

Б. У. БАРЦЕВСКИЙ, Ю. Я. ГУРЕВИЧ

СВЯЗЬ ЭФФЕКТА ГЕРШЕЛЯ С ЭЛЕКТРОННОЙ ФОТОЭМИССИЕЙ

(Представлено академиком А. И. Фрумкинм 6 VIII 1969)

Эффект Гершеля, известный уже более века ^(1, 2), заключается в уменьшении оптической плотности экспонированного, но не проявленного светочувствительного слоя в результате воздействия на него красным или инфракрасным излучением. Существенно, что эффект Гершеля может наблюдаться в той же области спектра, где воздействие излучения на неэкспонированную фотографическую эмульсию практически не приводит к образованию скрытого фотографического изображения. Это обстоятельство указывает на то, что объяснение эффекта Гершеля следует искать во взаимодействии вызывающего его излучения с центрами, образующими скрытое фотографическое изображение. Указанные центры возникают в светочувствительном слое под воздействием относительно более коротковолнового света и представляют собой продукты фотолиза галогенидов серебра. Они обладают каталитическими свойствами по отношению к химическому проявлению, причем эти свойства зависят от размеров центров и их природы. В работах ^(3, 4) были высказаны убедительные соображения в пользу того, что центры скрытого изображения состоят из многих десятков, а возможно, и сотен атомов серебра, т. е. представляют собой частицы коллоидного типа (это, как будет видно из дальнейшего, подтверждается и результатами настоящей работы). Таким образом, решение вопроса о природе эффекта Гершеля тесно связано с установлением причины разрушения центров скрытого изображения, т. е. частиц серебра.

Далее, в работе ⁽⁵⁾ было показано, что если фотографические слои с достаточно плотной упаковкой микрокристаллов галогенного серебра подвергнуть предварительному длительному освещению синим светом, то при последующем их помещении в электрическое поле при освещении светом из спектральной области, соответствующей эффекту Гершеля, в них наблюдается протекание тока. При этом с увеличением экспозиции наблюдаемый фототок возрастает ⁽⁷⁾; это находится в соответствии с тем фактом, что эффект Гершеля всегда более заметен для больших оптических плотностей, чем для малых. В работе ⁽⁶⁾ в аналогичных условиях установлено также появление фотоэлектродвижущей силы.

Все эти данные свидетельствуют о том, что при облучении образцов длинноволновым излучением, приводящем к эффекту Гершеля, в зоне проводимости кристалла появляются свободные заряды — носители тока.

В ⁽⁷⁾ одним из авторов настоящей работы было высказано мнение, что свободные носители в зоне проводимости образуются в результате фотоэмиссии с коллоидных частиц серебра в окружающей их диэлектрик. Определенное подтверждение высказанной точки зрения, а также ответ на ряд вопросов, затронутых в работах ⁽³⁻⁹⁾, можно получить, если привлечь к рассмотрению результаты квантовой теории внешнего фотоэффекта на границе металл — диэлектрик, развитой в последние годы А. М. Бродским совместно с одним из авторов этой работы ⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

Именно, прежде всего следует иметь в виду, что эмитированный электрон первоначально взаимодействует со средой, в которую происходит фотоэмиссия, как с единым целым. Поэтому его движение можно описы-

вать как движение частицы с некоторой эффективной массой m в потенциальной яме глубиной V . Существование этой ямы обусловлено энергией поляризации среды, в которую происходит эмиссия, производимой электроном. Принимая, как это обычно делается, за нуль отсчета энергию покоящегося электрона в вакууме, получим, что при эмиссии в вакуум $V = 0$ (и $m = m_0$, где m_0 — масса покоящегося в вакууме электрона).

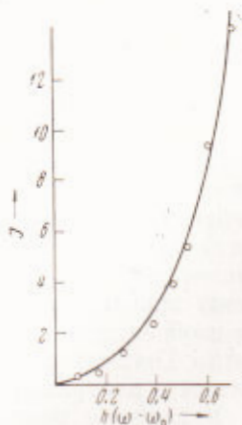


Рис. 1

Рис. 1. Сопоставление экспериментальных значений фототока в AgBr согласно данным (7, 9) (в относительных единицах) и теоретической кривой (10), задаваемой формулой (2); $E_x = 0,5$ эв

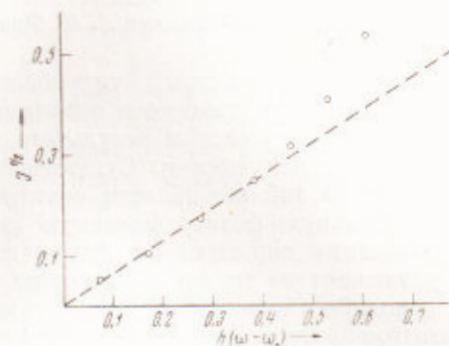


Рис. 2

Рис. 2. Сопоставление экспериментальных значений корня квадратного из фототока в AgBr согласно данным (7, 9) (в относительных единицах) и теории Фаулера (14) для фотоэмиссии в вакуум

Работа выхода w при фотоэмиссии в некоторую среду в соответствии со сказанным, вообще говоря, меньше, чем работа выхода в вакуум w_0 на величину V , зависящую от свойств этой среды*:

$$w = w_0 - V. \quad (1)$$

Имея в виду, что красная граница фотоэмиссии из металла в среду ω_0 связана с w соотношением $w = \hbar\omega_0$, получим, что порог фотоэмиссии может оказаться существенно сдвинутым по сравнению с порогом при эмиссии в вакуум в длинноволновую область спектра.

Далее зависимость величины тока электронной фотоэмиссии I от частоты падающего излучения ω , согласно работе (10), может быть в надпороговой области частот записана в виде:

$$I = A (\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 \int_0^1 \frac{2(1-x)dx}{1 - \exp[-(\gamma x)^{-1/2}]} \quad (2)$$

Здесь A — некоторая константа, определяемая свойствами металла и границы раздела; ω_0 — красная граница фотоэффекта из металла в рассматриваемый диэлектрик; x — переменная интегрирования и γ — характеристический параметр, определяемый соотношением

$$\gamma = \frac{\hbar(\omega - \omega_0)}{E_x}, \quad \text{где } E_x = \frac{33,5}{\epsilon^2} \frac{m_0}{m} \text{ эв.}$$

Величина I , наряду с зависимостью от ω , как через ω_0 , так и через E_x из γ , существенно зависит от свойств среды, куда происходит эмиссия. Заметим, что входящая в определение E_x диэлектрическая проницаемость

* В частности, для фотоэмиссии в воду, как следует из анализа экспериментальных данных (10, 12), $V = 1,3$ эв.

среды ϵ соответствует не статическому ее значению, а спектру энергий эмитированных электронов.

При эмиссии в вакуум, когда $\epsilon = 1$ и $m = m_0$, как это следует из (2), во всем интервале частот, соответствующих фотоэмиссии, имеем $\gamma \ll 1$, и соответственно из (2) получаем

$$I = A(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 \quad (3)$$

в согласии с известной формулой теории Фаулера (14). Однако при эмиссии в диэлектрик с достаточно большим значением ϵ , так что $\gamma \lesssim 1$, формула (3) уже не имеет места, и следует пользоваться общим соотношением (1) (крупномасштабный график функции

$$g(\gamma) \equiv \ln \left(\int_0^1 \frac{2(1-x)dx}{1 - \exp[-(\gamma x)^{-1/2}]} \right)$$

приводится в работе (10)).

В том случае, когда $\gamma \gg 1$, соотношение (2) снова упрощается, и мы приходим к «закону пяти вторых»

$$I \sim (\hbar\omega - \hbar\omega_0)^{5/2}, \quad (4)$$

подтвержденному экспериментально в работах (12, 13).

Фотоэлектронный ток \mathcal{I} в условиях освещения длинноволновым светом (5-7, 9) при рассматриваемом механизме возникновения носителей должен быть пропорционален току фотоэмиссии с частиц серебра I . Имеется, следовательно, возможность сопоставления экспериментально наблюдаемой зависимости фототока \mathcal{I} от частоты облучения ω с зависимостью, описываемой формулой (2).

Порог фотоэффекта, согласно результатам измерений (9), для фотоэмиссии в AgBr может быть определен из соотношения $\hbar\omega_0 = 1,4$ эв (погрешность измерений порядка $\pm 0,05$ эв). Используя полученное таким образом значение ω_0 , можно вычислить, согласно (2), функцию $I(\omega)$ и сопоставить затем ее значение с экспериментально измеренным для различных частот током. Оценки показывают, что величина γ в рассматриваемом случае изменяется в окрестности единицы, так что фототок должен описываться «промежуточной» общей формулой между двумя предельными соотношениями (3) и (4).

Результаты сопоставления теории и эксперимента приведены на рис. 1 и 2 соответственно по формулам (2) и (3); как видно из рис. 1, в полном согласии с изложенным выше экспериментально наблюдаемый ток весьма хорошо описывается формулой (2). Формула Фаулера, соответствующая предельному случаю фотоэмиссии в вакуум, как следует из рис. 2, обнаруживает заметно худшее согласие с экспериментом, особенно в области относительно высоких частот. Заметим также, что величина V для фотоэмиссии в AgBr оказывается $V \approx 2,6$ эв, что согласуется с понижением работы выхода, получаемой при исследовании автоэлектронной эмиссии в диэлектрик (15).

Аналогичные по своему характеру результаты получены при сопоставлении теории и эксперимента для случая фототоков, наблюдавшихся в AgCl, на чем мы здесь останавливаться не будем.

Из проведенного рассмотрения можно сделать два основных вывода.

1. При облучении красным светом экспонированного, но не проявленного изображения имеет место фотоэмиссия с частиц серебра. Эмиссия электронов обуславливает фототок, экспериментально наблюдаемый в этой части спектра. Зависимость указанного тока от частоты облучения количественно описывается формулами квантовой теории фотоэмиссии на границе металл — диэлектрик (10, 11).

2. Фотоэмиссия с частиц серебра, наблюдаемая в той же спектральной области, что и эффект Гершеля, служит, очевидно, причиной, вызываю-

щей это явление. В результате эмиссии происходит, с одной стороны, расщепление существующих центров скрытого изображения, а с другой стороны, благодаря возможному соединению эмитированных электронов с междоузельными или находящимися на поверхности кристалла ионами серебра, образуются новые элементарные центры скрытого изображения, изменяющие структуру экспонированного микрокристалла.

Авторы выражают благодарность А. М. Бродскому за интерес к работе.

Институт электрохимии
Академии наук СССР,
Москва

Поступило
2 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Hershel, Aethenakum Nr., 621 (1839). ² П. В. Мейкляр, ЖФХ, 19, 441 (1945). ³ Е. А. Галашин, ДАН, 171, 366 (1966). ⁴ Е. А. Галашин, К. В. Чибисов, ДАН, 178, 872 (1968). ⁵ Е. А. Кириллов, Zs. Wiis Phot., 25, 239 (1929). ⁶ А. П. Молчанов, ЖЭТФ, 9, 157 (1939); Тр. Одесск. гос. унвер., физика, 2, 225 (1940). ⁷ Б. У. Барщевский, Усп. научн. фотогр., 1, 189 (1951). ⁸ М. В. Савостьянова, А. И. Топорец, ДАН, 2, 225 (1934). ⁹ Б. У. Барщевский, Фотоэлектрические и оптические свойства галогенидов серебра, М., 1967. ¹⁰ А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, ЖЭТФ, 54, 213 (1968). ¹¹ А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физич., № 3 (1969). ¹² Л. И. Коршунов, Я. М. Золотовицкий, В. А. Бендерский, Электрохимия, 4, 499, 1968. ¹³ Yu. V. Pleskov, Z. A. Rotenberg, J. Electroanal. Chem., 20, 1 (1969). ¹⁴ Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, Эмиссионная электроника, «Наука», 1966. ¹⁵ А. Л. Мусатов, ФТТ, 9, 3280 (1967).