

П. В. МЕЙКЛЯР и Е. К. ПУЦЕЙКО

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 18 IV 1950)

1. Естественно полагать, что процесс образования частиц серебра в кристаллах галоидного серебра подобен процессу образования коллоидных частиц в щелочно-галоидных кристаллах. В последнем случае образование коллоидных частиц проходит через „атомарную“ фазу с появлением F -центров, т. е. электронов, находящихся в местах отсутствующего иона галоида. Такая аналогия приводила многих авторов к предположению о наличии в кристаллах галоидного серебра F -центров. Однако это предположение не было экспериментально проверено.

В связи с этим нами было проведено исследование фотоэлектрической чувствительности и оптического поглощения в кристаллах $AgCl$ и $AgBr$. Подробное изучение поведения спектрального поглощения и фотоэлектрической чувствительности у кристаллов галоидного серебра после освещения было проведено Е. А. Кирилловым ⁽¹⁾ и его школой. По данным Б. А. Барщевского ⁽²⁾, существует три полосы внутреннего фотоэффекта, из которых две с $\lambda_{\text{макс}}$ 366 и 430 м μ приписываются самому кристаллу, третья с $\lambda_{\text{макс}} = 560\text{—}600$ м μ возникает в результате освещения кристалла. Для монокристаллов $AgCl$ Барщевский обнаружил две полосы фотоэлектрической чувствительности.

2. Измерение спектрального распределения фотоэлектрической чувствительности в кристаллах $AgCl$ и $AgBr$ проводилось двумя способами: по методу конденсатора, без электрического поля, широко используемого нами для обнаружения фотоэдс и описанного ранее ⁽³⁾, и по обнаружению фотопроводимости в тех же исследуемых образцах. Для определения знака носителей фототока в этих кристаллах использовался тот же конденсатор с наложением постоянного электрического поля ⁽⁴⁾.

Обнаружение дополнительных уровней в этих образцах проводилось по методу конденсатора и „подсветки“, описанного в последней работе А. Н. Теренина и Е. К. Пуцейко ⁽⁵⁾. Одновременное освещение образца прерывистым монохроматическим светом и постоянным светом, спектральный состав которого соответствует собственной чувствительности полупроводника ($\lambda = 366$ м μ), позволило обнаружить новые свойства кристаллов, возникающие после их предварительного облучения. Параллельно с определением спектрального распределения внутреннего фотоэффекта кристаллов проводились измерения поглощения света.

Обнаружение и измерение дополнительных полос поглощения (до освещения и после) определялось дифференциальным методом на фотоэлектрическом спектрофотометре.

3. Было показано, что у незасвеченных кристаллов $AgCl$ и $AgBr$

присутствует лишь одна полоса собственной фотоэлектрической чувствительности с максимумом у $\lambda = 365$ м μ для AgBr и $\lambda = 315$ м μ для AgCl. Наложение электрического поля на конденсатор указывало на смешанный характер проводимости у этих кристаллов.

В кристаллах AgBr, подвергнутых действию ультрафиолетового света с $\lambda = 366$ м μ , наблюдалось появление двух дополнительных полос фотоэлектрической чувствительности с максимумами у $\lambda = 450-460$ и $540-600$ м μ . При этом оказалось, что у засвеченных кристаллов AgBr в области собственной чувствительности проводимость имела дырочный характер, а в области дополнительного максимума чувствительности проводимость обнаруживала электронный характер. Аналогичные явления наблюдались и на кристаллах AgCl.

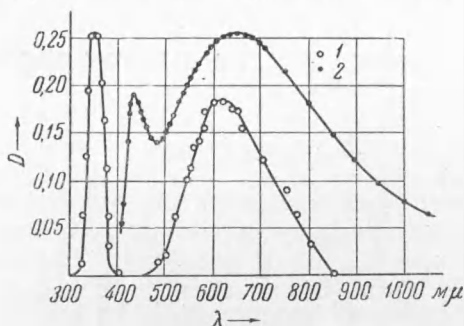


Рис. 1. Спектральное поглощение засвеченных кристаллов AgBr и AgCl относительно незасвеченных. 1 — AgCl, 2 — AgBr

Появление дополнительных полос фотоэффекта сопровождалось образованием новых полос поглощения приблизительно в тех же участках спектра, как это иллюстрируется рис. 1.

Поглощение засвеченного образца измерялось по отношению к поглощению незасвеченного кристалла.

Таким путем была обнаружена новая дополнительная полоса поглощения с максимумом $\lambda = 430-440$ м μ у AgBr и $\lambda = 370-380$ м μ у AgCl. Одновременно с этими полосами поглощения обнаруживались и более длинноволновые с максимумами у $\lambda = 600-700$ м μ для AgBr и у $\lambda = 560-620$ м μ для AgCl, принадлежащие коллоидному серебру, известные уже давно ⁽⁷⁾.

Появление новой коротковолновой полосы поглощения наблюдалось и у неосвещенного кристалла при нагревании. Так например, при нагревании кристалла AgBr от $+20^\circ$ до $+200^\circ$ у $\lambda = 470-460$ м μ поглощение увеличивалось почти в 10 раз, как видно из рис. 2. Характерно, что одновременно с ростом поглощения наблюдалось смещение максимума этой полосы в длинноволновую часть спектра.

Следует отметить, что опыты проводились на воздухе и возвращение к комнатной температуре приводило к исходной величине спектрального поглощения.

Аналогичная картина наблюдалась и для кристаллов AgCl. Однако, в отличие от AgBr, дополнительная полоса поглощения обнаруживалась в близкой ультрафиолетовой области спектра с максимумом у $\lambda = 380$ м μ .

Далее было показано, что при нагревании фотоэлектрическая чувствительность у кристаллов AgBr в этом участке спектра резко падала. При длительном нагревании в вакууме эта чувствительность исчезала и при последующем охлаждении более не восстанавливалась. В связи с этим были проведены опыты по определению температурной зависимости поглощения в вакууме.

Выяснилось, что при нагревании в вакууме у кристаллов максимум поглощения около 450 м μ , так же как и на воздухе, сильно увеличивался. Однако при последующем охлаждении в этом участке спектра поглощение меняло свой характер.

Исчезновение полосы поглощения в синей части спектра сопровождалось увеличением поглощения кристалла в более длинноволновой области спектра, что было вызвано выделением на поверхности кристалла металлического серебра. Кристалл после тепловой тренировки в вакууме покрывался тонкой блестящей пленкой серебра.

4. Из полученных нами данных следует, что собственному поглощению кристалла AgBr соответствует основная полоса фотоэлектрической чувствительности с $\lambda_{\text{макс}} = 366$ мμ. После освещения кристалла возникают новые центры двух видов.

1) Основные продукты фотохимической реакции — коллоидные частицы металла, вызывающие появление полосы фотоэлектрической чувствительности с $\lambda_{\text{макс}} = 570\text{—}600$ мμ, и полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 600\text{—}700$ мμ.

2) Дополнительные продукты фотохимической реакции, вызывающие появление полосы фотоэлектрической чувствительности с $\lambda_{\text{макс}} = 450\text{—}460$ мμ и полосы поглощения, там же расположенной.

Вторые центры образуются в кристалле не только действием света, но и тепловым движением при нагревании кристалла. Оценка работы активации для создания этих центров, произведенная по температурной зависимости площади кривых поглощения, дала значения 0,1 эв и для AgBr. Тот факт, что нагревание кристаллов в вакууме приводит к образованию на поверхности кристалла металлического серебра, убеждает нас в том, что в этом случае в процессе образования новых центров выделяется бром. При нагревании на воздухе атомы брома не могут покинуть поверхность кристалла и при последующем охлаждении возвращаются в исходное положение. Поэтому механизм образования наблюдаемых нами центров представляется следующим образом.

Благодаря тепловому движению электрон иона брома переходит к иону серебра с образованием атомов брома и серебра. Атом брома, не связанный с решеткой, выделяется из нее. В этом месте образуется новый центр поглощения света, вполне аналогичный *F*-центру в щелочно-галогидных кристаллах, т. е. электрон в месте отсутствующего иона галоида. На это указывает также симметричный контур острого максимума поглощения в случае AgCl. Следует думать, что электрон не находится точно на месте иона галоида, а одновременно принадлежит шести ионам серебра, окружающим это место. Такие же *F*-центры могут образоваться в кристаллах галогидного серебра и под действием света, на что уже указывалось в более ранней работе одного из авторов (7). При поглощении кванта света освобождается электрон иона брома. Атом брома, не связанный решеткой, выпадает из нее. Поэтому имеется вероятность возвращения электрона из полосы проводимости и уровней прилипания на место иона с образованием *F*-центра.

В заключение выражаем искреннюю благодарность акад. А. Н. Теренину за советы, внимание и интерес, проявленный к нашей работе.

Поступило
14 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 533 (1948); Zs. wiss. Phot., **25**, 235 (1928). ² Б. А. Барщевский, ЖЭТФ, **16**, 815 (1946). ³ Е. К. Пучейко, ДАН, **53**, 471 (1948); Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 224 (1949). ⁴ Е. К. Пучейко, ДАН, **67**, 1009 (1949). ⁵ А. Н. Теренин и Е. К. Пучейко, ДАН, **70**, 401 (1950). ⁶ М. В. Савостьянова, Известия Ф.-М. И. АН СССР, **3**, 169 (1930). ⁷ П. В. Мейкляр, Отчет о конференции по вопросам природы светочувствительности фотографических слоев, Изд. АН СССР, 1950.

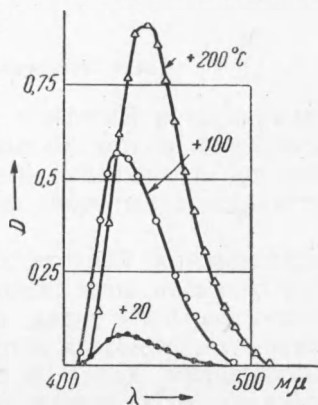


Рис. 2. Изменение спектрального поглощения незаосвещенного кристалла AgBr при нагревании