

СЕЛЕКТИВНЫЙ ФОТОЭФФЕКТ

М. В. Савостьянова, Ленинград

Природа селективного фотоэффекта, нашедшего самое широкое применение в технике фотоэлементов, долгое время оставалась невыясненной, несмотря на весьма большое число экспериментальных исследований. Только за последние два года можно отметить некоторый сдвиг в этом отношении, благодаря ряду систематических работ американских и немецких исследователей. Некоторые вопросы уже представляются достаточно разъясненными, другие еще ждут окончания серии работ, но во всяком случае сейчас уже можно составить себе достаточно ясную картину явлений, лежащих в основе селективного фотоэффекта. Настоящая статья представляет собою попытку систематизировать накопившийся за последние годы материал, не вошедший или только частично вошедший в специальные монографии. При этом мы ограничивались работами последних двух-трех лет, излагая преимущественно результаты последних работ каждой серии исследований и отступая от хронологического порядка: развитие работ шло настолько быстрыми темпами, что результаты, опубликованные в 1930-1931 гг., часто являются устаревшими.

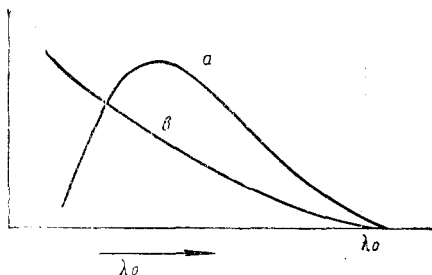


Рис. 1.

Как известно, понятие внешнего фотоэффекта включает в себе два рода явлений: фотоэффект нормальный и селективный.

В нормальном фотоэффекте число электронов, приходящееся на единицу падающей энергии, не зависит от положения электрического вектора (поляризации света); оно плавно возрастает с частотой, начиная с некоторого критического ее значения (граница фотоэффекта) (см. кривую α рис. 1). Так как вырывание электронов происходит в самом поверхностном слое металла, кривая спектрального распределения, отнесенная к единице падающей энергии, очевидно должна отображать особенности хода оптических констант металла с длиной волны. Это обстоятельство действительно было отмечено Хлучкой¹, который изучал спектральное распределение внешнего фотоэффекта для ряда металлов (Cu, Pt, Ni) в

области их собственных колебаний (около 200 $\text{m}\mu$) и получил резко выраженные максимумы фототока. Такого же рода максимум для алюминия был наблюден еще в 1913 г. Ричардсоном и Комптоном ² (при 220 $\text{m}\mu$), а для кальция—Полем и Прингсхеймом ³. Более тщательное исследование фотоэффекта с поверхности серебра произвели Айвс с сотрудниками, а также Зурман в связи с их работами по селективному фотоэффекту; Айвсу удалось показать полное соответствие кривых спектрального распределения фототока с ходом оптических констант серебра. Эти работы будут изложены ниже. Новейшие данные по теории нормального фотоэффекта изложены в статье Л. Линфорда ⁴.

В некоторых случаях, при особом состоянии поверхности, особенно легко достигаемом у щелочных металлов, на фоне нормаль-

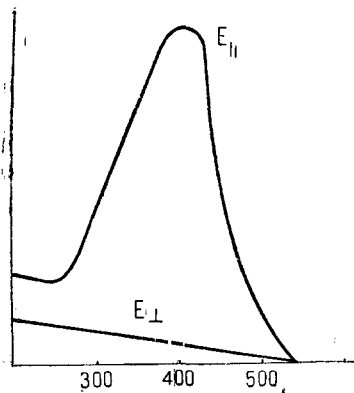


Рис. 2.

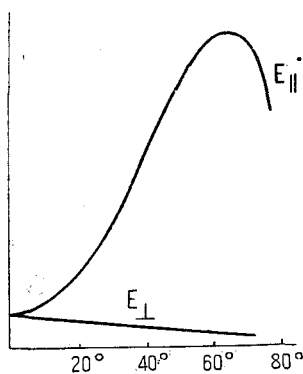


Рис. 3. Калий на платине.

ного эффекта наблюдается резкое увеличение квантового выхода (в 100 или более раз) в определенной части спектра (см. кривую *b* рис. 1). Это явление называется с е л е к т и в н ы м фотоэффектом.

Главное отличие селективного эффекта от нормального заключается в том, что он зависит от направления электрического вектора в луче света: максимум появляется только в том случае, если колебания вектора происходят в плоскости, параллельной плоскости падения (рис. 2) ($E_{||}$); если вектор колеблется в плоскости, перпендикулярной плоскости падения ($E_{\perp}$), наблюдается кривая нормального фотоэффекта.

В первом случае ($E_{||}$) сила фототока сильно зависит также и от угла падения света; типичная кривая приведена на рис. 3.

Придерживаясь терминологии американских авторов (Юза, Айвса), мы будем это явление, впервые открытое Эльстером и Гейтелем ⁵, называть векториальным эффектом.

Векториальный эффект всегда сопутствует спектральному, но, очевидно, может быть обнаружен только на достаточно зеркальных

поверхностях; этому условию фотоэлектрические слои удовлетворяют далеко не всегда.

Оба эффекта — векториальный и спектральный — были подробно изучены на поверхностях щелочных и щелочно-земельных металлов Полем и Прингсхеймом ³, которые связали их вместе и совокупности обоих эффектов дали название „селективного“. При этом обнаружилось, что как интенсивность эффекта, так и положение максимума в сильнейшей степени зависят от состояния поверхности металла; в результате длинного ряда исследований было установлено, что селективный эффект связан не с самим металлом, а с его поверхностным слоем. В особенности это стало ясно после того, как резко выраженный селективный фотоэффект был обнаружен на тонких (невидимых) пленках щелочных металлов на самых различных подложках.

В настоящее время фотоэлектрические поверхности могут быть разделены на два типа:

Иа. Тонкие (невидимые) пленки щелочных металлов на металлических подложках.

Иб. Тонкие пленки, адсорбированные на неметаллических поверхностях.

Иа. Сложные окрашенные фотокатоды.

Иб. Сложные двух-трехатомные слои.

Явления, разыгрывающиеся в фотокатодах типа Иб и II, тесным образом связаны со свойствами окрашенных солей, знакомство с которыми необходимо для уяснения рассматриваемых процессов.

Отсылая читателя за подробным изложением этих свойств к другим обзорам автора ⁴, напомним здесь лишь основные положения, главным образом по работам геттингенской школы Р. Поля. Хотя эти результаты были получены преимущественно на щелочно-галоидных солях, они могут быть перенесены и на другие галоидные соединения.

Все эти соли имеют сильное поглощение в ультрафиолетовой области (левая часть рис. 4). При освещении кристалла лучами, соответствующими этой области, а также большими квантами рентгеновых и γ -лучей, происходит срывание электронов с атомов галоида; эти электроны нейтрализуют ионы металла, в результате чего внутри решетки выделяются незаряженные атомы металла и галоида. Атомарное распределение металла вызывает изменение оптических свойств кристалла; появляется новая полоса поглощения (правая часть рис. 4), в большинстве случаев в видимой части спектра, и кристалл окрашивается. Так, каменная соль становится желтой, KJ — сине-зеленым.

Вызывающие нейтрализацию ионов электроны могут быть вогнаны в решетку извне, — действительно, кроме вышеупомянутого

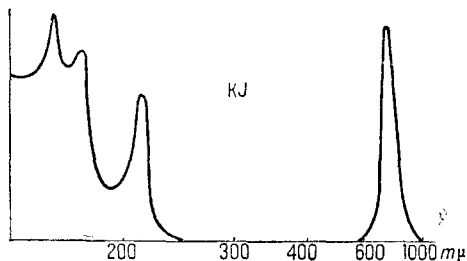


Рис. 4.

фотохимического способа окрашивания есть и другие пути: бомбардировка пучком электронов в катодной трубке и так называемое аддитивное окрашивание, при котором кристалл приводится в соприкосновение с паром щелочного металла. Электроны, по той или другой причине освобождающиеся в месте соприкосновения, могут при достаточно высокой температуре (500° — 600°) проникнуть в кристалл и нейтрализовать ионы.

При освещении кристалла лучами, поглощаемыми в видимой области, происходят следующие явления:

а) Обесцвечивание, сопровождающееся появлением еще новой полосы поглощения в ближнем ультрафиолете; оно наблюдается также при нагревании до 100 — 200° .

б) Изменение формы кривой поглощения, которая понижается и расширяется (кривая *b* рис. 5)

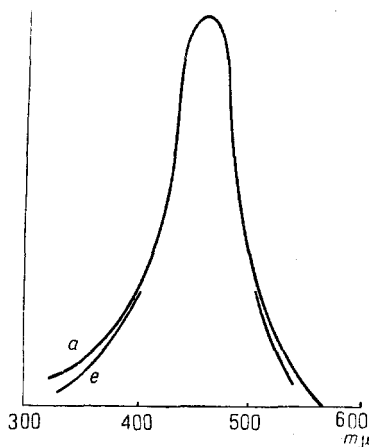


Рис. 5. Оптическое поглощение (*a*) и внутренний фотоэффект (*e*) в желтой каменной соли.

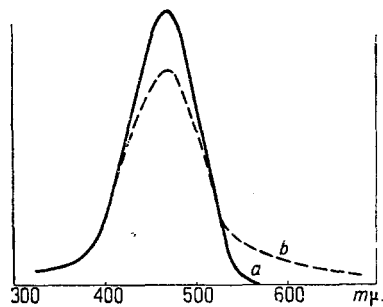


Рис. 6. Оптическое поглощение в каменной соли *a*—не возбужденная, *b*—возбужденная.

(так называемое „Erregung“—возбуждение). При освещении кристалла длинами волн, соответствующими новой области абсорбции, а также при нагревании, восстанавливается исходная кривая.

с) Образование более крупных коллоидальных частиц.

Первые два явления сопровождаются переносом электронов (внутренний фотоэффект). Кривые спектрального распределения поглощения и фототока идут параллельно (рис. 6). Явление возбуждения связано с образованием внутри решетки положительных зарядов. Все процессы появления и исчезновения красящих центров протекают в полном соответствии с законом Эйнштейна: каждый поглощенный квант срывает один электрон и выделяет или уничтожает один красящий центр.

Качество решетки играет в описываемых процессах существенную роль: чем больше испорченных мест в кристалле (Lockerstellen), тем сильнее окрашивание, и тем больше возбуждение.

Коллоидальное распределение имеет место при значительной кон-

центрации красящих центров, которые скопляются в более крупные частички. Оно получается особенно легко при аддитивном окрашивании, а также при воздействии катодными лучами. Частичкам каждого размера соответствует своя полоса поглощения, вызывающая ту или иную окраску соли, резко отличающуюся от атомарной. Так, каменная соль, окрашенная коллоидально распределенным натрием, бывает синего цвета (частички 40—80 $\text{m}\mu$), при нагревании она переходит в фиолетовую (20—40 $\text{m}\mu$) и красную (20—„0“ $\text{m}\mu$). Кривые поглощения могут быть вычислены по теории Ми; вид и положение их обусловлены значениями оптических констант соли и металла. Так, как показал автор данной статьи⁷, для системы $\text{Na}-\text{NaCl}$ поглощение лежит в видимой части, а для $\text{K}-\text{KCl}$ в инфракрасной, в полном согласии с опытом. Поглощение в коллоидных системах вызвано двумя причинами: рассеянием света (консервативное поглощение) и собственным поглощением электромагнитной волны внутри металлических частичек (консумптивное поглощение). Для фотоэффекта, разумеется, имеет значение только второе. Рассеяние коллоидных систем тоже может быть вычислено, и таким образом может быть выделена часть консумптивного поглощения. При крупных размерах частиц преобладает рассеяние, а при очень мелких поглощение почти исключительно консумптивное; так, красная каменная соль в ультрамикроскопе представляется оптически пустой.

Коллоидальное распределение металла возможно и в том случае, когда металл находится в мелкораздробленном состоянии на поверхности другой среды, — например, стекла. В этом случае средой является воздух. Такие слои тоже представляют ярко окрашенными. Так, Шульце³⁰ наблюдал на тонких металлических пленках резкое изменение окраски при уменьшении толщины слоя, что соответствует, очевидно, изменению строения пленки и переходу от сплошного слоя к поверхности, покрытой коллоидальными частицами. Далее, сюда же относятся окрашенные серебряные зеркала Кундта³¹ и пленки щелочных металлов Вуда³²; следует отметить, что эти пленки обладают весьма резко выраженным дихроизмом, т. е. поглощают свет только при одном положении ($\mathbf{E} \parallel$) электрического вектора. Применения теории Ми к этим пленкам произведено еще не было.

Переходим к рассмотрению явлений в фотокатодах разного типа.

1а. Тонкие (невидимые) пленки на поверхностях металлов

Методика исследований фотоэффекта в тонких пленках в основном заключается в следующем: в высоком вакууме, в кварцевом или пирексовом сосуде сублимируется некоторое количество чистейшего металла (чаще всего — серебра); на это зеркало, образующее катод фотоэлемента, дистиллируются следы того или иного щелочного металла. Фотокатод освещается поляризованным монохроматическим светом (двойное разложение) через никсель или дву-

преломляющую призму; сила фототока измеряется чувствительным электрометром.

Фотоэффект с тонких пленок, впервые наблюдаемый Гейтелем⁸ на аноде его фитоэлемента, был затем подробно изучен (1924 — 1933) Айвсом⁹ и его сотрудниками в серии блестящих работ, являющимися классическими не только по тонкости и изяществу эксперимента, но также и по новизне идеи; успешному окончанию этой серии, завершившемуся разъяснением процесса фотоэффекта в тонких пленках, способствовало, с одной стороны, правильное сочетание эксперимента и теории, а с другой, — параллельное изу-

чение обеих сторон фотоэлектрического процесса — электрической (испускание электронов) и оптической (вычисление поглощения).

Картина явления, установленная работами Айвса, а также некоторыми работами Зурмана¹⁰ и его сотрудников, в основном заключается в следующем. Существует принципиальное различие в поведении фотослоев, толщина которых меньше монокристаллической (атомы расположены изолированно или отдельными группами), и

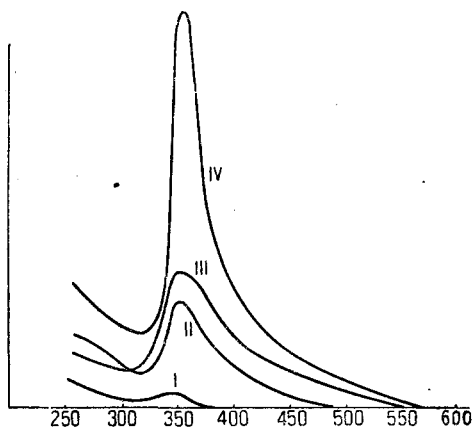


Рис. 7. Калий на серебре. Толщина пленки: I — меньше монокристаллической, IV — больше монокристаллической, II и III — промежуточная.

тех, которые состоят из нескольких атомных или молекулярных слоев. Эта зависимость от толщины пленки, особенно тщательно исследованная также Брэди¹¹, который при помощи молекулярного пучка получал пленки известной толщины, хорошо иллюстрируется на рис. 7, взятом из статьи Зурмана: когда пленка состоит только из небольшого числа адсорбированных атомов, мы имеем кривую нормального фотоэффекта, соответствующую тому металлу, из которого сделан фотокатод, но только сдвинутую в сторону длинных волн. Так, на кривой I рис. 7 мы имеем кривую фотоэффекта с серебряного катода, покрытого калиевой пленкой, толщина которой меньше монокристаллической. Граница фотоэффекта сдвинута с 2600 Å для чистого серебра до 4000 Å . По мере увеличения числа атомов граница сначала передвигается в красную часть, а затем возвращается обратно (кривая IV); одновременно с этим начинает вырастать селективный максимум. По Брэди, наименьшая работа выхода получается при толщине слоя от 1,5 до 3 атомов*, макси-

* Это совпадает с данными для термоионной эмиссии: для торированного металла работа выхода достигает наименьшего значения, когда накаливаемая проволока покрыта монокристаллическим слоем тория.

мальная фотоэлектрическая эмиссия — для К при 22 слоях, для Na, Cs, Rb — при пяти слоях.

По мнению Айвса, к которому присоединяется также и Зурман, эта зависимость от толщины слоя вызвана тем, что, в одном случае мы имеем фотоэффект с атомов щелочного металла, тогда как при толщине слоя меньше монослойной, электроны вырываются еще из подложки (нормальный фотоэффект), и роль атомов

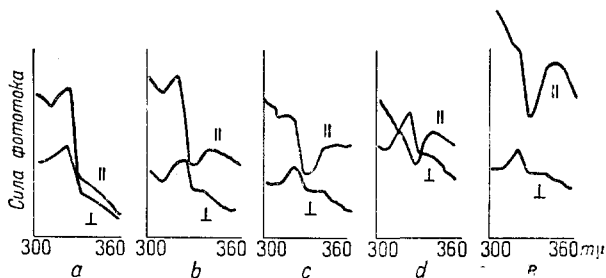


Рис. 8 Тонкие пленки натрия на серебре, последовательные стадии. Угол падения света 60° .

щелочного металла сводится только к уменьшению работы выхода.

Подтверждением этой мысли являются следующие экспериментальные факты:

1. Спектральные кривые фотоэффекта для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости падения в первые моменты образования пленки, почти не отличаются друг от друга; по мере роста пленки они постепенно расходятся (рис. 8) (Айвс)^{9с}.

2. Эти кривые для света, поляризованного перпендикулярно плоскости падения, в первой стадии развития пленки отображают ход (с длиной волны) оптических констант подложки, что особенно заметно для случая серебра с его характерным минимумом отражательной способности при $3160 \text{ \AA}$ (рис. 9 и рис. 8,а) (Айвс^{9б*}). При развитии пленки „седло“ пропадает, и вырастает максимум в другом месте, около $3500 \text{ \AA}$ (рис. 8,с). Этот новый максимум замечается также и на платине, не обнаруживающей, как известно, никаких оптических аномалий; в обоих случаях он, очевидно, вызывается фотоэффектом с атомов щелочного металла.

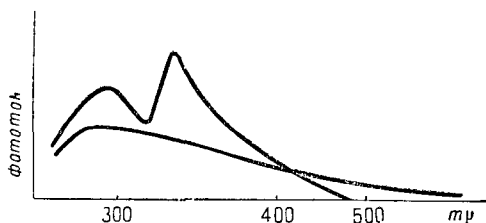


Рис. 9. Тонкие пленки: натрий на платине и натрий на серебре.

* Некоторое несоответствие между теми и другими кривыми вполне разъяснено теоретически Айвсом (см. ниже).

16. Тонкие пленки, адсорбированные на неметаллических поверхностях

Под эту рубрику подходит область явлений, разрабатываемых голландскими учеными де-Буром и Тевесом¹², которые употребляют в качестве подложки металлическую поверхность, покрытую слоем той или иной соли (CaF_2 , BaCl_2 , Cs_2O); подобного рода фотока-

тодами с слоями окисей щелочных металлов пользовались также Клуге и Рупп^{13b}, а также Коллер¹⁴ и Кэмпбелл¹⁵.

Так же, как и в пленках первого типа, и здесь мы имеем дело с некоторой оптимальной толщиной слоя, при которой граница фотоэффекта сильнее всего сдвинута в красную часть, и при которой фототок имеет максимальное значение. Отличительной особенностью этих слоев является их высокая светочувствительность в видимой и даже инфракрасной части спектра, обусловленная благоприятным расположением селективного максимума в спектре и малыми значениями работы выхода; граница фотоэффекта в некоторых случаях доходит до 1,4 μ .

Некоторые данные, относящиеся к различным комбинациям подложки и щелочного металла для типов Ia и Ib приведены в табл. 1 и на рис. 10.

Рассмотрение этих данных приводит к следующим вопросам:

а) чем вызвано то или иное по-

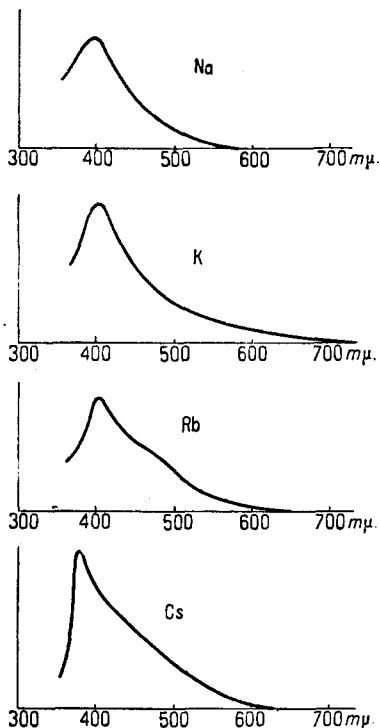


Рис. 10. Тонкие незвидимые пленки щелочных металлов на серебре.

ложение спектрального максимума? б) какова причина сдвига границы фотоэффекта?

Первый вопрос весьма подробно изучен в ряде статей Айвса, изложение которых дается в последнем параграфе настоящей статьи; второго вопроса касаются де-Бур и Тевес¹².

Исходным пунктом их рассуждений является представление, что в данном случае мы имеем дело с процессом фотоионизации адсорбированных на какой-нибудь поверхности отдельных атомов. Ионизационный потенциал атомов щелочных металлов лежит, как известно, около 200—300 тр. ; если ионизованный атом адсорбируется поверхностью подложки сильнее, чем нейтральный атом, то срывание электрона облегчается и при этом выигрывается энергия,

ТАБЛИЦА 1

		Ag	Pt	Au	MgO	Cs ₂ O	BaF ₂	CaF ₂	Нафталин
Na	$\lambda_{\max}$ (м μ)	345 ^{9c} , 400 ^{13b}	$\approx$ 340 ¹⁷		480 ¹⁹				
	красная граница λ_0 (м μ)	$\approx$ 590 ^{9c} $\approx$ 620 ^{13b}	540 ¹⁷ 590 ^{9c}		$\approx$ 750 ¹⁹				
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³	.	14						
K	$\lambda_{\max}$ (м μ)	343 ¹⁰ , 400 ^{13b}	340 ^{17b} , 400 ^{17a}	436 ¹⁸	$\approx$ 420 ¹⁹				420 ^{17a}
	красная граница λ_0 (м μ)	580 ¹⁰ , 580 ¹⁰ , 750 ^{13b}	$\approx$ 550 ^{17a} , $\approx$ 550 ^{17b} 770 ^{9c}		$\approx$ 580 ¹⁹				
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³	13,0	56,0 ^{17b} (4,9%)	37,9 ¹⁸ (25,7%)					
Rb	$\lambda_{\max}$ (м μ)	400 ^{13b}							
	красная граница λ_0 (м μ)	620 ¹⁰ , 700 ^{13b}	795 ^{9c}						
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³								
Cs	$\lambda_{\max}$ (м μ)	400 ^{13b}			550 ¹⁹	607 ^{12a}	580 ^{12a}	560 ^{12a}	
	красная граница λ_0 (м μ)	660 ¹⁰ , 700 ^{13b}	895 ^{9c}		$\approx$ 800 ¹⁹	1200 ^{12a}	730 ^{12a}	700 ^{12a}	
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³			17,1 ¹⁸ (10,3%)		12 μ A Lm			

равная разности энергий адсорбции в обоих случаях. Фотоэффект (или фотоионизация) будет поэтому происходить при меньших квантах, чем это имеет место для свободных нейтральных атомов. Де-Бур и Тевес^{12в} подсчитывают порядок величины, на который может быть смещена граница фотоэффекта, и получают для Cs на CaF_2 разность энергии адсорбции около 2 V, что соответствует границе фотоэффекта $h\nu = 3,88 - 2 = 1,9$ V (где 3,88 V есть ионизационный потенциал нейтрального свободного атома Cs), тогда как непосредственные измерения дают около 1,76 V (700 м μ).

Это влияние сил адсорбции сказывается и в металлах (тип Ia), но заметнее всего выражено в солях, где, как показали авторы, поверхность покрыта отрицательными ионами, притягивающими к себе ионизованные атомы. Действительно, как видно из табл. 1, смещение границы на солевых подложках выражено сильнее, чем на металлических*.

Очевидно, на величину сил адсорбции сильное влияние должно оказывать состояние поверхности, взаимное расположение отрицательных и положительных зарядов. Наиболее благоприятных условий можно ожидать тогда, когда ионизованный атом будет притягиваться не к одному, а к целому ряду отрицательных ионов, что будет иметь место не на идеально гладкой поверхности кристалла, а на поверхности, изборозженной трещинами и покрытой углами и выступающими частями. Это несовершенство кристаллической решетки, которое, как мы уже видели, играет существенную роль при окрашивании солей, будет в толстых слоях выражено сильнее, чем в тонких, и, действительно, при увеличении толщины слоя де-Буру и Тевесу удалось передвинуть границу фотоэффекта с 900 м μ до 1200 м μ . При этом, однако, происходит нежелательное уменьшение силы фототока, так как затрудняется доступ электронов из металлической подложки, идущих на смену сорванным электронам; слой беднеет электронами, и получаются сильные положительные заряды, препятствующие дальнейшему срыванию электронов. Этому обстоятельству можно помочь, создав такие условия, при которых электроны могли бы срывать внутри соли: как мы видели, таким свойством обладают окрашенные соли, обнаруживающие внутренний фотоэффект при освещении. Де-Бур и Тевес пользуются этим обстоятельством, окрашивая аддитивно слой-подложку. Для увеличения эффекта они предвременно загрязняют соль примесями тяжелых металлов; такие фосфоры с сильно расшатанной решеткой окрашиваются особенно интенсивно. Для таких поверхностей они получали исключительно большие значения фототока — порядка 100 или даже 200 $\mu\text{A/Lm}$, что соответствует квантовому выходу около 0,20. Есть, однако, основания предполагать, что в такого рода поверхностях повышение эмиссии вызвано наложением двух эффектов — выше разобранного типа Ib и типа IIa.

* См. ниже опыты Лукирского и Рыжанова.

IIa. сложные фотокатоды.

Так как при применении сложных фотокатодов мы имеем значительное увеличение чувствительности по сравнению с поверхностью „чистого“ металла, обычно говорят о „сенсбилизации“ фотокатодов. Эта сенсбилизация может происходить различными путями и различными веществами, обычный метод заключается в следующем: на поверхность фотокатода (X) дистиллируется тот или иной щелочной металл (M), затем в фотоэлемент вводятся следы сенсбилизующего вещества, каковым обычно служат водород и кислород; применяются также сера, селен, теллур. В такой стадии фотоэлемент еще мало чувствителен; увеличение чувствительности происходит при дальнейшей обработке, которая заключается или в том, что на поверхность вторично дистиллируются следы щелочного металла или же в том, что тем или иным способом — пропусканием тихого разряда, воздействием катодных лучей — добавляются окрашивания слоя.

В этом случае мы имеем изменение самого светочувствительного слоя, тогда как в первом случае, по всей вероятности, происходит образование тонкой пленки на сложной поверхности (тип Iб).

Светочувствительность при этом может быть повышена в десятки раз.

Спектральное распределение сложных фотокатодов весьма сильно варьирует с составом слоя; благодаря систематическим исследованиям Клуге¹³ (Германия), а также Ольпина¹⁰ (Америка) можно установить следующие типы сложного слоя:

а) гидриды $X-MH$, б) оксиды $X-M_2O$, где X — металл фотокатода, M — щелочной металл.

Данные для различных фотокатодов сведены в табл. 2; ряд кривых приведен на рис. 11.

Гидриды дают простые максимумы (с намеком на подъем в ультрафиолетовой части), положение которых зависит от рода щелочного металла; эти максимумы совпадают с изученными еще давно максимумами для „чистых“ поверхностей щелочных металлов: очевидно, поверхность их всегда покрыта гидридами.

В противоположность гидридам, оксиды обычно дают два максимума: один из них, расположенный в видимой и даже инфракрасной части (Cs) спектра, зависит от рода щелочного металла,

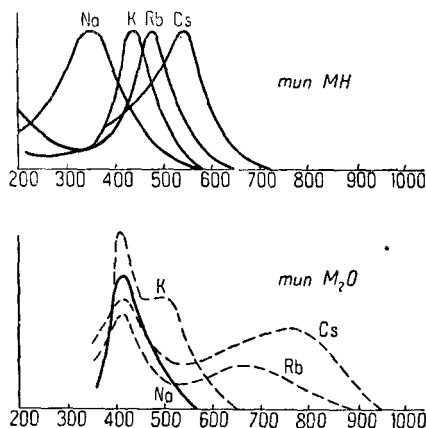


Рис. 11. Сложные слои.

ТАБЛИЦА 2

		MH	M ₂ O	M ₂ S	M ₂ Se	M ₂ Te
	$\lambda_{\max}$ (м μ)	340 ^{16a}	415 ^{13b}	380 ¹⁶ , 400 ^{16a} 650 ^{16a}		
Na	красная граница λ_0 (м μ)	550 ³	$\approx$ 680 ^{13b}	$\approx$ 800 ^{16a} $\approx$ 750 ^{16a}		
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³		12 ^{13b}			
	$\lambda_{\max}$ (м μ)	440 ¹⁶ , 435 ³	I 410 ^{13b} , $\approx$ 490 ^{13b}	412 ^{13f} , 410 ^{16a} 610 ^{16'a}	430 ^{13f}	4·5 ^{13f}
K	красная граница λ_0 (м μ)	$\approx$ 600 ³	$\approx$ 800 ^{13b}	$\approx$ 700 ^{16a}	580 ^{13f}	
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³		20 ^{13b}			
	$\lambda_{\max}$ (м μ)	$\approx$ 480 ³	I 410 ^{13b} , II 650 ^{13b}			
Rb	красная граница λ_0 (м μ)	$\approx$ 620 ^{13b}	$\approx$ 1000 ^{13b}			
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³		I 7 ^{13b} , II 4 ^{13b}			
	$\lambda_{\max}$ (м μ)	$\approx$ 540 ^{13b}	I 420 ^{13b} , II $\approx$ 765 ^{13b} $\approx$ 700 ^{12c}	350 ^{16a} , 700 ^{16a} 340 ¹⁴ , 780 ^{14'}		
Cs	красная граница λ_0 (м μ)	$\approx$ 700 ^{13b}	$\approx$ 120 ^{13b} $\approx$ 1400 ^{12c}	$\approx$ 1000 ¹⁴		
	полезн. действ. кул/кал 10 ⁻³		I 8, II 5 ^{13b} 200 ^{uA} _{Lm}			

тогда как другой, повидимому, для всех металлов имеет одно положение — около 410 $\text{m}\mu$. Первый максимум появляется далеко не всегда; сравнение кривых рис. 11 с кривыми Бура и Тевеса показывает, что в обоих случаях мы имеем одинаковую природу слоя; по всей вероятности, он представляет собою комбинацию типа Ib с типом II (адсорбированные атомы на окрашенной соли).

Сера, селен, теллур принадлежат, повидимому, к типу оксидов, давая два или один максимум, причем этот последний расположен в том же месте (около 400 $\text{m}\mu$), что и для оксидов. Ольпин ^{16a} производил сенсбилизацию рядом органических веществ и красок (им было исследовано около 2000 фотоэлементов); во всех этих случаях он получал один максимум, лежащий около 435 $\text{m}\mu$ для калия и около 350 $\text{m}\mu$ для натрия, т. е. в том же месте, где расположены максимумы для гидридов. Это заставляет его во всех этих случаях приписывать сенсбилизующее влияние одному общему для всех веществ агенту — по всей вероятности, водороду.

Если картина явлений в фотокатодах первого типа в настоящее время представляется более или менее ясною, этого далеко нельзя сказать про сложные слои: с большой долей вероятности можно только утверждать, что явление тесно связано с окрашиванием слоя. Это обстоятельство было отмечено еще в 1897 г. Эльстером и Гейтелем ^{20a}, которые обнаружили, что, когда насыщенная на катод соль NaCl и другие щелочно-галогенные соли подвергались воздействию катодных лучей, и при том окрашивались, наблюдалось резкое возрастание фототока.

В 1910 г. они же ^{20a, c} повторили эти опыты с слоями, покрытыми гидрированным калием, натрием и цезием, и установили, что бесцветные кристаллики гидроксида не светочувствительны, а становятся таковыми только после воздействия на них катодных лучей или пропускания тихого разряда. При этом они ярко окрашиваются: KH становится фиолетовым, NaN — желто-коричневым, переходя при нагревании в синий; CsH — зеленоватым.

Поля и Прингсхейм ³ показали тогда же, что тихий разряд вызывает появление селективного фотоэффекта, и изучили его спектральное распределение при различных положениях электрического вектора.

Как известно, последующая история селективного фотоэффекта протекала по двум направлениям: с одной стороны, на основе первых опытов Эльстера и Гейтеля, широко развивалась техника фотоэлементов, а с другой, — благодаря ряду работ Поля и Прингсхейма ³, шаг за шагом устанавливались основные законы спектрального и векториального фотоэффекта. Обилие качественного материала и отсутствие руководящей идеи заставило Поля пойти по несколько другому пути и перейти к решению более простой задачи — изучения фотоэффекта внутри среды. Так развилась обширная область внутреннего фотоэффекта, позволившая установить основные законы взаимодействия квантов света и электронов

(проверка закона Эйнштейна), до сих пор еще ждущие своего выяснения для случая внешнего фотоэффекта.

Во времена Эльстера и Гейтлера свойства атомарного и коллоидального распределения металла еще не были изучены; было ясно только, что окрашивание связано с мелкораздробленным состоянием металла. Это обстоятельство было ими отмечено: на основании наблюдения, что при пропускании тихого разряда над поверхностью гидрида калия окрашивание слоя сопровождается выделением больших количеств водорода; они заключают, что в данном случае происходит разложение гидрида; оставшийся металл, выделяющийся в мелкораздробленном виде, обладает резко выраженным избирательным

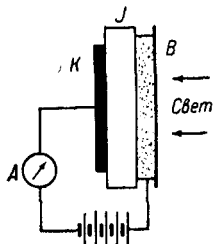


Рис. 12.

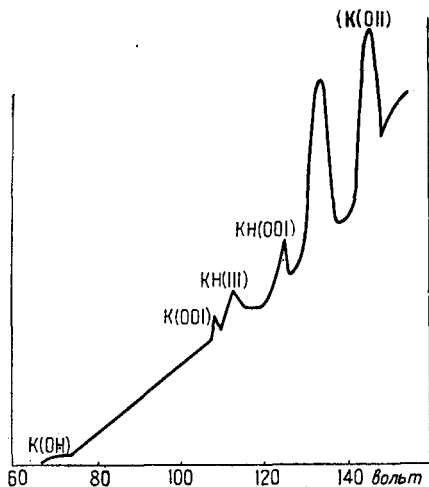


Рис. 13. Электронограмма гидридного слоя КН. (слой зеленого цвета).

поглощением и потому особенно легко испускает электроны при освещении.

Это положение было вновь выдвинуто Полем², вернувшимся к теме селективного фотоэффекта; он основывается при этом на следующем опыте Гуддекна и Поля²²: на не совсем чистую поверхность кварцевой пластинки (I), служащей одним из электродов, дистиллируются следы калия (K); к этому слою прижимается другой электрод (B) (рис. 10). При освещении в цепи может быть обнаружен фототок, причем максимум спектрального распределения вполне аналогичен максимуму селективного фотоэффекта с калия. Существенным обстоятельством является то, что явление не зависит от направления поля, это ясно показывает, что эффект связан не с кварцевой пластинкой, а с заполняющим пространство между электродами слоем, в который вкраплены частички калия. Доказательством этого положения является то, что эффект пропадал, как только принятые были предосторожности для очистки пластинки.

В 1931 г. Клуге и Рупп^{13а} произвели параллельное исследование фотоэффекта с окрашенными фотокатодами и изучение их поверхностной структуры при помощи электронографического метода;

результаты вполне подтвердили мысль Поля. Опыт производился следующим образом. Обезгаженный калий дестиллировался на серебряную или золотую пластинку, служащую катодом, так что получался сплошной слой (состояние *a*). Затем в сосуд напускалось некоторое количество водорода (*b*), и, наконец, пропускался тихий разряд (*c* и *d*). Для каждого состояния поверхности снимались спектральная кривая фототока и кривая отражения электронного пучка. На рис. 13 изображена одна из кривых для поверхности КН, здесь по оси абсцисс отложены скорости электронов в вольтах, а по оси ординат — соответствующие им силы тока в приемнике. В общем случае получались кривые с резко выраженными пиками, что соответствует поверхности, состоящей из множества случайно расположенных мелких кристалликов, как в порошке в опытах Дебай-Шеррера. Расположение пиков для металлического калия можно было предсказать, зная решетку калия на основании данных рентгеновского анализа, а отсюда можно было идентифицировать и другие пики.

В результате 12 пиков могли быть приписаны калию, 8 пиков — кристаллу с кубической решеткой с постоянной $5,40 \text{ \AA}$, — го всем вероятностям, КН. 4 пика, соответствующие решетке $2,9 \text{ \AA}$, не могли быть идентифицированы.

ТАБЛИЦА 3

Слой	Цвет слоя	Электронные максимумы	Селективный фотоэффект
а Чистый К b К и водород c Тихий разряд в H_2 d Сильный тихий разряд	Металлический Красно фиолетовый Зеленоватый	К Только КН КН, следы К К и КН	Слабый Сильнее Сильный (макс. 436 м μ) Опять слабее

В табл. 3 приведены некоторые окончательные данные.

Эти данные проливают некоторый свет на условия появления селективного фотоэффекта: необходимо присутствие не только чистого мелкораздробленного калия, но также и такой кристаллической решетки (в данном случае — гидрида калия), с которой этот калий каким-то образом связан.

Каким образом распределен щелочной металл в фотоэлектрических слоях еще не выяснено. Эльстер и Гейтель^{20a} упоминают, что они получали фотоэффект как с желтой (атомарной), так и с синей (коллоидальной) каменной соли. Гудрис и Куликова²³, пользуясь методом Милликена, наблюдали в видимой области испускание электронов только с желтой соли. Клафеке²⁴ указывает, что соли $PbCl_2$ и CdI_2 , нечувствительные в видимой области

спектра, приобретают это свойство после предварительного освещения ультрафиолетовыми лучами (из области собственного поглощения). Воздействие длинных волн вызывает уменьшение эффекта. Эти явления выражены тем сильнее, чем больше испорченных мест в кристалликах соли. Клафеке объясняет их появлением атомарно распределенного металла (фотохимическое окрашивание) и последующим обесцвечиванием кристалликов.

Клуге и Рупп^{13а} настаивают на том, что в их опытах мы имеем дело с коллоидальным окрашиванием: атомарное распределение не дало бы электронных интерференций. Они пытаются также установить связь между интенсивностью эффекта и величиной частиц (цветом поверхности), базирясь на результатах вычислений М. В. Савостьяновой⁷ для коллоидально окрашенной каменной соли. Эта попытка является, однако, совершенно необоснованной, так как, как было указано выше, положение кривых поглощения для систем $K-KH$ и $Na-NaCl$, обусловленное ходом оптических констант металла и соли, в обоих случаях может быть совершенно различным; фиолетовая окраска гидрида отнюдь не соответствует фиолетовой окраске каменной соли. Есть даже основание полагать, что она вызвана атомарно распределенным калием; как указывают авторы, она весьма легко пропадает при воздействии электронного пучка (обесцвечивание при нагревании).

Некоторые указания на то, что и в других случаях мы имеем дело с атомарным окрашиванием, можно почерпнуть из наблюдений де-Бура и Тевеса^{12с} над „утомляемостью“ фотослоев. Это явление заключается в уменьшении чувствительности фотокатода под влиянием продолжительного освещения и вызывается скоплением на его поверхности положительных ионов, вследствие недостаточного подхода электронов из подложки. Это обстоятельство вызывает, с одной стороны, уменьшение силы фототока, а с другой, — смещение границы фотоэффекта в фиолетовую часть, так как скопляющиеся на поверхности ионы увеличивают работу выхода.

Эффект выражен тем сильнее, чем больше „Lockerstellen“ в слое. Естественно напрашивается мысль о связи с явлением „Erregung“; действительно „утомление“ может быть устранено теми же причинами, что и „Erregung“, т. е. нагреванием и освещением длинными волнами.

Так как „Erregung“ наблюдается только у атомарно окрашенных кристаллов, это является прямым указанием на то, что и здесь мы имеем дело с атомарным распределением. Полное решение вопроса о природе активных центров в селективном фотоэффекте со сложных слоев мы получим только тогда, когда будет изучен, с одной стороны, селективный фотоэффект с атомарно и коллоидально окрашенных щелочно-галогидных солей, а с другой, — будет произведено исследование оптических свойств окрашенных гидридов и оксидов. До сих пор, к сожалению, таких параллельных исследований на одних и тех же объектах произведено не было.

IIб. Сложные двух- и трехатомные слои

Промежуточное положение между сложными и моноатомными пленками занимают слои, изученные Лукирским и Рыжановым²³; относя последовательно ряд слоев атомного водорода и атомного калия на металлическую подложку, они следили за одновременным изменением их фотоэлектрических свойств. При этом было установлено два типа адсорбции атомного водорода калием: сначала, как предполагают авторы, атомы водорода проникают под поверхностный моноатомный слой калия; так как водород является более электроотрицательным, чем калий, он уменьшает работу выхода, вследствие чего фототок увеличивается до некоторого максимального значения. При дальнейшей обработке поверхности водородом последний располагается уже поверх калия, увеличивая работу вы-

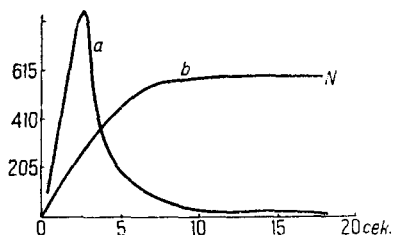


Рис. 14. а) зависимость фототока от времени обработки калиевой поверхности атомным водородом, б) кривая полного числа поглощенных атомов водорода.

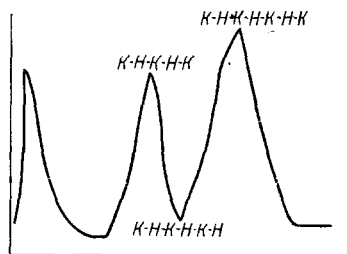


Рис. 15. Кривая фототока в зависимости от расположения атомов К и Н.

хода; фотоэмиссия уменьшается (рис. 14). Нагреванием можно удалить второй слой, тогда фотоэмиссия опять возрастает до максимального значения. Дистиллируя последовательно то калий, то водород, авторы получали слои типа $H-K-H$, $H-K-H-K$ и т. д., причем фототок колебался между максимальным и минимальным значением (рис. 15), смотря по тому, что было наверху — калий (максимум) или водород (минимум).

Очевидно, в этом случае мы приближаемся к типу сложных слоев IIа или IIб, к сожалению, авторы работали с неразложенным неполяризованным светом и не могли проследить условий возникновения селективности.

Селективный фотоэффект как оптическое явление

Вопрос о природе селективного фотоэффекта влиял неоднократно на всем протяжении изучения этого явления. Были попытки толковать селективный фотоэффект как резонансное явление. Линдеман²⁶, Кэмпбелл²⁷ и Фаулер²⁸, основываясь на представлениях волновой механики, вычисляли вероятность прохождения электронной волны через потенциальный барьер на поверхности

металла и нашли, что при определенной частоте падающего света будет наблюдаться селективный выход электронов. Ольпин^{18а} пытался применить эту теорию к сложным слоям (оксиды и гидриды), и получил удовлетворительное совпадение с опытом. Позже, однако, было показано²⁹, что это совпадение является случайным, так как Ольпин при своих вычислениях пользовался неверными данными для кристаллической решетки; кроме того, против применения этой теории к сложным слоям есть несколько принципиальных возражений, которые заставляют признать рассуждения Ольпина ошибочными (см., например, Лукирский^{25в}, Линфорд⁴).

Все эти теории в центре своих рассуждений ставили самый механизм фотоэмиссии и приписывали появление селективных максимумов тем или другими условиями выхода электронов. В лучшем случае они ограничивались, однако, только предвычислением положения максимума; зависимость от поляризации, угла падения, и самая форма кривой оставались без объяснения.

Наряду с этими теориями уже давно возникала мысль о том, что селективный фотоэффект может быть сведен к чисто оптическому явлению избирательного поглощения света; на это указывает характерный вид кривых селективного фотоэффекта, весьма сильно напоминающих кривые абсорбции света в окрашенных средах, а также тот факт, что светочувствительные слои (II типа) всегда ярко окрашены.

Эта мысль была высказана еще в 1926 г. Полем²¹, который указывал на то, что, измеряя кривую селективного фотоэффекта, мы тем самым меряем электрическим путем кривую абсорбции адсорбированных атомов щелочного металла.

При таком толковании явления мы должны ожидать, во-первых, что сила фототока, отнесенная к единице поглощенной энергии (квантовый выход), будет иметь одно и то же значение для всех длин волн—как это имеет место в случае внутреннего фотоэффекта для окрашенных солей, а во-вторых, как следствие этого, что избирательное поглощение будет наблюдаться только для вектора $E_{\parallel}$ для другого направления электрического вектора пленка должна быть почти прозрачна, иначе говоря, она должна быть дихроична. Кривые поглощения и фототока должны идти параллельно и квантовый выход должен быть близок к одному электрону на квант.

Есть два пути для проверки этого положения: экспериментальный путь—непосредственное измерение количества поглощенной энергии, и теоретический. Поль, а за ним все другие исследователи, кроме Айвса, пользовались экспериментальными методами. Таких методов применялось три: метод черного тела, при котором фотокатоду придается форма полого шара, метод отражения от зеркальных поверхностей фотокатода и метод непосредственного промера количества прошедшего через пленку света.

Очевидно, этот метод неприменим к сложным слоям, и наоборот, оказывается весьма удачным для тонких пленок,

Во всех этих методах мы наталкиваемся на следующие принципиальные затруднения: во-первых, не все электроны, срываемые поглощенным светом, могут выйти на поверхность и проявить себя в фотоэлектрическом токе, очевидно, чем тоньше пленка, тем это число больше; во-вторых, энергия может тратиться не только на срывание электронов: так, например, поглощение света в окрашенных коллоидных системах, содержащих крупные частицы (синяя каменная соль) вызывается (по теории Ми) почти исключительно рассеянием света от этих частиц (консервативное поглощение). Выделение „активного“ поглощения представляется весьма сложным. Наконец, еще один недостаток, относящийся к методу отражения, заключается в неизбежном несовершенстве зеркальных поверхностей фотокатода, имеющих, если принять во внимание вышеизложенную картину, строение сложных слоев, мелкокристаллическую структуру. Какою бы идеально зеркальной на-глаз ни представлялась такая поверхность, все же ее микроскопическая структура скажется на качестве отраженного света, законы отражения которого будут совершенно иные, чем в случае гладких металлических поверхностей.

В самом деле, когда мы имеем нормальное отражение от зеркальной поверхности, интенсивность в отраженном пучке составляет часть

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 = \frac{\nu^2(1+\kappa^2)+1-2\nu}{\nu^2(1+\kappa^2)+1+2\nu}$$

интенсивности падающего света, где $n = (1 - i\kappa)$ а ν и κ — суть оптические константы зеркала. По этой формуле, совместно с вы-

ражением $J = J_0 e^{-\frac{4\pi\nu\kappa}{\lambda_0}}$, и вычислется поглощение $K = \frac{4\pi\nu\kappa}{\lambda_0}$.

Как известно, максимум поглощения почти совпадает по своему положению в спектре с максимумом отражения, являясь лишь слегка смещенным в сторону коротких волн.

В том случае, если поверхность недостаточно гладкая, дело в значительной степени осложняется и начинает зависеть от формы имеющихся неправильностей. В крайнем случае, если бы эти неправильности состояли из мельчайших шариков, как это имеет место при коллоидальном распределении, мы могли бы вычислить поглощение непосредственно по теории Ми, судить же о поглощении по рассеянию в данном случае не представляется возможным, ввиду весьма сложной зависимости между тем и другим. Во всяком случае, мы не имеем возможности утверждать, что в случае не вполне гладких поверхностей ход кривой поглощения будет соответствовать ходу кривой отражения, как это имеет место в случае совершенных зеркал.

Все эти причины чрезвычайно затрудняют получение точных количественных данных; в лучшем случае мы имеем качественные указания на параллелизм между кривыми фотоэффекта и поглощения. Приведем несколько примеров.

Сложные слои (тип Iб и II)

Впервые вопрос о пересчете фототока на единицу поглощенной энергии был поставлен Полем и Прингсхеймом³, которые в 1913 г., пользуясь методом черного тела, получили ряд кривых для Са, К, Na. Флейшер^{3а} в 1927 г., при помощи метода отражения, получил подобные же кривые для калия (рис. 16 и 17). В обоих

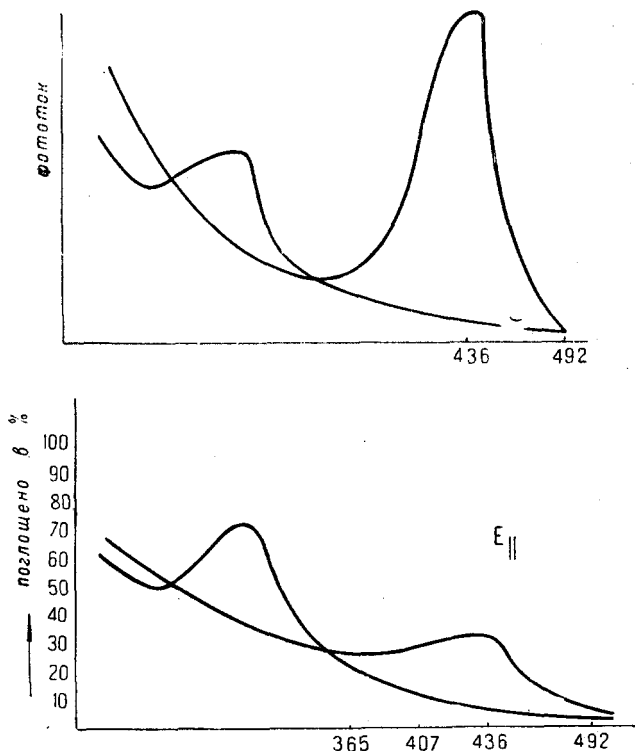


Рис. 16 и 17. Оптическое поглощение и фототок на слое К, обработанном кислородом.

случаях авторы отмечают, что пересчитанный на поглощенную энергию максимум фототока (при 436 μ) выявляется еще сильнее. Однако это утверждение следует рассматривать как недоразумение: хотя абсолютная величина фототока, разумеется, получается больше, но максимум расширяется и становится более плоским, чего и следовало ожидать. Вызвано это обстоятельство тем, что измеренное на опыте поглощение складывается, как мы уже отмечали, из „активного“ поглощения в фотослое и прочих потерь энергии (Fehlabsorption). Весьма вероятно, что эти потери представляются в виде некоторого равномерного фона, налагающегося на избирательный максимум поглощения. Если в кривых Флейшера попробовать вы-

честь этот фон, кривая еще больше поднимется; в предельном случае, когда кривая поглощения вполне будет соответствовать кривой фототока, мы будем иметь равномерную кривую, соответ-

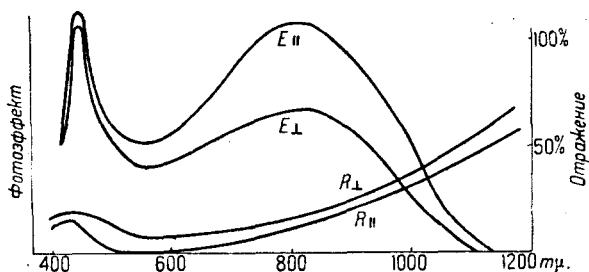


Рис. 18. Фототок и отражение света на сложном слое. $\text{Ag}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{Cs}$.

ствующую квантовому выходу, равному единице. Это действительно мы и видим, сравнивая рис. 16 с рис. 17: максимум при 313 $\text{m}\mu$, очевидно, соответствует очень тонкому слою калия, когда „Fehlabsorption“ не имеет такого большого значения; в этом случае пересчитанная кривая получается вполне монотонной.

Полобный же результат получил в своей последней работе Клуге^{13с}, который тоже пользовался методом отражения. В противоположность Флейшеру, он не вычисляет коэффициента поглощения, а вычерчивает непосредственно промеренные данные для коэффициента отражения. Как и следовало ожидать (см. выше), эта кривая представляется размытой и сдвинутой по отношению к кривой селективного максимума (в сторону коротких волн) (рис. 18), что заставляет автора сделать заключение о полном несо-

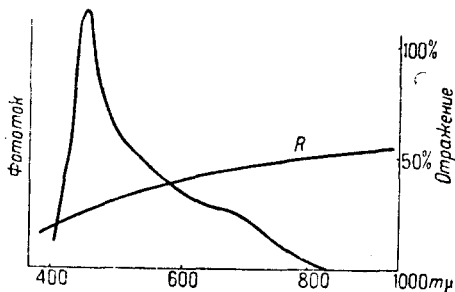


Рис. 19. Фототок и отражение света на фотокатоде $\text{Ag}-\text{Cs}$.

ответствии между кривыми поглощения и фототока. Такое заключение является слишком поспешным: поверхность заведомо недостаточно зеркальна, на что указывает наличие фототока и при $E_{\perp}$, а при таких обстоятельствах, как мы уже отмечали, иного хода кривой отражения мы и не могли бы ожидать. Что минимум отражения все же связан с селективным максимумом, следует из кривых, полученных для фотокатода с плохо выраженным слоем (I тип), здесь кривая отражения идет вполне плавно, соответственно отсутствию длинноволнового максимума (рис. 19).

Чисто качественные результаты мы имеем для комбинированных слоев де-Бура и Тевеса¹²: при адсорбции атомов щелочного металла поверхность соли становилась ярко окрашенной, причем полоса поглощения лежала приблизительно в том же месте, что и максимум фототока.

Все эти результаты показывают, что в сложных слоях имеется несомненная связь между поглощением и фотоэффектом.

Тонкие пленки (тип Ia).

В этом случае можно ожидать более определенных результатов, так как, по всей вероятности, тут почти вся энергия идет на срывание электронов. Кроме того, здесь возможно непосредственное измерение поглощения. Почти одновременно (в 1931 г.) появились две работы, в которых был использован этот метод.

Флейшер¹⁸ получал тончайший слой калия на полупрозрачной золотой фольге; измеряя количество света, прошедшего сквозь фольгу до нанесения слоя калия и после, он мог определить энергию, поглощенную в самом слое. Оказалось, что такой слой поглощает около 4% падающей энергии. Измеряя одновременно с этим фототок, он мог подсчитать квантовый выход, который для $\lambda = 436 \text{ м}\mu$ оказался равным $38 \cdot 10^{-2} \text{ кул/кал}$, что для данной длины волны соответствует выделению одного электрона на 4 поглощенных кванта. Это число—порядка единицы. Этот вывод верен лишь в том случае, если принять, что все фотоэлектроны вырываются только из калия; так как Флейшер работал при оптимальных толщинах пленки, соответствующих максимальной чувствительности, есть основание полагать (см. выше), что в данном случае роль подложки была ничтожна.

Максимум кривой поглощения, по указанию Флейшера, приходится в том же месте, что и максимум фототока (436—440 мμ); к сожалению, он не приводит данных для всех длин волн. Вторым недостатком его работы является то, что он работал с неполяризованным светом.

Этот недостаток восполняется в работе Флейшмана³⁵, произведенной в лаборатории Поля (Геттинген): получая тончайшие слои калия на кварце (на плоской стенке кварцевой кюветы), он не только установил, что невидимые при нормальном падении света пленки при косвенном падении представляются ярко окрашенными, но также и то, что они дихроичны (окраска заметна только при $E \parallel$, при $E \perp$ она пропадает), что является прямым доказательством тесной связи ее с селективным фотоэффектом. Флейшман промерил в проходящем свете при косвенном падении поглощение этих пленок, учитывая при этом потери на отражение и на поглощение самого кварца. Селективный максимум наблюдается только при одном положении электрического вектора; во всех других случаях мы имеем равномерное поглощение, вызванное вероятно, более крупными частичками металла и не зависящее от

направления колебаний. Как положение этого максимума, так и его форма вполне соответствуют селективным максимумам фотоэффекта с калия.

К сожалению, в работе Флейшмана отсутствует вторая, фотоэлектрическая часть исследования, вследствие чего он не мог произвести пересчета на поглощенную энергию.

Таким образом мы видим, что в результате всех произведенных до сего времени экспериментальных работ мы имеем лишь качественные указания, — правда, довольно убедительные, — на наличие параллелизма между кривыми поглощения и селективного фотоэффекта; экспериментальный метод непосредственного измерения поглощения, который в некоторых случаях, например, для тонких пленок на металлической подложке вообще не применим, оказался не в состоянии дать исчерпывающего, количественного ответа на поставленный выше вопрос об оптической природе селективного фотоэффекта.

Как увидим далее, единственно правильным является путь предвычисления поглощения в активном слое; в сложных слоях и в тонких пленках подход, очевидно, должен быть различным.

Сложные слои

В этой области мы еще не имеем никаких данных; постановка вопроса сводится к следующим положениям.

Ряд вышеприведенных фактов указывает на то, что в случае фотоэффекта с окрашенных слоев срывание электронов происходит с частиц щелочного металла, атомарно или коллоидально распределенного внутри решетки соли. Кривые поглощения такого рода окрашенных солей во многих случаях (щелочно-галогидные соли) хорошо изучены, в других — могут быть исследованы; таким образом мы имеем перед собой элементарную задачу сравнения кривых фотоэффекта с известными наперед кривыми поглощения. Однако, здесь надо учесть то осложняющее обстоятельство, что при внешнем фотоэффекте электрон должен преодолеть работу выхода, вследствие чего здесь можно ожидать смещения кривых внешнего фотоэффекта и поглощения по сравнению с соответствующими кривыми при внутреннем фотоэффекте. С подобного рода явлениями мы встречаемся при фотоионизации свободных атомов (ультрафиолетовая область) и атомов, адсорбированных на поверхности соли (см. выше опыты де-Бура и Тевеса) или вкрапленных в кристаллическую решетку (атомарное окрашивание). Таким образом задача сводится к предвычислению этого смещения на основании знания работы выхода, а следовательно, к выяснению связи между фотоэффектом внутренним и внешним — этот вопрос, отмеченный Лукирским ³⁴ еще в 1926 г., выплывает в последнее время и в других областях, например, при изучении вентильного фотоэффекта.

Тонкие пленки.

Задача сводится к предвычислению поглощения отдельных атомов, адсорбированных на поверхности металла. При этом мы должны, однако, считаться с тем обстоятельством, что пленка находится под действием двух пучков света — падающего и отраженного. Как показал еще Винер, при интерференции этих двух пучков над поверхностью металла получается система стоячих волн; в случае идеального проводника узел был бы на самой поверхности. Благодаря конечным значениям проводимости металлов, узел оказывается смещенным, так что на самой поверхности мы имеем конечные значения электрического вектора, которые, однако, будут раз-

личны в зависимости от длины волны, угла падения и поляризации света. Эта кривая распределения интенсивности света накладывается на кривую собственного поглощения; зная обе эти кривые, можно узнать интенсивность света $I = I_0 e^{-kz}$, распределение которой по длинам волн и по углам падения обуславливает тот или иной ход кривой числа со-
рванных электронов.

Эта задача была решена Айвсом совместно

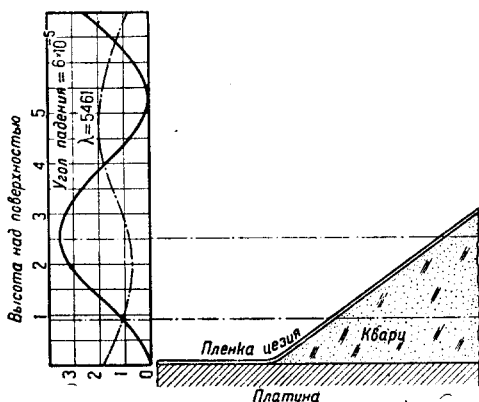


Рис. 20.

с Фрайем^{9d}, разработавшим оптическую сторону явления. Отсылая читателей к оригинальной статье этих авторов, перевод которой помещен ниже, остановимся только на окончательных результатах.

Подсчет производился на основании формул классической электромагнитной теории Максвелла по следующей схеме: сначала вычислялось распределение плотности энергии над поверхностью металлической подложки, затем вводилась поправка на скачок нормальной составляющей электрического вектора, вызванный наличием пленки щелочного металла. Наконец, вычислялось собственное поглощение пленки, принимая во внимание распределение интенсивности внутри самой пленки; разумеется, в заключение учитывалось распределение энергии в спектре. Вычисления распределения интенсивности были произведены для различных расстояний от металлической подложки для пространственной картины стоячих волн.

На рис. 20 слева приведен ход распределения энергии для длины волны при угле падения 60° в различных точках интерференци-

онной картины, для двух положений электрического вектора; как видим, на различных расстояниях от поверхности наблюдаются различные соотношения между интенсивностями света, поляризованного параллельно и перпендикулярно плоскости падения: в некоторой точке они равны, а затем мы имеем картину, обратную той, которая наблюдается на поверхности. В этой точке мы должны были бы ожидать „обратного“ селективного фотоэффекта. Для проверки этого положения Айвс произвел измерения фототока с пленки, помещенной на различных расстояниях от подложки (пленка цезия на кварцевом клине, первая часть рис. 20), и действительно

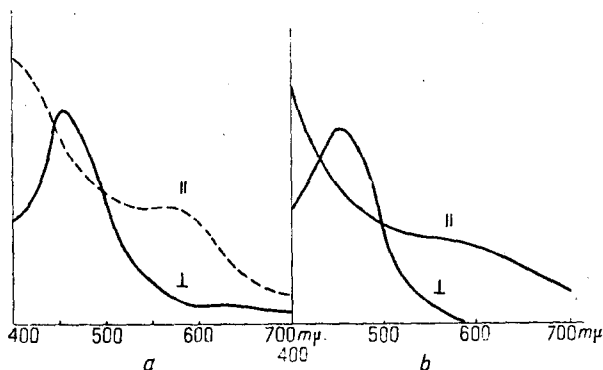


Рис. 21. Пленка цезия на кварце; *a*—фототок, *b*—вычисленное поглощение в пленке.

получил своеобразный ход кривых фототока, весьма аналогичный ходу вычисленных кривых (рис. 21).

Из этих данных вытекает, что кривые селективного фотоэффекта в тонких пленках отнюдь не характерны ни для щелочного металла, ни для подложки, а вызываются исключительно ходом оптических констант того и другого. Это обстоятельство особенно ярко сказывается в том случае, когда подложкой служит серебро с его характерным минимумом отражательной способности в ультрафиолетовой области. Как было отмечено выше, кривые фототока идут не вполне параллельно кривым отражения (или поглощения) серебра; минимум фототока с тонкой пленки натрия на серебре наблюдается не при 316 μ , а при 326 μ , причем для перпендикулярно поляризованного света в этом месте наблюдается максимум (рис. 22). Для еще более тонких пленок минимум передвигается в сторону коротких волн (310 μ) (рис. 8, *a*).

Все эти особенности получают свое объяснение, если произвести подсчет распределения энергии. На рис. 23 приведены вычисленные кривые, дающие: а) распределение интенсивности над поверхностью серебра (соответствует экспериментальным кривым фототока рис. 22) и б) поглощение в самом поверхностном слое

ее ребра (соответствует рис. 8,а). Рис. 23,с дает поглощение в массивном металле. Как видно из сравнения экспериментальных (фотоэлектрических) и вычисленных (оптических) данных, совпадение получается замечательное.

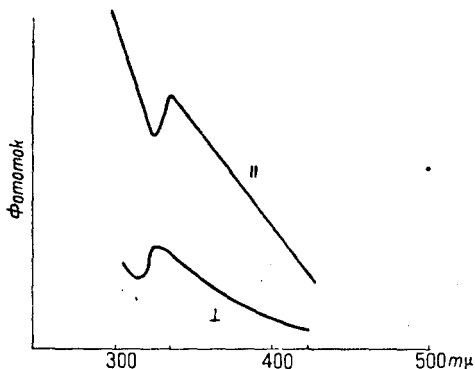


Рис. 22. Фототок с пленки натрия на серебре. Угол падения 60° .

Таким образом работами Айвса и Фрая оптическая природа селективного фотоэффекта, по крайней мере для тонких пленок, является доказанной. Не исключена возможность, конечно, что и сам механизм фотоэмиссии может играть некоторую роль, — как указывает Лукирский ²⁵, должно быть учтено то обстоятельство,

что при освещении различными частотами начальные скорости фотоэлектронов внутри тела будут различны; очень медленные электроны имеют мало шансов выйти наружу, что особенно заметно близ границы, чем и объясняется различный ход кривых поглощения

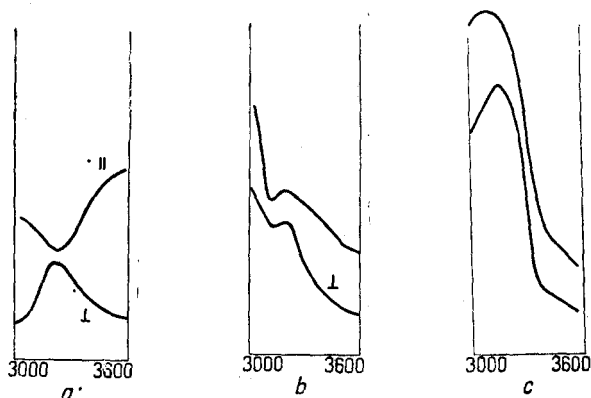


Рис. 23. Оптические свойства серебра, вычисленные для угла падения в 60° ; а — плотность энергии на поверхности серебра, б — поглощение света в самом поверхностном слое, в — поглощение массивного серебра.

щения и фототока в длинноволновой области (рис. 23,а и 22). Однако преобладающую роль, повидимому, играет все же оптическая сторона явления, обуславливающая зависимость как от длины волны, так и от поляризации света.

Как видим, примененный американскими учеными метод параллельного изучения оптических и фотоэлектрических свойств при правильном сочетании теории и эксперимента оказался весьма плодотворным; перенеся изучение явления с плоскости в пространство и показав, что наблюдаемый ход явления есть лишь частный случай более общей пространственной картины, он дал гораздо больше, чем от него можно было ожидать. Остается распространить этот метод на случай слоев на неметаллических подложках, что авторы и предполагают сделать в ближайшем будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hlucka, F. Ztschr. f. Phys., **81**, 66, 1933; **81**, 76, 1933.
2. Richardson O. W. и Compton K. T., Phil. Mag., **26**, 549, 1913.
3. Pohl R. u. Pringsheim P., Die lichtelektrischen Erscheinungen, 1914. (Sammlung Vieweg, Heft 1).
4. Linford L., Recent Developments in the Study of the External Photoelectric Effect, Rev. of Modern Physics, vol. **5**, 34, 1933.
5. Elster J. u. Geitel H., Wied. Ann. **52**, 433, 1894; **55**, 684, 1895; **61**, 445, 1895.
- 6а. Савостьянова, М., О физической природе латентного фотографического изображения, Успехи физических наук, **XI**, 451, 1931.
6. Кравец Т., Савостьянова М., и Фаерман Г., Латентное изображение и сопредельные вопросы научной фотографии ГТИИ, 1934.
7. Sawostianowa M., Ztschr. f. Ph. **64**, 262, 1930.
8. Geitel H., Ann. d. Ph., **67**, 420, 1922.
- 9а. Jves H. E., Phys. Rev., **38**, 1209, 1931.
- 9б. Jves H. E. a. Briggs, Phys. Rev., **38**, 1477, 1931.
- 9с. Jves H. E. a. Briggs, Phys. Rev., **40**, 802, 1932.
- 9д. Jves H. E. a. Fry, T. J. O. S. A., **23**, 73, 1933.
- 9е. Jves H. E. a. Olpin A. R., Phys. Rev., **34**, 117, 1929.
10. Suhrmann R. u. Schallamach, A., Ztschr. f. Phys., **79**, 153, 1932.
11. Brady J. J., Phys. Rev. **41**, 613, 1932.
- 12а. De Boer, J. H. and Tewes, M. C., Ztschr. f. Phys., **65**, 489, 1930.
- 12б. Ztschr. f. Phys., **73**, 192, 1931.
- 12с. Ztschr. f. Phys., **74**, 604, 1932.
- 12д. Ztschr. f. Phys., **83**, 521, 1933.
- 13а. Kluge W. u. Rupp L., Phys. Ztschr., **32**, 163, 1931.
- 13б. Kluge W., Phys. Ztschr., **34**, 115, 1933.
- 13с. Phys. Ztschr., **34**, 463, 1933.
- 13д. Ztschr. f. Phys., **77**, 82, 1932.
- 13е. Ztschr. f. Phys., **82**, 568, 1933.
- 13ф. Ztschr. f. Phys., **67**, 497, 1931.
14. Koller, R. Gen. Electr. Rev., **31**, 476, 1928.
15. Campbell N. R., Ph. Mag. **12**, 174, 1931.
16. Olpin A. R. a. Phys. Rev., **36**, 251, 1930.
b. Phys. Rev., **38**, 1745, 1931.
- 17а. Suhrmann R., Phys. Ztschr. **42**, 929, 1931.
- 17б. Suhrmann R. u. Theissing, Ztschr. f. Phys., **55**, 701, 1929.
18. Fleischer R., Phys. Ztschr., **32**, 217, 1931.
19. Dejardin G. Revue d'optique, **9**, 337, 1930.

20. Elster J. u. Geitel H. a. Wied. Ann., **61**, 445, 1897.
b Phys. Ztschr., **11**, 257, 1910.
c. Phys. Ztschr., **12**, 609, 1911.
21. Pohl R., Naturwiss., **14**, 217, 1926.
22. Gudden B. u. Pohl R., Ztschr. f. Phys., **34**, 245, 1925.
23. Gudels N. u. Kulikowa L., Ztschr. f. Phys., **45**, 801, 1927.
24. Klapheke, Ztschr. f. Ch., **67**, 478, 1931.
- 25a. Lukirsky P. u. Rijanoff, S., Ztschr. f. Phys., **75**, 249, 1932.
- 25b. Лукирский П., О фотоэффekte (Проблемы новейшей физики, ГТТИ, 1933).
26. Lindemann F., Verh. d. D. Ph. Ges. **13**, 482, 1911; **13**, 1107, 1911.
27. Campbell N. R., A discussion on photoelectric cells and their applications, London 1930.
28. Fowler R. H. P., Royal Soc. (A), **128**, 123, 1930.
29. Zachariasen W. H., Phys. Rev., **38**, 2290, 1931.
30. Schultze R., Phys. Ztschr., **34**, 24, 1933.
31. Kundt, Wied. Ann., **27**, 59, 1885.
32. Wood R., Phil. Mag, **38**, 98, 1919; **3**, 396, 1906.
33. Fleischer R. Ann. d. Ph., **82**, 75, 1927.
34. Lukirsky P., Gudris N. u. Kulikowa L., Ztschr. f. Phys., **37**, 308, 1926.
35. Fleischmann R., Gött. Nachr., 252, 1931.