светофильтрами. Чувствительность их не простирается настолько далеко в инфракрасную область, чтобы они могли использоваться в качестве индикаторов низкотемпературных источников излучения. Они используются главным образом для связи (фототелеграф и фототелефон), а также для сигнальных устройств против ночных злоумышленников, или инфракрасных заградителей (например, входа в гавань). В частности, эти элементы были применены в 80-мм оптическом телефоне Цейсса образца 1934 г.¹⁷, использовавшемся в минувшую войну немецкими войсками в Северной Африке. Так как при помощи объектива приёмника изображение поперечного сечения светового пучка передатчика можно получить

очень малым, то выгодно, для сохранения оптимальной чувствительности фотосопротивления, и его элемент брать минимальных размеров. Применялись фотоэлементы с поверхностью порядка 1 мм^2 . (Описание этого оптического телефона имеется в русской литературе¹⁸.)

Уже во время войны немцы применили большую и более совершенную модель оптического телефона с диаметрами линз: приёмника 130 мм и передатчика 250 мм и с иной системой модуляции. Световой пучок в передатчике проходит сквозь сетку и после отражения от модуляторного зеркала, приводимого в действие микрофонным током, проектирует изображение первой сетки на вторую. Количество прошедшего света в каждый данный момент зависит от положения модуляторного зеркала. Эта большая модель, как и более поздние 80-мм образцы, была снабжена вместо серноталлиевых серносвинцовыми фотосопротивлениями, обладающими лучшими частотными характеристиками.

СЕРНОСВИНЦОВЫЕ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ

До 1939 г. появилось несколько публикаций немецких авторов^{12,14}, в которых было показано, что фоточувствительность сернистого свинца простирается по спектру до 3,5 и, возможно, 4,5 μ . Вскоре немцами были реализованы возможности военного применения серносвинцовых фотосопротивлений, и публикации о дальнейших исследованиях были прекращены. В январе 1945 г. было получено описание метода изготовления серносвинцовых фотосопротивлений электроакустической фирмой в Киле (ЭЛАК). С этого времени началась работа над этими элементами в Англии и Америке*).

Серносвинцовые фотосопротивления изготавливаются двумя способами: 1) осаждением зеркала сернистого свинца из раствора свинцовой соли соответствующим сульфидирующим препаратом («мокрый способ») и 2) нанесением плёнки сернистого свинца испарением, с последующей тепловой обработкой в кислороде или другом газе («сухой способ»).

Переходим к описанию метода фирмы ЭЛАК. Для элемента делается заготовка из дуранового стекла в виде двустенного термосо-

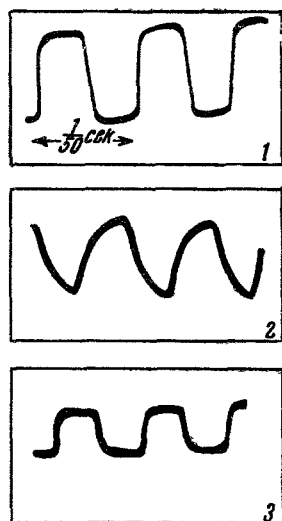


Рис. 14. Осциллограммы фототоков от прямоугольных световых импульсов с частотой 50 гц. 1 — вакуумный кислородопециевый фотоэлемент, 2 и 3 — серноталлиевые фотосопротивления.

*). См., например, 19, 20.

образного сосуда (рис. 15). Баллон вскрывается так, чтобы можно было осадить сернистый свинец на плоскую торцовую часть внутреннего цилиндра, заранее снабжённую платиновыми электродами, полученными по методу вжигания при 700°C , в несколько слоёв, за которыми следует слой золота.

Заготавливаются растворы химически чистых препаратов:

- 1) 400 г свинцового сахара в 1000 мл воды,
- 2) 40 г тио-мочевины в 340 мл воды,
- 3) 240 г едкого натрия в 360 мл воды.

Поверхность стекла очищается обычным способом, промывается дистиллированной водой, чистым спиртом и эфиром и затем погружается в ванну, составленную из ранее полученных растворов, смешиванием их в следующем порядке:

раствор (2)	1 часть
раствор (1)	3 части
раствор (3)	1 часть

Скорость осаждения сильно зависит от температуры. При температуре в 45°C время осаждения составляет около 100 секунд. После этого производится промывание сильной струёй воды и осаждение второго слоя. После просушки элемент опять запаивается с предосторожностями, чтобы плёнка не нагревалась выше 100°C , и поступает на откачку. Во время откачки плёнка нагревается до 100°C , в то время как остальная часть баллона прогревается до 300°C . Время такой тепловой обработки слоя может составлять около 45 минут, хотя оптимальные условия неизвестны. После такой обработки элемент отпаивается. Для обеспечения лучших вакуумных условий следует применять геттер. Во время прогрева сопротивление плёнки растёт, и это возрастание может продолжаться ещё несколько дней после изготовления элемента. Величина сопротивления элемента составляет около 100 000 ом.

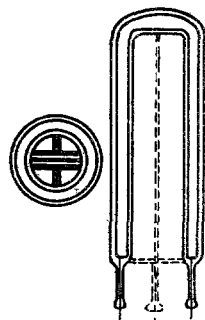


Рис. 15. Конструкция серносвинцового фотосопротивления.

Метод фирмы ЭЛАК, изменённый АРЛ (Admiralty Research Laboratory), состоит в следующем. Элемент промывается, как и в предыдущем случае, после чего обрабатывается 1%-ным раствором аммиака в течение 30 минут и без просушивания погружается в смесь: 10 мл раствора (2) и 40 мл дистиллированной воды, куда потом добавляется 30 мл раствора (1). Элемент выдерживается в этой перемешиваемой смеси в течение 5 минут. Всё это производится при комнатной температуре. Через 5 минут вводится 2 мл раствора (3). На этой стадии раствор становится молочным; выпавший гидрат окиси свинца снова растворяется, оставляя раствор слегка опаллерисцирующим и через 10—20 секунд делающимся коричневым. Через минуту

вливается ещё 8 мл раствора (3), и элемент оставляется в этой смеси на десять минут. Потом он вынимается, обмывается ватой, смоченной однопроцентным раствором сернистого аммония в дистиллированной воде, и выдерживается в 50 мл того же раствора, дважды сменяемого. С поверхности вынутого из жидкости элемента влага убирается сначала фильтровальной бумагой, а затем просушиванием в печи при 100°C в течение 10 минут. Можно думать, что главной примесью в решётке сернистого свинца является PbO . Дальше будет видно, что присутствие кислорода при изготовлении элементов сухим способом необходимо для сообщения им фоточувствительности. Может быть смысл окончательной обработки элементов сернистым аммонием и заключается в разложении содержащейся в плёнке PbO .

Вид элементов, изготавливаемых по сухому способу, разработанному в 1945 г. в АРЛ, подобен показанному на рис. 15. Элементы имеют по две чувствительные полоски сернистого свинца размерами $10\text{ мм} \times 1\text{ мм}$, снабжённые аквадаговыми электродами, из которых один является общим для обеих полосок. Элемент из пайрековского или подобного ему тугоплавкого стекла, содержащий около 10 мг сернистого свинца, припаивается к вакуумной установке и после откачки прогревается до 550°C , в то время как переднее окно охлаждается струёй воздуха. Таким образом, производится возгонка материала, оседающего в течение приблизительно 2 минут непрозрачным слоем на переднем окне. Обдувание воздухом прекращается, и в ловушку возле элемента заливается жидкий воздух для улавливания образующегося впоследствии SO_2 . В систему вводится кислород, и прогревание продолжается. Обдувание переднего окна время от времени возобновляется для предотвращения ресублимации плёнки. Затем печь удаляется, и быстро, пока не остыли наружные стенки баллона, при одновременном обдувании воздухом дна внутренней трубки, ручной горелкой плёнка сгоняется с переднего окна и осаждается на противостоящем торце внутренней трубки, снабжённом электродами. Давление кислорода при этом составляет 0,2—0,3 мм Hg.

На этом этапе плёнка является уже фотопроводящей, но её чувствительность может быть повышена соответствующей обработкой кислородом и серой. Первая заключается в сильном прогревании плёнки в атмосфере кислорода, в то время как остальная часть элемента поддерживается, насколько возможно, холодной. Это достигается при помощи нагревания ручной горелкой переднего окна до тех пор, пока плёнка не станет совершенно проводящей. После кислородной обработки сопротивление плёнки должно возрасти, и вместе с тем должна увеличиваться её чувствительность как при постоянном, так и при модулированном освещении.

Для серной обработки весь элемент слегка прогревается либо в кислороде, либо в вакууме, чтобы согнать со стенок небольшое количество серы. При этом наблюдается уменьшение сопротивления.

Такой обработкой может быть значительно улучшена чувствительность элемента по отношению к модулированному свету.

Метод испытания элементов, применяемый в Англии и подобный немецкому, определен тем обстоятельством, что вначале элементы изготавливались для целей обнаружения источников излучения с температурой значительно ниже красного каления. Стандартная испытательная установка АРЛ и ТРЛ (Telecommunication Research Laboratory) состоит из маленькой печи, работающей при 100° или 200° С и снабженной 2-мм отверстием для излучения радиации чёрного тела. При помощи диска с отверстиями поток радиации прерывается с частотой 800 гц и падает на элемент, присоединённый к усилителю. Проходящий через элемент темновой ток подбирается таким образом, чтобы получилось оптимальное значение отношения $\frac{\text{сигнал}}{\text{шум}}$. Обычно для этого требуется подавать на элемент напряжение около 50 вольт. Потом расстояние между источником и элементом увеличивается, пока отношение $\frac{\text{сигнал}}{\text{шум}}$ не станет равным единице, и для этого положения вычисляется падающий на чувствительную поверхность элемента общий поток радиации (в микроваттах), который и является мерой чувствительности элемента. Результаты некоторых измерений для серносвинцовых элементов приведены в таблице.

Чувствительность серносвинцовых фотоэлементов

Тип	Поверхность (мм ²)	Комнатная температура				Охлаждение до — 80°С			
		Поток радиации (μW)		Ток (μA)		Поток радиации (μW)		Ток (μA)	
		I	II	I	II	I	II	I	II
Изготовлен по сухому методу АРЛ	—	0,04	0,06	120	120	0,015	0,02	20	25
	—	0,09	0,097	60	70	0,055	0,06	50	45
	—	0,24	1,04	40	40	0,063	0,051	15	15
Изготовлен по мокрому способу АРЛ	—	2,95	2,0	150	150	0,26	0,29	30	30
	—	6,9	4,6	150	150	0,18	0,18	20	20
Изготовлен по мокрому способу ЭЛАК	255	6,7	—	220	—	2,16	—	110	—
	350	19,4	—	260	—	1,0	—	220	—
	795	9,8	—	20—260	—	0,49	—	160	—

I и II относятся к двум различным полоскам одного спаренного элемента. Элементы „ЭЛАК“ имеют по одной полоске.

Температура источника 200° С.

Частота прерываний потока радиации 800 в секунду.

Ширина полосы пропускания усилителя ± 25 гц.

Из рассмотрения таблицы видно, что переход к низкой температуре сопровождается увеличением чувствительности, не особенно значительным для некоторых элементов, сделанных сухим способом. Элементы, изготовленные по сухому способу, чувствительнее элементов мокрого метода изготовления.

Наиболее интересной характеристикой серносвинцовых элементов является их спектральная чувствительность, простирающаяся до $3,5 \mu$. При этом важно отметить, что в близкой инфракрасной области эти элементы значительно чувствительнее термических индикаторов — болометров и термоэлементов¹⁹. На рис. 16 представлены спектральные характеристики некоторых элементов, изготовленных по сухому методу.

По ординате отложены (слева) числа, обратные значениям энергии (в микроваттах), соответствующих отношению $\frac{\text{сигнал}}{\text{шум}} = 1$ (справа отмечены значения энергии

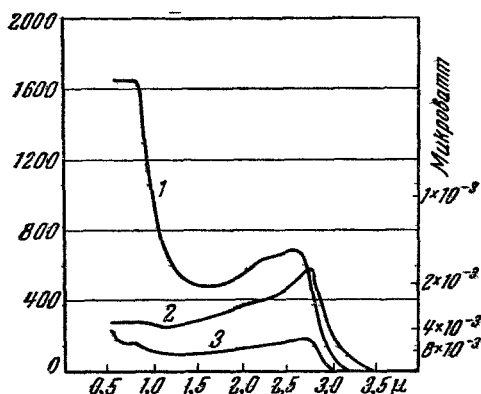


Рис. 16. Спектральные характеристики серносвинцовых фотосопротивлений, изготовленных по сухому способу.

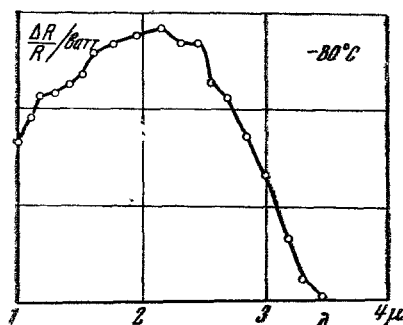


Рис. 17. Спектральная характеристика серносвинцового фотосопротивления, изготовленного по мокрому способу ЭЛАК.

максимум около 1μ и меньший около $2,7 \mu$; другие — только один максимум, обычно около $2,7 \mu$.

На основании работы АРЛ над сухим методом можно сказать, что максимум около 1μ связан с большей степенью окисления по сравнению с теми элементами, которые имеют максимум чувствитель-

в микроваттах). Кривая 1 относится к элементу с поверхностью $S = 0,25 \times 0,25 \text{ см}^2$ и $R = 2,7 \text{ М}\Omega$, кривая 2 — к элементу с $S = 0,25 \times 25 \text{ см}^2$ и $R = 2,7 \text{ к}\Omega$ и кривая 3 — к элементу с $S = 1,7 \times 0,1 \text{ см}^2$ и $R = 57 \text{ к}\Omega$.

На рис. 17 изображена характеристика фотоэлемента фирмы ЭЛАК, изготовленного по мокрому способу, а на рис. 18 — то же фирмы АЭГ.

Обращаясь к последним рисункам, мы замечаем большое различие в спектральных характеристиках от элемента к элементу. Можно различать два главных типа характеристик: одни имеют главный

ности при 2,7 μ . Кривые для элементов АЭГ, взятые из неопубликованного отчёта, относятся к двум методам изготовления по мокрому способу. Элементы метода II после осаждения сернистого свинца

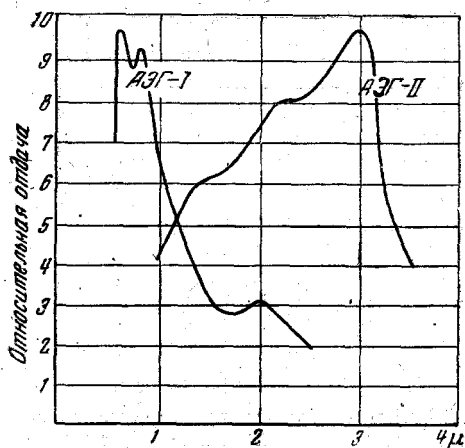


Рис. 18. Спектральные характеристики серносвинцовых фотосопротивлений, изготовленных по мокрому способу АЭГ.

способа (например ЭЛАК) при комнатной температуре обладают чувствительностью, практически не зависящей от частоты света вплоть до 1000 гц, и даже при 10 000 гц они ещё сохраняют до 80% максимальной чувствительности. При охлаждении инерционность значительно возрастает. Эффект охлаждения иллюстрируется рисунком 19, полученным при освещении элемента ЭЛАК радиацией от температурного источника в 800° С.

Рис. 20 иллюстрирует влияние как охлаждения, так и наложения постоянного освещения для элемента ЭЛАК. В случае освещения элемента только прерывистой радиацией источника при 800° С сняты кри-

вождаются прогреву в кислороде, тогда как метод I такой операции не содержит. Это находится в согласии с только что высказанным утверждением:

На основании германских отчётов и устных сообщений, влияние охлаждения элементов до —80° С невелико, при этом значение красной границы чувствительности также сдвигается в сторону более коротких волн (от 2,8 μ до 2,1 μ в одном случае с элементом ЭЛАК).

Инерционность серносвинцовых фотосопротивлений, соответственно изготовленных, очень невелика, однако она сильно зависит от способа изготовления. Элементы мокрого

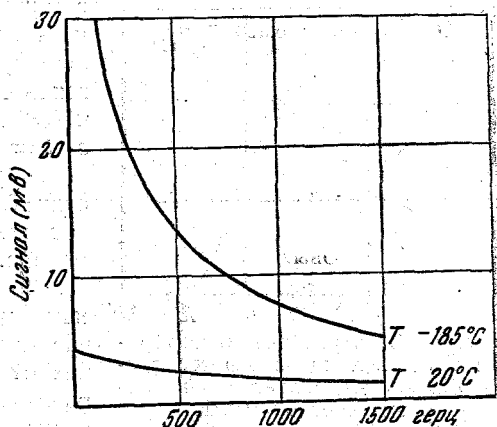


Рис. 19. Частотные характеристики серносвинцового фотосопротивления (ЭЛАК) при 20° и —185° С.

вые: *a* — при -185°C и *b* — при 20°C . В остальных случаях на это прерывистое облучение накладывалось ещё постоянное освещение вольфрамовой лампой. В этих условиях кривая *c* снята при -185°C и кривая *d* — при -20°C . Из приведённых данных видно, что высокая чувствительность охлаждённого элемента сохраняется только в темноте (без наложения постоянного освещения).

Элементы, изготовленные по сухому методу, обладают худшими частотными характеристиками. Окисление может привести к боль-

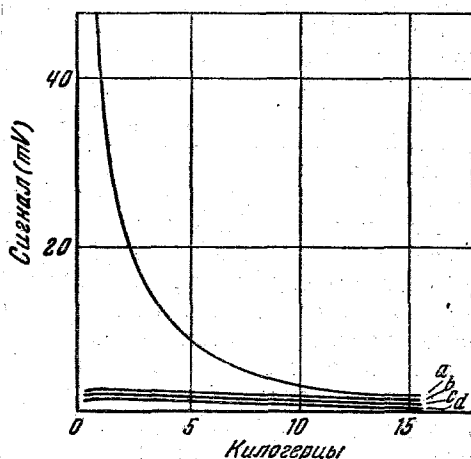


Рис. 20. Влияние охлаждения и наложения постоянного освещения на частотную характеристику и чувствительность серносвинцового фотосопротивления (ЭЛАК):

a — при -185°C без постоянного освещения, *b* — при $+20^{\circ}\text{C}$ без постоянного освещения, *c* — при -185°C при освещении лампой накаливания, *d* — при -20°C при освещении лампой накаливания.

шой инерционности. Некоторые элементы с избыточным окислением обладают настолько большой инерцией, что даже через несколько секунд ещё не достигается полное насыщение фотопроводимости.

Серносвинцовые фотосопротивления в области военных применений использовались для двух целей:

1) как детекторы инфракрасного излучения вольфрамовых ламп накаливания для инфракрасной телефонии;

2) как детекторы инфракрасного излучения от горячих объектов, как выхлопные трубки самолётов и дымовые трубы кораблей.

О первом случае применения уже упоминалось. Вторая группа приложений является более новой. Хотя термические детекторы, такие как болометры, экспериментально испробованы для обнаружения кораблей, однако, вследствие инерционности, они не подходят для обнаружения таких быстро движущихся целей, как самолёты. Фирма ЭЛАК применила серносвинцовые фотоэлементы в аппаратах, известных под обозначением NMG42. Они состояли из 150-см зеркала-иска-

теля, концентрирующего лучи от цели (в данном случае выхлопной трубы ночного бомбардировщика) на элемент. Элемент охлаждался твёрдой углекислотой для достижения возможно большей чувствительности. Для предотвращения запотевания как окна фотоэлемента, так и 150-см зеркала применялся локальный электрический подогрев. Система приспособлений давала указание на попадание цели в поле зрения, а также на нахождение её на оси прибора. Однако этот аппарат, даже с применением метода скандирования, обладал слишком малым (около 9°) полем зрения, чтобы успешно служить целям обнаружения самолётов. Он, очевидно, не приносил много пользы и в дальнейшем его производство не продолжалось.

Подобные образцы оборудования использовались на некоторых станциях континентального побережья для обнаружения судов. Эти аппараты, очевидно, действовали достаточно хорошо.

Насколько известно, только описанные выше приспособления, использующие серносвинцовые фотосопротивления, находились в действии и действительно использовались германскими вооружёнными силами. Тем не менее был разработан целый ряд приборов, которые могут быть названы близкодействующими, в общем подобных NMG42, но со значительно меньшими оптическими системами, в которых благодаря лучшему качеству оптики достигалась почти такая же чувствительность, как и в больших аппаратах. Находилась в разработке аппаратура для обнаружения самолётов как с воздуха, так и с земли, для обнаружения, например, заводских труб с воздуха, а также для использования в попадающих в цель бомбах и ракетах. В последнем случае имелось в виду автоматическое попадание в горячие части самолётов, судов и т. д.

В области научного и промышленного использования данных фотоэлементов с уверенностью можно предсказать их применение в радиационной пирометрии для измерения температуры поверхностей вплоть до 100°C . Преимущество в этой области фотоэлементов перед термоэлементами и болометрами заключается в меньшей их инерционности, что даёт возможность изучения явлений, быстро меняющихся во времени (см., например, ²¹).

Нужно надеяться, что применение этих элементов в близкой инфракрасной спектроскопии также представит большой интерес. Область между $1\text{ }\mu$ и $3\text{ }\mu$ может теперь исследоваться приборами большей чувствительности, что позволит увеличить разрешение. Многие экспериментальные трудности, связанные с «ползанием» термоэлементов, могут быть исключены применением модулированного освещения и электронных усилителей. Так как многие органические соединения имеют полосы поглощения в спектральной области, охватываемой серносвинцовыми фотоэлементами, то может оказаться ценным применение последних для аналитических целей.

Представляется плодотворным их применение и в астрономической спектроскопии, в частности, в исследовании абсорбционных спектров

атмосферы и свечения ночного неба. Так как в области чувствительности этих элементов находятся полосы поглощения водяных паров и углекислоты, они могут быть применены для гигрометрии и газового анализа. Правда, попытки непосредственных измерений абсолютной влажности должны опираться на более точные сведения о границах применимости здесь закона Беера.

СЕЛЕНОСВИНЦОВЫЕ И ТЕЛЛУРОСВИНЦОВЫЕ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Фотоэлементы из селенистого свинца были предметом секретных исследований в Германии по крайней мере с 1938 г. Однако, несмотря на многообещающие перспективы их использования для военных целей, они к концу войны ещё не находились в производстве. Об их свойствах, как и методах изготовления, известно значительно меньше, чем для серносвинцовых. Они привлекательны в силу того, что их чувствительность простирается до $5,5 \mu$ (рис. 21). Для инфракрасной спектроскопии они перекрывают область, содержащую основные полосы поглощения многих органических соединений, и потому должны быть полезными для химического анализа. Фотоэлементы из селенистого свинца могут быть получены в результате нагревания свинца и селена и возгонки полученного состава на снабжённую соответствующими электродами пластинку. Согласно Гуддену (не опубликовано) для получения фоточувствительности необходима кислородная обработка, однако подробности недостаточно известны.

Возможно также готовить данные элементы и мокрым способом, осаждением из смеси растворов уксуснокислого свинца (свинцовый сахар) и селеномочевины. Едкий натрий в растворах не применяется и этим данный процесс отличается от способа осаждения сернистого свинца. Метод до некоторой степени исследовался фирмой ЭЛАК, но опять-таки детали метода не установлены. Существенным обстоятельством является то, что на снабжённой электродами поверхности сначала образуется плёнка сернистого свинца, которая потом действует как «затравка» для осаждения селенида. Плёнка селенида свинца подвергается тепловой обработке в течение нескольких часов при температуре между 350° и 500°C .

Что касается свойств селеносвинцовых фотосопротивлений, то мало что можно сказать сверх того, что даётся спектральной харак-

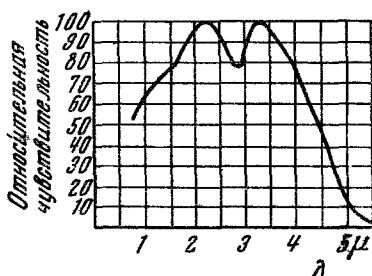


Рис. 21. Спектральная чувствительность селеносвинцовых фотосопротивлений.

теристикой (рис. 21) элемента, сделанного Гудденом. Хотя здесь красная граница лежит за $5,5 \mu$, по сообщению других немецких исследователей, она имеет меньшее значение. Вероятно, что, как и в случае теллуросвинцовых фотосопротивлений (см. дальше), хорошая чувствительность достигается здесь только при охлаждении элемента.

Элементы, использующие фотопроводимость теллурида свинца, являются наиболее интересными в том отношении, что их спектральная чувствительность простирается наиболее далеко в инфракрасную область и красная граница была зарегистрирована при $\lambda = 5,8 \mu$ (рис. 22). К сожалению, нет никаких данных о его абсолютной чувствительности.

Все излагаемые здесь сведения были получены от О. Крентцина, который вёл эту работу в исследовательских лабораториях Сименс-Верке и Физическом институте Геттингенского университета.

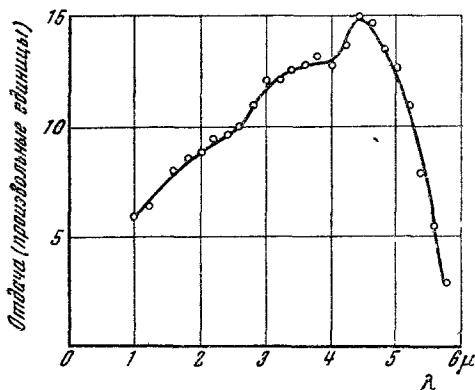


Рис. 22. Спектральная чувствительность теллуросвинцовых фотосопротивлений.

Изготавливаемые теллуросвинцовые фотосопротивления являлись пока только экспериментальными образцами. Элементы состояли либо из стеклянной пластинки с электродами, полученными вжиганием платины, либо из керамической пластинки с угольными электродами и нанесённого на них светочувствительного слоя. Несколько вакуумных элементов было изготовлено в виде, подобном показанному на рис. 15. Для окошек в этих элементах применялись тонкий кварц, периглас, синтетические сапфир или рубин. Синтетические материалы прозрачны до $5,5 \mu$ и при достаточном усердии могут быть припаяны к молибденовому стеклу. Теллуристый свинец приготавливался нагреванием смеси свинца и теллура в графитовом тигле в защитной атмосфере аргона или азота и очищался возгонкой в вакууме при температуре около 900°C . Напыление материала на подложку производилось с помощью маленькой подогревной спирали.

Фотопроводимость плёнки появлялась только после её кислородной обработки, которая сильно снижала темновую проводимость — в 100 раз при комнатной температуре. Обработка состояла в нагревании в кислороде при давлении $10\text{--}100 \text{ мм Hg}$ и приводила к тёмно-голубой окраске слоя.

Обнаружено, что все элементы, обладающие чувствительностью в спектральной области, лежащей за 3μ , уменьшают свою чувстви-

тельность при всех длинах волн при повышении температуры от -183° (температуры жидкого воздуха). Уменьшение чувствительности при этом возрастает с увеличением длины волны, почему значение красной границы с ростом температуры уменьшается. Чем больше чувствительность при -183°C в длинноволновой области, тем сильнее сказывается указанный эффект нагревания.

Рисунки 22—24 показывают влияние температуры на теллуросвинцовые фотосопротивления. Элемент, для которого снята представленная на рис. 22 спектральная характеристика, при -186°C является очень хорошим, но он не показывает какой-бы то ни было

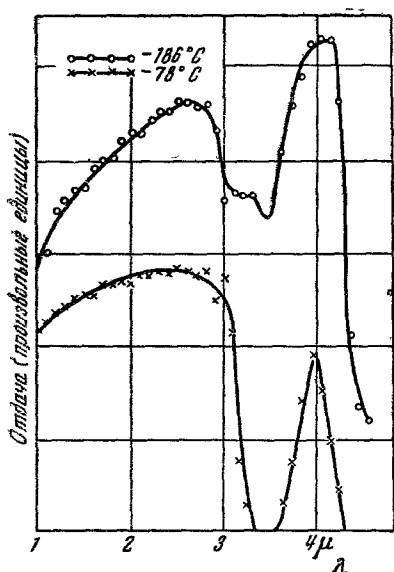


Рис. 23. Влияние температуры на спектральную чувствительность теллуросвинцовых фотосопротивлений.

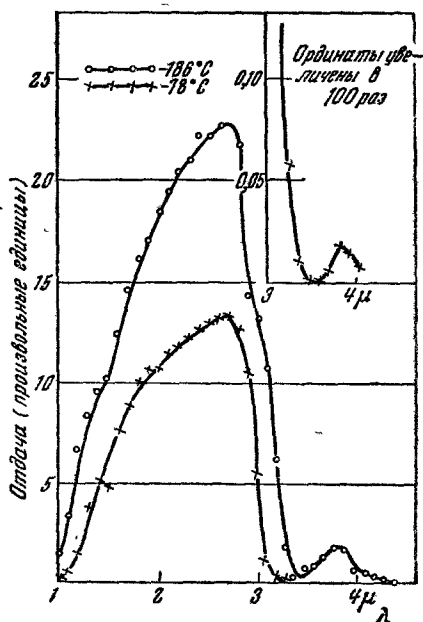


Рис. 24. Влияние температуры на спектральную чувствительность теллуросвинцовых фотосопротивлений.

чувствительности, когда температура поднимается до -78°C . Характеристики рис. 23 и 24 относятся к элементам, процесс окисления которых отличался от примененного для предыдущего элемента. Они обладают малой чувствительностью в длинноволновой части, зато чувствительность в области 3 мкм меньше подвержена эффекту нагревания до -78°C . Все эти измерения были произведены при частоте освещения 300 гц .

Из сказанного ясно, что над фотоэлементами из теллуристого свинца нужно еще много работать, пока их свойства станут хорошо известными для их использования.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Т. Коломиец, Изв. АН СССР (сер. физич.), № 5—6, 695 (1938).
 2. F. C. Nix and A. W. Treptow, JOSA, 29, 457 (1939).
 3. Физ. Зап. АН УССР, 7, в. 3, 342 (1939).
Ю. П. Маслаковец, ЖЭТФ, 10, 393 (1940).
 4. Б. Т. Коломиец, ЖТФ, 17, 195 (1947).
 5. Б. Т. Коломиец, Электричество, № 5, 23 (1940), Физ. Зап., 9, в. 2, 223 (1941).
 6. Физ. Зап., 7, 69, 1938; Физ. Зап., 7, 345 (1939).
 7. Д. С. Гейхман и М. Е. Сорока, Автом. и телемех., 3, 49 (1941);
Д. С. Гейхман, Сов. наука № 2, 127 (1941); Д. С. Гейхман,
Авторское свидетельство № 5780с НКЭП.
 8. П. Г. Борзяк, ЖТФ, 11, сборн. статей, 251; В. Е. Лашкарев и
К. М. Косоногова, ДАН, 54, 125 (1946); А. А. Ильина, ДАН, 54,
595 (1946); А. А. Ильина, Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 436 (1947);
А. В. Марков, ЖТФ, 16, 1195 (1946); П. А. Иванов и Ф. Е. Су-
харева, Заводск. лабор. № 1, 114 (1946) и др.
 9. Е. Г. Миселюк и В. Е. Косенко, ЖТФ. В печати.
 10. И. Р. Потапенко, ЖТФ. В печати.
 11. I. Ch. Bose, USA Patent № 755840 (1904).
 12. B. Lange, Phys. Zeits., 31, 964 (1930); Naturwiss., 19, 525 (1931).
 13. M. Gruetzmacher, Swiss Patent 147290 (1931).
 14. Fr. Fischer, B. Gudden und M. Treu, Phys. Zeits., 39, 127 (1938).
 15. T. W. Case, Phys. Rev., 15, 289 (1920).
 16. А. А. Сивков, ЖТФ, 8, 11 (1938).
 17. Britisch Patent № 442228 (1934).
 18. Оптика в военном деле. Под ред. С. И. Евилова и М. В. Савостьянс-
вой, М.—Л., 1945, стр. 374.
 19. R. I. Cashman, JOSA, 36, 356 (1946).
 20. Charles L. Oxley, JOSA, 36, 356 (1946).
 21. E. Lee and R. C. Parker, Nature, 158, № 4015, 518 (1946).
-