

О ВНЕШНЕМ ФОТОЭФФЕКТЕ НА АДсорБИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ *

Р. Зурман, Бреслау

Оглавление

1. Основные понятия и закономерности.
 2. Исторический очерк.
 3. Общие физические свойства адсорбированных пленок.
 4. Внешний фотоэффект на простых адсорбированных пленках:
 - a) общее влияние газов; действие водорода и кислорода на металлические поверхности;
 - b) влияние обезгаживания на распределение фотоэлектронов по энергиям;
 - c) действие различных газов и паров на поверхность металлов и угля;
 - d) адсорбированные металлические пленки;
 - e) векторный фотоэффект на пленках металла
 5. Внешний фотоэффект на сложных пленках.
 6. Влияние температуры на фотоэффект адсорбированных слоев.
 7. Влияние поля.
- Литература.

Современная техника изготовления фотоэлементов заключается в том, что светочувствительный материал (большей частью щелочные металлы), получаемый в исключительно тонком дисперсном состоянии, наносится или адсорбируется на металлическую поверхность. Подобные системы дают относительно большой выход электронов и отличаются рядом замечательных физических свойств, зависящих от их физико-химического строения. Изучение этих вопросов сильно способствовало углублению наших знаний о природе внешнего фотоэффекта. При помощи полученных данных стало можно объяснить большое число ранее непонятных явлений, как например, влияние газов и явление усталости. Таким образом мы в настоящее время пришли к широкому и всестороннему пониманию фотоэлектрических свойств адсорбированных на поверхности пленок.

1. Основные понятия и закономерности

Прежде чем перейти непосредственно к теме, мне кажется целесообразным коротко изложить основные фотоэлектрические понятия и закономерности.

* *Ergebn. d. exact. Naturwiss.* Перев. С. Ю. Еловича.

Если мы будем освещать маталлическую пластинку, помещенную в вакууме, светом определенной длины волны, то полученный фототок пропорционален интенсивности света. При этом предполагается, что действию света подвергается одно определенное место на катоде, ибо светочувствительность фотокатода, вообще говоря, различна в разных местах.

Если нанести на диаграмму значения фототока, рассчитанные на единицу интенсивности света в зависимости от длины волны этого света, то мы получим кривую спектрального распределения чувствительности, которая сливается с осью абсцисс в стороне длинных волн. Положение этой границы немного изменяется с температурой вследствие дополнительной энергии электронов. Поэтому из кривой нельзя непосредственно определить границы, и ее приходится находить косвенным путем, о чем еще мы в дальнейшем будем вести речь. Таким образом мы получаем границу со стороны длинных волн λ' , в которую не входит уже тепловая энергия электронов. λ' , или предельная частота ν' , связана с работой выхода ψ уравнением Эйнштейна

$$h\nu' = e_0\psi, \quad (1)$$

где h — планковская постоянная (равная $6,55 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек), а e_0 — элементарный заряд (равный $1,591 \cdot 10^{-19}$ кул).

Если облучать черное тело неразложенным пучком света, то получаемый фототок таким же образом зависит от температуры излучателя, как число электронов, испускаемое накалившимся катодом, от его температуры. Именно:

$$I = MT^r e^{-\frac{e_0}{kT}\psi}, \quad (2)$$

где M (отнесенное к единице площади) — есть некоторая универсальная константа, отличная от термоионной постоянной A (равной 60,2 или 120,4 А/см² град³), k — константа Больцмана, равная $1,374 \cdot 10^{-16}$ эрг/град, и r — число, значение которого порядка 2. Фототок I называется „общей фотоэлектрической эмиссией“. При помощи уравнения (2) можно получить сразу, элиминируя влияние возмущающего эффекта движения электронов, величину работы выхода и, следовательно, красную границу фотоэффекта.

Если мы соединим анод фотоэлемента с землей, а катод с электрометром, то при освещении светом определенной длины волны последний зарядится до определенного потенциала V_m , который не зависит от длины волны и зависит от частоты света, согласно соотношению

$$h\nu = e_0 V_m + e_0 \psi.$$

Если $\nu = \nu'$, то, как вытекает из уравнения (1), $V_m = 0$. Уравнение (3) принимает несколько другой вид, когда работы выхода катода ψ_K и анода ψ_A различаются между собой. В этом случае между обоими электродами получается некоторая контактная разность потенциалов

$$V_{K, A} = -(\psi_K - \psi_A), \quad (4)$$

вследствие которой электроны, испускаемые катодом, получают ускорение. Поэтому

$$h\nu = e_0 V'_m + e_0 \psi_K + e_0 V_{K, A}$$

или

$$V'_m = \frac{h\nu}{e_0} - \psi_A. \quad (5)$$

Измеренный максимальный потенциал V'_m , таким образом, не зависит от свойств катода и зависит только от работы выхода анода.

Как можно видеть из зависимости силы тока от напряжения в задерживающем электроны поле, при облучении светом данной длины волны

получаются также и электроны, скорость которых (в вольтах) меньше максимального потенциала V'_m уравнения (5). Отсюда надлежит сделать вывод, что существует некоторое распределение электронов по энергиям. Кривые распределения по энергиям, полученные при одном и том же токе насыщения с одной и той же величиной максимума, мало зависят от частоты падающего света. В то время как большинство авторов раньше принимало, что кривая фотоэлектрической светочувствительности пересекается вполне определенным образом с осью абсцисс, на которой нанесены длины волн, некоторыми другими авторами было высказано предположение, что это пересечение происходит при недостаточно определенном угле. Милликэн и его ученики считали, что найденная рядом авторов неопределенность для чистых металлов объясняется недостаточной спектральной чистотой источников света; Зурман⁴⁷ установил, что эта неопределенность объясняется температурной зависимостью красной границы фотоэффекта. Добавочная тепловая энергия делает возможным испускание электронов, получивших квант энергии меньше того, который нужен для преодоления работы выхода. Зурман обосновывает свою точку зрения тем, что подсчет красной границы (уравнение 2), теоретически дающий границу при абсолютном нуле, всегда дает несколько меньшие величины, чем непосредственно наблюдаемые.

В последние годы Фаулер¹⁴⁵, используя подобные же предположения, развивал на основе представлений Ферми-Дирака-Зомерфельда об электронном газе теорию температурной зависимости внешнего фотоэффекта. Опыты Морриса¹⁵⁴, Уинча¹⁵⁷, Дюбриджа¹⁷⁶ и других, экспериментально установили существование этой зависимости; с помощью же развитой Фаулером теории удалось подсчитать истинную работу выхода, а вместе с тем и красную границу с учетом влияния тепловой энергии электронного газа.

Для фотоэлектрической чувствительности i (в кулонах на квант света частоты ν) при температуре T теория дает

1) для $\delta \leq 0$; $h\nu \leq e_0\psi$

$$i = \text{const} (kT)^2 (c - h\nu)^{-\frac{1}{2}} \left\{ e^{\delta} - \frac{e^{2\delta}}{2^2} + \frac{e^{3\delta}}{3^2} \mp \dots \right\}; \quad (6)$$

2) для $\delta \geq 0$; $h\nu \geq e_0\psi$

$$i = \text{const} (kT)^2 (c - h\nu)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \frac{e^{-2\delta}}{2} \pm \dots \right) \right\} \quad (6a)$$

причем ради краткости мы принимали

$$-\frac{e_0\psi - h\nu}{kT} = \delta.$$

Уравнение (6) относится к области, непосредственно прилегающей к красной границе, т. е. к части кривой фототока, определяемой собственной энергией электронов.

Преобразуем оба уравнения и одновременно вставим выражение $(c - h\nu)^{-\frac{1}{2}}$ в константу, что вполне допустимо вблизи красной границы; получаем

1) для $\delta \leq 0$; $\lg \frac{i}{T^2} = \lg \left\{ e^{\delta} - \frac{e^{2\delta}}{2^2} + \frac{e^{3\delta}}{3^2} \mp \dots \right\} + \text{const}; \quad (7)$

2) для $\delta \geq 0$;

$$\lg \frac{i}{T^2} = \lg \left\{ \frac{\pi^2}{6} + \frac{\delta^2}{2} - \left[e^{-\delta} - e^{-\delta} + \frac{e^{-2\delta}}{2^2} \pm \dots \right] \right\} + \text{const}, \quad (7a)$$

С помощью уравнений (7) и (7а) можно определить ψ из кривой фототока, снятой при определенной температуре. Из уравнений подсчитывают значения $\lg \frac{i}{T^2}$ (с точностью до аддитивной константы) для любых положительных и отрицательных значений δ и полученные числа наносят на график как функцию δ . После этого наносят измеренные величины $\lg \frac{i}{T^2}$ как функцию $\frac{h\nu}{kT}$ в той же системе координат. Последняя кривая сдвинута относительно первой и может быть с ней совмещена путем горизонтального и вертикального передвижений. Горизонтальный сдвиг вследствие выбора масштаба для оси абсцисс (сначала $\frac{h\nu}{kT} - \frac{e_0\psi}{kT}$ потом $\frac{h\nu}{kT}$) равен $\frac{e_0\psi}{kT}$, откуда легко определяется ψ .

2. ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Уже 20 лет назад было замечено, что фотоэлектрическая чувствительность свежей металлической поверхности, находящейся в соприкосновении с воздухом, падает со временем. Это явление, названное „усталостью“, было исследовано в различных направлениях Гальваксом^{1,2} и его учениками.

Другие исследователи, как, например, Вернер¹⁶, Вульф⁸, Крислер¹⁰ и Грейнахер¹⁸, установили, что металлическая поверхность, приготовленная катодным распылением металла в водороде или подвергнутая действию тлеющего разряда, обнаруживает значительно большую эмиссию, нежели при подобной же обработке в атмосфере воздуха или азота.

Одновременно Поль и Прингсгейм наблюдали изменение спектрального распределения чувствительности алюминия и магния, испаренных и осажденных в вакууме; они объяснили это явление химическим изменением поверхности вследствие выделения остаточных газов¹². Точно так же менялась чувствительность поверхности амальгамы кальция, находящейся в вакууме, вследствие обновления поверхности путем переливания амальгамы¹⁴. К сожалению, многие из исследований, делавшихся раньше, проводились с монохроматическим светом и в таких условиях вакуума, которые сейчас уже не могут считаться достаточными. Точно так же и газы, употреблявшиеся исследователями, готовились далеко не безупречным образом. Поэтому все эти эксперименты не могут быть использованы в целях установления роли и влияния газов.

С улучшением вакуумной техники в результате введения диффузионных насосов, а также употребления новых методов отделения газов и вымораживания паров замаски и ртути с помощью твердой углекислоты и жидкого воздуха результаты исследований сделались отчетливее. Гальвакс и Видман смогли сильно снизить чувствительность калия посредством многократной перегонки в вакууме¹⁷; Зенде и Симон²⁸ установили, что чувствительность платины проходит через максимум при обезгаживании ее калением в вакууме; здесь, очевидно, протекают два противоположных процесса, которые могут быть сведены к действию ад- и абсорбиро-

ванного газа: адсорбированный газ обуславливает снижение чувствительности, абсорбированный же газ вызывает увеличение чувствительности.

Влияние газов на чувствительность платиновой поверхности изучалось Зурманом³⁰. Он установил, что находящиеся на поверхности газы сдвигают кривую спектральной чувствительности в сторону коротких волн, в то время как содержание газов внутри металла приводит к сдвигу кривой в сторону длинных волн. Эти результаты позже были подтверждены Дюбриджем⁵⁵ и другими авторами^{37, 48, 56, 60, 54, 141, 179}, причем Дюбридж мог вести обезгаживание еще дальше, чем Зурман.

В то же время Эльстер и Гейтель²⁹ исследовали увеличение чувствительности для видимого света, наступающее после прекращения каления платиновой нити, помещенной в калиевом фотоэлементе. Так как платина не чувствительна в области видимого света, то, очевидно, нужно заключить, что на проволоке адсорбировался невидимый простым глазом весьма дисперсный слой калия, обуславливающий увеличение чувствительности. Эльстер и Гейтель указали, что следует провести опыты по действию поляризованного света на покрытое атомарным калием платиновое зеркало, чтобы установить, существует ли селективный векторный эффект.

Такие систематические исследования на разных металлах были сперва проведены Айвсом^{40, 41, 51}, который, правда, ограничил свои опыты видимой областью спектра. Зурман и Тейссинг^{33, 101} продолжили изучение тонких слоев калия дальше в область ультрафиолетовой части спектра, где они определили светочувствительность в кулонах на калорию. Они открыли некоторые замечательные свойства адсорбированных слоев. В связи с открытыми свойствами адсорбированных слоев Зурману удалось объяснить и влияние газов. Для объяснения полученных закономерностей были использованы как теоретические положения, выдвинутые Шоттки⁷, так и опытные данные по изучению явлений, происходящих на калящейся в вакууме проволоке (Лэнгмюр и Кингдон^{35, 34, 42, 43}, Беккер⁴⁹). В результате было установлено сродство между фотоэффектом и термионной эмиссией^{36, 69, 62}. Так как адсорбированный слой калия приобретает при определенных условиях исключительную светочувствительность даже в длинноволновой части видимого спектра, тонкие слои щелочных металлов получают особое значение в технике изготовления фотоэлементов. Поэтому в последние годы было проведено очень много исследований адсорбированных пленок, именно, с точки зрения увеличения чувствительности фотоэлементов; эти исследования дополнили и углубили изучение внешнего фотоэффекта. В этих работах принимали участие Бейнбридж, Зурман, Кэмпбелл, Олпин, Коллер, Де-Бур, Тевес, Клюге и другие*. Ряд исследований, имевших своей целью изучение внешнего

* Результаты изложены большей частью в патентных заявках; заявки относительно особенно важных фотокатодов, в которых слой калия нанесен на слой окиси металла, сделаны почти одновременно в конце 1927 г. и в начале 1928 г. Бейнбриджем, Зурманом и Кэмпбеллом.

фотоэффекта, велся Айвсом, Зурманом, Лукирским и его сотрудниками. Благодаря всем этим работам, так же как и работе Флейшмана и теоретической работе Фаулера и Кэмпбелла, разъяснение явлений спектрального и векторного селективного фотоэффекта за последнее время значительно подвинулось.

3. ОБЩИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

Для понимания фотоэлектрических свойств адсорбированных пленок целесообразно остановиться сначала на физико-химических особенностях адсорбированных атомов, иначе называемых „адатомами“⁸⁵. Мы можем ограничиться рассмотрением влияния адатомов на металлические поверхности.

Если внести в электронную трубку, снабженную вольфрамовой нитью накала, немного цезия, упругость пара которого при комнатной температуре равна 10^{-6} Hg, то уже при 300° C, когда чистая вольфрамовая нить заведомо еще не дает заметной эмиссии, мы тем не менее наблюдаем значительную, вполне измеримую эмиссию. С повышением температуры катода растет и электронный ток, достигает максимума и при температуре 1000° принимает то же значение, которое дает чистая вольфрамовая нить в вакууме. При достаточно высокой температуре (около 1500°) можно наблюдать, что при переключении электродов с проволоочки исходит ток положительных ионов цезия.

Атомы цезия при неслишком высоких температурах удерживаются на поверхности вольфрама адсорбционными силами и снижают работу выхода электронов. Теплота испарения адатомов цезия с чистой поверхности вольфрама по Тэйлору и Лэнгмюру²¹¹ равна 65 100 кал (2,83 eV) и во много раз больше таковой для чистого цезия (18 тыс. кал). Так как атомы цезия при высокой температуре уходят с поверхности вольфрама в виде положительных ионов, то отсюда вытекает, что прилипающие к поверхности адатомы претерпевают глубокое изменение уже при более низких температурах; можно предположить, что они поляризуются и их валентный электрон втягивается в поверхность металла. Поляризованные атомы образуют двойной слой с положительным зарядом, направленным наружу, и поэтому снижают работу выхода⁷.

Степень поляризации, очевидно, зависит от величины электронного сродства металла—носителя адатомов, т. е. от его работы выхода, и от величины потенциала ионизации, т. е. от электронного сродства адатомов. Атомы калия и цезия, адсорбированные на одном и том же металле, снижают работу выхода не в одинаковой степени. При одинаковом заполнении поверхности действие цезия значительно больше.

Сильно электроотрицательные атомы, как, например, атомы кислорода, увеличивают работу выхода вследствие образования наружного электроотрицательного слоя. По новейшим работам Зурмана и Сцеша²¹⁹, относящимся к водороду на платине, серебре, таллии и алюминии, снижение работы выхода идет линейно с паде-

нием работы выхода металла-носителя. Слабое окисление вольфрамовой или серебряной поверхности, сильно повышающее работу выхода, вызывает поляризацию адсорбированных щелочных атомов, более сильную, чем на чистой поверхности металла.

Вышеупомянутый максимум эмиссии, который наступает с повышением температуры проволоки, может быть объяснен следующим образом. При данной упругости паров цезия число падающих в секунду на 1 см^2 атомов цезия n постоянно. Число испаряющихся обратно атомов n' — функция температуры катода; чем выше эта температура, тем скорее приближается величина n' к значению n . При более низкой температуре n' , конечно, меньше n . Если $n' = n$, а температура так высока, что каждый падающий атом цезия оставляет поверхность уже в виде иона, то число исходящих с поверхности катода ионов (при перемене полюсов) может служить мерилем для n .

Если $n' < n$, то поверхностная концентрация нарастает с временем, а работа выхода ψ сначала понижается и притом примерно пропорционально заполнению, пока диполи цезия еще находятся друг от друга на столь больших расстояниях, что не взаимодействуют друг с другом. Для величины ψ важно не одно только место на поверхности катода, а целый ряд этих мест. В случае не вполне однородного распределения диполей сохраняется то положение, что изменение $\Delta\psi$ работы выхода пропорционально моменту $pN_0\theta$ двойного слоя. Здесь p — величина диполя, N_0 — число диполей при $\theta = 1$. При увеличении заполнения это уже неверно, ибо действующие друг на друга диполи взаимно ослабляются. Работа выхода падает менее, чем этого требует прямая пропорциональность. Наконец, взаимное ослабление перевешивает, и ψ снова возрастает, особенно когда диполи перекрываются, после образования мономолекулярного слоя. Существует, следовательно, наиболее благоприятное заполнение θ_0 , при котором работа выхода имеет при данной температуре наименьшее значение, а электронная эмиссия — наибольшее.

С увеличением покрытия металла уменьшается также теплота испарения атомов. В опытах Тэйлора, Ленгмюра²¹¹ она составляет для $\theta = 0,67$ — 44 500 кал (1,93 V), а для $\theta \cong 1$ — 40 800 кал (1,77 eV). Поэтому число испаряющихся атомов n' должно увеличиваться как со временем, так и с возрастающим θ , пока при наступлении равновесия n' не станет равно n . Чем ниже температура накаленной нити, тем больше значение равновесного покрытия θ_g . При комнатной температуре оно может составлять несколько атомных слоев; с повышением температуры покрытие уменьшается и в конце доходит при достаточной высокой температуре до нуля.

Понижение заполнения θ_g с повышением температуры нити и зависимость работы выхода от θ позволяют понять, как достигается максимум эмиссии при повышении температуры, ибо при повышении температуры θ_g проходит через оптимальное значение θ_0 . Помимо температурного максимума, при низких температурах на-

блюдается, еще до установления равновесного покрытия временной максимум эмиссии при значении $\theta = \theta_0$. При высоких температурах, когда θ_g лежит ниже θ_0 , вместо временного максимума наступает некоторое предельное значение эмиссии.

Какому покрытию соответствует θ_0 ? Можно предположить, что оно либо равно единице либо близко к единице; именно тогда работа выхода имеет наименьшее значение. Опыты Беккера⁴⁹ подтвердили это предположение. Беккер подсчитал, с одной стороны, число молекул в мономолекулярном слое на металле, с другой же стороны, он определил из числа молекул n , падающих в единицу времени на 1 см^2 , и из времени, протекающего до достижения временного максимума, число N_0 молекул, испарившихся до наступления этого максимума. Для N он получил величину $3,8\text{—}4,0 \cdot 10^{16}$ атомов на 1 см^2 , для N_0 $3,7 \cdot 10^{16}$ атомов на 1 см^2 ; отсюда $\theta_0 = \frac{N_0}{N} = 0,97\text{—}0,92$. В методе Беккера для определения θ_0 предполагается заранее, что при выбранной для измерения температуре каждый падающий атом цезия прилипает к поверхности. Если это не имеет места при более высоких температурах, то временной максимум должен достигаться позже, и N_0 поэтому будет слишком велико. При более низких температурах эмиссия слишком мала, чтобы ее можно было точно измерить. Очень стоило бы повторить опыты Беккера при очень низких температурах, измеряя эмиссию электронов по фотоэффекту.

Другой путь для определения θ_0 был использован Тэйлором и Лэнгмюром²¹¹. Они ввели для электронной эмиссии две параллельно натянутые нити, расстояние между которыми точно известно. Нить А, заполнение на которой определяется, быстро нагревается в поле, удаляющем положительные ионы, так что все адсорбированные атомы уходят с нити.

Известная часть попадает на нить В, нагретую до 1500°C ; падающие на В атомы удаляются уже в виде ионов, что может быть измерено гальванометром. В этом методе предполагается, что на поверхности нити А все атомы распределены совершенно равномерно и испаряются во все стороны вполне одинаково. Таким путем достигается сначала равновесное заполнение θ_g при настолько высокой температуре, что θ_0 еще не достигается. При понижении температуры θ_g увеличивается, пока не получается предельного значения θ_m , наступающего при 325°K . Дальнейшее увеличение θ может наступить только тогда, когда мы охладим нить А ниже температуры, при которой находится прибор. Пока температура А выше температуры бани, величина θ_m снова восстанавливается. Авторы считают, что θ_m соответствует моноатомарному заполнению. θ_m равно $4,8 \cdot 10^{14}$ атомов на 1 см^2 ; подсчет этой величины из величины поверхности проволоки дает $3,6 \cdot 10^{14}$ атомов на 1 см^2 . Это разногласие они относят за счет коэффициента шероховатости поверхности вольфрамовой нити.

Если θ_m соответствует моноатомарному заполнению поверхности большей в отношении $4,8:3,6$, чем это рассчитывается из раз-

меров нити, то оптимальная эмиссия достигается при $\theta_0 = 0,67$. Именно при этом заполнении диполи начинают так сильно взаимодействовать, что дальнейшее прибавление адатомов уже не уменьшает, а увеличивает работу выхода. Дальше, если температура вольфрамовой нити только незначительно выше температуры бани, на поверхности уже не может образоваться многослойный осадок атомов цезия. Это может казаться неубедительным, поскольку исследования в области фотоэффекта делают весьма вероятным образование многоатомных слоев уже при комнатной температуре. Кроме того, надо отметить, что отношение $4,8:3,6 = 1,33$, которое мы имеем для оценки поверхности нити по сравнению с геометрической, очень близко к величине, полученной Беккером, Тэйлором и Лэнгмюром для оптимального заполнения поверхности. Эта величина колебалась у этих авторов между 1,45 и 1,37. Поэтому мы не можем считать, что вопрос о величине оптимального заполнения однозначно решен. Во всяком случае достоверно, что оптимальное заполнение θ_0 лежит между 0,67 и единицей.

Мы до сих пор пользовались предположением о том, что чистая металлическая поверхность совершенно однородна во всех своих частях по отношению ко всем адсорбированным атомам. С этой точки зрения теплота испарения адатомов на всех точках поверхности должна быть одинакова и может зависеть только от концентрации последних в рассматриваемом участке. Однако все это уже неверно, если мы будем рассматривать весьма малую область поверхности. Опыты Тэйлора и Лэнгмюра²¹¹ показали, что доля активных мест на поверхности вольфрамовой нити составляет только 0,5% всей поверхности ее. На этом участке поверхности адатомы связаны с атомами поверхности особенно сильно, так что теплота испарения атомов цезия на этих активных местах на 37% больше, чем на остальных участках поверхности. Пропорциональность между заполнением поверхности и снижением работы выхода указывает на то обстоятельство, что адатомы, сидящие на поверхности, не взаимодействуют друг с другом. Отсюда же можно заключить, что активные места распространены равномерно по всей поверхности.

Если считать поверхность, помимо активных мест, не вполне гомогенной, то, очевидно, и в этой области величина теплоты испарения l' будет отличаться от средней величины l . Если $l' > l$, то в этой области будет больше адатомов, если же $l' < l$, то, наоборот, адатомов будет меньше.

При определенных условиях атомы, адсорбированные на твердой поверхности, обнаруживают некоторую подвижность. Так например, опыты Беккера и Бреттена^{85,109,195} показали что торий, адсорбированный при $T = 1500^\circ\text{K}$ на одной стороне вольфрамовой полоски, обнаруживается и на другой стороне ее. При температуре 1655°K он начинает заметно с нее испаряться. Скорость диффузии адсорбированных атомов зависит от степени заполнения. Температурная зависимость скорости диффузии дает возможность подсчитать теплоту этого процесса; она оказывается равной

110 000 кал. При покрытии нити барьером приходится нагревать ее до 900°K , чтобы добиться равномерного покрытия обеих сторон проволоки¹⁰⁹. Величина энергии активации для поверхностей диффузии цезия на вольфраме была определена Лэнгмюром и Тэйлором¹⁸⁵ в размере 14 000 кал. Наличие энергии активации для диффузии по поверхности указывает на то обстоятельство, что адсорбированные на кристаллической поверхности атомы занимают не любые места, но принуждены совершать при достаточно высокой температуре колебания между определенными местами адсорбции.

Атомы, образующие второй адсорбированный слой, обнаруживают еще большую подвижность. В опытах Тэйлора и Лэнгмюра коэффициент конденсации падающих атомов цезия делался равным единице, когда $\theta = 0,98$. Атомы, образующие первый слой при падении своем на чистую поверхность, должны до тех пор двигаться по ней, пока не найдут для себя свободного места. Так как число атомов, находящихся во втором слое, много меньше числа атомов в первом адсорбированном слое, то и подвижность их при относительно более низких температурах должна быть значительно меньше. Таким образом на неоднородной в отношении теплоты испарения поверхности могут быть как сгущения, так и пустые участки; особенно это должно проявляться в том случае, если мы будем проводить испарение металла при охлаждении адсорбирующей поверхности.

4. Внешний фотоэффект на простых адсорбированных пленках:

а) Общее влияние газов на фотоэффект; действие водорода и кислорода на фотоэффект металлических пленок

Ряд исследователей, как, например, Кобер, Зенде и Симон^{18,28} показали, что фоточувствительность накаливаемой платины или палладия, полученная при освещении кварцевой ртутной лампой и регистрируемая при прерываемом каждые 5 сек. накаливании, сначала быстро возрастает до максимума, затем снижается до нескольких процентов этой последней величины (рис. 1). Этот ход чувствительности был связан Зурманом³⁰ со сдвигом длинноволновой границы сначала в сторону длинных волн до 350 м μ , затем в область коротких волн. Дюбридж⁵⁵ повторил опыты Зурмана, пользуясь более совершенным фотоэлементом, и нашел, что при усилении обезгаживания можно добиться сдвига до 194 м μ . Фотоэлемент, который употреблял Дюбридж (рис. 2), совершенно не имел шлифов; фотоэлемент включает в себя электрически нагреваемую платиновую фольгу Pt , цилиндр C_2 , играющий роль анода, два предохранительных цилиндра C_1 и C_3 и припаянное кварцевое окошечко. Кусок металлического магния Mg после обезгаживания возгоняется и служит геттером.

Ход кривой фоточувствительности, изображенный на рис. 1, был объяснен Гальваксом следующим образом: при повышении температуры уменьшается количество адсорбированных на поверхности мешающих электронной эмиссии газов; в результате фоточувствительность растет. С дальнейшим прокаливанием нити новое выделение газов из нити приводит уже к падению фоточувствительности²⁴. Таким образом наличие адсорбированных на поверхности газов мешает фотоэффекту, в то время как содержание газов внутри нити является необходимым условием фотоэффекта. Вопрос о том, какой же газ действует, остается открытым.

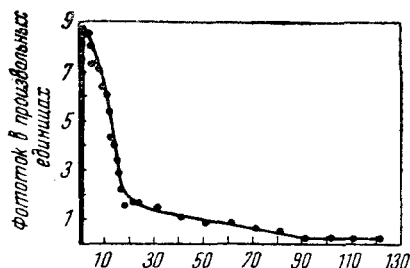


Рис. 1. Фотоэмиссия платиновой фольги при освещении кварцевой лампой в зависимости от числа накаливаний в вакууме

Чтобы ответить на последний вопрос, Герман⁴⁵ поставил следующий опыт. Он обезгаживал платиновую фольгу, а потом нагревал ее в водороде и в кислороде. В то время как прокалывание в атмосфере водорода сильно повышало фоточувствительность, нагревание в кислороде производило противоположное действие. Фрезе²⁶ отмечал подобные же влияния выделяющегося водорода, с одной стороны, и азотной кислоты и выделяющегося кислорода, с другой. Некоторые авторы^{38,20} констатировали положительное влияние кислорода на фоточувствительность, но в этих случаях влияние кислорода нужно отнести за счет особых факторов. Вообще же говоря, кислород снижает фоточувствительность даже на весьма чистой поверхности ртути⁷².

Положительное влияние водорода наблюдалось всегда. Даже в случае серебряно-палладиевых сплавов различного состава, растворяющих водород при высоких температурах, Крюгер и Эмер констатировали значительный фотоэффект и при низких температурах^{33,21}. Дальнейшие исследования этого явления для серебряно-палладиевого и золото-палладиевого сплавов производились Шнейдерманом¹⁹². К сожалению, им не были сняты спектральные кривые фоточувствительности^{33,21,192}.

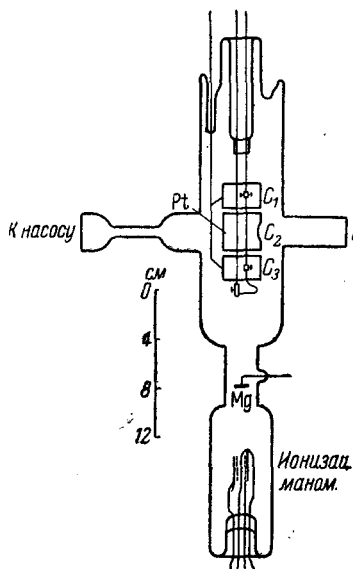


Рис. 2. Фотоэлемент применявшийся для исследования металлической фольги.

В противоположность точке зрения Гальвакса на влияние находящихся внутри металла газов Клумб⁷⁶ показал, что поверхностное покрытие газами тантала, вольфрама, молибдена, никеля и палладия вызывает увеличение фоточувствительности; в то же время

им было показано, что нахождение газов внутри металла несущественно для фотоэффекта. Что же касается водорода, то Клумб приписывает ему специфическое, усиливающее действие на фотоэффект. К той же точке зрения пришел и Бомке¹³⁶ в опытах с кадмиевым фотоэлементом.

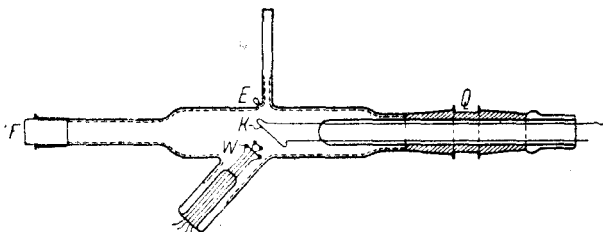


Рис. 3. Фотоэлемент, служивший для изучения fotocувствительности металла, который предварительно нагревается и бомбардируется газовыми ионами

Грейнахер¹³ в своих старых исследованиях также указывает на влияние покрытия поверхности металла водородом; он констатировал при этом увеличение fotocувствительности к неразложенному свету для различных металлов, подвергнутых действию тлеющего разряда. Прекращение разряда снова снижает фотоэффект, что можно отнести за счет возрастания вакуума.

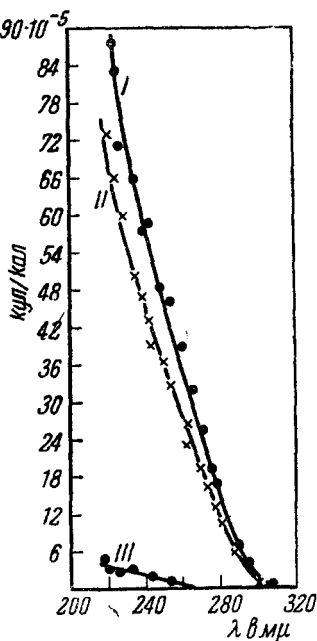


Рис. 4. Влияние тлеющего разряда в H_2 и электронной бомбардировки на fotocувствительность серебра. I — после разряда, II — через 2 часа, III — после электронной бомбардировки

Работы Зурмана^{102,103} выяснили причины действия газов на фотоэффект. Зурман показал, что увеличение fotocувствительности вызывается адсорбированными на поверхности атомами водорода.

На рис. 3 показан фотоэлемент, снабженный кварцевым отростком Q и кварцевым окошечком F; металлическая пластинка K служит катодом, анодом же служит посеребренный внутри участок E с соответствующим отводом. Шлиф смазывается с наружной стороны замазкой, предварительно откачанной в вакууме и имеющей весьма малую упругость паров. При нагревании вольфрамовой нити W в водороде можно получить некоторое количество ионов, а, подобрав подходящие электрические поля, можно посадить эти ионы на металлическую фольгу; кроме того, можно бомбардировать K электронами с W.

Тлеющий разряд в водородной атмосфере весьма сильно повышает чувствительность серебра и золота; даже после нескольких часов стояния в ва-

кууме фоточувствительность остается почти постоянной. Только бомбардировка электронами из W снижает фоточувствительность до ее первоначальной величины (рис. 4). Что действие тлеющего разряда сводится к покрытию поверхности Н-ионами, видно из рис. 5. Если наложить электрическое поле, мешающее адсорбции водородных ионов на металле, фоточувствительность возрастает весьма слабо. Если же наложенное поле способствует адсорбции ионов на поверхности металла, фоточувствительность сильно растет.

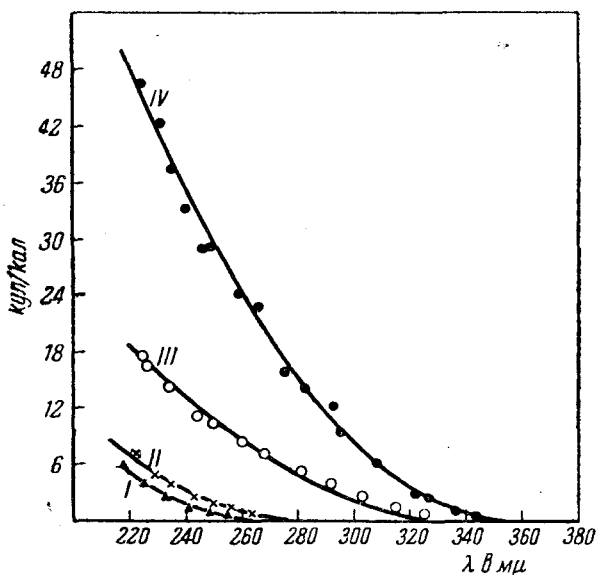


Рис. 5. Влияние бомбардировки H^+ -ионами на фоточувствительность серебра. I — после электронной бомбардировки, II — после ионизации полем противоположного направления, III — после обработки H^+ , IV — после дальнейшей обработки H^+

Из всего вышеизложенного следует заключить, что попадающие на поверхность Н-атомы образуют H_2 -молекулы только по достижении какой-то определенной концентрации. Это вытекает из того, что H_2 не увеличивает фоточувствительность, но либо совсем не влияет⁶⁶ на фотоэффект либо даже снижает его^{23, 9, 136}. Атомы же водорода, образуя диполи, уменьшают работу выхода.

Влияние каления металла можно свести теперь к посадке диффундирующего атомарного водорода на поверхность и происходящей вследствие этого снижения работы выхода.

Электронная бомбардировка удаляет Н-атомы и снижает фоточувствительность, что можно видеть по рис. 6 и 7¹⁰³.

С увеличением бомбардировки фоточувствительность проходит через максимум и затем падает до весьма малой величины. Парал-

тельно этому идет сдвиг длинноволновой границы в сторону длинных волн и понижение кривой в стороне коротких волн. Начальная

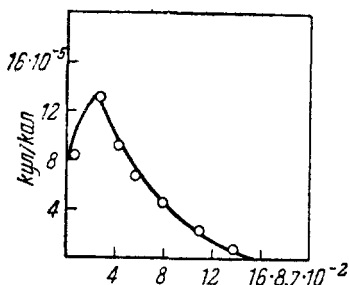


Рис. 6. Изменение фоточувствительности платины (для $\lambda = 265,5$ мμ) свежепрокаленной в вакууме посредством электронной бомбардировки

высокая фоточувствительность может быть восстановлена с помощью повторного кратковременного каления и затем совершенно устранена электронной бомбардировкой. Это может продолжаться до тех пор, пока не будет исчерпан весь водород, содержащийся в металле*.

Максимум кривой рис. 6 нужно отнести за счет Н-атомов; Н-атомы могут получаться в результате электронной бомбардировки молекул H_2 и затем уже обуславливать повышение фоточувствительности.

Лэнгмюр²² принимает существование двух форм водорода на поверхности вольфрамовой нити. К этому заключению его приводят данные по механизму диссоциации и тер-

мическому коэффициенту аккомодации H_2 на вольфраме. Если равновесие между этими формами водорода при температуре каления нити благоприятно форме, обуславливающей снижение работы выхода электронов, то охлаждение нити до комнатной температуры может заморозить это равновесие и сохранить, следовательно, его и для низких температур. Можно принять, что форма водорода,

* Р. Стюарт (Phys. Rev. 45, 488, 1934) наблюдал образование адсорбированных слоев паров органических соединений на электродах под влиянием электронной бомбардировки в разрядных трубках, в которых концентрация паров органических веществ не превышала 10^{-5} мм Hg. Автор предполагает, что такие слои образовывались и у всех ранее упомянутых исследователей; однако в его опытах бомбардировка ионами водорода всегда приводила к повышению фоточувствительности, что противоречит тем следствиям, которые можно сделать из его же предположения. Поэтому опыты Стюарта не могут помочь в разъяснении изложенных выше фактов.

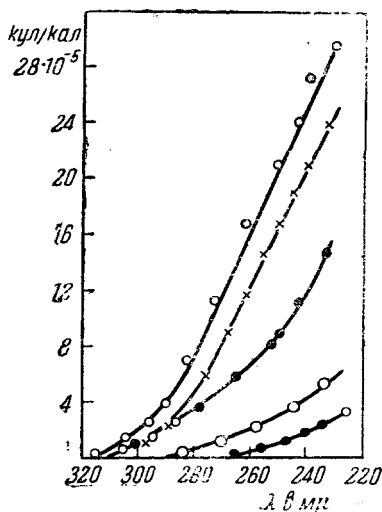


Рис. 7. Спектральная фоточувствительность платины. Верхняя кривая — платина покрыта водородом, после каления в течение 10 сек. в вакууме при 1000° С. Остальные кривые — снижение фототока вследствие уменьшения покрытия поверхности водородом в результате электронной бомбардировки

благоприятствующая фотоэффекту, адсорбирующаяся на поверхности, — атомарная.

Новейшие опыты¹⁹⁴ Бэте показывают, что молекулярный водород не влияет на электронную эмиссию. Точно так же не влияет на фотоэффект диффузия водорода через нагретую платиновую трубку; то же самое происходит, если греть металл в водороде, предварительно пропущенном над натриевокалиевым сплавом.

Напротив, автор наблюдал рост fotocувствительности, если в этом водороде производился тлеющий разряд или если каление металла проводилось в водороде, полученном электролитически или взятом из бомбы; то же происходило, если водород пропусклся через платинированный асбест или же очищался вымораживанием жидким воздухом.

Бэте принимает, что последние методы очистки водорода недостаточны, чтобы освободить его полностью от весьма малых количеств примесей (водяных паров или кислорода), каталитически ускоряющих диссоциацию молекулярного водорода на атомы. К сожалению, эти интересные опыты не вполне безупречны, ибо в них применялся пинцин (для шлифов и янтарных изоляторов), дающий даже при комнатной температуре заметную упругость пара.

Если мы приведем атомарный водород в соприкосновение с металлической поверхностью, то мы получим такой же ход кривой fotocувствительности, как и в случае тлеющего разряда. Зурман и Сцеш провели такие опыты на платине, серебре, алюминии и таллии²¹⁹. Поверхности этих металлов готовились испарением в вакууме. В то время как fotocувствительность платины и серебра увеличивалась с увеличением длины волны, fotocувствительность таллия при этом немного снижалась; чувствительность же алюминия падала весьма сильно.

Кривая спектральной fotocувствительности хорошо выражается уравнением Фаулера⁽⁷⁾ и ^(7a); поэтому можно подсчитать работу выхода у чистой и покрытой атомарным водородом поверхности и, следовательно, определить изменение работы выхода ψ , наступающее вследствие адсорбции атомного водорода. Рис. 8 показывает, что $\Delta\psi$ зависит линейно от ψ .

Если считать, что $\Delta\psi$ является мерой поляризации адсорбированных атомов водорода, то чем выше работа выхода, тем сильнее идет поляризация.

По Бомке¹³⁶ незначительные количества водяного пара на поверхности кадмия усиливают фотоэффект. Это нужно отнести за счет образующегося из водяного пара атомарного водорода. Кроме того, известно, что сухой аргон снижает фотоэффект (рис. 9) в противоположность влажному, усиливающему его (рис. 10, кривая 2). Однако большие количества влаги действуют уже снижающим фотоэффект образом (рис. 10, кривая 3). Вполне возможно,

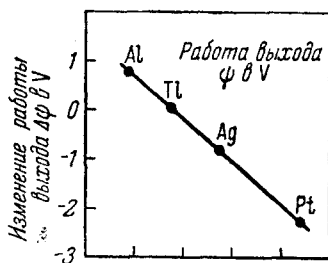


Рис. 8. Изменение работы выхода $\Delta\psi$ на поверхностях разных металлов, покрытых атомарным водородом

что первые молекулы воды, попадая на чистую поверхность металла, каталитически расщепляются, причем здесь образуется атомарный водород.⁵

Описанные факты заставляют признать, что точка зрения Гальвакса на влияние газов на фотоэффект может быть признана верной только частично.

Если „очищать“ металлическую поверхность спиртом или азотной кислотой, то такая поверхность весьма мало фоточувстви-

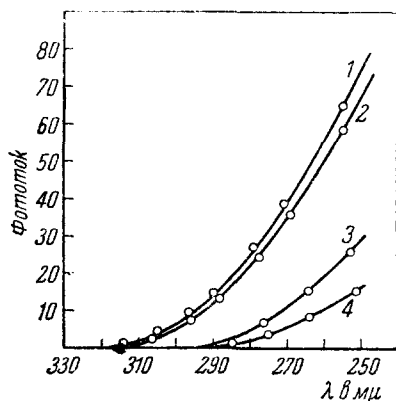


Рис. 9. Действие сухого аргона на фоточувствительность чистой, испаренной в вакууме поверхности кадмия: кривая 1 — чистая поверхность, кривая 2 — после обработки Ag (давление 0,03 мм); кривая 3 — обработка Ag при давлении 1 мм; кривая 4 — обработка Ag при давлении 4 мм

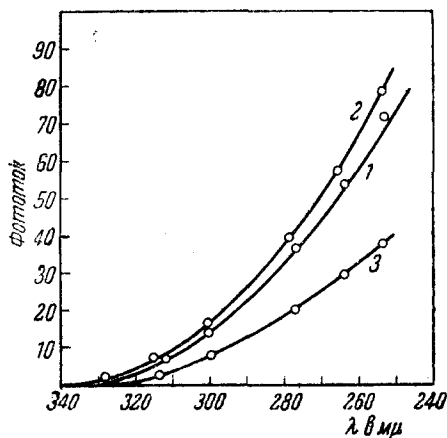


Рис. 10. Действие влажного Ag на фоточувствительность чистой полученной испарением в вакууме поверхности кадмия. Кривая 1 — чистая поверхность. Кривая 2 — действие 0,1 мм влажного Ag. Кривая 3 — действие 0,5 мм влажного Ag

тельна; причину этого явления можно полагать в адсорбции электроотрицательных частиц, каковы, например, атомы кислорода.

Повышение фоточувствительности после кратковременного накала в вакууме нужно приписать адсорбции молекул, образующих диполи с направленными наружу положительными полюсами; таковы, например, водородные атомы. Действие обезгаживания состоит, с одной стороны, в удалении с поверхности электроотрицательных молекул, а с другой, в удалении адсорбированного водорода, являющегося источником атомов, снижающих работу выхода. В конце концов остается чистая металлическая поверхность с обычной высокой работой выхода.

Теперь понятно, что металлы должны себя вести по-разному при прокаливании в вакууме. Если, например, металл содержит мало или совсем не содержит атомарного водорода, а несет на

себе электроотрицательный адсорбированный слой, то обезгаживание приведет к возрастанию фотоэффекта вплоть до определенной постоянной величины^{95, 199}.

Если же с самого начала на поверхности перевешивает электроположительный слой, то фотоэффект будет снижаться, пока не достигнет постоянного конечного значения. Весьма существенной является температура обезгаживания⁶⁸, так как от нее, вероятно, зависит количество благоприятствующей фотоэффекту формы водорода. При одной и той же температуре оптимальные отношения обеих этих форм для разных металлов должны быть различными.

б) Влияние обезгаживания на распределение фотоэлектронов по энергиям

Согласно развитой выше точке зрения фотоэлектроны, покидающие поверхность, принадлежат металлу, а никак не адсорбированным молекулам. Адсорбированные молекулы уменьшают или увеличивают работу выхода. Если же адсорбированные молекулы сами являются источниками электронов, то покрытые газом металлические поверхности должны давать исключительно универсальное распределение скоростей с резко выраженным предпочтением для максимальной скорости (в вольтах), подсчитанной по уравнению (5); это было действительно наблюдеено Лукирским и Прилежаевым⁷⁸ на фотоэффекте тонких металлических слоев.

Действительно, можно вполне установить влияние адсорбированных газов на распределение скоростей, но только в смысле влияния на снижение работы выхода.

Если при обезгаживании удаляются электроотрицательные газовые молекулы, то это должно быть связано с увеличением числа медленных электронов, так как последние в большей степени будут задерживаться двойным слоем, отрицательный заряд которого обращен наружу. Поэтому в случае усталости или, по-предыдущему, в случае образования двойного слоя число электронов с малыми скоростями должно уменьшаться значительно сильнее. Это и показал Клемперер³².

Для состояния с наиболее благоприятной газовой адсорбцией, когда работа выхода снижается сильно, следует ожидать увеличения доли медленных электронов в большей степени, чем это имеет место при обезгаживании. Чем дальше идет обезгаживание, тем больше увеличивается доля быстрых электронов. Ланг²⁰⁶ проверил эти заключения на фотоэффекте массивного платинового слоя, облученного светом $\lambda = 254 \text{ м}\mu$. Он изучал распределение скоростей перед обезгаживанием как в области максимума фоточувствительности, так и за ним; Ланг применил задерживающее центральное электрическое поле и получил зависимость между силой тока и напряжением.

Получение слоя платины велось им посредством катодного распыления на кварцевую поверхность. Обезгаживание платинового налета достигалось нагреванием кварцевой пластинки радиацией от специально для этой цели накаливаемой вольфрамовой нити.

Кривые, дающие зависимость между силой тока и напряжением, показаны на рис. 11. Нужно помнить, что кривая распределения по энергиям получается дифференцированием кривой сила тока —

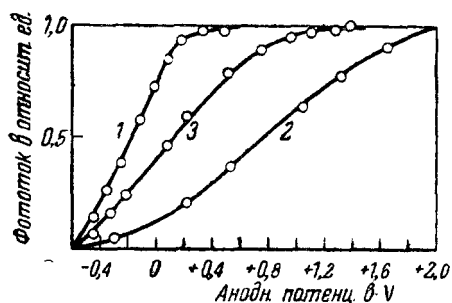


Рис. 11. Кривая сила тока — напряжение в центральном задерживающем поле. Слой платины взят в разные стадии обезгаживания. Кривая 1 — вначале, кривая 2 — при maximumе фоточувствительности, кривая 3 — за maximumом

чения работа выхода не достигает, ибо при этих опытах обезгаживание велось далеко не до конца.

На рис. 12 показаны кривые с поправкой на контактный потенциал. Максимальный потенциал V_m [уравнение (5)] сильно возрастает от кривой 1 к кривой 2 и затем (кривая 3) падает.

Все это можно понять с точки зрения начального снижения и последующего увеличения работы выхода катода; здесь можно также ожидать сдвига красной границы. Кривая распределения простирается для начального состояния поверхности в меньшем интервале энергий, чем для случая значительной фоточувствительности. Для области большей фоточувствительности кривая распределения делается шире. Со снижением покрытия поверхности газами кривая распределения делается уже.

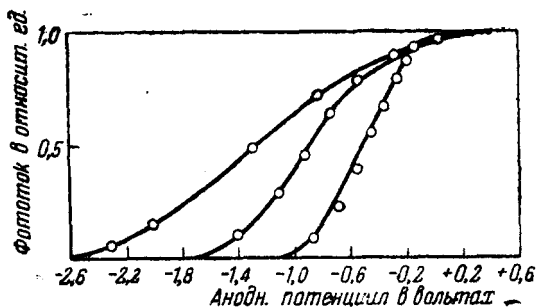


Рис. 12. Кривые рис. 11 с поправкой на контактный потенциал.

Подобные же результаты были получены Клюге⁶⁰, Бенневитцем⁶⁴, и Герольдом⁷¹. Они исследовали влияние обезгаживания на распределение скоростей фотоэлектронов, исходящих из платины, алюминия и палладия.

с) Действие различных газов и паров на поверхность металлов и угля

Действие на фотоэффект различных химически недействительных газов, помимо уже упомянутых нами водорода и кислорода, изучено пока еще очень мало; это тем более жалко, что при современных средствах для изучения этой области можно было бы надеяться получить весьма интересные данные об изменении потенциала $\Delta\phi$ на поверхности и, таким образом, судить о происходящих на поверхности изменениях^{102, 165}.

Первые данные в этой области получены Брюэром¹⁷⁵, который определил влияние адсорбированных при различной температуре и давлении газов: водорода, азота, аммиака, гелия и кислорода на железе и платине.

Данные Брюэра по спектральной фоточувствительности, к сожалению, рассчитаны не на единицу интенсивности; это обстоятельство не дает возможности прямого подсчета работы выхода и ее изменений под влиянием адсорбции газов. Можно не принимать во внимание ошибок, возникающих вследствие пренебрежения ионизацией толчком, так как анодный потенциал достигает только 9 V; однако некоторое усложнение результатов происходит вследствие частичного отражения фотоэлектронов от газовых молекул и возвращения их обратно на катод²¹⁴. Несмотря на все это, из упомянутых опытов можно извлечь много интересных заключений.

Адсорбция аммиака на железе (1,6 м.м) весьма сильно увеличивает эмиссию по сравнению с действием азота и водорода. С повышением температуры этот эффект падает и при температуре выше 200° совершенно исчезает.

Зависимость от температуры можно отнести за счет снижения количества адсорбированных газов при повышении температуры. Граница со стороны длинных волн сдвигается (при низких температурах) от 257 м.м для чистого железа и до 400 м.м при покрытии аммиаком. Приближение кривой фототока к оси длин волн совершается весьма постепенно, так что здесь, очевидно, поверхность неоднородна и имеет отдельные места с малой работой выхода.

Азот и водород не изменяют эмиссии вплоть до температуры в 600°. Следы кислорода весьма сильно снижают фотоэмиссию — почти до нуля. Эмиссия платины повышается аммиаком в значительно меньшей степени, нежели это имело место по отношению к железу. С температурой она точно так же снижается, в противоположность случаю водорода, когда она возрастает. Азот при повышении температуры мало меняет эмиссию.

В гелии эмиссия снижается, что следует отнести за счет обезгаживания. Действие кислорода сводится к следующему: при комнатной температуре эмиссия в кислороде не отличается от эмиссии в азоте. При повышении температуры кислород снижает фоточувствительность поверхности, предварительно покрытой водородом, что следует отнести за счет образования воды.

Особенно замечательны данные относительно действия аммиака; поскольку можно эти данные сравнить с данными Гальвакса²⁴ и Леупольда⁶¹, все факты согласуются между собой. Что же касается исследований Брюэра, то так как они еще не закончены, сравнивать их еще преждевременно.

В связи с этим нужно еще упомянуть старые работы Крюгера и Теге¹⁹, в которых исследовалось влияние каталитических ядов на фотоэффект платины, освещаемой кварцевой лампой. Авторы констатировали при действии сероводорода, синильной кислоты и окиси углерода снижение фоточувствительности.

Абендрот¹⁹³ изучал влияние воды, пропионовой кислоты и бензола на фотоэффект платины; однако опыты производились с неразложившимся светом, а кроме того, анодный потенциал был так высок (180 V), что явления ионизации ударом должны были сильно сказываться. Последнее относится также к работе Коллера⁷⁹, изучавшего действие толуола на фотоэффект поверхности ртуты. Здесь нужно еще упомянуть о неразъясненном еще до сих пор влиянии адсорбции на фотоэффект угля. Исследования, делавшиеся до сего времени, не вносят света в этот вопрос, ибо делались при освещении неразложившимся светом. По работам Ауверса⁶⁵ здесь имеет место ряд вторичных эффектов, ибо фотоэффект после продолжительного нагревания изменяется во времени и зависит от наложения ускоряющегося напряжения. Из всех этих опытов нельзя, однако, сделать однозначного вывода.

д) Адсорбированные металлические пленки

Эльстер и Гейтель²⁹ считали, что присутствие на металлической поверхности адсорбированных атомов щелочных металлов приводит при повышении интенсивности света к своего рода насыщению; они принимали, что атомы щелочных металлов обуславливают повышенный фотоэффект такой поверхности. Можно также ожидать, что при недостаточно тщательном обезгаживании подкладки может наблюдаться тот же селективный фотоэффект в области видимого или ультрафиолетового света, как это имеет место в случае щелочных металлов, покрытых газами. Первые наблюдения, сделанные Айвсом⁴⁰ над фотоэффектом адсорбированных пленок щелочных металлов при освещении их спектрально-разложившим светом, показывают, что до $\lambda = 380$ мμ идет нормальный подъем (рис. 16 и 17), подобно тому как это имеет место, например, для чистой платины и железа. Это не исключает возможности селективного фотоэффекта в ультрафиолетовой области.

Опыты Зурмана и Тейссинга показали, что платиновая поверхность, содержащая лишь немного адсорбированных атомов щелочных металлов, не обнаруживает селективного фотоэффекта в ультрафиолетовой области. Фоточувствительность в этой области вполне соответствует эмиссии металла-подкладки, так что при очень малых заполнениях (ниже оптимальных) электроны возникают исключительно из металла адсорбата, а щелочные атомы, адсорбированные на металле, только снижают работу выхода. Зурман и Тейссинг ставили свои опыты с калием, адсорбированным на платиновой черни и на чистой платине (рис. 13).

Тлеющий разряд в водороде весьма мало меняет fotocувствительность и не дает никакого спектрального максимума; в то же время для поверхности массивного слоя калия имеет место сильный селективный максимум.

Красная граница для платиновой черни, покрытой атомами калия (рис. 13), сдвинута далеко в область видимого света. Однако, как это можно видеть по кривой, существует только небольшое количество особых точек с исключительно малой работой выхода; на это указывает весьма растянутый участок кривой с очень малой электронной эмиссией.

Влияние подкладки особенно сильно отражается на форме кривой в тех случаях, когда металл-подкладка обнаруживает оптические аномалии в исследуемой спектральной области; это относится, например, к серебру. В этом случае нормальный подъем прерывается при 317 м μ седлом; на ту же длину волны падает минимум отражения для поверхности серебра; при длине волны в 317 м μ свет проникает так глубоко в поверхность металла, что электроны, получившие энергию света, не могут проникнуть на поверхность. Рис. 14 по данным Зурмана и Шаламаха¹⁹⁰ и рис. 15 по Айвсу и Бриггсу иллюстрируют все вышесказанное.

В разделе 3 мы установили, что при повышении поверхностной концентрации адсорбированных электроположительных диполей работа выхода сначала падает и после достижения оптимального

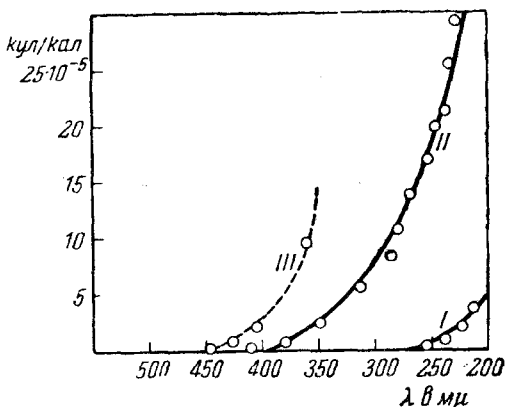


Рис. 13. Спектральная fotocувствительность поверхности платиновой черни перед и после покрытия атомарным калием. Покрытие меньше оптимального; I — платиновая чернь, II — атомный слой калия на платиновой черни, III — атомный слой калия на платиновой черни (увеличено в 100 раз)

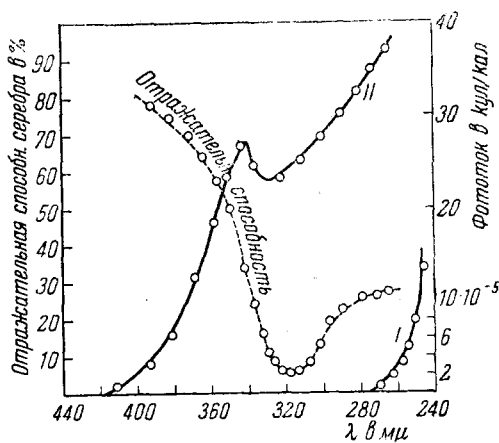


Рис. 14. Спектральная fotocувствительность серебра, изготовленного испарением в вакууме; перед (I) и после (II) нанесения атомарного калия (покрытие калием меньше оптимального)

значения θ_0 начинает возрастать. Красная граница λ' сдвигается в сторону длинных волн; при достижении заполнения θ_0 λ' достигает величины λ_0' , и затем начинается сдвиг уже в сторону коротких волн.

Положение λ' есть критерий того, достигнуто или нет заполнение θ_0 . Если $\theta < \theta_0$, то с увеличением конденсации электроположительных атомов λ' увеличивается.

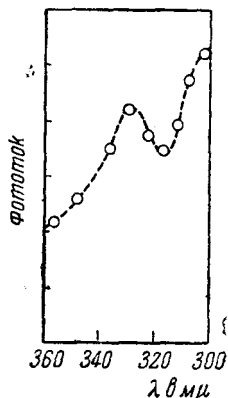


Рис. 15. Спектральная фоточувствительность серебряного зеркала, покрытого атомарным натрием ($\theta < \theta_0$); свет падает перпендикулярно (по Айвсу)

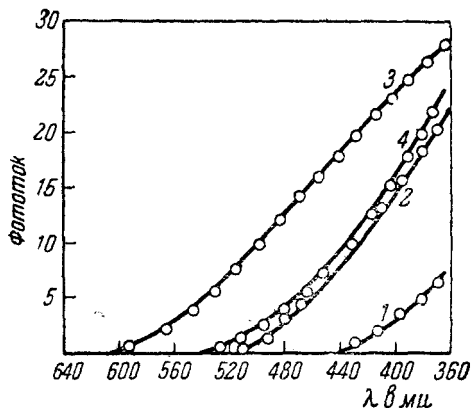


Рис. 16. Спектральная фоточувствительность платинового зеркала, снятая во время конденсации атомарного натрия. Кривая 1 — через 1,5 часа, кривая 2 — через 3 часа, кривая 3 — через 19,4 часа, кривая 4 — через 75 час. (по Айвсу)

Если $\theta > \theta_0$, то λ' уменьшается. Такой сдвиг можно видеть на рис. 16⁴⁰. Рис. 17 показывает то же самое для испарения цезиевого слоя^{40*}.

Положение λ' , соответствующее оптимальному заполнению поверхности и, следовательно, наименьшей работе выхода, так же как и для заполнения атомным водородом, зависит, вероятно, от работы выхода металла подкладки.

Айвс и Олпин⁹² изучали фотоэффект натрия, калия, рубидия и цезия на платине и серебре, бария на серебре и лития на платине и вольфраме; они нашли, что λ_0' во всех этих системах совпадает с соответствующей резонансной линией щелочных металлов, и заключили поэтому, что электроны возникают на щелочных металлах. Однако нужно полагать, что совпадение значения λ_0' с резонансной линией случайно; в самом деле, известно, что работы выхода металла-подкладки мало отличаются друг от

* Помимо щелочноземельных металлов, те же соотношения, что и для щелочных металлов, наблюдались и у платины, серебра и золота. Однако Коллер, Иордан и Вудворд в своих работах с пленками ртути (Коллер и Вудридж, Phys. Rev. 45, 119, 1934) на пленках кадмия не нашли перехода максимума для длинноволновой границы. Коллер и Вудридж объясняют это тем, что конденсующийся кадмий накапливается на поверхности раньше, чем образуются атомные слои толщиной в несколько атомов.

друга, а кроме того, Кэмпбелл⁸⁸ наблюдал для калия и цезия на золоте фотоэффект и по ту сторону резонансной линии (Ноттингем¹²⁷). Вообще говоря, исследования фотоэффекта и оптимальных работ выходов для щелочных металлов, посаженных на различные металлы, весьма желательны. Нужно только принимать все предосторожности, чтобы получить возможно более чистый металл-подкладку; так например, его следует получать испарением в вакууме.

В то время как платина, покрытая калием, дает нормальную картину подъема fotocувствительности при значениях θ , меньших θ_0 , Зурман и Тейссинг¹⁰¹ нашли в ультрафиолетовой области селективный максимум (кривая III рис. 18) при θ , немного больших θ_0 ; в неполяризованном свете максимум имеет значение, равное $3,4 \cdot 10^{-7}$ кул/кал. Это же значение нашли Эльстер и Гейтель для

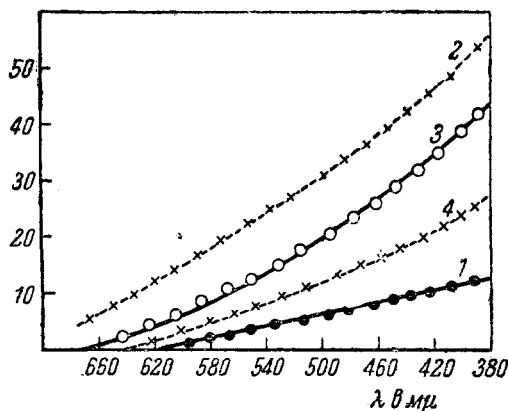


Рис. 17. Спектральная fotocувствительность платинового зеркала, снятая при испарении цезия. Кривая 1 — до нагревания платины, кривые 2, 3 и 4 — при увеличении продолжительности нагревания

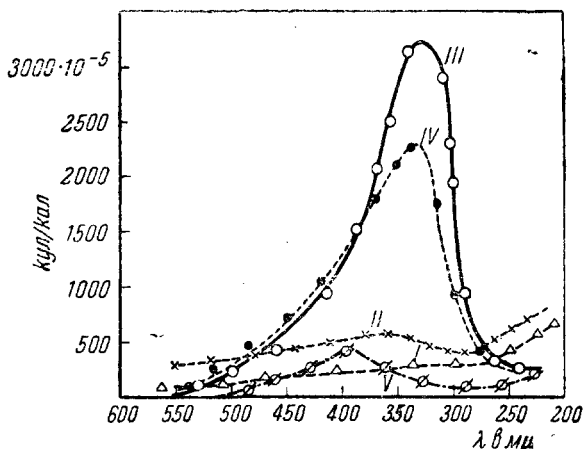


Рис. 18. Спектральная fotocувствительность платины, покрытой невидимым слоем калия. Кривая I — заполнение меньше оптимального, кривая II — покрытие почти оптимальное, кривая III и IV — покрытие больше оптимального, кривая V — калий делается видимым

максимальной fotocувствительности калия, покрытого водородом. С увеличением заполнения этот максимум снижается, а при

заполнении, которое уже начинает быть заметным на-глаз, максимум сдвигается до 410 м μ (кривая V) — до величины, которая наблюдалась для компактного калия.

Рассмотрение кривой II, снятой на металле с почти оптимальным заполнением поверхности и наибольшим сдвигом красной границы, не дает никаких указаний на существование спектрального максимума кривой III.

Подобный же максимум в ультрафиолетовой области наблюдался для калия на платине¹⁶⁴, натрия на платиновой черни¹⁸¹ и калия на серебре^{190, 151, 209}. На рис. 19 можно видеть максимум

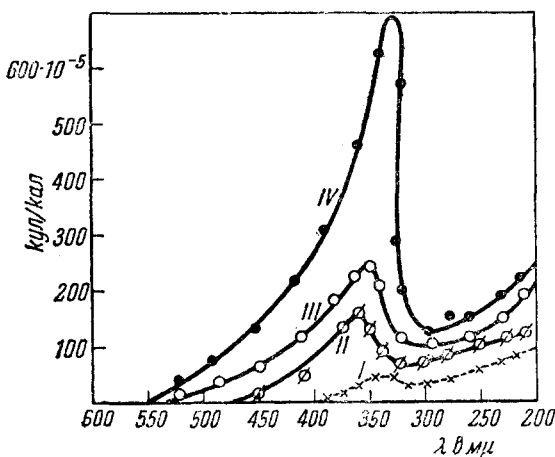


Рис. 19. Фоточувствительность невидимого глазом слоя калия на серебряном зеркале. Кривая I — заполнение меньше оптимального, кривая IV — заполнение больше оптимального, кривые II и III — заполнение промежуточное

фоточувствительности (343 м μ) для слоя калия на серебре, приготовленном испарением в вакууме; заполнение поверхности серебра здесь несколько выше оптимального¹⁹⁰.

Пока мы еще не уточняли вопроса о величине оптимального заполнения, соответствующего спектральному максимуму в ультрафиолетовой области. По данным Беккера (раздел 3) θ_0 близко к 1, а по Тэйлору и Лэнгмюру — немного ниже 1. Так как спектральный максимум наступает после достижения оптимального заполнения поверхности, то при этом поляризующее действие подкладки на адсорбированные атомы в значительной степени уже заэкранировано. Спектральный максимум связан, вообще говоря, с избирательной абсорбцией света определенными центрами. В нашем случае эти частицы представляют собой атомы щелочного металла, частично поляризованные атомами, находящимися сверху первого слоя.

Мы можем принять, что оптимальное заполнение поверхности щелочными атомами близко к моноатомному. Ниже оптимального

заполнения θ_0 поглощение световой энергии, по всей вероятности, происходит в металле-подкладке (нормальная кривая фоточувствительности), выше θ_0 — экранированными щелочными атомами (селективный фотоэффект). Эмиссия электронов для спектрального максимума не обязательно имеет своим источником щелочной металл; атомы щелочных металлов могут передавать свою энергию подкладке, и электроны могут тогда вылетать из адсорбата.

Бреди¹⁷⁴ пытался измерить оптимальную плотность адсорбированного слоя и оптимальные заполнения при максимальной эмиссии (в случае селективного максимума).

На рис. 20 изображен примененный им фотоэлемент. Щелочный металл нагревается в D электрической печью K ; атомы металла поступают через греющееся отверстие C на A , которое освещается пучком света, падающего через I . Анодом служит H . На вольфрамовых нитях F и G накручена серебряная спираль. Из нее испарением получается металлическая подкладка для A , M представляет собой отвод катода. Во время испарения металла в B наливается жидкий воздух. Точно так же жидкий воздух наливается в трубку, окончание которой составляет A . Этим по возможности уменьшается многократное отражение щелочных атомов в подводящей трубке; точно так же уменьшается и диффузия атомов по A .

Опыты велись Бреди следующим образом: сначала печь K нагревалась до определенной температуры и передвигалась по трубке D . В этом пункте вследствие неопределенности времени, нужного для нагрева щелочного металла, — главные ошибки опытов. Толщина полученного слоя определялась по давлению паров металла при данной температуре, времени испарения и размерам прибора.

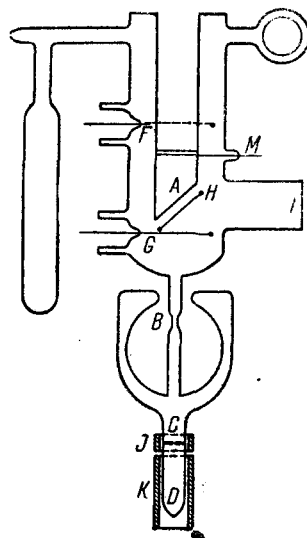


Рис. 20. Фотоэлемент, применявшийся Бреди для прямого определения количества адсорбированных щелочных металлов

Данные, полученные Бреди для серебра в качестве подкладки и калия, следующие: оптимальное заполнение соответствует трем атомным слоям, а максимум эмиссии — 12,4 атомным слоям. Оптимальная эмиссия для рубидия наступает при $\theta_0 = 1,5$, а максимальная эмиссия — при $\theta = 5,0$. Величины θ_0 велики, особенно для калия; величины, определенные методами термоэлектронной эмиссии (раздел 3), значительно меньше. С другой стороны, из опытных данных можно заключить, что при наступлении максимальной эмиссии (селективный максимум) адсорбированные пленки достигают нескольких монослоев.

е) Векторный фотоэффект на пленках металла

При первых опытах с пленками щелочных металлов Айвс⁴⁰ обнаружил замечательное явление. Если подкладкой служили платина, тантал, никель, вольфрам и медь, то при определенной тол-

щине слоя наблюдалось явление векторного эффекта, открытое впервые Эльстером и Гейтелем для жидкого сплава калия с натрием. При наклонном падении пучка поляризованного света величина эмиссии зависела от направления электрического вектора света. При направлении последнего параллельно плоскости падения светового пучка $E_{||}$ эмиссия возрастает в 10 раз по сравнению с эмиссией при перпендикулярном направлении.

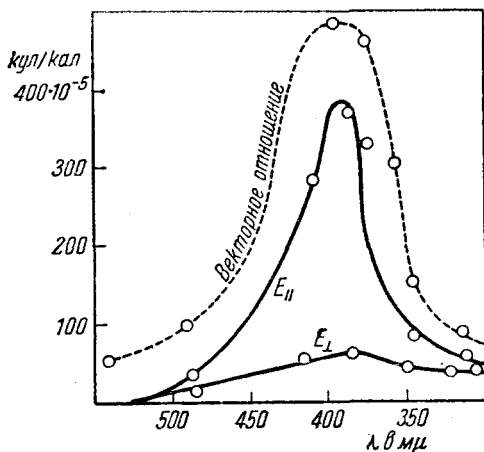


Рис. 21. Спектральная фоточувствительность тонкого слоя калия, нанесенного на платиновое зеркало при освещении наклонно падающим пучком поляризованного света. Угол падения $\varphi = 60-70^\circ$

Дальнейшее исследование показывает, что векторный эффект щелочной пленки резче всего выражается тогда, когда заполнение поверхности больше оптимального. Если платина служит подкладкой, то величина фототоков при различных направлениях светового вектора меняется в 30 раз.

Сначала может показаться, что векторный эффект в противоположность тому, как это имеет место для сплава натрия с калием, не ограничивается определенной спектральной областью; однако Зурман и Тейссинг¹⁰¹ показали, что для калия на пла-

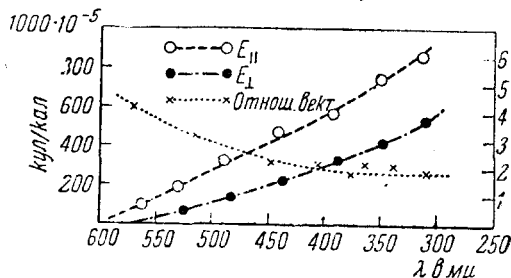


Рис. 22. Спектральная фоточувствительность платинового зеркала, на которое нанесен слой атомарного калия, при заполнении меньше оптимального. Освещение пучком поляризованного света под углом в $60-70^\circ$

тине векторный эффект связан с селективным максимумом (рис. 21).

Если зеркальная поверхность металла покрыта атомами калия только в малой степени, то кривая фоточувствительности имеет вполне нормальный вид, векторное же отношение имеет значение,

которое вытекает из оптических свойств поверхности (рис. 22). Когда заполнение делается больше, приближаясь к оптимальному, начинает обозначаться слабый спектральный максимум при $E_{\parallel}$

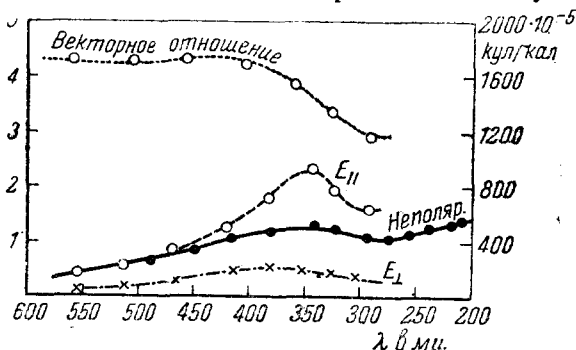


Рис. 23. Спектральная фотоувствительность платинового зеркала, покрытого калием при освещении поляризованным светом, падающим под углом $60-70^\circ$; заполнение поверхности близко к оптимальному

(рис. 23), когда же заполнение поверхности превосходит оптимальное, максимум делается очень острым (рис. 24). Эмиссия здесь превышает ту, которая наблюдалась на калиевой поверхности.

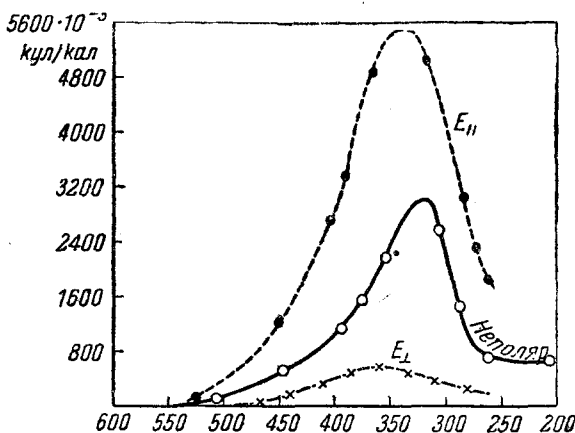


Рис. 24. То же, что на рис. 23. Заполнение больше оптимального

Аналогия между явлениями векторного эффекта и эффектом, изучавшимся Эльстером и Гейтелем, а также Полем и Прингсгеймом на жидком сплаве калия с натрием, заставляет предположить, что и причины обоих этих эффектов одинаковы; именно, что причина изучаемого нами векторного эффекта лежит в неоднородности верхнего слоя атомов. Зависимость между векторным эффектом и составом сплава щелочных металлов изучали Айвс, Джонсруд и Стилуэлл; однако они не могли установить эту связь в достаточно четком и ясном виде ^{41, 59}.

Изучение векторного эффекта пленок щелочного металла на металлических зеркалах привело Айвса, Бриггса и Фрая к интересным выводам^{150, 151, 184, 57, 76, 182}. Так, Айвс считает, что для электронной эмиссии селективно-фоточувствительной поверхности весьма существенно наличие стоячих световых волн, возникающих в результате падающих и отраженных волн света; такие стоячие волны наблюдались Винером на тонком, покрытом фотографическим слоем металлическом зеркале. Когда толщина такого слоя порядка длины волны, то расстояние обуславливающих селективный эффект частиц от металла равно нескольким атомным расстояниям. Для величины фотоэффекта важна не интенсивность в пучностях стоячих волн, находящихся на сравнительно больших расстояниях от поверхности металла, а интенсивность света непосредственно на самой поверхности.

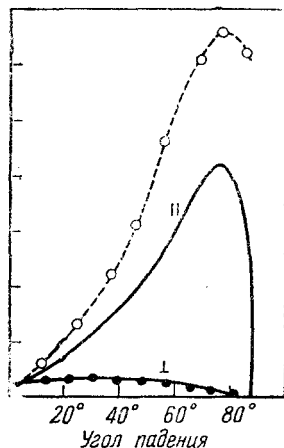


Рис. 25. Сплошная кривая: вычисленные значения для интенсивности света непосредственно на поверхности металла в зависимости от угла падения. Пунктирная кривая — наблюдаемый фототок для $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$, снятый для слоя калия на платине

На поверхности идеального металлического зеркала находятся узлы стоячих волн; однако для металла с конечной электропроводностью это не имеет места, так как вследствие сдвига фаз отражающихся волн не происходит полного их уничтожения. Поэтому стоячие волны на поверхности металла обладают определенной конечной интенсивностью, зависящей как от угла падения, так и от длины волны падающего света; интенсивность эту можно подсчитать, зная оптические константы металлического зеркала, для обоих направлений электрического вектора.

На рис. 25 изображены кривые, наблюдаемые для калиевого слоя на платиновом зеркале; там же нанесены точки, полученные путем расчета¹⁵⁰.

Интенсивность света, как это видно на рис. 25, зависит от угла падения таким же образом, как и фототок; между 70 и 80° величина интенсивности света достигает особенно большой величины для $E_{\parallel}$ по сравнению с $E_{\perp}$. Таким образом мы можем свести векторное отношение фототоков к векторному отношению интенсивностей света.

Для полного расчета спектральной фоточувствительности, упомянутых выше оптических данных еще недостаточно. Нужно знать также константы щелочных металлов. Однако в некоторых случаях можно определить форму кривой фоточувствительности в ограниченной спектральной области. На рис. 26¹⁸⁴ даны величины абсорбции света серебряным зеркалом (а), абсорбция света на поверхности (б) и интенсивность света непосредственно на поверх-

ности (с). Рис. 27, с другой стороны, указывает, что максимум fotocувствительности для перпендикулярно падающего света совпадает с соответствующим максимумом на рис. 26с, и в то же время видно, что этот максимум ничего общего не имеет с кривой 26а и 26б. Близко к этому лежит и селективный максимум кривой IV на рис. 19; он равным образом может быть объяснен с помощью кривой интенсивности для перпендикулярно падающего

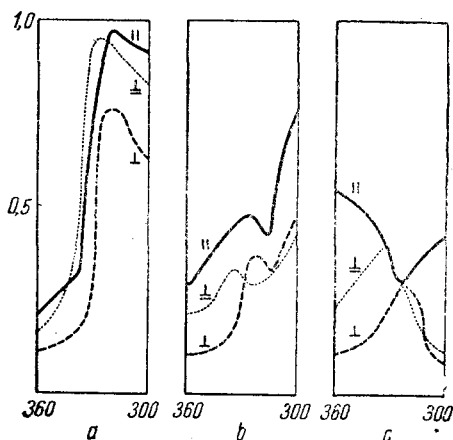


Рис. 26. Оптические свойства серебряного зеркала, полученные путем расчета при $\lambda = 300 - 360$ мμ для линейно-поляризованного света, падающего под углом 60° , при $E_{||}$ и $E_{\perp}$;

- а) полная абсорбционная способность,
- б) абсорбция на поверхности,
- с) интенсивность света непосредственно на поверхности

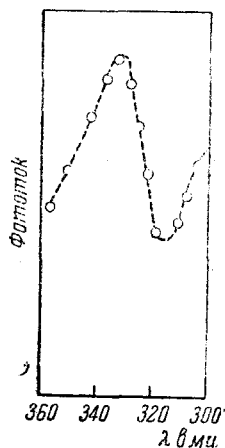


Рис. 27. Фоточувствительность натриевого слоя на серебряном зеркале при $\lambda = 300 - 360$ мμ; свет падает перпендикулярно; заполнение больше оптимального (по Айвсу и Бриггсу)

света (26с) значительно лучше, чем с помощью кривой 26а и 26б.

Рис. 28¹⁸⁴ показывает, что с помощью 26с можно хорошо понять появление как минимума для $E_{||}$ на слое натрия, нанесенного на серебро, так и максимума для $E_{\perp}$.

Таким образом теория Айвса хорошо передает ряд особенностей фотоэлектрических свойств щелочных пленок на металлах. Однако полного объяснения селективного максимума теория Айвса все же не может дать. Это осознается достаточно четко при сравнении кривой fotocувствительности калия на платине при заполнении поверхности больше оптимального (рис. 24¹⁰¹) с кривой рис. 29¹⁸⁴.

Так, для $E_{||}$ в неполяризованном свете спектральный максимум приходится на длину волны в 350 мμ, слой калия на серебре дает максимум почти в том же месте (343 мμ). Кривая же интен-

сивности (рис. 29с) не обнаруживает никакого максимума между 300 и 360 м μ ; имеется только слабый подъем для $E_{\perp}$ при больших длинах волн. Напротив, для отношения интенсивностей при $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$ существует соответствие векторных отношений фото-токов, что не может быть связано с кривыми абсорбции света на рис. 29а и б.

Флейшман¹⁴⁴ в своих измерениях абсорбции света, приведенных на тонких калиевых слоях, нанесенных на кварц, показал, что оптические свойства металлического зеркала подкладки и щелочного металла еще недостаточны для полного объяснения спектрального максимума. Флейшман нашел, что

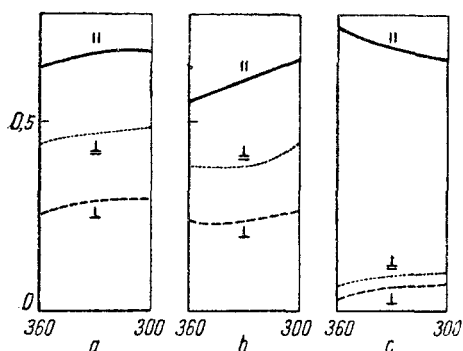


Рис. 29. Оптические свойства платинового зеркала для λ между 300 и 360 м μ при перпендикулярно падающем ($\perp$) и при наклонном (60°) пучке поляризованного света при $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$:

- а) суммарная абсорбция света,
- б) абсорбция света на поверхности,
- с) интенсивность света непосредственно на поверхности (по Айвсу и Бриггсу)

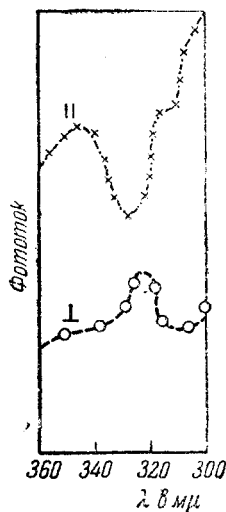


Рис. 28. То же, что и на рис. 27 для наклонно-падающего (60°) линейно-поляризованного света; заполнение больше оптимального (по Айвсу и Бриггсу)

тонкие слои атомов щелочных металлов, еле заметные при перпендикулярном рассматривании, кажутся явственно окрашенными при рассматривании в наклонном направлении. Если пучок поляризованного света падает наклонно, то окрашивание проявляется довольно сильно и притом оно дихроично, иначе говоря, свет видим только тогда, когда электрический вектор колеблется параллельно плоскости падения.

Рис. 30 дает кривую зависимости абсорбции света; ход кривой аналогичен кривой селективного фотоэффекта (например рис. 21). Кривая рис. 30 снята для калиевого слоя на кварцевой пластинке, в то время как на рис. 21 показан ход фотоэффекта калия на платине; поэтому небольшое различие в положении максимумов совершенно естественно.

Атомы калия, покрывающие поверхность, совершенно не ад-

сорбируют перпендикулярной составляющей электрического вектора. Взгляд на оптические свойства как наиболее существенные для объяснения селективного фотоэффекта опровергается не только исследованиями Флейшмана, но и работой Зурмана и Тейссинга по изучению фотоэффекта для натрия на платиновой черни (максимум при $317 \text{ м}\mu$ ¹⁹¹).

Все же нужно сказать, что спектральный максимум нужно отнести в первую очередь за счет селективной абсорбции света атомами металла, непосредственно не прилегающими к металлической подкладке*; эта абсорбция света определяет только положение и вид максимума.

Когда заполнение не достигает оптимального, оптические свойства целиком определяют ход кривой fotocувствительности; особенно существенна величина абсорбции света на поверхности металла, что видно из сравнения рис. 14 и 16 с рис. 26b.

Для фототока, получаемого с селективного слоя при $E_{\perp}$, оптические свойства сохраняют свое значение, несмотря на то, что пленка щелочного металла не абсорбирует этого вектора; по Айвсу кривые fotocувствительности для слоев на различных подкладках располагаются в порядке отражательной способности, причем электронная эмиссия для $E_{\perp}$ тем выше, чем больше отражательная способность данного металла. Плохая отражательная способность приводит к такому глубокому проникновению света, что эмиссия электронов делается весьма затруднительной. Наоборот, хорошая отражательная способность делает возможным значительную эмиссию электронов наружного слоя металла.

Центры абсорбции света для селективного эффекта (при заполнении, большем оптимального) для $E_{\parallel}$ находятся в пленке щелочного металла. Для $E_{\perp}$, точно так же, как и для обоих векторов при нормальном фотоэффекте, центры эмиссии находятся в верхнем слое металла-подкладки, и, следовательно, фотоэлектроны испускаются для этих обоих случаев подкладкой. Если бы электроны испускались слоем адсорбированного щелочного металла, то мы получили бы очень крутые кривые распределения электронов по энергиям. Как показали Лукирский и Прилежаев⁷⁸, кривая рас-

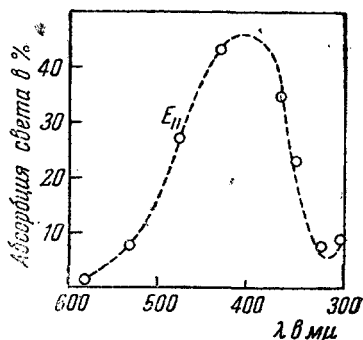


Рис. 30. Абсорбция света в тонком слое калия для $E_{\parallel}$ при угле падения в 55° (по Флейшману)

* Хлучка (Z. Physik 81, 66, 516, 521, 1933) наблюдал ($0,5 \mu$) спектральный (селективный) максимум на тонких слоях анилиновых красок; положение этого максимума почти совпадало с максимумом абсорбционной способности красок, соответствующим их собственным колебаниям.

пределения энергии, снятая на тонком слое серебра, идет значительно круче кривой, полученной на массивном серебре.

Первая порция электронов, испускаемых селективным слоем щелочного металла, нанесенным на металлическое зеркало, должна быть одинакова как для $E_{||}$, так и для $E_{\perp}$. Айвс, Олпин и Джонсруд⁷⁵ наблюдали почти совпадающие кривые распределения для жидкого сплава калия с натрием при векторном отношении 12:1 ($\lambda = 436 \text{ м}\mu$); однако представляется очень трудным понять это.

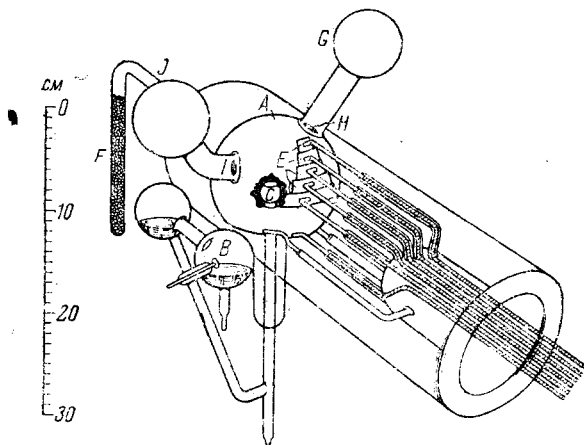


Рис. 31. Прибор, служивший для определения распределения энергии фотоэлектронов, испускаемых жидким сплавом калия с натрием (для $E_{||}$ и $E_{\perp}$ по Айвсу и др.)

На рис. 31 изображено устройство прибора, служившего для исследования распределения электронов по энергиям для жидких сплавов щелочных металлов. Металлический шар A служит анодом. Жидкий сплав калия с натрием находится в стеклянном сосуде C , покрытом снаружи никелем. Поступление сплава в C производится из B через соединительную трубку D . Свет из G через отверстие H падает на C и отражается через I и J , не попадая на анод. Электроды E , помещенные близ C , служат для измерения распределения по углам.

Рис. 32 дает кривую зависимости силы тока от напряжения для тока насыщения при $E_{||}$ и $E_{\perp}$. Обе кривые совпадают; это означает, что распределение энергии для обоих векторов одинаково. Также одинаковы и максимальные скорости, что вполне совпадает с опытами Вольфа⁶³ и Тейхмана¹⁰⁴ над фоточувствительностью селективных калиевых поверхностей.

Для щелочных слоев, нанесенных на платину, были получены те же результаты, что и для сплавов калия с натрием. Предположение об испускании электронов поверхностью металла-подкладки хорошо согласуется не только с фактами, относящимися к распре-

делению скоростей электронов при $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$, но и с угловым распределением электронов. Проверку последнего произвели Айвс, Олпин и Джонсруд⁷⁵.

Для изучения углового распределения фотоэлектронов можно употреблять фотоэлемент, изображенный на рис. 31. Можно пользоваться прибором, в котором вместо чашечки в шарообразном аноде будет помещаться платиновая жесть с нанесенным на нее слоем щелочного металла.

Рис. 33 иллюстрирует угловое распределение электронов. В качестве поверхности взята поверхность сплава калия и натрия; по закону Ламберта кривая распределения должна представлять собой круг, касающийся поверхности, что вполне подтверждается (рис. 33). Можно поэтому принять, что электроны, выходящие из элемента объема, претерпевают на своем пути рассеяние, так что число про-

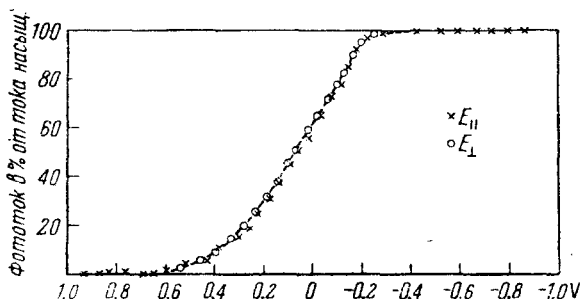


Рис. 32. Кривые для жидкого сплава калия с натрием при $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$; $\lambda = 436$ м μ ; угол падения равен 60° (по Айвсу и др.)

ходящих через элемент поверхности в каком-либо направлении электронов пропорционально проекции этого элемента на перпендикуляр к этому направлению.

Даже при наклонном падении этот закон выполняется, как видно из рис. 34; вектор $E_{\parallel}$ не дает никакого предпочтительного направления эмиссии по сравнению с $E_{\perp}$. Для обоих векторов направление эмиссии не зависит от угла падения — оно нормально к поверхности.

Рассмотрение результатов опытов при поле, равном нулю (с учетом контактного потенциала), показывает, что закон Ламберта для случая наклонного падения лучше выполняется для $E_{\perp}$, чем для $E_{\parallel}$. Рис. 34 далее показывает, что кривая для $E_{\parallel}$ в направлении нормали простирается дальше, чем кривая перпендикулярного падения $E_{\perp}$; последняя же в свою очередь простирается дальше кривой для $E_{\parallel}$; эти отклонения от закона Ламберта возрастают от $E_{\perp}$ к $E_{\parallel}$ и $E_{\parallel}$. Все изложенное выше имеет место и при очень высоких векторных отношениях, например при отношении фототоков для $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$, доходящем до 23.

Применимость закона Ламберта, с одной стороны, и независимость направления эмиссии от угла падения света и его поляризации, с другой, могут быть лучше всего объяснены тем, что для селективной абсорбции каждого вектора существуют свои особые центры, в то время как для электронной эмиссии в обоих случаях действует одна и та же поверхность металла-подкладки. Поэтому только абсорбция света зависит от поляризации и угла падения пучка света; на направление же эмиссии и ее суммарное распределение оба последних фактора не оказывают никакого влияния.

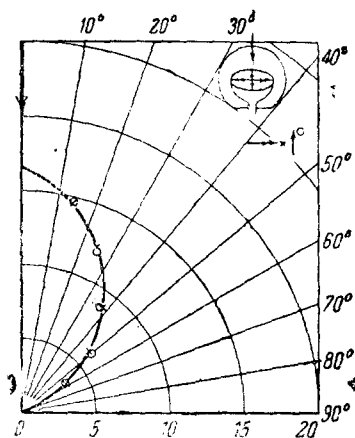


Рис. 33. Угловое распределение электронов; сплав калия с натрием; свет падает перпендикулярно; освещение ртутной лампы (по Айвсу и др.)

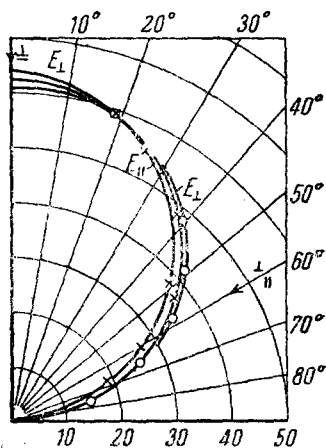


Рис. 34. Угловое распределение электронов; сплав калия с натрием. Угол падения пучка света равен 90° и 60° ; $\lambda = 436$; свет поляризованный. Эффективный катодный потенциал равен $0,1 \text{ V}$ (по Айвсу и др.)

Если мы предположим, что электроны по пути к поверхности рассеиваются, то можно будет объяснить и вышеупомянутую деформацию кривых распределения. Чем глубже лежит эмитирующий участок, тем больше рассеяние и наоборот.

Мы знаем, что энергия вектора $E_\perp$ поглощается металлом-подкладкой и, следовательно, эмитирующие центры лежат относительно глубоко; поэтому нужно в этом случае ожидать здесь рассеяния, отражающегося на выполнении закона Ламберта. Энергия же вектора $E_\parallel$ поглощается, напротив, атомами щелочного слоя, которые передают эту энергию соседним электронам металла-носителя. Поэтому для $E_\parallel$ электроны эмитирующих центров лежат ближе к поверхности, и рассеяние электронов много слабее.

5. Внешний фотоэффект на сложных пленках

В предыдущем параграфе мы установили, что фоточувствительность чистой металлической поверхности, покрытой адсорбированным слоем, при заполнении выше оптимального, проходит через максимум. В этой главе мы будем изучать случаи, когда слой атомов, поглощающих свет, лежит не непосредственно на металлической подкладке, а отделен от него еще одним слоем атомов, ослабляющих действие поляризующих сил металла-подкладки. Промежуточный слой атомов должен при этом связывать находящийся на нем слой щелочных атомов либо адсорбционными силами либо валентными силами, т. е. чисто химически. Так как промежуточный слой пронизывается эмитируемыми электронами, то его электропроводность должна быть достаточно велика.

В случае плохой электропроводности приходится этот промежуточный слой делать очень малой толщины. На сложных поверхностях наблюдается спектральный селективный максимум, в котором до известной степени отражаются полосы поглощения щелочного металла.

Представления и схемы, развитые в предыдущих главах, не всегда могут быть применены полностью, без оговорок для сложных слоев. Так например, при истолковании опытов Эльстера и Гейтеля, впервые исследовавших влияние тлеющего разряда в водороде на поверхность калия, приходится принимать, что не только калий адсорбирован на гидриде калия, но что в слое гидрида находятся частицы калия.

Для достаточно малых участков может применяться и старая схема. Гудден и Поль^{52, 44} впервые высказали мысль, что изучение селективного максимума дает нам метод измерения оптического спектра поглощения электрическим путем. Правильность выше сказанного представления о строении селективной поверхности была подтверждена рядом исследователей, как то: Зурманом^{161, 162, 163}, Лукирским и Рыжановым^{159, 186}, путем систематического приготовления различных сложных поверхностей на массивных слоях щелочных металлов. Такого же рода исследования на других подкладках (главным образом на серебре) были произведены Коллером¹²¹, Зурманом^{162, 163}, Де-Буром и Тевесом^{108, 177, 178} и Клюге^{203, 204, 205, 202}.

Чтобы показать, что существует действительная связь между нахождением на поверхности слоя щелочного металла, отделенного от подкладки промежуточным атомным слоем, и спектральными максимумами в длинноволновом ультрафиолете для Na и в видимой для K, Rb и Cs, Зурман¹⁶² наносил на поверхность свежеевпаренного калия некоторое весьма малое количество нафталина, слабо реагирующего с калием. Рис. 35 ясно показывает, что фоточувствительность в видимой области резко снижается. Однако даже следы паров калия, приведенные в соприкосновение с калиево-нафталиновой поверхностью, приводят к образованию интенсивного спектрального максимума при 420 мμ.

Таким же образом можно получить спектральный максимум для гидрированной поверхности калия¹⁶²; промежуточным слоем служит

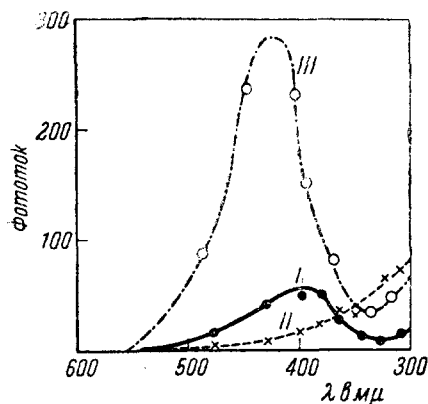


Рис. 35. Спектральное распределение фоточувствительности для калиевой поверхности, приготовленной испарением в вакууме (I); (II)—на поверхность нанесены следы нафталина, (III)—после дальнейшей конденсации атомов калия

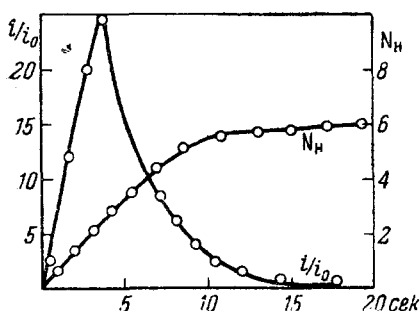


Рис. 36. Относительная фоточувствительность ($\frac{i}{i_0}$) поверхности калия при взаимодействии с атомарным водородом (N_H — поглощенное количество водорода) в зависимости от времени действия водорода. Опыты велись при комнатной температуре. T — температура вольфрамовой нити, калящейся для получения атомарного водорода равнялась 1320° K, $p = 0,09$ мм, $S = 115,0$ см² (по Рыжанову).

здесь гидрид калия. Местоположение же максимума почти то же, что и в предыдущем примере. Слой гидрида получается посредством воздействия атомарного водорода*. Так как при образовании гидрида выделяется много тепла, то в самом начале гидрирования некоторое количество калия испаряется; конденсируясь, затем калий покрывает слой гидрида.

Не лишено вероятности и предположение, что некоторые атомы калия приобретают большую подвижность вследствие выделения теплоты образования гидрида, двигаются по поверхности и располагаются при этом на слое гидрида. Спектральный максимум наблюдается сейчас же после воздействия атомного водорода. Продолжительное воздействие атомного водорода приводит к исчезновению атомного калия и к снижению фоточувствительности до определенной конечной величины. Однако спектральный максимум снова возобновляется, стоит только ввести следы паров калия.

Лукирский и Рыжанов^{159, 186} повторили эти опыты, работая с неразложенным светом, но определяя количество водорода, связавшегося калием. Результаты, полученные ими, иллюстрируются рис. 36. Количество поглощающегося водорода в 30—40 раз больше того количества, которое требуется для мономолекулярного слоя; можно принять, что в самом начале реакции поверхность калия разрыхлена, и КН покрывают эту поверхность друг на друге лежащими

* Молекулярный водород совершенно не влияет на фоточувствительность поверхности калия⁸³. Данные Флейшера и Тейхмана¹¹⁶, противоречащие этому, следует отнести за счет загрязнений водорода.

атомными слоями; можно предположить, что внутри этих слоев содержится и свободный, химически несвязанный водород. Последнее подтверждается тем, что частичное выделение водорода начинается уже с 80°C , заканчиваясь при 250°C — при температуре разложения КН. Если гидрирование вести при температуре жидкого воздуха (рис. 37), то водорода поглощается меньше, и fotocувствительность остается невысокой (кривая *B*). При температуре жидкого воздуха теплоотвод так велик, что тепла уже не хватает на испарение калия, и, следовательно, не образуется слоя калия на гидриде. При повышении температуры до комнатной скорость диффузии адсорбированного, химически несвязанного водорода увеличивается, и некоторая часть атомов калия реагирует с водородом. При этом fotocувствительность растет. Если заставить реагировать водород с калием снова при низкой температуре, то образуется гидрид, но калий уже не испаряется, и fotocувствительность падает.

Получение более точных данных о распределении атомов щелочных металлов на промежуточном слое довольно затруднительно. По окраске гидрированных слоев фотоэлементов Оствальд¹³² заключил, что щелочной металл находится в высокодисперсном растворенном или адсорбированном состоянии*.

Кислород действует на поверхность массивного щелочного металла подобно водороду в атомном состоянии. По Полю и Прингсгейму¹⁵ достаточно малейших следов кислорода, чтобы для фотоэффекта на поверхности калия появился спектральный максимум при $400\text{ м}\mu$.

Коллер¹²¹ исследовал влияние кислорода на цезий при действии на него неразложенного света. При этом первые порции кислорода не оказывали почти никакого действия на fotocувствительность; только когда количество поглощенного кислорода достигало одной трети количества, нужного для полного окисления цезия в CsO , начинался подъем fotocувствительности.

Следует принять, что первые порции кислорода или образовавшегося оксида растворяются в щелочном металле и, следовательно, оставляют поверхность неизменной. При дальнейшем поступлении кислорода образуется промежуточный слой, и fotocувствительность увеличивается.

Дальнейшее окисление приводит к полному превращению цезия в окись и к падению fotocувствительности. Снижение температуры слоя до температуры жидкого воздуха сильно снижает количество кислорода, нужного для достижения максимума fotocувствительности; причина этого, нужно полагать, заключается в снижении диффузии по поверхности.

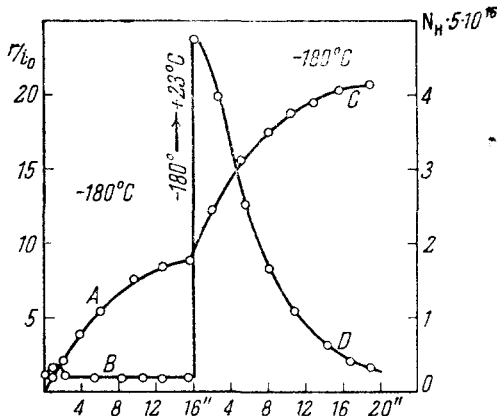


Рис. 37. Относительная fotocувствительность (*BD*) в зависимости от времени действия водорода (N_n , кривая *AC*) при температуре жидкого воздуха (по Лукирскому и Рыжанову)

* Кляге и Рупп¹⁵³ электронографировали гидрированную калиевую поверхность при помощи медленных электронов и заключили по форме максимумов для КН и К, что частицы, находящиеся на поверхности, весьма малы.

Помимо кислорода, можно назвать ряд веществ, вызывающих появление спектрального максимума. Клюге¹⁶² нашел селективный максимум для поверхности калия, которая находилась в соприкосновении с парами серы, теллура или селена; Олпин исследовал действие большого числа органических и неорганических веществ на массивные слои щелочных металлов; при этом всегда получался рост фоточувствительности (для видимого света)*.

Какими свойствами должен обладать промежуточный слой, чтобы быть способным вызывать селективный максимум? Кэмпбелл¹¹¹ считает, что промежуточный слой должен состоять из электроотрицательного вещества; в качестве примера он приводит фотокатоды, получающиеся при посадке цезия на слабо окисленное серебро.

Из своих наблюдений Зурман делает вывод, что промежуточный слой должен обладать способностью химически связывать щелочной металл или по крайней мере его адсорбировать. Так^{161, 162, 163} парафин, освобожденный от непредельных соединений и жирных кислот, будучи употреблен в качестве промежуточного слоя, не дает никакого селективного максимума; причина этого состоит в том, что он не адсорбирует на себе

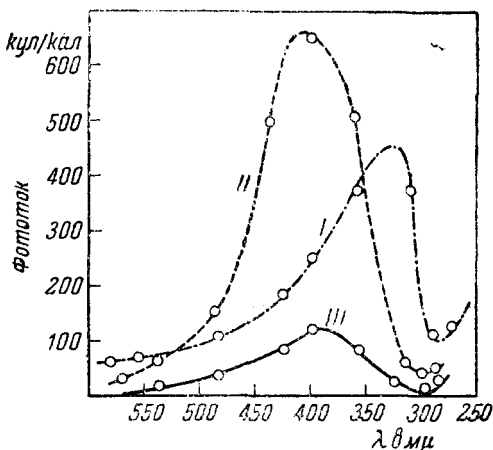


Рис. 38. Фоточувствительность слоя калия на слабо окисленном серебре. Кривая I — заполнение почти оптимальное, кривая II — заполнение больше оптимального, кривая III — компактный калий в виде матового слоя на серебре

калия. Очевидно, тонкое распределение металла на поверхности может продолжительное удерживаться только при наличии адсорбционных сил. Это соотношение сохраняется и тогда, когда промежуточным слоем служит не щелочной, а какой-нибудь другой металл.

В технических фотокатодах таким металлом служит обычно серебро. Промежуточный слой готовится обработкой серебра тлеющим разрядом в кислороде при давлении порядка десятых миллиметра. Затем на получившийся слой окиси наносят щелочной металл. Как показывает рис. 38, такой слой дает сначала максимум при длине волны в 350 мμ, который объясняется так же, как и максимум (343 мμ) для калия, нанесенного на чистую серебря-

* Действие различных газов и паров на разные металлы приводит к образованию слоев, обнаруживающих спектральный максимум, находящийся обычно в невидимой области; так например, Поль и Шрингсгейм наблюдали спектральный максимум на Al и Mg^{12, 196, 112}.

ную поверхность. При более сильном заполнении максимум передвигается в сторону коротких волн до 400 $\text{m}\mu$; в то же время он делается шире и более вытянутым.

Положение и высота максимума сильно зависят от способа приготовления. Так например, Коллер¹²¹ показал, что для Cs—O—Ag-катода максимум наблюдается только в том случае, если слой цезия, нанесенный на окись себера, нагревался во время своего приготовления в течение некоторого времени при 250°.

Исследования Де-Бура и Тевеса^{108, 177, 178} подтверждают мысль о роли адсорбционных сил в поддержании той дисперсности щелочного металла, которая необходима для спектрального максимума. Данные по поглощению света на этих слоях приводят авторов к мысли, что соль, на которую нанесен испаренный цезий, индуцирует в последнем диполи и адсорбирует его. Кроме того, эти сложные слои дают спектральный максимум в области видимого света; с повышением заполнения максимум сдвигается в коротковолновую область. Уменьшение заполнения (испарение лишних атомов) снова приводит к прежнему максимуму.

Каков механизм этого спектрального максимума?

Кэмпбелл и Фаулер^{111, 117} принимают, что для селективных поверхностей коэффициент трансмиссии* для электронов, скорости которых заключены в определенной области, очень велик. Коэффициент трансмиссии есть мера вероятности перехода электронов с данной энергией сквозь поверхность наружу; это и выполняется тогда, когда потенциал на поверхности (рис. 39) достигает соответствующей величины.

Это имеет место в том случае, если в качестве промежуточного слоя служит электроотрицательное вещество. Оппин¹⁵⁷ на основе этого предположения подсчитал положения селективных максимумов для различных поверхностей; при расчете он принимал, что промежуточный слой имеет кристаллическую структуру. Потенциальный рельеф, изображенный на рис. 39 и состоящий из чередующихся потенциальных барьеров и ям, естественно, вытекает из самой кристаллической структуры промежуточного слоя. Однако подсчет максимумов для гидридов дал данные, плохо согласующиеся с новейшим рентгенографическим определением структуры решетки (Захариасен¹⁷¹). Поэтому эти подсчеты не могут служить подтверждением теории Кэмпбелла-Фаулера. Де-Бур и Тевес изменили теорию Кэмпбелла и Фаулера; они считают, что при электронной эмиссии фотослоев сложного состава первичным процес-

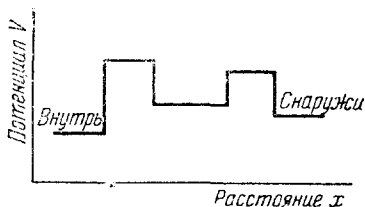


Рис. 39. Распределение потенциала на селективно-фоточувствительной поверхности, когда промежуточный слой состоит из электроотрицательного вещества

* Müller — Pouillet, Lehrbuch d. Physik т. 4 ч. 4 стр. 228.

сом является ионизация адсорбированных щелочных атомов. Электроны, испускающиеся с металлической подкладки, избирательно пропускаются промежуточным слоем и в результате этого получается спектральный максимум.

Нам кажется, что селективный фотоэффект слоя сложного состава можно объяснить таким же образом, как и в случае слоев простого состава, а именно, как результат селективной абсорбции света и отдачи электронов поглощающими световую энергию центрами. Различная электропроводность промежуточных слоев приводит к селективному эффекту.

Это представление было уже сформулировано раньше Вольфом¹⁰⁵, правда, в более узком смысле. Последний считал, что при фотоэффекте испускаются электроны проводимости,

которым в результате ударов второго рода передается энергия оптически возбужденных атомов.

Изучение распределения энергии фотоэлектронов дает возможность определить, ограничивается ли роль щелочного металла абсорбцией света или же последний и сам участвует в электронной эмиссии. В случае фотоионизации электроны должны возникать из слоев исключительно малой толщины; кривая распределения энергии очень крута, и максимум должен соответствовать максимуму энергии.

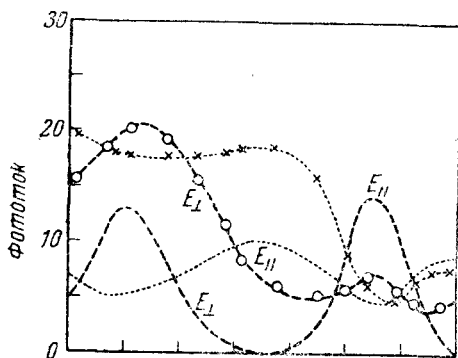


Рис. 40. Опыты Айвса и Фрая по фотоэффекту цезиевого слоя на кварцевом клине. Пунктирные кривые — интенсивность света на слое (вычисл.), прочие кривые — величины фототока, полученные из опыта. По оси абсцисс отложены положения световых пятен по длине пластинки; $\lambda = 546,1$

Опыты Айвса и Фрая²⁰¹, изучавших стоячие волны на фотокатодах сложного состава, доказывают, что роль селективного слоя заключается не в селективном пропускании электронов, а в избирательном поглощении падающего света. Авторы получили испарением кварцевый клин на платиновом зеркале; на кварцевый клин, толщина которого была порядка длины волны, был нанесен слой цезия. При освещении такого фотокатода спектрально разложенным поляризованным светом фототок дает ряд минимумов или максимумов в зависимости от того, образуются ли узлы или пучности стоячих волн на поверхности цезия (рис. 40). Этот опыт является аналогом известного опыта Винера на фотографической пластинке.

Особенно замечательно то обстоятельство, что на различных местах кварцевого клина Айвс и Фрай получили различные кривые для фототока; последнее указывает на то, что для разных векторов света спектральные максимумы лежат в разных участках спектра.

Таким образом оказывается, что вид кривой фоточувствительности сильно зависит от толщины промежуточного слоя, нанесенного на металл. В одном случае оказалось возможным разъяснить форму кривой фоточувствительности для $E_{\parallel}$ и $E_{\perp}$; вследствие же зависимости фототока от длины волны можно было изучить и интенсивность света в разных местах цезиевой пленки. Айвс и Фрай обобщили этот случай и объяснили, например, чисто оптически спектральную селективность калиевого слоя на промежуточной нафталиновой пленке. На эту крайнюю точку зрения мы не можем стать вследствие прекрасной воспроизводимости большинства селективных максимумов, имеющих место при определенной, заданной толщине промежуточного слоя. Все же оптические свойства металлической подкладки и промежуточного слоя зачастую оказывают влияние на положение максимума, а в иных случаях обуславливают недостаточность воспроизводимости.

Прохождение электронов через промежуточный слой зависит от его проводимости (темновой или фотоэлектрической).

Так как для промежуточного слоя берется обычно вещество с хорошей изолирующей способностью, то в противоположность чистым металлам электропроводность такого материала повышается при включении в него посторонних атомов³⁹; возможно, что именно этим частично объясняется увеличение эмиссии, полученное Зелени⁹⁹, Кэмпбеллом¹³⁹, Асао¹⁷², Зевигом¹⁸⁹, Де-Буром и Тевесом^{178, 197}, Герлихом²⁰⁰, Флейшером и Герлихом и доведенное Де-Буром и Тевесом до 20% квантового выхода в спектральном максимуме. Повышение проводимости одновременно дает и лучшее насыщение¹⁹⁷.

Лучше всего действует внедрение атомов веществ с другой кристаллической решеткой, так как такие атомы сильнее всего возмущают решетку промежуточного слоя. Де-Бур и Тевес¹⁷⁸ наблюдали на промежуточном слое, состоящем из окиси цезия, ряд замечательных вторичных явлений. Они установили, что часть света повышает проводимость оксида вследствие внутреннего фотоэлектрического эффекта. Это явление имеет особенное значение для катодов с толстыми оксидными слоями, для которых даже при внедренных чужеродных атомах кривые ток-напряжение с трудом приходят к насыщению. Если снимать ток с такого катода, то падает также и фоточувствительность, притом тем сильнее, чем сильнее фототок; при малых интенсивностях это снижение чувствительности таким образом меньше, чем при больших (рис. 41).

Из рис. 42 видно, что повышение напряжения увеличивает эффект усталости. Де-Бур и Тевес объяснили это тем, что ионы цезия, образующиеся вследствие фотоионизации на поверхности, вытягиваются во внутрь действием электрического поля; в результате поверхность делается беднее ионами цезия. Странным образом влияние напряжения при 0° С больше, чем при комнатной температуре. При температуре жидкого азота усталость еще значительна, влияние же напряжения, однако, мало; здесь, вероятно, имеет место явление, которое мы будем обсуждать в отделе 6.

Зависимость эффекта усталости от напряжения дает нам основание свести его к остаточным положительным зарядам, остающимся в промежуточном слое, после испускания электронов вслед-

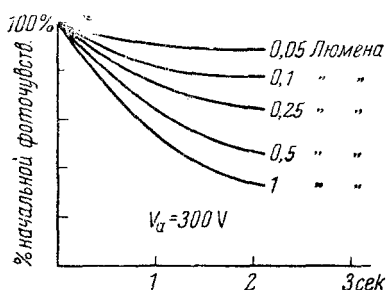


Рис. 41. Зависимость усталости при уменьшении тока от интенсивности света для фотокатода из цезия на окиси цезия (освещение белым светом)

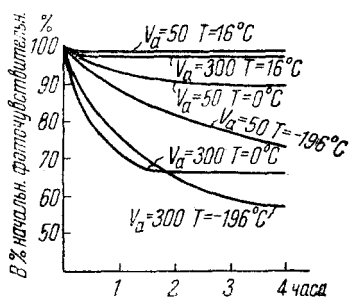


Рис. 42. Зависимость усталости от напряжения при разных температурах

ствие внутреннего фотоэффекта. Поэтому работа выхода для электрона в утомленном слое больше, чем в первоначальном; фоточувствительность при этом падает в области длинных волн (рис. 43).

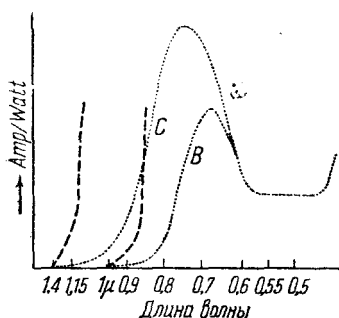


Рис. 43. Спектральная фоточувствительность цезиевого катода с промежуточным слоем из окиси цезия: В) после утомления, С) после отдыха; --- ход кривой у красной границы

Чем больше интенсивность света, тем больше освобождается электронов и тем больше вытягивается их электрическим полем наружу. С увеличением напряжения электроны, испускающиеся в результате внутреннего фотоэффекта, быстрее попадают в поверхностный слой; положительный заряд в оставленном ими слое увеличивается и, следовательно, растет противодействующая их эмиссии сила. Зависимость от температуры, очевидно, может быть объяснена с точки зрения замедления или ускорения нейтрализации остаточных положительных зарядов при повышении или понижении температуры. Аналогично повышению температуры действует облучение крас-

ным светом, ускоряющее выравнивание зарядов в упомянутом слое.

Исследования Де-Бура и Тевеса о зависимости между степенью усталости и длиной волны иллюстрируются рис. 44, где видно, что чем меньше длина волны, тем больше влияние освещения при прохождении тока.

Сложные фотокатоды дают обычно два или даже больше спектральных максимума, положения которых зачастую не особенно

хорошо определены. Так например, форма максимума в ультрафиолетовой области, полученная Коллером¹²¹ для цезия на окиси серебра, зависит от поглощения света в стеклянном окне фотоэлемента. Это же обстоятельство, очевидно, повлияло на результаты Клюге²⁰³, который получил для различных слоев щелочных элементов на окиси серебра почти одно и то же положение максимума, именно 400 м μ . Второй максимум, установленный Клюге, более надежен и довольно хорошо воспроизводится; для слоя цезия максимум находится между 730 и 850 м μ , для рубидия — между 620 и 680 м μ , для калия — между 460 и 520 м μ . Максимум для фотоэффекта на слое натрия лежит, вероятно, на границе видимого света. Если же мы вместо зеркально отшлифованной серебряной подкладки воспользуемся шероховатой серебряной поверхностью, то максимум для цезия будет лежать уже при 860 м μ .²⁰⁵

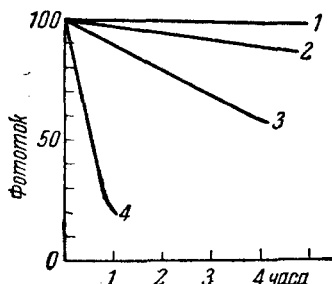


Рис. 44. Зависимость эффекта усталости от длины волны. Изменение фототока во времени при облучении 1) ультрафиолетовым светом, 2) красным светом, 3) зеленым светом, 4) синим светом

Максимум в области длинных волн хорошо воспроизводится только тогда, когда промежуточный слой готовится каждый раз одним и тем же образом. Так например, Зурман нашел максимум для сильно окисленного слоя серебра при 460 м μ , в случае же слабо окисленного слоя максимум оказался уже при 400 м μ (рис. 38). Если покрыть слой окиси серебра калием, то наблюдается коротковолновый максимум при 350 м μ ; Юнг и Пирс¹⁷⁰ наблюдали подобный же коротковолновый максимум, так что на кривой фоточувствительности оказалось два максимума (рис. 45) — длинноволновый при 700 м μ и коротковолновый при 370 м μ . Но, помимо этого, как видно из рисунка, имеется еще и третий максимум при 290 м μ . По Зурману коротковолновые максимумы обязаны своим появлением оптической абсорбции включений металлической подкладки, которые тончайшим образом (или в виде атомов) распределены в окиси цезия. Максимум при 350—370 м μ довольно постоянен, и мы могли бы его частично отнести за счет оптических свойств металлической подкладки. Длинноволновый же максимум в видимой части спектра является результатом наличия слоя щелочного металла, нанесенного на промежуточный слой¹⁶².

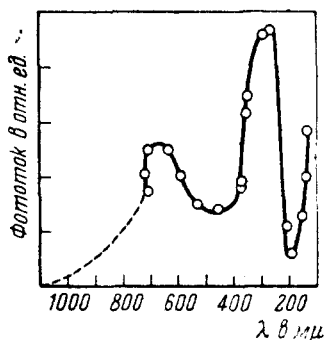


Рис. 45. Кривая фоточувствительности фотоэлемента со слоем цезия на окиси серебра (по Юнгу и Пирсу).

Клюге наблюдал третий максимум при 290 м μ , что, быть может, можно отнести за счет взаимодействия содержащихся в промежуточном слое чужеродных атомов. В пользу последнего предположения говорят наблюдения Флейшера и Герлиха²¹⁵, пользовавшихся фотоэлементом с кварце-

вым окном, катод которого состоял из слоя окиси серебра и цезия, в котором находились атомы серебра. Оказалось, что наряду с длинноволновым максимумом между 720 и 850 м μ и вторым максимумом при 375 м μ имеется еще третий максимум при 280 м μ .

Зурман и Демпстер²¹⁶, работая с калиевым фотоэлементом, имевшим промежуточный нафталиновый слой, нашли рядом с длинноволновым максимумом при 420—480 м μ второй спектральный максимум при 290 м μ . В то время как причиной возникновения длинноволнового максимума является калий, находящийся¹⁶¹ на промежуточном слое, коротковолновый максимум мы можем отнести за счет атомов, продиффундировавших в промежуточный слой.

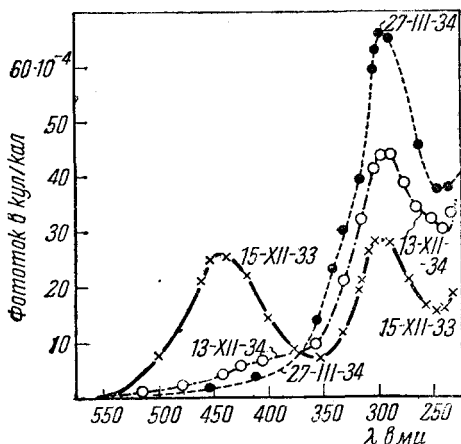


Рис. 46. Изменение чувствительности сложного слоя калий — нафталин — калий

Свежеприготовленная поверхность дает оба максимума, причем коротковолновый расположен ниже (рис. 46, кривая 15/XII 1933).

С течением времени длинноволновый максимум снижается, а коротковолновый делается выше (кривая 13/II 1934 и 27/III 1934).

При изложении состояния вопроса о поверхностях сложного состава мы пользовались, главным образом, теми работами, которые могли быть полезны для изучения селективно эмитирующей поверхности или для понимания самого механизма эмиссии.

Нужно, однако, упомянуть, что ряд исследователей, как, например, Айвс⁹¹, Кэмпбелл⁶⁷, Зелени^{99, 135}, Кэйз¹¹², Зворыкин^{106, 107}, и др.^{113, 114, 122, 126, 140, 166, 188, 179, 198, 207}, занимался, главным образом, вопросами практического изготовления высокочувствительных фотокатодов; однако мы не можем из-за недостатка места остановиться подробно на результатах их работ.

6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОТОЭФФЕКТ АДОРБИРОВАННЫХ СЛОЕВ

Если состав адсорбированного слоя не зависит от температуры (нет конденсации и испарения), то температурная зависимость фотоэффекта определяется следующими факторами:

1. Добавочной термической энергией электронов.
2. Изменением оптических свойств поверхности металла-подкладки.
3. Изменением постоянных решетки, которое может вызвать изменение работы выхода металла-подкладки*.

* K. F. Herzfeld, Phys Rev., 35, 248, 1930.

4. Влиянием адсорбированных чужеродных атомов.

Термические колебания электронов обнаруживаются в изменении чувствительности чистой металлической поверхности в области, непосредственно прилегающей к длинноволновой границе. Влияние температуры на оптические свойства сказывается уже на значительно большем отдалении от этой границы λ' . Кривые фоточувствительности, полученные при двух различных температурах, большей частью пересекаются на довольно значительном расстоянии от λ' . Кривая, полученная при более низкой температуре, имеет менее крутой ход^{154, 167, 176, 217}. Это может быть объяснено одним изменением оптических свойств поверхности. Изменение расстояний в решетке, повидимому, не вызывает никакого изменения работы выхода, ибо сдвиг красной границы может быть объяснен одним только добавлением энергии термического движения электронов.

Влияние повышения температуры на дипольно-адсорбированные чужеродные атомы должно сказываться в снижении общего дипольного момента. При заполнении, меньшем оптимального (θ_0), снижение работы выхода $\Delta\psi$ с повышением температуры уменьшается, а общая работа выхода поверхности возрастает. Можно думать, что этот эффект при более высоких температурах перекроет оба упомянутые раньше.

При низких температурах эффект изменения теплового движения диполей может оказаться значительнее других влияний.

Исследования фотоэффекта при высоких температурах производились, главным образом, над сплошными поверхностями, где вторичные явления играют особо значительную роль. Так например, Кэйз²⁵, Коппиус²⁷, Грев⁵⁰, Ньюбюри⁹⁶, Бергер⁸⁶, Ньюбюри и Лемери¹⁵⁵ изучали поверхность платины и вольфрама, покрытых окислами щелочноземельных металлов. При повышении температуры от 20° С до красного каления было констатировано тысячекратное увеличение фототока; это может быть отнесено частью за счет увеличения электропроводности, частью же за счет структурных изменений в оксидном слое.

Если термионная эмиссия уже значительна, то увеличение эмиссии при освещении вызывается также и объемными зарядами. Такого взгляда придерживается, например, Бодеман⁸⁷. Рамаданов¹⁵⁸ избежал образования объемных зарядов, пользуясь светом переменной интенсивности и усиливая переменный фототок. Он констатировал, что при освещении кварцевой лампой с повышением температуры увеличивается и фотоэмиссия; причиной этого увеличения от считал изменения в структуре бариево-кислородного слоя.

Зависимость от температуры фотоэффекта на слоях простого состава, именно на атмосферно распределенном барии и никеле, изучалась Зурманом и Депонтом²¹⁰. Они определили работу выхода по общей фотоэмиссии при помощи уравнения (2). Так как ψ есть функция заполнения θ и температуры θ , то уравнение принимает следующий вид:

$$I = MT^2 e^{-(e_0/kT) \cdot \psi(\theta, \theta)}; \quad (2a)$$

логарифмирование дает

$$\lg I - 2 \lg T = -\frac{1}{T} \frac{e_0}{k} \cdot \psi(\theta, \vartheta) \lg e + \lg M. \quad (2b)$$

Нанеся по оси ординат $\lg I - 2 \lg T$, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, мы получим прямую линию, наклон которой дает значение $\psi(\theta, \vartheta)$, а отрезок на оси ордината дает значение M .

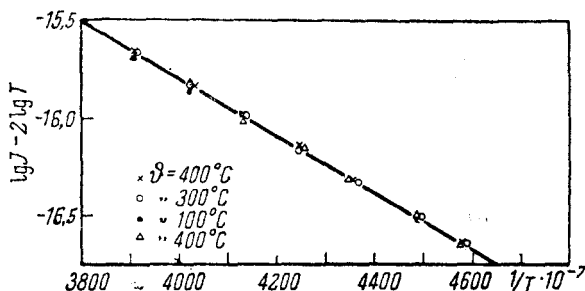


Рис. 47. Логарифмическая кривая для фотоэффекта на массивном слое бария при разных температурах ϑ

Для определения зависимости общей эмиссии I от температуры авторы²¹⁰ применили нулевой метод. Параллельно включались два фотоэлемента; оба они освещались разными источниками света. Интенсивность источника света, падавшего на фотоэлемент, сравниваемый с исследуемым фотоэлементом, изменялась до тех пор, пока фототоки не сделались равными, что устанавливалось по отсутствию тока в соответствующей компенсационной схеме.

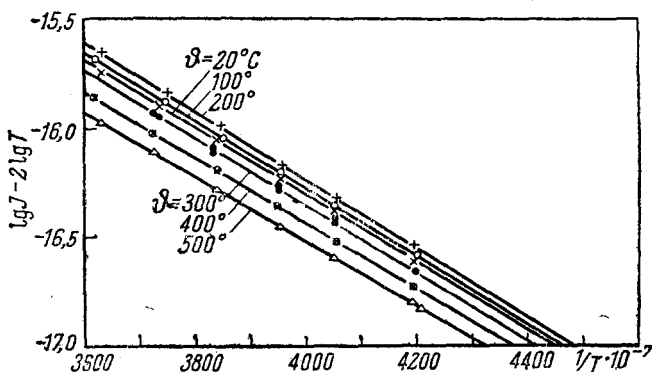


Рис. 48. Логарифмическая кривая для атомарно распределенного бария ($\theta < \theta_0$) на никеле при разных температурах

На рис. 47 и 48 видно, что зависимость фотоэффекта на массивном слое бария в интервале температур 100—400°C весьма мало зависит от температуры; наоборот, для слоя атомарного бария на никеле повышение температуры катода снижает фототок.

Более детальное рассмотрение приводит к заключению, что уменьшение фототока происходит не вследствие уменьшения значения M , но в результате повышения работы выхода. В случае постоянства M , $\psi(\theta, \vartheta)$, начиная с 350°K , линейно снижается с температурой; это означает, что

$$\psi(\theta, \vartheta) = \psi_u + \theta(\alpha_0 + \beta\vartheta); \quad (2c)$$

ψ_u — работа выхода чистого никеля, α_0 — константа, отнесенная к определенному заполнению (значение α отрицательно),

$$\beta = \frac{1}{\theta} \frac{d\psi(\theta, \vartheta)}{d\vartheta}, \quad (2d)$$

β — температурно-независимая величина (рис. 40), относительно мало зависящая и от заполнения.

Уравнение (2c) требует, чтобы константа A , определенная термийонным путем, уменьшалась с увеличением заполнения. Для эмиссии при красном калении I_T , при котором $\vartheta \equiv T$, имеет место соотношение*:

$$\begin{aligned} I_T &= A_0 T^2 e^{-(e_0/kT) \cdot \psi(\theta, \vartheta)} = A_0 T^2 e^{-\frac{e_0}{kT}(\psi_u + \alpha_0\theta + \beta\vartheta T)} = \\ &= A_0 e^{-\frac{e_0}{k} \beta\theta} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e_0}{kT}(\psi_u + \alpha_0\theta)} = A T^2 e^{-\frac{e_0}{kT}(\psi_u + \alpha_0\theta)}. \end{aligned} \quad (2e)$$

Таким образом

$$A = A_0 e^{-\frac{e_0}{k} \beta\theta}, \quad (2f)$$

где A_0 — есть универсальная константа.

Из уравнения (2f) видно, что так как β положительно, A с увеличением θ падает, что может иметь место только при $\beta > 0$. Так как увеличение заполнения (в области ниже θ_0) вызывает уменьшение работы выхода $\psi(\theta, \vartheta)$ и сдвига красной границы (в сторону длинных волн), то повышение фоточувствительности, наблюдаемое при этом (при комнатной температуре), может быть связано с уменьшением константы A . Последнее, действительно, было наблюждено Кэмпбеллом¹³⁹. Им же было замечено, что величина работы выхода для слоя, состоящего из цезия, нанесенного на окись серебра, зависит от способа ее определения. Если работа выхода определяется по термийонной эмиссии, то эта величина меньше, чем в том случае, когда она устанавливается по фотоэффекту. Это различие может быть удовлетворительно объяснено температурной зависимостью работы выхода. Действительно, определение величины работы выхода из фотоэлектрических данных дает $\psi_u + \alpha_0\theta + \beta\vartheta T$, в то время как термийонный путь по уравнению (2e) дает $\psi_u + \alpha_0\theta$. Так как β положительно, то эта последняя величина, конечно, меньше. Последние соображения указывают на

* См. Шоттки и Роте⁷; далее см. теоретическую работу Беккера и Бреттена, Phys. Rev. 45, 694, 1934.

то, что выводы, сделанные Кэмпбеллом на основании наблюдаемого им различия в работе выхода, вероятно, неверны.

Температурный коэффициент работы выхода уменьшается с понижением температуры (рис. 49). Можно принять, что при низких температурах работа выхода как чистых металлов, так и металлов с включением чужеродных атомов не зависит от температуры. При этом температурная зависимость fotocувствительности сводится в основном к изменению оптических свойств металла-подкладки и адсорбированного на нем слоя.

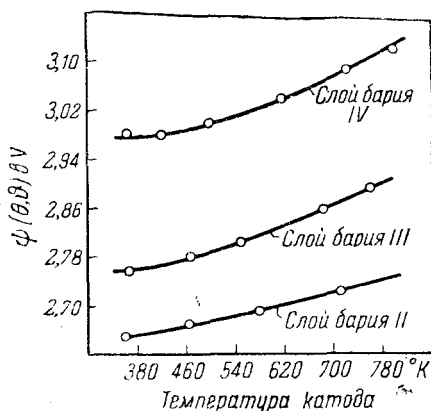


Рис. 49.

Исследование фотоэффекта при низких температурах представляет особые экспериментальные трудности, так как на поверхности катода конденсируются посторонние газы, щелочные металлы и т. д., что затушевывает температурный эффект. Айвс и Джонсруд⁴⁶ хотели избежать этих трудностей, применяя исследуемый щелочной металл не только в качестве катода, но и для анода; при этом они делали катод малым по сравнению с анодом.

Катод и анод охлаждались, что приводило к конденсации посторонних газов и паров в основном на поверхности анода. Шалламах^{209, 217} погружал весь фотоэлемент (рис. 50) в термостат, так что до нужной температуры охлаждались кварцевое окошечко А, электрод и подводки к ним С и F. Само собой разумеется, фотоэлемент был устроен без шлифов и без замазки.

Чтобы избежать конденсации воздуха на А' при охлаждении до температуры жидкого водорода (20°K), пространство между кварцевыми окошками А и А' эвакуировалось. В G находился активный уголь. Вплавляемая платиновая фольга В представляет собой подводку к катодному

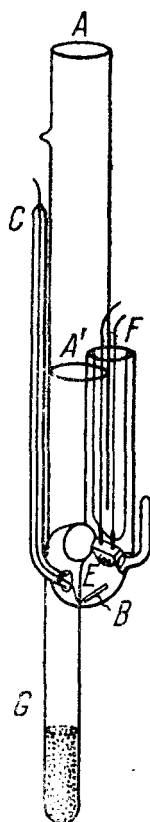


Рис. 50. Фотоэлемент, приспособленный для исследования фотоэффекта при низких температурах

зеркалу, получаемому испарением *E*. Вольфрамовая спираль *E* также употреблялась в качестве анода.

Рис. 51 дает температурную зависимость фоточувствительности слоя, состоящего из калия ($\theta > \theta_0$), нанесенного на окись серебра²⁰⁹. Как видно из рис. 51, вблизи красной границы влияния температуры в интервале 293—83° К значительно превышает влияние охлаждения в области от 83 до 20° К. Добавочная энергия электронов не падает линейно, как этого требует классическая теория, но тем меньше, чем ниже температура, как это вытекает из теории Ферми-Дирака-Зоммерфельда. Спектральный максимум при 343 мμ

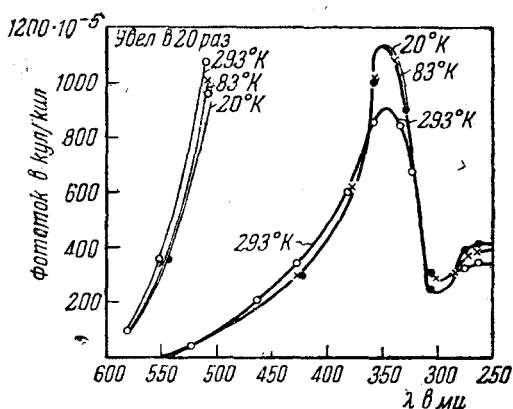


Рис. 51. Атомарный калий нанесен на изготовленное испарением в высоком вакууме серебряное зеркало (заполнение больше оптимального). Фотоэффект изучался при 20, 83 и 293° К

делается в результате охлаждения более пологим, положение же его почти не меняется в интервале температур от 83 до 20° К. Мы не можем еще сказать уверенно, что является причиной последнего явления: исчезновение ли абсорбционной способности щелочного слоя или независимость от температуры оптических свойств серебряного зеркала при низких температурах.

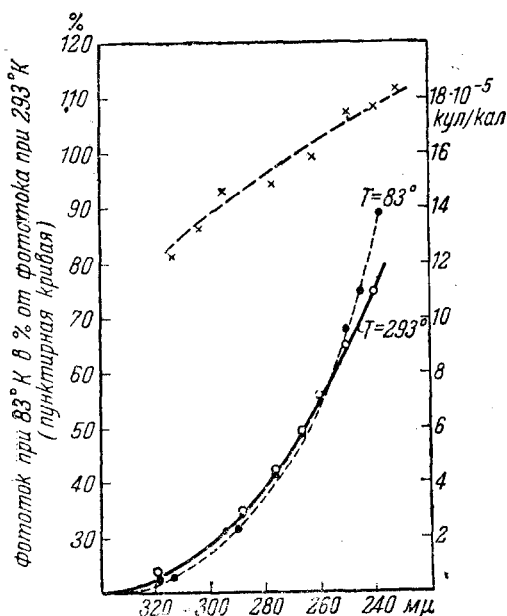


Рис. 52. Кривая фототока для атомарного натрия, нанесенного на гладкую пластину, при 83 и 29° К; заполнение больше оптимального

Зурман и Тейссинг¹⁹¹ констатировали появление очень резкого спектрального максимума при охлаждении сплошного слоя, состоящего из натрия ($\theta > \theta_0$) на платиновой черни, от комнатной температуры до температуры жидкого воздуха. Если же заполнение делалось меньше оптимального (при этом натрий дает нормальную кривую фототока), то охлаждение приводило к обратному отклоне-

нию этой кривой вблизи красной границы и пересечению обеих кривых в области коротких волн (рис. 52). Эти явления наблюдались также и в том случае, когда вместо платиновой черни применялась гладкая платина.

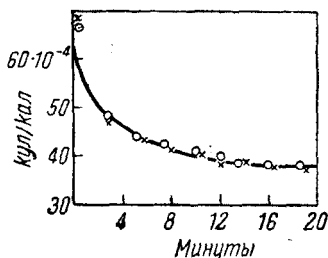


Рис. 53. Снижение фоточувствительности охлажденного (83° К) гидрированного слоя калия для $\lambda = 405$ мμ. Чувствительность измерения при 80 В; между опытами производилось облучение, причем анод изолировался или же, наоборот, на него накладывался потенциал в 80 В

рая уже не меняется даже при долгой экспозиции.

Можно было бы предположить, что здесь существенно, как это имело место в уже цитированной работе Де-Бура и Тевеса, фотоэлектрическое возбуждение промежуточного слоя. Однако этому противоречат следующие факты. Падение чувствительности не зависит от напряжения (рис. 53) и силы протекающего тока и, напротив, зависит от интенсивности света. Снижение фоточувствительности можно также наблюдать даже при полном отсутствии разности потенциалов между катодом и анодом. Далее, падение фототока не усиливается при переходе к коротким волнам; сильное же снижение чувствительности наступает при освещенных светом длин волн, соответствующей селективному максимуму (рис. 46).

Как показывает рис. 54, при освещении светом, соответствующим минимумам (334 и 254 мμ), чувствительность почти не меняется. Освещение светом, соответствующим второму максимуму (297 мμ), приводит к снижению

При применении надлежащей техники эксперимента можно получить вполне воспроизводимые результаты при охлаждении и нагревании фотоэлементов, состоящих из простых слоев щелочных металлов, нанесенных на металлическую подкладку.

Для сложных фотослоев это, однако, не имеет места. Зурман и Демпстер^{216, 218}, пользуясь фотоэлементом, изображенным на рис. 50, показали, что чувствительность сложных слоев, состоящих из калия на нафталине или гидрированной поверхности калия, снижается при охлаждении. Нагрев до комнатной температуры снова возвращает прежнюю чувствительность, кото-

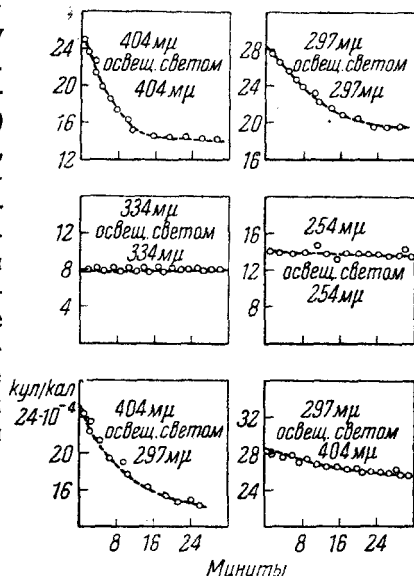


Рис. 54. Спадение фоточувствительности в отдельных спектральных областях для сложной поверхности калий — нафталин — калий при облучении разными длинами волн

первого максимума (404 $\text{м}\mu$); коротковолновый же максимум (297 $\text{м}\mu$) не меняется при освещении светом длины волны, соответствующей максимуму при 404 $\text{м}\mu$ (незначительное снижение, видимое на рис. 54, может быть отнесено за счет ошибок наблюдения).

Все приведенные нами результаты могут быть объяснены, если предположить, что абсорбирующие центры светочувствительного слоя возбуждены; при понижении температуры продолжительность жизни их сильно увеличивается, так же как это имеет место при явлениях фосфоресценции. Поверхность калий—нафталин—калий обладает двумя уровнями возбуждения соответственно обоим селективным максимумам. Так как центры длинноволнового максимума возбуждаются частотами коротковолнового максимума, то эти центры должны быть связаны между собой.

При комнатной температуре энергия возбуждения моментально передается свободному электрону. При низкой же температуре для этого требуется облучение красным светом. Рис. 55 показывает, что, если после возбуждения светом, соответствующим коротковолновому

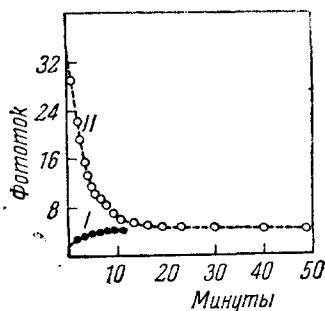


Рис. 55. Фототок, получающийся с калий-нафталин-калевой поверхности при облучении светом, соответствующим ультрафиолетовому максимуму, а затем красным светом, I — до освещения ультрафиолетовым светом, II — после освещения ультрафиолетовым светом

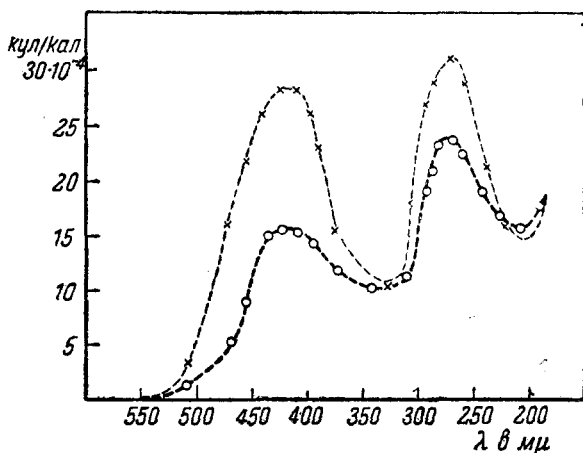


Рис. 56. Чувствительность поверхности калий—нафталин—калий при 83° К в возбужденном и невозбужденном состоянии. $\bigcirc$ — $\bigcirc$ — $\bigcirc$ — после предварительного освещения светом с $\lambda = 297 \text{ м}\mu$. $\times$ — $\times$ — $\times$ — между отдельными измерениями при освещении длинноволновым светом

максимуму, произвести освещение красным светом, то фототок снижается вследствие уменьшения числа возбужденных центров.

Так как возбужденные состояния тушатся при облучении красным светом, то можно наблюдать фоточувствительность и при температуре жидкого воздуха, если применять освещение красным светом. На рис. 56 показана кривая, снятая подобным образом. Сравнение кривых сложного слоя калий — нафталин — калий при комнатной температуре при 83°K (рис. 57) показывает, что при низкой

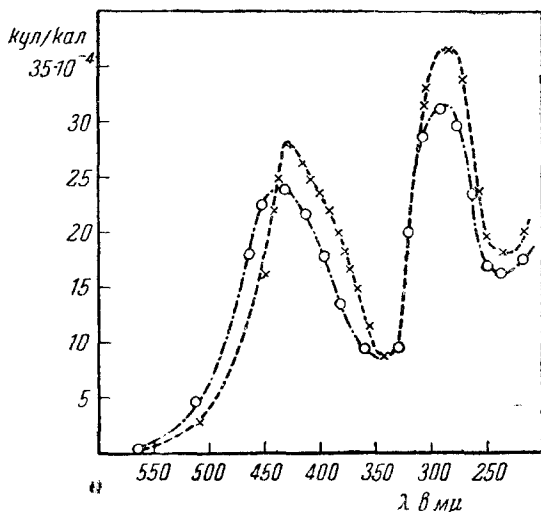


Рис. 57. Кривые фототока слоя калий — нафталин — калий при комнатной температуре и в невозбужденном состоянии при температуре 83°K (между отдельными измерениями освещения длинноволновым светом) $\bigcirc - \bigcirc - T = 293^\circ \text{K}$. $\times - \times - \times - T = 83^\circ \text{K}$

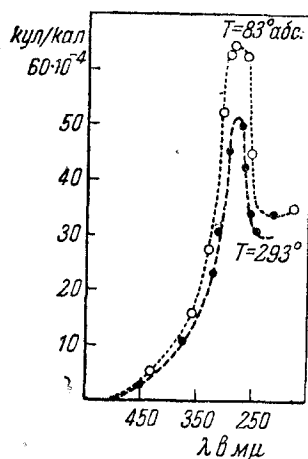


Рис. 58. Кривые фототока слоя нафталин — калий при комнатной температуре и в невозбужденном состоянии при температуре в 83°K

температуре оба максимума имеют более пологую форму. В то время как длинноволновый максимум сдвигается при понижении температуры в сторону коротких волн на 10 мμ, коротковолновый остается на прежнем месте. На нафталин-калиевой поверхности, имеющей только один максимум (см. предыдущий параграф), понижение температуры приводит к повышению максимума, но не к сдвигу его (рис. 58).

Исследования фотоэффекта охлажденных слоев сложного состава приводят к тому выводу, что в участках, соответствующих спектральному максимуму, механизм фотоэффекта не может заключаться в ионизации поглощающих центров. Дело происходит, очевидно, таким образом, что поглощающие центры передают световую энергию свободным электронам, которые при своем выходе из поверхности должны преодолеть соответствующий потенциал. Время существования возбужденного состояния весьма велико; однако оно может значительно сократиться в результате достаточно

интенсивного удара молекулы или вследствие воздействия длинноволнового излучения. При комнатной температуре последний случай, очевидно, не имеет значения.

Описанный выше механизм испускания электронов делает понятным, почему не было найдено никаких отклонений от закона Эйнштейна³ при изучении Олпином¹²⁸ селективного фотоэффекта на сложных поверхностях. Олпин установил в этом случае полное равенство между падающим квантом энергии и энергией вылетающего электрона, так что кривые распределения энергии не имели никаких нарушений в области спектрального максимума.

7. Влияние поля

В развитой Шоттки теории электрическое поле, действующее на электрон на поверхности катода, можно представлять себе состоящим из двух величин: из внешнего поля E_a , возникающего из разности потенциалов между катодом и анодом, и поля E_i , являющегося результатом действия так называемой силы электрического изображения. На рис. 59 показано, что потенциал V проходит через максимум на некотором расстоянии x_m от поверхности.

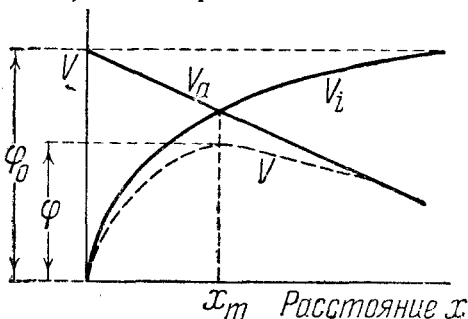


Рис. 59. Схема полей, действующих на электрон на поверхности катода

$$\begin{aligned}\psi &= - \int_0^{x_m} [E_i(x) + E_a] dx = - \int_0^{\infty} E_i(x) dx + \\ &\quad + \int_{x_m}^{\infty} E_i(x) dx - E_a x_m; \\ \psi &= \psi_0 + \int_{x_m}^{\infty} E_i(x) dx - E_a x_m.\end{aligned}\quad (8)$$

Для x_m и ψ теория дает

$$x_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e_0}{4\pi e}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E_a}}, \quad (9)$$

$$\psi = \psi_0 - \sqrt{\frac{e_0}{4\pi e}} \cdot \sqrt{E_a}. \quad (10)$$

По уравнению (10) ψ есть линейная функция $\sqrt{E_a}$; этот вывод многократно подтверждался опытами с чистыми металлами

при высоких температурах. Однако Беккер и Мюллер⁶⁶ в своих опытах с металлическими поверхностями, на которых адсорбированы посторонние атомы, наблюдали отклонения от прямой Шоттки. Причину отклонения от линейности они полагают в наличии на поверхности добавочных местных электрических полей. Уравнение (8), однако, имеет силу и в том случае, когда $E_i(x)$ обозначает общее поле; дифференцируя уравнение (8), они получают:

$$\frac{d\psi}{dE_a} = -E_i(x_m) \frac{dx_m}{dE_a} - x_m - E_a \frac{dx_m}{dE_a}.$$

Если же положить $E_i(x_m) = E_a$,

то

$$\frac{d\psi}{dE_a} = -x_m. \quad (11)$$

Если определить функцию $\psi(E_a)$, то отрицательный тангенс в точке E_a дает расстояние x_m , на котором $E_i = E_a$, и, следовательно, таким путем мы можем найти $E_i(x)$. Вычитая из полного значения поля $E_i(x)$, получим ту величину поля, которая обязана своим существованием адсорбции посторонних атомов.

Для определения поверхностного поля, таким образом, пользуются либо $\psi(E_a)$ или по крайней мере $\frac{d\psi}{dE_a}$ как функцией от E_a . Если нам известна термионная эмиссия I_T как функция температуры катода T , то мы можем применить уравнение (2e)

$$I_T = AT^2 e^{-\frac{e_0}{kT}(\psi_u + \alpha_0\theta)} \quad (2e)$$

причем

$$A = A_0 e^{-\frac{e}{k}\theta\beta}. \quad (2f)$$

Кроме того,

$$\ln I_T = \ln A + 2 \ln T - \frac{e_0}{kT}(\psi_u + \alpha_0\theta).$$

Отсюда

$$\frac{d \ln I_T}{dE_a} = \frac{d \ln A}{dE_a} - \frac{e_0}{kT} \frac{d(\psi_u + \alpha_0\theta)}{dE_a}.$$

Беккер и Мюллер принимают, что A не зависит от E_a , и подсчитывают $\frac{d(\psi_u + \alpha_0\theta)}{dE_a}$ из

$$\frac{d \ln I_T}{dE_a} = -\frac{e_0}{kT} \frac{d(\psi_u + \alpha_0\theta)}{dE_a}.$$

Однако вполне возможно, что температурный коэффициент $\beta\theta$ работы выхода [уравнение (2c)] зависит от внешнего поля, и тогда A по уравнению (2f) представляет собой функцию от E_a . В этом случае данное выше определение величины поверхностного поля не может привести к какому-либо результату. Необходимо пользоваться ме-

тодикой, независимой от температуры катода; именно, определять общую эмиссию при различных температурах или красную границу из кривой фототока как функции внешнего поля.

Зависимость работы выхода от внешнего поля, наложенного на поверхность чистого металла, почти не изучалась. Наоборот, для металлических поверхностей, на которых адсорбированы атомы, эта зависимость многократно исследовалась рядом авторов. Первые работы были сделаны Айвсом⁴⁰, изучавшим тонкие слои щелочных металлов, нанесенные на зеркальную металлическую поверхность. Однако свои первые наблюдения в более поздних исследованиях⁷⁵ он подверг сомнению из-за недостаточного вакуума. Действительно, фотоэффект в его случае должен быть очень мал, если не принимать специальных мер (особенно когда пользуются тонкими проволочками в качестве катода), чтобы градиент потенциала на поверхности катода был достаточно велик. Так, Зурман^{81,164}, работая с солями калия и натрия на платиновой черни, вследствие незначительной кривизны поверхности и, следовательно, небольшого макроскопического градиента потенциала при малых внешних полях получил, однако, очень значительный эффект из-за большого микроградиента⁷¹. Как это видно из рис. 60, максимальное влияние поля наблюдается вблизи красной границы. Этот эффект делается много слабее, если адсорбированный слой располагается тонким слоем на гладкой поверхности подкладки (рис. 61). При весьма малых заполнениях (меньше оптимального) и малом градиенте потенциала фотоэффект исчезает (рис. 62).

Так как влияние поля сильнее всего сказывается на красной границе ν' , можно думать, что действие поля связано с сдвигом $d\nu'$ границы в сторону длинных волн. Лоуренс и Линфорд,¹²⁴ действительно показали, что кривая фоточувствительности сдвигается параллельно наложению поля (рис. 63). В качестве катода служила вольфрамовая нить 0,023 мм толщины, окруженная анодным цилин-

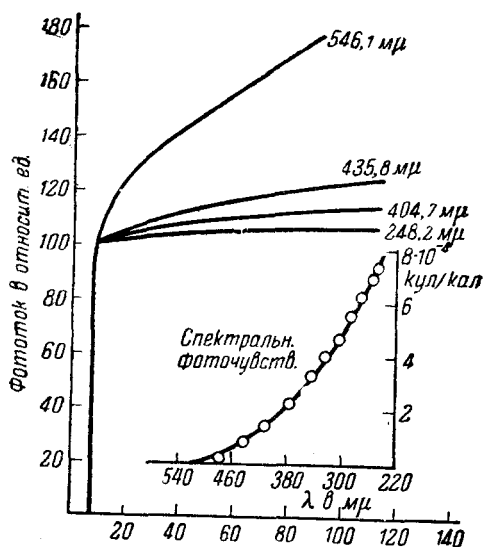


Рис. 60. Кривые ток—напряжение, полученные при облучении платиновой черни, покрытой атомарным натрием, светом различных длин волн. Покрытие меньше оптимального. Катодом служит шарик диаметром в 2 см, находившийся в центре шарообразного анода диаметром в 20 см

дром 5,8 мм диаметром. Примененные поля были очень велики, и поэтому можно было наблюдать значительный фотоэффект даже на гладкой платине.

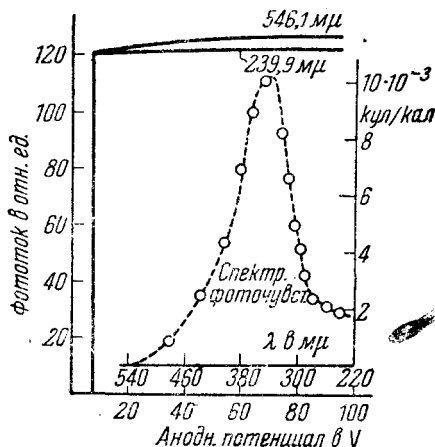


Рис. 61. Кривые ток — напряжение при освещении светом различных длин волн и спектральная чувствительность фотослоя, состоящего из натрия на гладкой платине. Заполнение больше оптимального

ших расстояниях отклонения поверхностного поля делаются меньше тех, которые наблюдали Беккер и Мюллер⁶⁶, а также Рейнольдс¹³⁴ в термоэлектронных измерениях. Это может быть объяснено тем, что температурная зависимость работы выхода делает ненадежным определение ψ термионным путем.

Гексфорд^{148,149} исследовал влияние внешнего поля для оксидных катодов. Он нашел, что красная граница зависит от величины поля следующим образом:

$$\nu' = \nu_0 - b \sqrt{E_a}, \quad (10a)$$

где ν_0' обозначает граничную частоту при $E_a = 0$; ν' получается в результате экстраполяции кривой фотоэффекта до пересечения с осью абсцисс.

Зурман и Эйхборн¹⁸⁰

Из сдвига красной границы авторы определили поле поверхности как функцию расстояния x , вставив в уравнение (11)

$$e_0\psi = h\nu'; \quad d\psi = \frac{h}{e_0} d\nu'$$

выражение

$$\frac{d\nu'}{dE_a} = \frac{e_0}{h} x_m$$

Точно так же, как и в рассуждениях Беккера и Мюллера, здесь мы получаем расстояние x_m , на котором поверхностное поле равно E_a . Подобным путем были получены кривые С рис. 64.

Поверхностное поле идет согласно полю электрического изображения до расстояния в $1,2 \cdot 10^{-6}$ см. На боль-

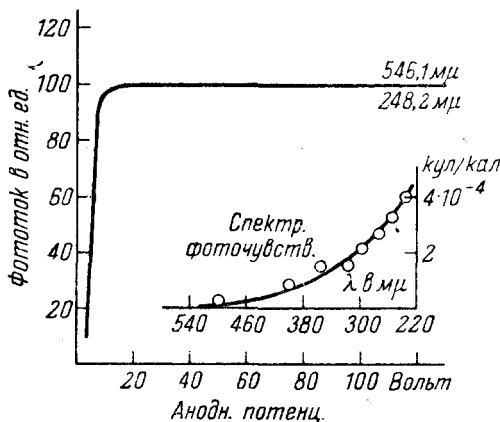


Рис. 62. Кривая ток — напряжение при освещении слоя натрия на гладкой платине светом разных длин волн и кривая спектральной чувствительности. Покрывание меньше оптимального

установили правильность уравнения (10а) для атомарного калия на вольфраме. Они определяли работу выхода ψ из зависимости общей эмиссии от температуры источника света при разных внешних по-

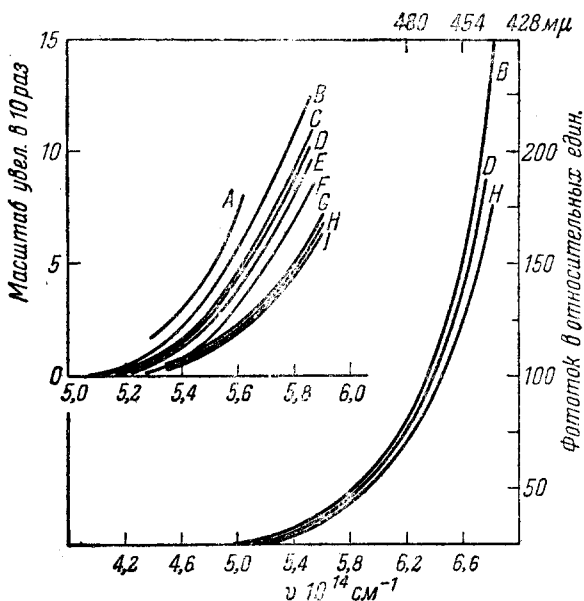


Рис. 63. Сдвиг кривой фототока в сторону длинных волн при увеличении градиента потенциала на катодной поверхности; катод — вольфрамовая проволока с налетом калия. Градиент потенциала в В/см для кривой А — 63100; В — 36200; С — 26100; D — 15800; E — 9000; F — 3100; G — 1000, H — 260; I — 0 (по Лоуренсу)

лях; ими была получена линейная зависимость между ψ и $\sqrt{E_a}$ *

$$\psi = \psi_0 - b' \sqrt{E_a}. \quad (10b)$$

Уравнение (10b) с точностью до константы b' совпадает с уравнением Шоттки (10), выведенным для обычного поля электрического изображения, даваемого уравнением

$$E_i(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{e_0}{4x^2}.$$

Для обычного поля электрического изображения

$$b = \sqrt{\frac{e_0}{4\pi\epsilon}}.$$

* Чтобы получить уравнение (10b), нужно вставить в уравнение (10а)

$$\psi = \frac{h\nu'}{e_0}.$$

В рассмотренном же нами случае эта величина имеет значение, в два или 3 раза большее. Поэтому можно принять, что в изученных адсорбционных слоях E_i также уменьшается пропорционально $\frac{1}{x^2}$, но что константа пропорциональности больше $\frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{e_0}{4}$. Это означает, что удаляющийся от поверхности электрон с зарядом e_0 может быть возвращен действием положительного заряда, величина которого должна быть больше, чем заряд, индуцируемый e_0 на расстоянии $2x$.

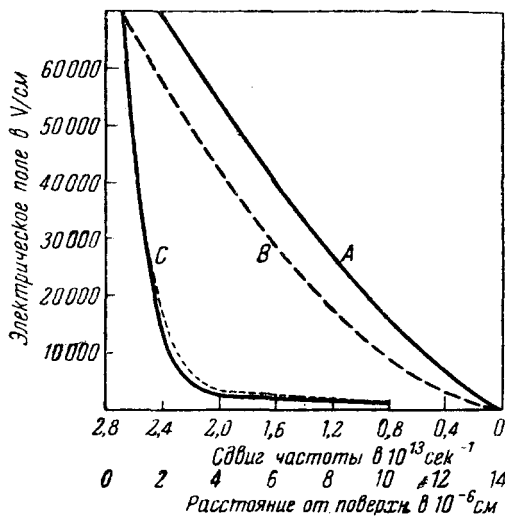


Рис. 64. Кривые A и B: сдвиг красной границы как функция наложенного поля. Кривая C — подсчитанное отсюда поверхностное поле как функция расстояния от поверхности. Сплошные (подсчитанные) кривые соответствуют положению, когда отсутствует внешнее поле. Катод — вольфрамовая проволока с налетом калия (по Лауренсу)

До сих пор мы рассматривали влияние большого градиента потенциала на фотоэлектрическую эмиссию; назовем это явление внешним эффектом поля. Помимо этого, Зурман¹⁶⁴ наблюдал еще один эффект при очень малых внешних полях, который он назвал внутренним эффектом поля. Последний выражается в сдвиге тока насыщения и наступает для слоев, состоящих из атомов щелочных металлов на гладкой металлической подкладке, когда почти достигается оптимальное заполнение. При переходе через оптимальное заполнение эффект исчезает.

Ноттингем¹⁸⁷ изучил подробнее влияние слабых полей на фотослой натрий—никель. Он определял красную границу (или, что то же, работу выхода) как функцию анодного потенциала. При потенциалах больше 3V он экстраполировал кривую фототока до пересечения с осью длин волн, при малых же потенциалах он мерил фототок как функцию потенциала при разных частотах света.

В качестве граничной частоты была принята та, которой соответствовал фототок в 10^{-14} А. Рис. 65 представляет собой графическое изображение результатов опытов Ноттингема; на графике даны граничные частоты (выраженные в вольтах) как функция анодных потенциалов.

Кривые, измеренные для толстого слоя натрия, состоят из горизонтальной части и наклонного линейного участка с угловым коэффициентом, равным 1. В месте перехода горизонтальной части в наклонную анодный потенциал равен контактному потенциалу

$V_{K,A}$, ниже которого все электроны достигают анода; красная граница, следовательно, не меняется. Для наклонной линейной части имеет место уравнение Эйнштейна

$$\frac{h\nu}{e_0} = -(V - V_{K,A}) + \frac{h\nu_0}{e_0}.$$

В самом деле, если граничная частота есть ν при потенциале V , то при освещении частотой ν вылетающие электроны должны производить работу против потенциала $V_{K,A} - V$; работа же выхода должна быть равна $h\nu$.

Резкий переход одной прямой в другую имеет место только для очень чистых поверхностей. Поскольку имеются посторонние атомы, то график имеет вид, изображенный на рис. 65 (тонкий слой металла). Истинная, независимая от внешнего поля граничная частота ν_0 , определенная при помощи отклонения нашего графика от линейности, по своей величине меньше ν для чистого металла-подкладки; но во всяком случае эта величина больше той, которая получается для массивного постороннего металла. Эта граничная частота, таким образом, не проходит через минимальное значение, как это имеет место для работы выхода, определенной при более высоких анодных потенциалах* (горизонтальная часть).

Искривленная часть bc обязана своим происхождением поверхностному полю, вызываемому посторонними атомами; величина этого поля может быть определена из этого участка кривой. Однако эти величины оказываются слишком большими: на расстоянии 10^{-2} см градиент поля равен, например, 5—10 В/см. Вполне возможно, что методика Ноттингема для определения граничной частоты недостаточно правильна, ибо он не принимает во внимание теплового движения электронов.

Необходимо продолжить эти опыты, но с тем, чтобы для определения границы использовать фотоэлектрический путь — общую эмиссию. В последнем случае ν определяется точнее и притом независимо от добавочной энергии электронов.

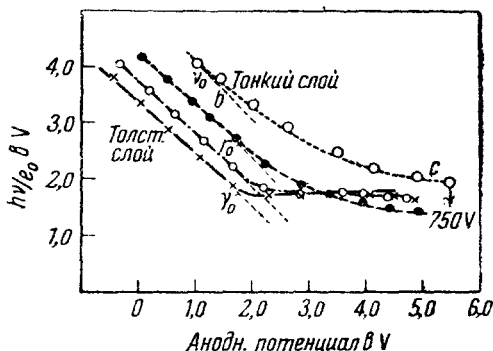


Рис. 65. Граничная частота (выраженная в вольтах) как функция анодного потенциала. Поверхность — натрий на никеле (по Ноттингему)

* Новейшие работы Рейнольдса и Ноттингема (Phys. Rev. 45, 765, 1934) о работе выхода электронов с накаливаемого торированного вольфрама при отсутствии поля дают оптимальное заполнение, равное почти одноатомному слою.

Помимо всех упомянутых влияний нужно еще упомянуть о влиянии неоднородного покрытия, которое может производить действие, подобное наложению электрических полей значительной величины.

При определении красной границы с помощью спектрально-разложенного света всегда получают граничную частоту наиболее электроположительных мест поверхности. При помощи метода построения прямой фотоэффекта можно учесть также и электроотрицательные места поверхности и получить результат, довольно близкий к средней величине.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Pohl u. P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen, Braunschweig 1914.
2. W. Hallwachs, Die Lichtelektrizität, Handbuch d. Radioogie, Leipzig 1916.
3. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin 1928.
4. A. L. Hughes and L. A. Du Bridge, Photoelectric phenomena, New-York and London 1932.
5. H. Simon u. R. Suhrmann, Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung, Berlin 1932.
6. R. Suhrmann, в отделе „Elektronenemission metallischer Leiter“ кypca физики Müller-Pouillet'schen Lehrbuchs der Physik, II изд. Bd. 4. T. 4, Braunschweig 1934.
7. W. Schottky u. H. Rothe, в отделе „Physik der Glühelktroden“. Handbuch der Experimentalphysik, B. 13. T. 2, Leipzig 1928.
8. Th. Wulf, Beiträge zur Kenntnis der lichtelektrischen Wirkung, Ann. Physik (4) 9, 946. 1902.
9. W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Ermüdung, Ebenda (4) 23, 459, 1907.
10. V. L. Chrisler, Influence of absorbed hydrogen and other gases on the photoelectric properties of metals, Phys. Rev. 27, 289, 1908.
11. J. Elster u. H. Geitel, Über gefärbte Hydride der Alkalimetalle und ihre photoelektrische Empfindlichkeit, Physik. Z., 11, 257, 1910.
12. R. Pohl u. P. Pringsheim, Über einige lichtelektrische Beobachtungen am Al und Mg. Verh. dtsh. physik. Ges. 14, 546, 1912.
13. H. Greinacher, Über den Einfluss der Glimmentladung auf den lichtelektrischen Effekt. Ebenda 15, 797, 1913.
14. R. Pohl u. P. Pringsheim, Über die langwellige Grenze des normalen Photoeffektes, Ebenda 15, 625, 1913.
15. R. Pohl u. P. Pringsheim, Über den Einfluss des Sauerstoffs auf den selektiven Photoeffekt des Kaliums, Ebenda 15, 637, 1913.
16. S. Werner, Über lichtelektrische Elektronenemission, Uppsala 1913.
17. S. Wiedemann u. W. Hallwachs, Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle von Gas insbesondere den Grund der starken Lichtelektrizität des Kaliums, Verh. dtsh. physik. Ges., 16, 107, 1911.
18. W. Hallwachs, Mitteilungen aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Dresden. Physik. Z., 16, 95, 1915.
19. F. Krüger u. E. Taege, Über den Einfluss von Katalysatorgiften auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins, Z. Elektrochem., 21, 562, 1915.
20. E. Eichler, Der Einfluss der Gase auf den lichtelektrischen Effekt, Z. wiss. Photogr., 16, 10, 60, 1916.
21. F. Krüger, Über den Parallelismus von lichtelektrischer Empfindlichkeit und Voltaeffekt, Z. Elektrochem., 22, 365, 1916.

22. I. Langmuir, The dissociation of hydrogen into atoms, III. The mechanism of the reaction, J. Am. Chem. Soc., **38**, 1145, 1916.
23. W. M. Varley, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond., **202**, 365, 1916.
24. W. Hallwachs, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes, Physik. Z., **21**, 561, 1920.
25. T. W. Case, New strontium and barium photoelectric cells, Phys. Rev., **17**, 398, 1921.
26. W. Frese, Über Passivität und Lichtelektrizität, Z. wiss. Photogr., **21**, 37, 1921.
27. O. Koppius, A comparison of the thermionic and photoelectric work function for platinum, Phys. Rev., **18**, 443, 1921.
28. M. Sende u. H. Simon, Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes, Ann. Physik, **65**, 697, 1921.
29. H. Geitel, Die Proportionalität von Photostrom und Beleuchtung an sehr dünnen Kaliumschichten, Ebenda **67**, 420, 1922.
30. R. Suhrmann, Rote Grenze und spektrale Verteilung der Lichtelektrizität des Platins in ihrer Abhängigkeit vom Gasgehalt. Ebenda **67**, 43, 1922.
31. G. Wiedmann, Über die Entwicklung der normalen und selektiven Lichtelektrizität seit 1914, Jb. Rad. u. Elekt. **19**, 112, 1922.
32. O. Klemperer, Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung, Z. Physik, **16**, 280, 1923.
33. F. Krüger u. A. Ehmer, Über die lichtelektrische Empfindlichkeit von wasserstoffbeladenen Palladium-Silberlegierungen, Ebenda **14**, 1, 1923.
34. J. Langmuir a. K. H. Kingdon, Thermionic phenomena due to alkali vapors, Part I. Experimental, Phys. Rev., **21**, 380, 1923.
35. J. Langmuir, The electron emission from thoriated tungsten filaments, Ebenda **22**, 357, 1923.
36. R. Suhrmann, Der Einfluss der Gasbeladung auf die thermische und lichtelektrische Elektronenmission des Pt und Ta, Z. Physik, **13**, 17, 1923.
37. F. G. Tucker, Effect of heat treatment on the photoelectric emission from platinum, Phys. Rev., **22**, 574, 1923.
38. R. DümpeImann u. W. Hein, Beiträge zur Kenntnis des lichtelektrischen Effektes, Z. Physik, **22**, 368, 1924.
39. B. Gudden, Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen unter Ausschluss der Metalle, Erg. exakt. Naturwiss., **3**, 116, 1924.
40. H. E. Ives, Photoelectric properties of thin films of alkali metals, Astrophysic. J., **60**, 209, 1924.
41. H. F. Ives a. A. D. Johnsrud, The normal and selective photoelectric effect in the alkali metals and their alloys. Ebenda **60**, 231, 1924.
42. K. H. Kingdon a. I. Langmuir, Electron emission from caesium covered filaments Phys. Rev., **23**, 112, 1924.
43. K. H. Kingdon, Electron emission from adsorbed films on tungsten, Ebenda **24**, 510, 1924.
44. B. Gudden u. R. W. Pohl, Zum Nachweis der selektiven Photoeffektes, Z. Physik, **34**, 245, 1925.
45. K. Herrmann, Über den Einfluss der Gasbeladung auf die lichtelektrische Elektronenmission und die elektrische Leitfähigkeit des Platins. Ann. Physik, **77**, 503, 1925.
46. H. E. Ives a. A. L. Johnsrud, The influence of temperature on the photoelectric effect of the alkali metals, J. opt. Soc. Am., **11**, 565, 1925.
47. R. Suhrmann, Rote Grenze und Austrittsarbeit lichtelektrischer Elektroden Z. Physik, **33**, 63, 1925.
48. A. E. Woodruff, The variation in the photoelectric emission from platinum, Phys. Rev., **26**, 605, 1925.
49. J. A. Becker, Thermionic and adsorption characteristics of caesium on tungsten and oxidized tungsten Ebenda **28**, 341, 1926.
50. W. H. Grew, An effect of light on the electron emission from hot filaments, Ebenda **28**, 1365, 1926.

51. H. E. Ives, Photoelectric properties of thin films of alkali metal. *M. Phenomena at high temperatures*, *Astrophysic J.*, **64**, 128, 1926.
52. R. Pohl, Zur quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern, *Naturwiss.*, **14**, 214, 1926.
53. A. Predwoditelew u. G. Joffe, Der Einfluss des adsorbierten Gases auf die Grösse des photoelektrischen Effektes, *Z. Physik*, **38**, 280, 1926.
54. W. Bennewitz, Die Variation der Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen beim Entgasungs- und Gasbeladungsprozess an Palladium und Platin, *Ann. Physik*, **83**, 913, 1927.
55. L. A. Du Bridge, The photoelectric properties of thoroughly outgassed platinum, *Phys. Rev.*, **29**, 451, 1926.
56. H. K. Dunn, Changes in the photoelectric threshold of mercury, *Ebenda* **29**, 693, 1927.
57. Th. C. Fry, Plane waves of light: I. Electromagnetic behavior, *J. opt. Soc. Am.*, **15**, 137, 1927.
58. H. E. Ives a. A. L. Johnsrud, The thickness of spontaneously deposited photoelectrically active rubidium films measured optically. *Ebenda* **15**, 374, 1927.
59. H. E. Ives a. G. R. Stilwell, Photoelectric emission as a function of composition in sodium-potassium alloys, *Phys. Rev.*, **29**, 252, 1927.
60. J. Kluge, Einfluss des Gasgehaltes auf die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen bei Platin, Aluminium und Palladium. *Ann. Physik*, **82**, 432, 1927.
61. Leopold. H. Lichtelektrische Untersuchungen an ammoniakbeladenem Platin, *Ebenda* **82**, 841, 1927.
62. A. H. Warner, A comparison of the thermionic and photoelectric work functions for clean tungsten, *Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **13**, 56, 1927.
63. F. Wolf, Über die Elektronengeschwindigkeiten beim normalen und selektiven lichtelektrischen Effekt, *Ann. Physik*, **83**, 1001, 1927.
64. Th. Zimmer, Über den lichtelektrischen Effekt an Schichten, die durch Natrumatomstrahlen hergestellt sind, *Diss. Univ. Frankfurt a. M.* 1927.
65. O. v. Auwers, Über den Einfluss der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit von Kohle, *Z. Physik*, **51**, 618, 1928.
66. J. A. Becker a. D. W. Mueller, On electrical fields near metallic surfaces, *Phys. Rev.*, **91**, 431, 1928.
67. N. R. Campbell, The photoelectric properties of thin films of the alkali metals, *Phil. Mag.*, **6**, 633, 1928.
68. A. B. Gardwell, The photoelectric properties of thin films of the alkali metals P.
69. L. A. du Bridge, The photoelectric and the thermionic work functions of outgassed platinum, *Phys. Rev.*, **31**, 236, 1928.
70. Th. C. Fry, Plane waves of light. II Reflection and refraction, *J. opt. Soc. Am.*, **16**, 1, 1928.
71. B. Gudden, Bemerkung zur Mitteilung von Rud. Suhrmann: Über eine neuartige lichtelektrische Beobachtung an dünnen Alkalimetalschichten, *Naturwiss.*, **16**, 547, 1928.
72. W. B. Hales, Optical photoelectric potential of clean mercury and the influence of gases and of the circulation of the mercury upon it, *Phys. Rev.*, **32**, 950, 1928.
73. F. Herold, Über die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen, *Ann. Physik*, **85**, 587, 1928.
74. H. E. Ives a. A. L. Johnsrud, The thickness of spontaneously deposited photoelectrically active rubidium films, measured optically, *J. opt. Soc. Amer.*, **16**, 121, 1928.
75. H. E. Ives, A. R. Olpin a. A. L. Johnsrud, The distribution in direction of photoelectrons from alkali metal surfaces, *Phys. Rev.*, **32**, 57, 1928.
76. H. Klumb, Über den Einfluss der Gasbeladung auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. *Z. Physik*, **47**, 652, 1928.
77. J. C. McLennan, L. A. Matheson a. C. D. Nickerson, The photoelectric

- effect at low temperatures, Trans. Roy. Soc., Canada, Sect. 111(3), 22, 279, 1928.
78. R. Lukursky u. S. Prilezaev, Über den normalen Photoeffekt, Z. Physik, 49, 236, 1928.
 79. D. Roller, Effect of toluene on the photoelectric behavior of mercury, Phys. Rev., 32, 323, 1928.
 80. Sander u. Nitsche, Die lichtelektrische langwellige Empfindlichkeitsgrenze des Ammoniumamalgams, Z. Elektrochem., 34, 244, 1928.
 81. R. Suhrmann, Über eine neuartige lichtelektrische Erscheinung an dünnen Alkalimetallschichten, Naturwiss., 16, 336, 1928.
 82. R. Suhrmann, Wasserstoffionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums, Physik Z., 29, 811, 1928.
 83. R. Suhrmann u. H. Theissing, Über den Einfluss des Wasserstoffs auf die lichtelektrische Elektronenemission des Kaliums, Z. Physik, 52, 453, 1928.
 84. G. B. Welch, Photoelectric thresholds and fatigue, Phys. Rev., 32, 657, 1928.
 85. J. A. Becker, The life history of adsorbed atoms and ions, Trans Am elektrochem. Soc., 60, 153, 1929.
 86. C. E. Berger, The effect of light on the electron emission from cerium dioxide, Phys. Rev., 34, 1566, 1929.
 87. E. Bodemann, Über eine Steuerung des glühelektrischen Stromes oxydbedeckter Metallfolien durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht, Ann. Physik, 3, 614, 1929.
 88. N. R. Campbell, Photoelectric thresholds of the alkali metals, Phil. Mag., 8, 667, 1929.
 89. N. R. Campbell, Wasserstoff und die photoelektrischen Emission aus Kalium, Physik. Z., 30, 537, 1929.
 90. R. Fleischer, Beitrag zu R. Suhrmann: Wasserstoffionen als Ursache für das Auftreten der lichtelektrischen spektralen Selektivität des Kaliums, Ebenda 30, 320, 1929.
 91. H. E. Ives, The preparation of photoelectric cells with thin films of lithium as the photoactive material, Phys. Rev., 33, 1081, 1929.
 92. H. E. Ives a. A. R. Olpin, Maximum excursion of the photoelectric long wave limit of the alkali metals, Ebenda 34, 117, 1929.
 93. L. R. Koller, Thermionic and photoelectric emission from caesium at low temperatures, Ebenda 33, 1082, 1929.
 94. E. O. Lawrence and L. B. Linford, The effect of intense electric fields on the photoelectric behavior of alkali films on tungsten, Ebenda 34, 1492, 1929.
 95. M. J. Martin, The photoelectric and thermionic properties of molybdenum, Phys. Rev., 33, 991, 1929.
 96. K. Newbury, The effect of light on the electron emission from oxide coated filaments, Ebenda 34, 1418, 1929.
 97. A. R. Olpin, Use of dielectrics to sensitize alkali metal photoelectric cells to red and infrared light, Ebenda 33, 1081, 1929.
 98. A. R. Olpin, Apparent modulation of light by films of dielectrics on cathodes of alkali metal photoelectric cells, Ebenda 34, 544, 1929.
 99. P. Selenyi, Über rotempfindliche Natrium-Photokathoden, Physik Z., 30, 933, 1929.
 100. A. Smits u. H. Gerding, Über den photoelektrischen Effekt des Aluminiums und seiner Amalgame, I, Ebenda 30, 322, 1929.
 101. R. Suhrmann u. H. Theissing, Versuche zur Klärung der selektiven äusseren lichtelektrischen Wirkung. III. Untersuchungen über den selektiven lichtelektrischen Effekt an dünnen auf einem Platinspiegel adsorbierten Kaliumhäuten, Z. Physik, 55, 701, 1929.
 102. R. Suhrmann, Über die Änderung des elektrischen Zustandes von Metalloberflächen durch Beladen mit H-Ionen und durch Elektronenbambardement, Z. Elektrochem., 35, 681, 1929.
 103. R. Suhrmann, Beziehungen zwischen dem normalen lichtelektrischen

- Effekt und elektrischen Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalle, Physik Z., **39**, 939, 1929.
104. R. Teichmann, Über die Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Elektronen im selektiven Empfindlichkeitsbereich des Kaliums, Ann. Physik (5), **1**, 1069, 1929.
 105. H. Th. Wolff, Zur Theorie der lichtelektrischen Wirkung, Z. Physik, **52**, 158, 1929.
 106. V. Zworykin a. E. D. Wilson, The caesium-magnesium photocell, Phys. Rev., **33**, 633, 1929.
 107. V. Zworykin a. E. D. Wilson, The caesium-magnesium photocell, J. opt. Soc. Am., **19**, 81, 1929.
 108. J. H. de Boer u. M. C. Teves, Die Beeinflussung der lichtelektrischen Eigenschaften des Cäsiums durch Adsorption an Salzsichten, Z. Physik, **65**, 489, 1930.
 109. W. H. Brattain, Effekt of adsorbed thorium an the thermionic emission from tungsten, Phys. Rev., **35**, 1431, 1930.
 110. A. K. Brewer, The photoelectric and thermionic properties of platinum coated glass filaments, Ebenda **35**, 1360, 1930.
 111. N. R. Campbell, A theorie of selective photoelectric emission (photoelectric cells and their applications, London 1930).
 112. Th. W. Case, Barium photoelectric cells (Photoelectric cells and their applications, London 1930).
 113. L. J. Davies a. H. R. Ruff, The manufacture and use of the thin-film caesium cell for sound reproduction (Photoelectric cells and their applications, London 1930).
 114. G. Déjardin, Cellules photoélectriques aux métaux alcalins sur support de magnésium, J. Physique Radium (7) **1**, 66, 1930.
 115. R. Fleischer u. H. Teichmann, Über den Einfluss von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums, Z. Physik, **60**, 317, 1930.
 116. R. Fleischer u. H. Teichmann, Die Erhöhung des lichtelektrischen Effektes von Kalium durch Wasserstoff, Ebenda **61**, 227, 1930.
 117. R. H. Fowler, A possible explanation of the selective photoelectric effect, Proc. Roy. Soc. Lond., (A), **128**, 123, 1930.
 118. H. Fröhlich, Zum Photoeffekt an Metallen, Ann. Physik, **u** 7, 103, 1930.
 119. H. Gerding, Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums und der Legierungen des Aluminiums mit Quecksilber, Z. physik. Chem., **2**, 1, 1930.
 120. R. F. Hanstock, Effect of systematic surface treatment on the photoelectric emission from metals, Phil. Mag., **10**, 937, 1930.
 121. L. R. Koller, Photoelectric emission from thin films of caesium, Phys. Rev., **36**, 1539, 1930.
 122. J. Kunz, Photoelectric cells and their applications, London 1930.
 123. E. O. Lawrence a. L. B. Linford, The effect of intense electric fields on the photoelectric behavior of thin potassium films, Phys. Rev., **35**, 1421, 1930.
 124. E. O. Lawrence a. L. B. Linford, The effect of intense electric fields on the photoelectric properties of metals, Ebenda **36**, 482, 1930.
 125. L. B. Linford, Electrostatic surface fields near thoriated tungsten filaments by a photoelectric method, Ebenda **36**, 1100, 1930.
 126. D. H. Loughridge, The manufacture of photoelectric cells and their use in sound reproduction (Photoelectric cells and their applications London 1930).
 127. W. B. Nottingham, Influence of accelerating fields on the photoelectric and thermionic work function of composite surfaces, Phys. Rev., **35**, 1128, 1930.
 128. A. R. Olpin, Validity of Einsteins photoelectric equation for red sensitive sodium compounds, Ebenda **35**, 171, 1930.
 129. A. R. Olpin, Selective maxima in the spectral response curves of light sensitive compounds as a function of valence, Ebenda **35**, 561, 1930.

130. A. R. Olpin, Method of enhancing the sensitiveness of alkali metal photoelectric cells, *Ebenda* 36, 251, 1930.
131. A. R. Olpin, Inhibition of photoelectric emission by near infrared light, *Ebenda* 36, 376, 1930.
132. Wo. Ostwald, *Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und Catalyse*, Dresden u. Leipzig 1930.
133. D. Ramadanoff, A method of studying the effect of temperature on photoelectric currents, *Rev. Sci. Instr.*, 1, 768, 1930.
134. N. B. Reynolds, Schottky effect and contact potential measurements on thoriated tungsten filaments, *Phys. Rev.*, 35, 158, 1930.
135. P. Selenyi, The manufacture, properties and use of sodium photoelectric cells (Photoelectric cells and their applications, London 1930).
136. H. Bomke, Über die lichtelektrischen Eigenschaften des Kadmium, insbesondere den Einfluss von Gasen auf dieselben, *Ann. Physik* (5), 10, 579, 1931.
137. A. K. Brewer, Photoelectric properties of ammoniac catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 74, 1931.
138. A. K. Brewer, The effect of adsorbed K-ions on the photoelectric threshold of iron, *Phys. Rev.*, 38, 401, 1931.
139. N. R. Campbell, The photoelectric emission of thin films, *Phil. Mag.*, 12, 173, 1931.
140. G. Déjardin, R. Schwegler et M. Warin, Sur les propriétés photoélectriques des couches minces des métaux alcalins, *J. Physique Radium*, 2, 88, 1931.
141. E. H. Dixon, Some photoelectric and thermionic properties of rhodium, *Phys. Rev.*, 37, 60, 1931.
142. R. Felischer, Die lichtelektrische Elektronenemission an dünnen Kalium- und Cäsiumschichten, *Physik Z.*, 32, 217, 1931.
143. R. Fleischer u. H. Teichmann, Über den Zusammenhang zwischen dem Einfluss von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen und dem ihrer Komponenten auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums, *Z. Physik*, 67, 184, 1931.
144. R. Fleischmann, Eine selektive Lichtabsorption in dünnen Alkalimetallschichten, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl.*, 1931, 252.
145. R. H. Fowler, The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures, *Phys. Rev.*, 38, 45, 1931.
146. J. Frenkel, Some remarks on the theory of the photoelectric effect, *Ebenda* 38, 309, 1931.
147. H. Göthel, Über den äusseren lichtelektrischen Effekt an Phosphoren und seine Abhängigkeit vom Erregungszustand, *Physik Z.*, 32, 218., 1931.
148. W. S. Huxford, Photoelectric properties of oxide cathodes, *Phys. Rev.*, 37, 102, 1931.
149. W. S. Huxford, Effect of electric fields on the emission of photoelectrons from oxide cathodes, *Ebenda* 38, 379, 1931.
150. H. E. Ives, The vectorial photoelectric effect in thin films of alkali metals, *Ebenda* 38, 1209, 1931.
151. H. E. Ives a. H. B. Briggs, The photoelectric effect from thin films of alkali metal on silver, *Ebenda* 38, 1477, 1931.
152. W. Kluge, Über die photoelektrische Sensibilisierung von Kalium mittels Schwefel, Selen und Tellur, *Z. Physik*, 67, 497, 1931.
153. W. Kluge u. E. Rupp, Über lichtelektrische Wirkung und Elektronenbeugung an hydrierten Kaliumoberflächen, *Physik Z.*, 32, 163, 1931.
154. L. W. Morris, Certain photoelectric properties of gold, *Phys. Rev.*, 37, 1263, 1931.
155. K. Newbury a. F. Lemery, The photoelectric effect from a barium oxide coated platinum filament, *J. opt. Soc. Am.*, 21, 276, 1931.
156. A. R. Olpin, Correlating the selective photoelectric effect with the selective transmission of electrons through a cathode surface, *Phys. Rev.*, 37, 464, 1931.

157. A. R. Olpin, An interpretation of the selective photoelectric effect from two component cathodes, *Ebenda* **38**, 1745, 1931.
158. D. Ramadanoff, Photoelectric Properties of composite surfaces at various temperatures and potentials, *Ebenda* **37**, 884, 1931.
159. S. Rijanoff, Photoelektrische Eigenschaften der unter der Wirkung von Wasserstoffatomen geänderten Kaliumoberfläche *Z. Physik*, **71**, 325, 1931.
160. D. Roller, W. H. Jordan a. C. S. Woodward, Some photoelectric properties of mercury films, *Phys. Rev.*, **38**, 396, 1931.
161. R. Suhrmann, Über den Aufbau der emittierenden Oberfläche beim selektiven lichtelektrischen Effekt, *Physik Z.*, **32**, 216, 1931.
162. R. Suhrmann, Die physikalisch-chemische Beschaffenheit der Metalloberfläche bei der selektiven lichtelektrischen Elektronenemission der Alkalimetalle. *Z. Elektrochem.*, **37**, 678, 1931.
163. R. Suhrmann, Ursachen für das Auftreten des selektiven lichtelektrischen Effektes, *Z. wiss. Photogr.*, **30**, 161, 1931.
164. R. Suhrmann, Neue Beobachtungen über Feld- und Photoeffekte an äusseren Grenzflächen, *Physik Z.*, **32**, 929, 1931.
165. R. Suhrmann, Über chemische und elektrische Vorgänge an gasbeladenen Metalloberflächen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **203**, 235, 1931.
166. M. C. Teves, Über hochempfindliche vakuumphotoelektrische Zellen, *Z. techn. Physik*, **12**, 556, 1931.
167. E. P. Winch, The photoelectric properties of silver, *Phys. Rev.*, **37**, 1269, 1931.
168. E. P. Winch, Photoelectric properties of thin unbacked gold films. *Ebenda* **38**, 321 1931.
169. A. A. Joung a. N. H. Frank, Temperature dependence of photoelectric effect in metals. *Ebenda* **38**, 838, 1931.
170. T. F. Joung a. W. C. Pierce, The wave-length-sensitivity curve of a caesium oxide photocell, *J. opt. Soc. Am.*, **21**, 497, 1931.
171. W. H. Zachariasen, On the interpretation of the selective photoelectric effect from two-component-cathodes. *Phys. Rev.*, **38**, 2290, 1931.
172. S. Asao, *Physics* **2**, 12, 1932.
173. K. B. Blodgett a. J. Langmuir, Accommodation coefficient of hydrogen; a sensitive detector of surfact films, *Phys. Rev.*, **40**, 78, 1932.
174. J. J. Brady, The photoelectric properties of alcali metal films as a function of their thickness, *Ebenda* **41**, 613., 1932.
175. A. K. Brewer, The effect of adsorbed gases on the photoelectric emissivity of iron and platinum, *J. Am. chem. Soc.*, **54**, 1888, 1932.
176. L. A. du Bridge, A further experimental test of Fowler's theory of photoelectric emission, *Phys. Rev.*, **39**, 108, 1932.
177. J. H. de Boer u. M. C. Teves, Die Rotverschiebung der Photoionisation von Alkaliatomen durch Adsorption an negativen Salzoberflächen, *Z. Physik*, **73**, 192, 1932.
178. J. H. de Boer u. M. C. Teves, Sekundäreerscheinungen, die auf den primären photoelektrischen Effekt bei an Salzsichten adsorbierten Cäsiumatomen folgen, *Z. Physik*, **74**, 604, 1932.
179. L. A. du Bridge a. W. W. Roehr, Photoelectric and thermionic properties of palladium, *Phys. Rev.*, **39**, 99, 1932.
180. J. L. v. Eichborn, Abhängigkeit der Elektronenausstrittsarbeit vom äusseren Feld bei atomaren und kompakten auf Wollram niedergeschlagenen Kaliumschichten, Diplomarbeit, Breslau 1932.
181. J. Erenkel, Note on the catalytic action in the photoelectric effect *Physik Z. Sowjetunion*, **2**, 243, 1932.
182. Th. C. Fry, Plane waves of light. III Absorption by metals, *J. opt. Soc. Am.*, **22**, 307, 1932.
183. H. Gerding u. R. Gerding-Kroon, Lichtelektrischer Effekt an Magnesiumoberflächen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* (4), **13**, 51, 612, 1932.
184. H. E. Ives a. H. B. Briggs, The depth of origin of photoelectrons, *Phys. Rev.*, **40**, 802, 1932.

185. J. Langmuir a. J. B. Taylor, The mobility of caesium atoms adsorbed on tungsten, *Ebenda* **40**, 463, 1932.
186. P. J. Lukirsky u. S. G. Rijanoff, Abhängigkeit der lichtelektrischen Emission des Kaliums von der Anordnung von atomaren Wasserstoff- und Kaliumschichten auf ihrer Oberfläche, *Z. Physik*, **75**, 249, 1932.
187. W. B. Nottingham, Photoelectric and thermionic emission from composite surfaces, *Phys. Rev.*, **41**, 793, 1932.
188. C. H. Prescott jr a. M. J. Kelly, The caesium-oxygen-silver photoelectric cell, *Ebenda* **41**, 395, 1932.
189. R. Sewig, Lichtelektrische Zellen mit dünn-schichtigen Alkalikathoden, *Z. Physik*, **76**, 91, 1932.
190. R. Suhrmann u. A. Schallamach, Über das Zustandekommen des spektralen selektiven Photoeffektes an dünnen Alkalimetallhäuten, *Ebenda* **79**, 153, 1932.
191. R. Suhrmann u. H. Theissing, Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner Alkalimetallhäute bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft, *Z. Physik*, **73**, 709, 1932.
192. J. Schjnieglermann, Lichtelektrischer und thermoelektrischer Effekt wasserstoffbeladener Palladium—Silber- und Palladium-Goldlegierungen, *Ann. Phys.* (5), **13**, 761, 1932.
193. B. Abendroth, Über den Einfluss der adsorbierten Gasschicht auf die lichtelektrische Empfindlichkeit, *Z. Physik*, **85**, 530, 1933.
194. G. Bethe, Über die chemischen und physikalischen Bedingungen der lichtelektrisch wirksamen Wasserstoffbeladung des Platins und Palladiums, *Ebenda* **80**, 701, 1933.
195. W. H. Brattain a. J. A. Becker, Thermionic and adsorption characteristics of thorium on tungsten, *Phys. Rev.*, **43**, 328, 1933.
196. R. J. Cashman a. W. S. Huxford, Photoelectric sensitivity of magnesium, *Ebenda* **43**, 881, 1933.
197. J. H. de Boer u. M. C. Teves, Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxyd-Kathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum, *Z. Physik*, **83**, 521, 1933.
198. Déjardin, G. et R. Latarjet, Colorations superficielles des cathodes photoélectriques à l'oxyde de caesium, *J. Phys. Radium*, **4**, 85, 1933.
199. A. Engelmann, Über Bestimmung der lichtelektrischen Grenzwellenlänge am Rhenium, *Ann. Physik* (5), **17**, 185, 1933.
200. P. Görlich, Bemerkung zu J. H. de Boer u. M. C. Teves: Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium—Cäsiumoxyd—Kathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum, *Z. Physik*, **85**, 128, 1933.
201. H. E. Ives a. Th. C. Fry, Standing light waves, repetition of an experiment by Wiener, using a photoelectric probe surface, *J. opt. Soc. Am.*, **23**, 73, 1933.
202. W. Kluge, Empfindliche lichtelektrische Zellen für Rot und Ultrarot, *Z. wiss. Photogr.*, **32**, 142, 1933.
203. W. Kluge, Über das Auftreten und die Deutung der selektiven lichtelektrischen Elektronenemission an zusammengesetzten Alkalikathoden, *Physik, Z.*, **34**, 155, 1933.
204. W. Kluge, Die optische Absorption an lichtelektrisch zweifach selektiv wirkenden Oberflächenschichten, *Ebenda* **34**, 465, 1933.
205. W. Kluge, Zur lichtelektrischen Sensibilisierung des Cäsiums, *Ebenda* **34**, 844, 1933.
206. G. Lang, Der Einfluss der Materie auf langsamste Elektronen nach lichtelektrischen Untersuchungen, *Ann. Physik* (5), **16**, 781, 1933.
207. R. Latarjet, Instabilité des cellules photoélectriques à l'oxyde de caesium, *J. Physique Radium*, **4**, 82, 1933.
208. P. J. Lukirsky, Über die Austrittsarbeit der Elektronen und die photoelektrischen Eigenschaften der Metalle, *Physic. Z. Sowjetunion*, **2**, 212, 1933.

209. R. Suhrmann, Über den äusseren lichtelektrischen Effekt bei tiefen Temperaturen, Physik, Z. **34**, 877, 1933.
210. R. Suhrmann u. R. Deponte, Lichtelektrische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit an einer mit atomarem Barium bedeckten Nickeloberfläche. Z. Physik, **86**, 615, 1933.
211. J. B. Taylor a. J. Langmuir, The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten, Phys. Rev., **44**, 423—458, 1933.
212. P. W. Timofeev u. W. W. Nalimow, Einfluss von Sauerstoff und Schwefel auf den photoelektrischen Effekt von Alkalien (K und Na), Z. Physik, **81**, 687, 1933.
213. J. P. Widmer, Langwellige Empfindlichkeitsgrenze der Cäsiumoxid-Photozelle, Helv. phys. Acta, **6**, 269, 1933.
214. A. M. Cravath, The motion of electrons near a plane photoelectrode in the presence of a gas, Phys. Rev., **45**, 138, 1934.
215. R. Fleischer u. P. Görlich, Über zusammengesetzte Photokathoden, Physik Z., **35**, 289, 1934.
216. R. Suhrmann u. D. Dempster, Neue Beobachtungen über den spektralen selektiven Photoeffekt bei tiefen Temperaturen, Ebenda **35**, 148, 1934.
217. R. Suhrmann u. A. Schallmach, Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes reiner und mit Fremdatomen besteter Metalloberflächen bei tiefen Temperaturen, Z. Physik, 1934 (в печати).
218. R. Suhrmann u. D. Dempster, Der selective lichtelektrische Effekt zusammengesetzter Oberflächenschichten bei tiefen Temperaturen, Ebenda 1934 (в печати).
219. R. Suhrmann u. H. Gesch, Die elektrische Polarisation des an reinen Metalloberflächen adsorbierten Wasserstoffs und ihr Einfluss auf die Wasserstoffrekombination, Z. physik, Chem., 1934 (в печати).