

Н. М. ЗАЙДМАН

**СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО
ЭФФЕКТА НА БРОМИСТО-СЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 27 XI 1952)

В фотовольтаическом эффекте на бромисто-серебряных электродах, погруженных в раствор желатины или других акцепторов галоида, ранее наблюдался устойчивый отрицательный потенциал (1). Спектральное распределение эффекта и влияние на него созревания в желатине и толщины слоя бромистого серебра не изучались. Созревание бромисто-серебряных электродов в желатине, аналогично процессам, имеющим место в реальных эмульсиях, приводит к образованию металлического серебра (2), которое должно влиять на величину эффекта и его спектральное распределение. Исследование зависимости спектрального распределения от толщины слоя бромистого серебра позволяет разделить эффект на поверхности от объемного эффекта в кристаллах AgBr.

Препараты представляли собой платиновые пластинки, на которые электролитически осаждалось серебро, а затем бром. Исследование производилось в видимой части спектра при помощи ординарного стеклянного монохроматора. Малая величина эффекта потребовала создания двухступенчатого фото-электрооптического усилителя с чувствительностью по эдс 10^{-8} — 10^{-9} в. Измерения пересчитывались на равную энергию нормального спектра.

На рис. 1 дана зависимость спектрального распределения эффекта на бромисто-серебряных электродах от толщины слоя. Применялись слои различной толщины: $1,5 \cdot 10^{-4}$ см (рис. 1 а), $2 \cdot 10^{-5}$ см (рис. 1 б) и $3,6 \cdot 10^{-6}$ см (рис. 1 в) с заведомо небольшим избытком серебра. Знак эффекта у таких препаратов отрицательный.

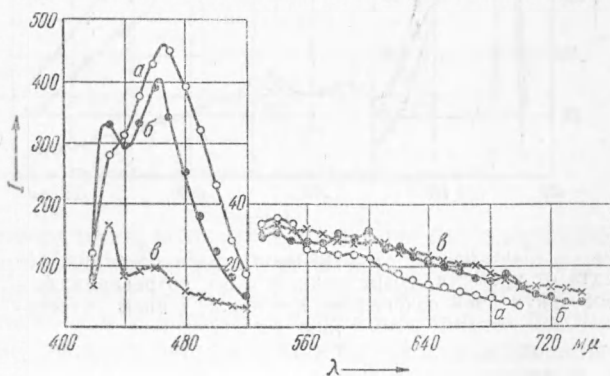


Рис. 1. Зависимость спектрального распределения эффекта от толщины слоя AgBr. а — при толщине слоя $1,5 \cdot 10^{-4}$ см; б — $2 \cdot 10^{-5}$ см; в — $3,6 \cdot 10^{-6}$ см (величина эффекта в относительных единицах)

Как видно из кривых, в спектре фотовольтаического эффекта наблюдаются две полосы: коротковолновая с двумя максимумами у $\lambda = 430$ м μ и у $\lambda = 460$ м μ и длинноволновая с максимумом около 600 м μ . Эти полосы наблюдались ранее другими авторами, изучавшими спектральное распределение внутреннего фотоэффекта (3-7). Это свидетельствует о связи фотовольтаического эффекта с внутренним фотоэффектом.

Представляло интерес исследовать такие препараты, которые заведомо не содержали бы избытка серебра. Для этой цели в препараты электролитически вводился избыток брома. При этом знак эффекта менялся на обратный; характерные полосы отсутствовали. В процессе созревания по мере удаления брома знак эффекта становился снова отрицательным. Это свидетельствует о том, что коротковолновая и длинноволновая полосы эффекта обусловлены наличием в решетке бромистого серебра стехиометрического избытка металлического серебра. Резкая зависимость коротковолновой полосы от толщины слоя обусловлена стехиометрическим избытком серебра, адсорбированным внутри кристаллов.

П. В. Мейкляр и Е. К. Пуцейко (7) коротковолновую полосу фотоэффекта связывают с *F*-центрами, считая их источником электронов в фотохимическом процессе. Полученная нами и в исследованиях Е. А. Кириллова и А. С. Фоменко (6) сложная структура коротковолновой полосы указывает, что там, наряду с моноатомарным серебром, имеются также и более крупные частицы. И те и другие являются источником электронов. Отсутствие зависимости длинноволновой полосы от толщины слоя обусловлено стехиометрическим избытком серебра на поверхности кристаллов галоидного серебра.

В процессе созревания наблюдается рост длинноволновой полосы эффекта, коротковолновая практически не изменяется (см. рис. 2).

Коротковолновая полоса, обусловленная внутренне адсорбированными частицами серебра, по своему положению в спектре совпадает

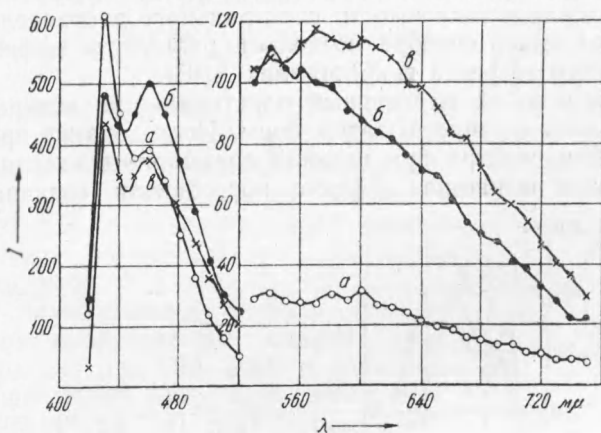


Рис. 2. Зависимость спектрального распределения эффекта от времени созревания. *a* — до созревания; *b* — после двух дней созревания; *c* — после 1/2 дней созревания

К. В. Чибисова с сотр. было показано, что, независимо от сорта желатин, примененного во втором созревании, и от условий второго созревания (температура), достигаемая предельная чувствительность фотографических эмульсий одна и та же в случае идентичности условий первого созревания. Это также свидетельствует о том, что светочувствительность фотографических эмульсий обусловлена, главным образом, внутренне адсорбированными частицами, являющимися источником электронов в фотохимическом процессе.

Считалось, что длинноволновая полоса фотоэффекта связана с присутствием коллоидальных частиц серебра в решетке галоидного серебра (7-9). Наши же данные говорят о том, что длинноволновую полосу фотоэффекта будет давать не только коллоидальное серебро, но и близкое к атомарной дисперсности серебро, находящееся на поверхности кристалла. Это вытекает из наличия в спектре фотоэффекта описанной

с максимумом собственной чувствительности бромосеребряной эмульсии, т. е., главным образом, внутренне адсорбированные частицы обуславливают светочувствительность эмульсии.

До последнего времени считалось, что первое созревание не влияет на фотографическую чувствительность, так как образующиеся частицы серебра в результате рекристаллизации попадают внутрь эмульсионных зерен (14). Однако в последующих работах

более тонкой структуры. Рост длинноволновой полосы эффекта, соответствующий образованию серебра на поверхности кристаллов, связан, во-первых, с ростом светочувствительности в длинноволновой части спектра в фотографических эмульсиях в процессе созревания ⁽¹²⁾ и, во-вторых, с концентрацией серебра на поверхности при образовании скрытого изображения. Первое обусловлено легкостью отрыва электронов с поверхностных частиц серебра, второе — свойством поверхностного серебра притягивать электроны.

Созревание состоит в том, что при взаимодействии галоидного серебра с желатиной образуются как внутренне адсорбированные частицы серебра — источники электронов (I созревание), так и поверхностно адсорбированные частицы серебра, являющиеся и источниками и акцепторами электронов (II созревание). Этим подготавливается дальнейший фотохимический процесс.

Такие свойства поверхностно адсорбированных частиц можно объяснить следующим образом.

С частиц серебра при поглощении света отрываются электроны и переходят в кристаллическую решетку. Энергия отрыва электрона при этом значительно меньше, чем от атомов серебра в вакуум. Это обусловлено взаимодействием серебра с решеткой, в результате которого валентные электроны серебра в известной степени обобществляются. Энергия отрыва электрона с частиц серебра на поверхности меньше, чем у внутренне адсорбированной частицы. Это объясняется, повидимому, тем,

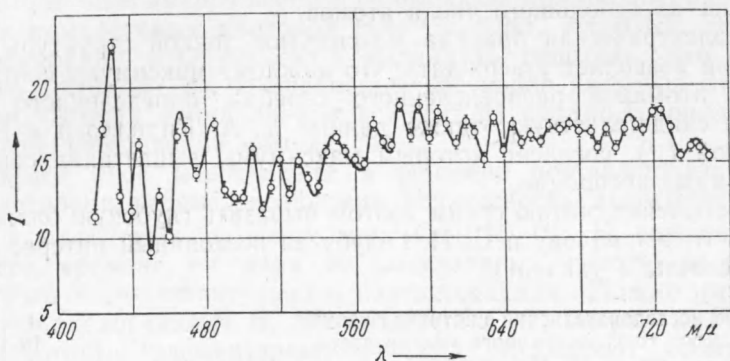


Рис. 3. Спектр тонкой структуры фотовольтаического эффекта

что частица серебра на поверхности, в отличие от внутренне адсорбированной частицы, подвергнута одностороннему действию решетки. Благодаря этому степень обобществления валентных электронов у атомов серебра на поверхности больше, чем у внутренне адсорбированных частиц.

Одностороннее действие решетки на поверхностно адсорбированные атомы серебра, аналогично известному в химии индуктивному эффекту, приводит к образованию дробного положительного заряда на поверхности. В силу этого поверхностно адсорбированные частицы серебра, наряду с большей легкостью отрыва электрона, обладают также сродством к электрону, т. е. способны притягивать и накапливать электроны. На способность накопления электронов на поверхности некоторых галогенидов таллия указывается в работе ⁽¹¹⁾.

Из рис. 1 и 2 следует, что спектр фотовольтаического эффекта состоит, повидимому, из ряда более узких полос. Детальное исследование полос тонкой структуры, проведенное при более узких щелях через каждые 5 м μ , привело к установлению тонкой структуры фотовольтаического эффекта.

На рис. 3 представлен спектр тонкой структуры. Из рис. 3 видно, что интенсивность максимумов полос тонкой структуры значительно превышает

шает погрешности измерений, что свидетельствует о достоверности найденных полос тонкой структуры.

В табл. 1 представлены усредненные результаты измерений спектров тонкой структуры фотовольтаического эффекта. Усреднение проведено

Таблица 1

Максимумы фотовольтаич. эффекта	Максимумы абсорбции (¹⁰)	Максимумы фотовольтаич. эффекта	Максимумы абсорбции (¹⁰)	Максимумы фотовольтаич. эффекта	Максимумы абсорбции (¹⁰)
430	431	545	541	660	665
441	441	559	555	672	671
452	452	570	570	685	—
463	463	583	585	695	695
471	271	593	595	711	710
482	480	608	615	725	720
492	490	623		740	730
504	501	635	635		
515	521	648	651		
530					

по 30 кривым. Во втором, четвертом и шестом столбцах таблицы приведены данные Е. А. Кириллова (¹⁰) по тонкой структуре спектров абсорбции в бромистом серебре, дополненные по более поздним измерениям З. М. Вирник в лаборатории Е. А. Кириллова. Как видно из таблицы, наблюдается хорошее совпадение максимумов фотовольтаического эффекта с максимумом абсорбции, т. е. все максимумы абсорбции оказываются фотоэлектрически активными. По исследованиям Е. А. Кириллова и сотр. (¹⁰), тонкая структура спектра поглощения обусловлена атомарно распределенным серебром в виде отдельных атомов или групп, состоящих из небольшого числа атомов.

Фотоэлектрическая природа максимумов тонкой структуры спектров абсорбции позволяет утверждать, что каждому максимуму соответствуют частицы атомарно распределенного серебра определенного размера. Об этом свидетельствуют также данные Е. А. Кириллова и Е. А. Нестеровской (¹³), согласно которым максимумы выцветания совпадают с максимумами абсорбции.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность проф. Е. А. Кириллову и С. И. Голубу за постоянный интерес к работе, ценные советы и указания.

Научно-исследовательский институт физики
Одесского государственного университета
им. И. И. Мечникова

Поступило
18 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Vanselow, S. E. Sheppard, *Z. f. wiss. Phot.*, **30**, 13 (1931). ² К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, *ЖФХ*, **21**, 643 (1947). ³ Е. А. Кириллов, *Журн. Русск. физ.-хим. об-ва*, **57**, 259 (1925); *Укр. физ. зап.*, **2**, 23 (1928). ⁴ F. C. Toy, *Z. f. wiss. Phot.*, **27**, 85 (1929). ⁵ Б. М. Баршевский, *ЖЭТФ*, **16**, 815 (1946). ⁶ Е. А. Кириллов, А. С. Фоменко, *Тр. Одесск. гос. ун-та*, **13**, 7 (1951). ⁷ П. В. Мейкляр, Е. К. Пудейко, *АН*, **73**, 63 (1950); *ЖЭТФ*, **21**, 336 (1951). ⁸ R. Nilsh, R. W. Pohl, *Z. f. Phys.*, **64**, 605 (1930). ⁹ С. И. Голуб, Е. Н. Кириллов, *Тр. Одесск. держ. ун-в., физика*, **2**, 5 (1940). ¹⁰ Е. А. Кириллов, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **12**, 533 (1948). ¹¹ Е. К. Пудейко, А. Н. Теренин, *АН*, **70**, 401 (1950). ¹² J. Eggert, F. G. Kleinschrod, *Z. f. wiss. Phot.*, **29**, 135 (1940). ¹³ Е. А. Кириллов, *Усп. научн. фотогр.*, **1**, 183 (1951). ¹⁴ К. В. Чибисов, там же, **1**, 5 (1951).