

## Über Silberbromid-Photozellen

Von Prof. Dr. J. EGGERT

Photographisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule Zürich

Plenarvortrag auf der Festsitzung der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 14. Juni 1961 in Frankfurt/M.

Im Verlauf von Studien über den photographischen Primärprozeß wurde versucht, die Photolyse des Silberbromids durch elektrische Messungen zu verfolgen; das Halogenid befand sich zwischen zwei Silberelektroden, von denen eine strahlungsdurchlässig war. Der Versuch ergab, daß ein solches System eine Art Photoelement darstellt; es lohnt sich, dessen Eigenschaften näher zu betrachten<sup>1)</sup>.

### 1. Herstellung der Zellen

Eine kreisförmige Silberplatte von 20 mm Durchmesser wurde nach Behandlung mit heißer Salpetersäure elektrolitisch in wäßriger Kaliumbromid-Lösung oberflächlich bromiert (Stromdichte 30 mA/cm<sup>2</sup>, 120 sec). Die Oberfläche wurde mit Filtrierpapier leicht poliert und anschließend mit einer dünnen Deckschicht aus transparentem Silber versehen, das im Vakuum aufgedampft wurde. Die Durchlässigkeit (Transparenz  $\tau$ ) dieser Deckelektrode variierte zwischen 50 % und 0,1 % und konnte während des Aufdampfvorganges ermittelt werden. Die Dicke der Silberbromid-Schicht betrug etwa 10 Mikron ( $\mu$  oder  $\mu\text{m}$ ), die Dicke der Deckelektrode 0,06  $\mu$  (Abb. 1).

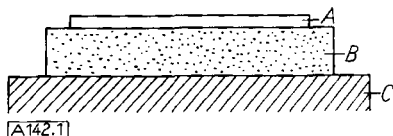


Abb. 1. Querschnitt durch eine Silberbromid-Photozelle. A = Strahlungsdurchlässige Deckelektrode ( $\sim 0,06 \mu$ ). B = Silberbromid-Schicht, elektrolitisch auf C erzeugt ( $\sim 10 \mu$ ). C = Feinsilberplatte als Grundelektrode

Zur Bestrahlung der Zellen wurden zwei Lichtquellen verwendet, eine Philips SP 2000 Hochdruck-Quecksilberlampe und eine 500 W Projektionslampe. Die Quecksilberlinien wurden durch geeignete Filterkombinationen iso-

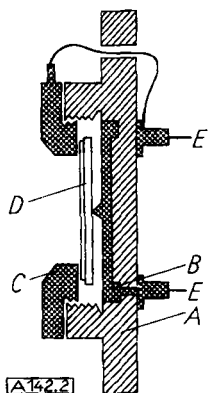


Abb. 2  
Haltevorrichtung für die Silberbromidphotozelle. A = Isolierende Grundplatte. B = Silberplatte mit zentralem Kontaktkonus. C = Einschraubbarer Haltering. D = Photozelle von Abb. 1. E = Ausgang zum Galvanometer

liert, während langwellige Strahlung aus der Wolframlampe mit Interferenzfiltern gewonnen wurde. Während der Bestrahlung liefern die Zellen einen photoelektrischen Strom, und zwar bildet die (bestrahlte) Deckelektrode im stationären Zustand normalerweise den positiven Pol der Zelle. Abb. 2 zeigt, wie der Strom aus der Zelle entnommen wird. Die Ströme wurden durch ein photoelektrisches Verstärkersystem gemessen (Relais-Galvanometer von Hilger-London).

### 2. Elektrische Eigenschaften der Zellen

Daß eine Anordnung der beschriebenen Art bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht wie ein Photoelement arbeitet, ist nicht selbstverständlich, da die Photolyse des Silberbromids ebenso wie andere photochemische Prozesse ohne Stromlieferung ablaufen könnte. Wenn aber ein Photostrom auftritt, so ist das ein Zeichen sowohl für das Bestehen eines Elektronenvorganges als auch für das Vorhandensein einer Sperrschicht, die im Stande ist, die sich bildenden entgegengesetzten Ladungen zu trennen.

Bevor wir jedoch auf Einzelheiten dieser Vorgänge eingehen, sollen die wichtigsten elektrischen Eigenschaften einiger nach dem gleichen Verfahren hergestellter Zellen betrachtet werden (Tabelle 1).

Zelle Nr.	Innerer Zellenwiderstand $R_i$ ( $\Omega$ )	Kurzschlußstrom $i_k$ für die Transparenz $\tau = 1$ der Deckschicht (Amp)	Kurzschlußspannung $U = \frac{i_k}{\tau} \cdot R_i$
51	61600	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-1}$
71	2350	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-2}$
52	1500	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^{-1}$
69	906	$3,13 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-2}$
60	67	$7,75 \cdot 10^{-5}$	$5,19 \cdot 10^{-3}$
73	1,70	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$
78	1,55	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-5}$
62	0,59	$4,78 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$
79	0,53	$4,93 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1. Elektrische Eigenschaften einer Auslese von 9 AgBr-Photozellen für eine bestimmte Bestrahlung (444 nm)

Wie die Tabelle 1 zeigt, kann der innere Widerstand der Zellen trotz gleicher Herstellung sehr verschieden sein; bei der betrachteten Serie liegt er zwischen den Werten 61600  $\Omega$  und 0,53  $\Omega$ , variiert also etwa im Verhältnis

<sup>1)</sup> Experimentelle Einzelheiten finden sich 1. in der Dissertation Nr. 2280 der ETH Zürich von H. Amsler sowie in Z. Elektrochem. 57, 801 [1953] und 2. in einer Veröffentlichung, die in der wiss. Photogr. Photophysik Photochem. erscheinen wird (A. Buehler u. J. Eggert).

$1:10^5$ . Die Größe  $R_i$  wird ermittelt, indem man die Zelle bei konstanter Bestrahlung arbeiten läßt, während die äußeren Widerstände des Stromkreises (Galvanometerwiderstand  $R_g$  und zusätzliche, bekannte Widerstände  $R_a$ ) systematisch verändert und die sich ergebenden Stromstärken beobachtet werden. Aus dem Wert des Kurzschlußstroms  $i_k$  für  $R_g = R_a = 0$  und aus der beim Aufdampfen gemessenen Transparenz  $\tau$  der Deckschicht ergeben sich die Zahlen von Spalte 3 (Tabelle 1) und weiterhin die Spannung  $U$  der Zellen in Spalte 4. Die  $i_k$ -Werte für  $\tau = 1$  schwanken nur relativ wenig (von  $2 \cdot 10^{-5}$  bis  $4 \cdot 10^{-4}$  Amp), während die Größen  $U$  wieder erheblich voneinander abweichen (30 bis  $3 \cdot 10^{-5}$  Volt).

Eine nähere Untersuchung ergab:

1. Die stationären Photoströme sind der Bestrahlungsstärke proportional.
2. Die Größe  $R_i$  ist von der Bestrahlungsstärke unabhängig.
3. Die Kurzschluß-Spannung  $U$  ist dem inneren Widerstand der Zelle proportional entsprechend:  $U = 7,6 \cdot 10^{-5} \cdot R_i$ . Der Zahlenfaktor ist durch die mittlere Stromstärke bei der angewandten (konstanten) Bestrahlungsstärke für  $\tau = 1$  gegeben.

### 3. Lichtausbeute $L$ und Quantenausbeute $\varphi$ der Zellen

Um festzustellen, wie sich die Leistung der aufgewendeten Strahlung  $E$  zur Größe des gebildeten Kurzschlußstromes  $i_k$  verhält, wird die auffallende Strahlung mit einer geeichten Thermosäule in  $W/cm^2$  gemessen und mit dem beobachteten  $i_k$ -Wert in Beziehung gesetzt. Hierfür wird die Stromstärke  $i_k$  durch die Zahl der je Sekunde transportierten Elektronen  $N_e$  und die Strahlungsleistung  $E$  durch die Zahl der eingestrahnten Quanten  $N_q$  ausgedrückt; der Quotient beider liefert die Lichtausbeute  $L$ :

$$L = \frac{N_e}{N_q}$$

Wenn für die benutzte Strahlung die Transparenz der Deckelektrode und die Absorption  $A$  in der vorliegenden Silberbromid-Schicht bekannt sind, läßt sich neben  $L$  auch die Quantenausbeute  $\varphi$  für den Photoeffekt am Silberbromid angeben:

$$\varphi = \frac{N_e}{\tau \cdot A \cdot N_q}$$

Diese Möglichkeit besteht praktisch nur für die Strahlung der Wellenlänge  $365 m\mu$ , da diese im Silberbromid schon in dünnen Schichten vollständig absorbiert wird ( $A = 1$ ).

Es lag nahe zu untersuchen, welche Umstände bei der Herstellung der Zellen deren Empfindlichkeit, also die Größen  $L$  oder  $\varphi$ , beeinflussen. Eigenartigerweise sind sowohl die Stromdichte bei der elektrolytischen Bromierung als auch die Dicke der gebildeten Silberbromid-Schicht praktisch ohne Einfluß auf die Zellenempfindlichkeit. Wohl aber hat die Dicke der Deckelektrode entscheidende Bedeutung, wie sich an dem Verhalten der Quantenausbeute  $\varphi$  in Abhängigkeit von der Extinktion  $\epsilon = \log 1/\tau$  der Deckelektrode nachweisen läßt. Die Abb. 3 lehrt nämlich, daß  $\varphi$  mit wachsendem  $\epsilon$ , beginnend mit sehr kleinen Ausbeuten, gegen den Wert  $\varphi = 1$  konvergiert. Um diese überraschende Erscheinung zu deuten, hat man wohl die sich gegenüberstehenden Grenzflächen der beiden Phasen Silberbromid und Silber zu betrachten, an deren Berührungsstellen der Sitz der erwähnten Sperrschicht zu suchen ist. Wenn die silberne Deckschicht dünn und von hoher Transparenz ist ( $\tau$  nahe 1), so besitzt die Zelle nur eine niedrige Empfindlichkeit wegen der geringen Wirksamkeit der Sperrschicht. Bei der Anwendung dicker Deckschichten wird dagegen ein enger Grenzschichtenkontakt ermöglicht, der bis zur vollen

Ausnutzung der absorbierten Strahlung führen kann. Die unter solch günstigen Bedingungen beobachtete Quantenausbeute  $\varphi = 1$  bedeutet nämlich, daß jedes absorbierte Quant der Strahlung  $365 m\mu$  für den Stromkreis außerhalb und innerhalb der Zelle ein Elektron liefert.

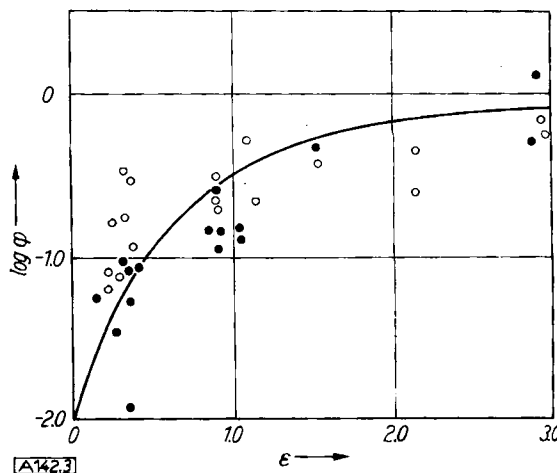


Abb. 3. Der Logarithmus der Quantenausbeute  $\log \varphi$

$$\left( \varphi = \frac{\text{Zahl der beobachteten Elektronen } N_e}{\text{Zahl der absorbierten Quanten } N_q} \right)$$

für einige Photozellen und für die Strahlung der Wellenlänge  $365 m\mu$  in Abhängigkeit von der Extinktion  $\epsilon$  der aufgedampften Deckschicht ( $\bullet$  = Beobachtungen von H. Amsler,  $\circ$  = Beobachtungen von A. Büchler)

Bemerkenswert ist noch die Feststellung, daß die Quantenausbeute unabhängig von der Bestrahlungsstärke ist, wenn diese im Verhältnis  $1:10^3$  variiert wird; das sind die durch die Galvanometerempfindlichkeit einerseits und die Belastbarkeit der Strahlungsquelle andererseits gegebenen Grenzen. Photographisch betrachtet besitzen die Silberbromid-Photozellen also keinen Reziprozitätsfehler oder Schwarzschildeffekt im Bereich  $1:10^3$ .

### 4. Spektrale Empfindlichkeit der Zellen

Während für die Strahlung der Wellenlänge  $365 m\mu$  die Quantenausbeute  $\varphi$  der Zellen bestimmt werden konnte, läßt sich für längere Wellen nur die Lichtausbeute  $L$  angeben, also die Zahl transportierter Elektronen, bezogen auf die Zahl der Quanten, die auf die Deckelektrode eingestrahlt werden. Um diese Größe  $L$  für das ganze sichtbare Spektralgebiet übersichtlich darstellen zu können,

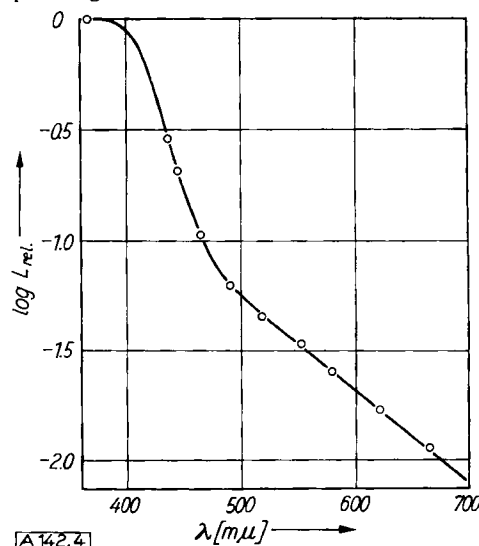


Abb. 4. Der Logarithmus der relativen Lichtausbeute ( $\log L_{rel}$ ) einer normalen unsensibilisierten AgBr-Photozelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung

wurde in Abb. 4 der Logarithmus der „relativen Lichtausbeute  $L_{rel}$ “ in Abhängigkeit von  $\lambda$  aufgezeichnet, indem der Wert von  $\log L_{rel}$  für  $\lambda = 365$  nm willkürlich gleich null gesetzt wurde.

Ein wichtiges Kennzeichen dieser Kurve ist ihre Richtungsänderung etwa bei  $\lambda = 490$  nm. Dieser Knick erinnert an sehr ähnliche Verhältnisse bei photographischen Schichten. Frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß dieser Knick immer auftritt, wenn das Silberbromid während der Reifung oder bei anderer Nachbehandlung<sup>3)</sup> zusätzliche Spuren metallischen Silbers oder Silbersulfids erhält oder auch, wenn es gewisse Veränderungen seiner Korn-Oberflächen erleidet. In der Abb. 5 zeigt die Kurve 5 ein solches

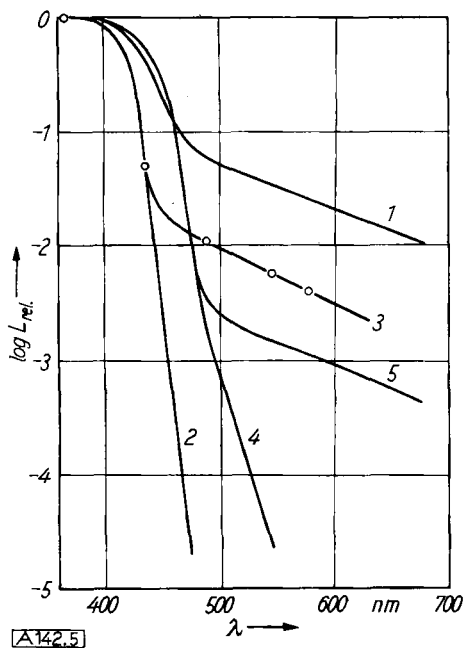


Abb. 5. Vergleich der relativen spektralen Lichtausbeute  $\log L_{rel}$  für einige Silberbromid-Systeme. 1. Normale AgBr-Photozelle (gleiche Kurve wie Abb. 4). 2. und 3. AgBr-Photozelle, aus 2 Halblelementen zusammengesetzt, siehe Text. 4. Spektrale Empfindlichkeit einer bindemittelfreien AgBr-Schicht. 5. Spektrale Empfindlichkeit einer mit aktiver Gelatine gereiften AgBr-Schicht. Die fünf Kurven sind für die Wellenlängen 365 nm willkürlich zusammengelegt

Verhalten bei einer unsensibilisierten, gereiften photographischen Schicht, während die Kurve 4 für eine bindemittelfreie, chemisch ungereifte Schicht charakteristisch ist, da der Knick praktisch verschwunden ist<sup>3)</sup>. Bei diesen beiden Kurven ist die Ordinate nicht als relative Zellenempfindlichkeit, sondern als Logarithmus der photographischen Empfindlichkeit zu betrachten.

Während sich die Kurve 1 wiederum auf eine AgBr-Photozelle normaler Bauart bezieht, die den Knick im Verlauf der spektralen Strahlungsausbeute etwa an der gleichen Stelle zeigt wie die normale unsensibilisierte photographische Schicht für den Verlauf ihrer spektralen Empfindlichkeit, gehören die Kurven 2 und 3 zu einer Photozelle besonderer Bauart. In diesem Falle wurde zunächst die Silberplatte wie gewöhnlich elektrolytisch bromiert, das aber im Dunkeln. Anstatt auf diese Silberbromid-Schicht im üblichen Verfahren die Deckelektrode aufzudampfen, wurde eine Glasplatte mit einem aufgedampften hinreichend dicken Silberspiegel versehen und dieser — abermals im Dunkeln — durch Behandeln mit einer wäßrigen Brom-Lösung oberflächlich bromiert, so daß ein Teil des am Glas haftenden Spiegels unverändert blieb. Schließlich wurde

die so präparierte Glasplatte — im Dunkeln — mit der bromierten Silberplatte dicht zusammengepreßt und diese kombinierte Zelle folgendermaßen geprüft: Bei Exposition der Reihe nach mit Strahlung der Wellenlängen  $\lambda = 578$  nm und 546 nm lieferte die Zelle keinen beobachtbaren Photostrom, wohl aber zeigte die Zelle für  $\lambda = 436$  nm und erst recht für  $\lambda = 365$  nm das gewohnte Verhalten (Kurve 2). Wird die Zelle anschließend nochmals mit Strahlungen der Wellenlängen 546 und 578 nm exponiert, so ergibt sich das bekannte Bild (Kurve 3). Aus diesem Versuch folgt, daß sich während der ersten wirksamen Exposition mit kurzwelliger Strahlung soviel Silber im Inneren der Zelle gebildet hat, daß diese „Keime“ für Strahlung längerer Wellen sensibilisierend wirken können, ebenso wie sich gereifte, also z. B. Silberkeime enthaltende photographische Schichten gegenüber langwelliger Strahlung empfindlicher zeigen als ungereifte. — Bei der normalen Herstellung der Silberbromid-Photozellen entstehen die sensibilisierenden Silberausscheidungen während des Aufdampfens der Deckelektrode, das natürlich mit einer kräftigen Bestrahlung des Silberbromids verbunden ist, herrührend von dem hellrot glühenden Molybdän-Schiffchen, aus dem das Silber für die Deckelektrode verdampft.

Ähnliche Parallelen lassen sich zwischen photographischen Schichten und Photozellen ziehen, wenn man die spektralen Empfindlichkeiten von Silberbromid-Schichten vergleicht, die in beiden Fällen einen gewissen Gehalt an Silberjodid aufweisen. Und schließlich sei an Abb. 6 gezeigt, daß man unsere Photozellen auch ebenso wie photographische Schichten sensibilisieren kann, wenn man das

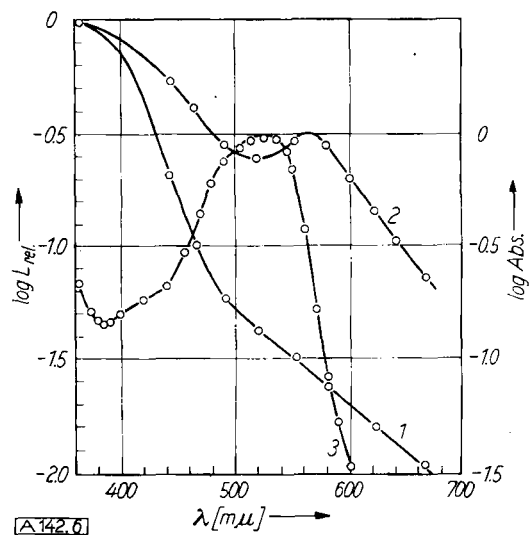


Abb. 6. Logarithmus der relativen spektralen Lichtausbeute  $\log L_{rel}$  zweier AgBr-Photozellen. 1. Unsensibilisierte Zelle (entspr. Abb. 4). 2. Die gleiche Zelle sensibilisiert mit Erythrosin. 3. Logarithmus der Absorption  $\log Abs.$  der zum Sensibilisieren verwendeten Lösung. (Konzentration etwa 0,1 %/00). Die Kurven 1 und 2 sind bei der kürzesten Wellenlänge willkürlich angeglichen

Silberbromid vor dem Aufbringen der Deckelektrode mit wäßrigen Sensibilisatorlösungen „anfärbt“. Wie üblich, erkennt man, daß das Absorptionsmaximum der Farbstofflösung kurzwelliger gelegen ist als das Sensibilisierungsmaximum — in diesem Falle der Photozelle.

## 5. Kinetisches Verhalten der Zellen

Als letzte wichtige Eigenschaft der Zellen betrachten wir die Abhängigkeit des Photostroms von der Zeit nach Beginn der Bestrahlung. Während eine normale Selen-Sperrschichtzelle beim Einsetzen der Exposition mit dem vollen Betrag des Photostroms praktisch ohne Verzögerung reagiert, zeigen unsere Silberbromid-Zellen eine ausgespro-

<sup>2)</sup> J. Eggert, H. Arens, M. Biltz u. F. Kleinschrod, Z. wiss. Photogr. Photochem. 39, 140 [1940]; 42, 33 [1943]; M. Biltz, J. opt. Soc. America 39, 994 [1949].

<sup>3)</sup> J. Eggert u. H. Pestalozzi, Z. Elektrochem. 65, 50 [1961].

chene Induktionsperiode, während der der Photostrom bei konstanter Bestrahlung gegen einen stationären Endwert konvergiert. Dieser Endwert wurde den bisher mitgeteilten Angaben zu Grunde gelegt. Abb. 7 zeigt solche Zeitkurven für zwei Zellen mit sehr verschiedenem inneren Widerstand  $R_i$ . Je größer der Wert für  $R_i$  ist, desto langsamer stellt sich der Endwert für  $i$  ein und desto langsamer wird nach Abschalten der Strahlungsquelle der ursprüngliche Nullzustand wieder erreicht. Die Einstellungsgeschwindigkeiten der Endwerte sind aber bei weitem nicht so ver-

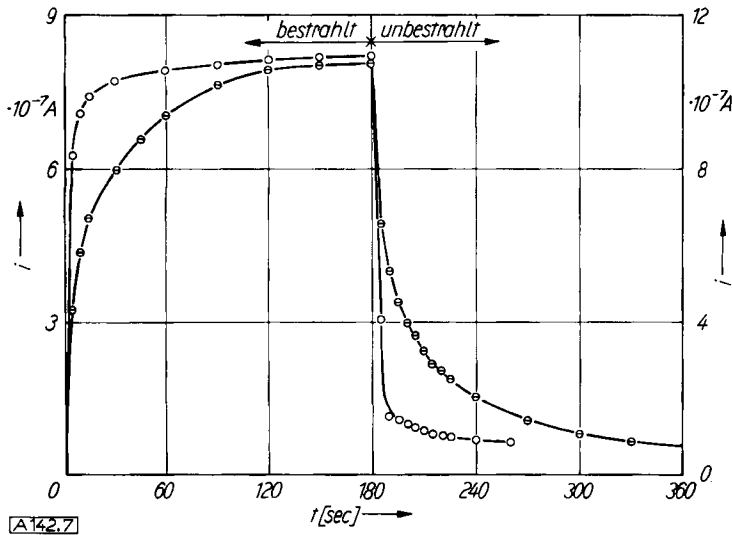


Abb. 7. Der Photostrom zweier Zellen in Abhängigkeit von der Zeit während der Bestrahlung („bestrahlt“) und während der 180 s später einsetzenden Dunkelpause („unbestrahlt“). o—o Zelle mit kleinem inneren Widerstand ( $R_i = 0,59 \Omega$ ), linke Ordinate. •—• Zelle mit großem inneren Widerstand ( $R_i = 61\,600 \Omega$ ) rechte Ordinate

schieden wie die Werte von  $R_i$ . — In diesem Zusammenhang sei berichtet, daß die Silberbromid-Photozellen sich bei längerer Bestrahlung (Stunden) langsam verändern, indem die glatte, glänzende Deckelektrode allmählich ein mattes Aussehen erhält; diese Tatsache wird bei der Deutung der beobachteten Vorgänge zu berücksichtigen sein.

Merklich anders verhält sich die Zelle, wenn das Silberbromid einen Acceptor für Brom, z. B.  $\text{NaNO}_2$  enthält, der der Schicht vor dem Aufbringen der Deckelektrode beigegeben wurde. In diesem Falle liefert die Zelle, wie Abb. 8 wiedergibt, zunächst für wenige Sekunden einen Strom in entgegengesetzter Richtung, wobei also die Deckelektrode vorübergehend zum negativen Pol des Photoelementes wird. Nach Durchschreiten der Null-Linie stellt sich dann

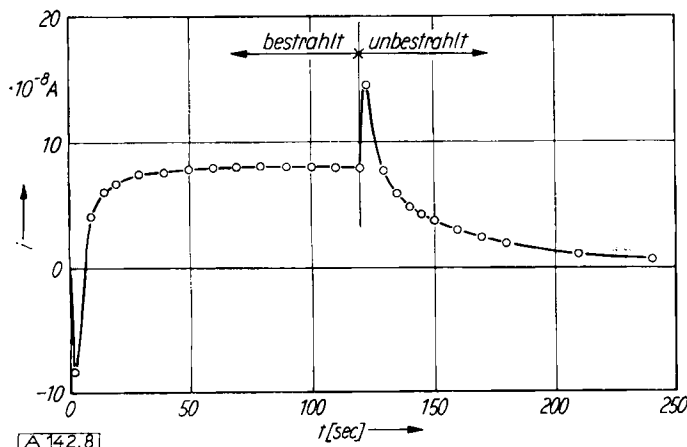


Abb. 8. Der Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit nach Beginn der Bestrahlung ( $\lambda = 444 \text{ nm}$ ) und Verdunkelung 120 Sekunden später. Die Zelle wurde nach der elektrolytischen Bromierung mit einer 0,1 m Natriumnitritlösung behandelt

aber wieder ein stationärer „positiver“ Strom ein, der solange konstant bleibt, bis die Strahlungsquelle abgeschaltet wird. Zu diesem Zeitpunkt steigt die Stromstärke nochmals in gleichem (positivem) Sinne an und fällt nach Erreichung eines Maximalwertes langsam auf den Nullpunkt zurück. Die Lichtausbeuten sind in diesem Falle beträchtlich kleiner.

Ein ähnliches Verhalten der Zelle beobachtet man, wenn die Deckelektrode mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt wird, wobei sich die glänzende Silberschicht in mattes, grauschwarzes Silbersulfid verwandelt. Die Abb. 9 zeigt das Verhalten einer solchen Zelle, wenn sie

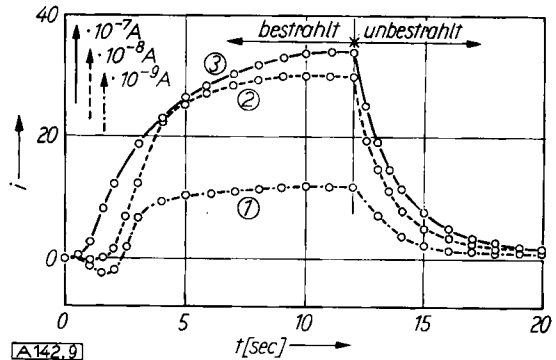


Abb. 9. Der Photostrom einer AgBr-Photozelle mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Deckelektrode in Abhängigkeit von der Zeit nach Beginn der Bestrahlung

( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) und Verdunkelung 12 sec später.

	Bestrahlungsstärke	Stationärer Photostrom
①	$4,3 \cdot 10^{-6} \text{ W cm}^{-2}$ (1)	$1,2 \cdot 10^{-8} \text{ Amp}$ (1)
②	$140 \cdot 10^{-6} \text{ W cm}^{-2}$ (32,5)	$30 \cdot 10^{-8} \text{ Amp}$ (25)
③	$1660 \cdot 10^{-6} \text{ W cm}^{-2}$ (386)	$340 \cdot 10^{-8} \text{ Amp}$ (283)

mit drei verschiedenen Bestrahlungsstärken exponiert wird ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Man erkennt, daß der stationäre Photostrom über mehr als  $2\frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen der Bestrahlungsstärke dieser nahezu proportional ist. Beim Abschalten der Bestrahlung sinken die Stromstärken mit einer Geschwindigkeit auf den Anfangswert zurück, die etwa den stationären Stromwerten entspricht. Am auffallendsten ist aber, daß mit vergrößerter Bestrahlungsstärke die Tendenz der Zelle abnimmt, anfangs an der Deckelektrode einen negativen Pol zu bilden.

Wenn die gleiche Zelle mit der sulfurierten Deckelektrode mit grünem, gelbem oder rotem Licht exponiert wird, äußert sich das inverse Verhalten der Zelle noch ausgesprochener als beim letzten Versuch. Die Abb. 10 zeigt für Bestrahlungen mit Licht dieser drei Wellenlängen, daß zu Beginn der Exposition die Deckelektrode negativ ist, während

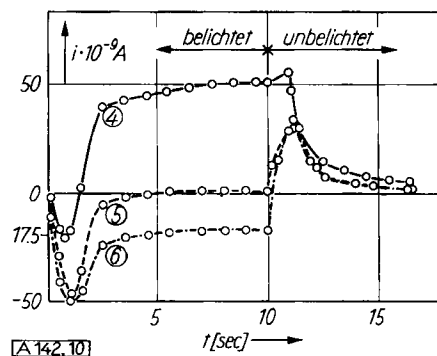


Abb. 10. Der Photostrom einer AgBr-Photozelle mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Deckelektrode in Abhängigkeit von der Zeit nach Beginn der Bestrahlung (verschiedene Wellenlängen) und Verdunkelung 10 sec später.

- ④ o—o bestrahlt mit  $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ )
- ⑤ o---o bestrahlt mit  $1,18 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\lambda = 578 \text{ nm}$ )
- ⑥ o---o bestrahlt mit  $2,05 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-2}$  ( $\lambda = 715 \text{ nm}$ )

sie später im stationären Zustand nur für rotes Licht negativ bleibt (Kurve 6), für grünes Licht zum positiven Pol wird (Kurve 4) und für gelbes Licht praktisch auf der Nulllinie verläuft (Kurve 5). Nach dem Unterbrechen der Bestrahlung liefert die Zelle in allen drei Fällen mehr oder weniger große positive Ströme, die nach Durchschreiten eines Maximalwertes gegen Null konvergieren.

Es ist naheliegend, daß alle diese Kurven das Ergebnis von zwei überlagerten, entgegengesetzt gerichteten Vorgängen mit entsprechenden Zeitfunktionen sind.

In der Tat ist es möglich, jede der Kurven 1 bis 6 der Abb. 9 und 10 in zwei exponentielle Zeitfunktionen zu zerlegen, wie dies in Abb. 11 für die Kurve 1 von Abb. 9 und in Abb. 12 für die Kurve 6 von Abb. 10 vorgeführt wird. In

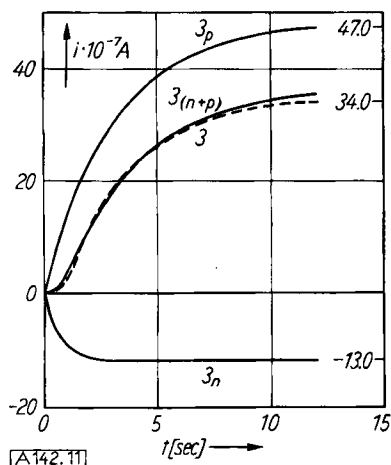


Abb. 11. Zerlegung der Kurve 3 von Abb. 9 in zwei gegenläufige Exponentialfunktionen  $3_p$  und  $3_n$ :

$$3_p: i = i_{\max} \cdot (1 - e^{-0,315 \cdot t}); \tau_p = 2,2 \text{ s}; i_{\max} = 47 \cdot 10^{-7} \text{ A}$$

$$3_n: i = i_{\max} \cdot (1 - e^{-1,39 \cdot t}); \tau_n = 0,5 \text{ s}; i_{\max} = -13 \cdot 10^{-7} \text{ A}$$

— Kurve  $3_{n+p}$  algebraische Summe der Kurven  $3_p$  und  $3_n$   
 --- Kurve 3 von Abb. 9 (experimentell)

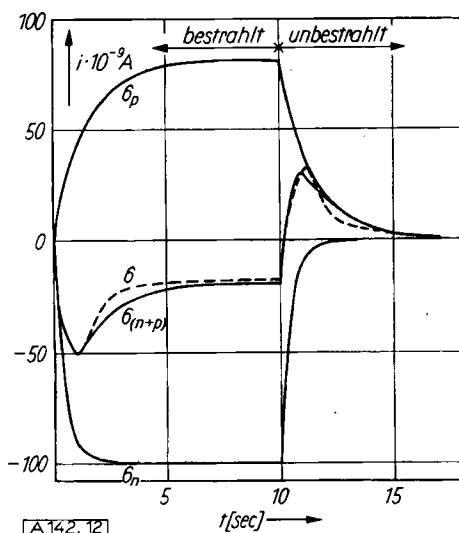


Abb. 12. Zerlegung der Kurve 6 (strichpunktiert) von Abb. 10 in zwei gegenläufige Exponentialfunktionen  $6_p$  und  $6_n$ :

$$6_p: \text{bestrahlt: } i = i_{\max} \cdot (1 - e^{-0,69 \cdot t}); \tau_p = 1,0 \text{ s}; i_{\max} = 79 \cdot 10^{-9} \text{ A}$$

$$\text{unbestrahlt: } i = i_{\max} \cdot e^{-0,69 \cdot t}$$

$$6_n: \text{bestrahlt: } i = i_{\max} \cdot (1 - e^{-2,3 \cdot t}); \tau_n = 0,3 \text{ s}; i_{\max} = -100 \cdot 10^{-9} \text{ A}$$

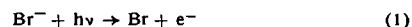
$$\text{unbestrahlt: } i = i_{\max} \cdot e^{-2,3 \cdot t}$$

— Kurve  $6_{n+p}$  = algebraische Summe der Kurven  $6_p$  und  $6_n$   
 --- Kurve 6 von Abb. 10 (experimentell)

den Unterschriften zu den Abbildungen sind die Gleichungen für den Bereich der Bestrahlung und für die nachfolgende Dunkelpause angeschrieben. Die Werte von  $\tau$  sind die Halbwertszeiten der verschiedenen Exponentialfunktionen für den „positiven“ und den „negativen“ Bestandteil des Vorganges, über dessen Einzelheiten wir im letzten Abschnitt berichten werden.

## 6. Versuch einer Deutung der Beobachtungen

Das Bestehen eines Photostromes wird bei Systemen wie dem vorliegenden allgemein als das Anzeichen für das Vorhandensein einer Sperrschicht betrachtet, die im Stande ist, die bei der Bestrahlung gebildeten negativen und positiven Ladungen zu trennen. Bei der einfachsten Zelle ist die Deckelektrode im stationären Zustande der positive Pol des Elements. Diese positive Polarisation ist der Wirkung des Bromatoms (oder positiven Defektelektrons) Br zuzuschreiben, das gemäß:



bei der Photolyse entsteht. Es übernimmt unter Rückbildung von  $\text{Br}^-$  vom Silber der Deckelektrode ein Elektron:



so daß diese wegen der gleichzeitigen Bildung von  $\text{Ag}^+$  nach:



positiv aufgeladen wird. Diese Ladung wird über den äußeren Stromkreis wieder ausgeglichen, in dem ein Elektron von der Grundlektrode über das Meßgerät zur Deckelektrode wandert. An der Grundlektrode ist entsprechend der gleiche Vorgang (3) anzunehmen, den wir sogleich noch weiter verfolgen werden. Ein solcher Mechanismus erklärt, warum die Deckelektrode bei längerer Bestrahlung allmählich ihr Aussehen ändert, obwohl ihre Silbermenge unverändert bleibt. Es ist sogar nicht auszuschließen, daß sich die nach (1) gebildeten Br-Atome vorübergehend zu  $\text{Br}_2$ -Molekeln vereinen, ehe sie mit der Silberschicht reagieren. Jedenfalls spricht gegen den Ablauf reiner Elektronenvorgänge die relativ kleine Geschwindigkeit, mit der sich der stationäre Photostrom einstellt, im Gegensatz zu dem trägheitslosen Verhalten z. B. von Selen-Sperrschichtzellen. Andererseits sind die Beobachtungen an den acceptorhaltigen Zellen (Abb. 8) und an denen mit der sulfurierten Deckelektrode (Abb. 9 und 10) am nächstliegenden so zu erklären, daß das Brom mit diesen Stoffen  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  chemisch reagiert, ohne daß im äußeren Stromkreis ein Elektronenaustausch registriert wird.

Während wir auf diese Reaktionen noch zurückkommen werden, wollen wir, um den Kreis zu schließen, die Vorgänge betrachten, die dem Elektron  $e^-$  zuzuschreiben sind, das nach Gleichung (1) gebildet wurde. Im Normalfall wird es von der Sperrschicht im Inneren der Zelle zurückgehalten und gelangt dort schließlich zu einer Elektronen-falle, die, wie aus dem Vorstellungskreis der photographischen Primärvorgänge bekannt, durch Inhomogenitäten im Aufbau des Kristallgitters oder durch Fremdbausteine, wie Silberatome, gegeben ist. An diesen Elektronenfallen oder Keimen kommt es zur Entladung des eingefangenen Elektrons durch ein  $\text{Ag}^+$ -Ion gemäß:



unter Bildung eines Silberatoms. Das beteiligte  $\text{Ag}^+$ -Ion befindet sich entweder schon an der Falle oder es wandert hinzu, von der Grundlektrode gemäß (3) geliefert. Damit ist der Stromkreis im Innern der Zelle und im Außenleiter geschlossen.

Im ganzen haben wir an unseren Photozellen drei Grenzfälle beobachtet, zwischen denen Übergänge möglich sind:

1. Die Deckelektrode trägt, wie soeben betrachtet, das positive Vorzeichen. In günstigen Fällen entspricht die stationäre Stromstärke dem theoretischen Wert: Die Quantenausbeute  $\phi$  konvergiert gegen den Wert  $\phi = 1$  für ziemlich dicke Deckelektroden und für Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 365$  nm. Für dünne Deckelektroden ist der  $\phi$ -Wert kleiner, indem er mit  $\epsilon$  gemäß Abb. 3 sinkt, offenbar, weil der Sperrereffekt zugunsten einer häufigeren Rekombination von Elektron  $e^-$  und Defektelektron Br abnimmt.

2. Die Deckelektrode trägt, sogar im stationären Zustand, ein negatives Vorzeichen, beobachtet an Zellen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Deckelektroden bei Bestrahlung mit rotem Licht  $\lambda = 715$  nm.

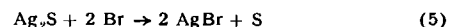
3. Die Deckelektrode hat im stationären Zustand das Vorzeichen null, beobachtet an Zellen mit  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Deckelektroden bei Bestrahlung mit gelbem Licht  $\lambda = 578$  nm.

Wir gehen nun dazu über, diese drei Fälle den jeweiligen Funktionen der Sperrschicht gegenüberzustellen, wobei wir versuchen wollen, auch etwas über die Natur derselben auszusagen.

Für die erste Möglichkeit, insbesondere für den Fall  $\phi \rightarrow 1$ , besitzt die Sperrschicht die Fähigkeit, mit zunehmender Dicke der Deckelektrode die Reaktionsprodukte der Photolyse quantitativ zu trennen, so daß unter günstigsten Bedingungen der volle Betrag des entstehenden Broms im Außenstromkreis registriert werden kann. Der innere Widerstand  $R_i$  der Zellen spielt hierbei keine wesentliche Rolle, nur scheint er die Induktionsperiode in dem Sinne zu beeinflussen, daß große  $R_i$ -Werte die Einstellung der stationären Stromstärke (etwas) mehr verzögern als kleine (Abb. 7). — Um das Wesen der Sperrschicht in diesen einfachen Fällen zu verstehen, kann man von der Tatsache ausgehen, daß die nach (1) gebildeten Paare von Elektronen und Defektelektronen eine sehr kleine Rekombinationsgeschwindigkeit besitzen. Im Vergleich zu ihr ist das Einfangen der Defektelektronen durch die sehr benachbarte gelegene Deckschicht einerseits und der Übergang der Elektronen auf die Fallen im Zelleninneren andererseits wesentlich schneller. Besteht nun bei hinreichender Dicke der Deckschicht ein ausreichend enger Kontakt zwischen ihr und dem Silberbromid, so können der Vorgang (2) und die Folgereaktionen ablaufen, ohne daß Rekombinationen von Br und  $e^-$  in merklichem Maße erfolgen. Hierbei ist der Vorgang (2) als Zeitreaktion zu betrachten (Abb. 7), so daß auch im stationären Zustand ein gewisser Stau an unverbrauchtem Brom vorliegt, der beim Ausschalten der Bestrahlung erst abreagieren muß, ehe die Zelle wieder stromlos wird. Ist jener enge Kontakt zwischen (dünneren) Deckelektroden und Silberbromid nicht vorhanden, so verzögert sich die Aufnahme der Defektelektronen an der Deckelektrode, die Rekombination von Br mit  $e^-$  nimmt zu und wir sprechen von einer geringeren Wirksamkeit der (hypothetischen) Sperrschicht, während es sich im Sinne dieser Beschreibung der Vorgänge lediglich um das Verhältnis verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten handelt. — In den von uns untersuchten Beispielen ergab sich die Photostromstärke nahezu proportional der Bestrahlungsstärke (Abb. 9), was mit den Geschwindigkeitsbetrachtungen verträglich ist.

Bei der zweiten Möglichkeit, zu der wir die Fälle zählen, bei denen die Deckelektrode zum negativen Pol der Zelle wird, haben wir mit anderen Verhältnissen zu rechnen, denn außer der Vorzeichenänderung sinkt der Photostrom beträchtlich — etwa um zwei Zehnerpotenzen — gegenüber

den bisher betrachteten Zellen. Beide Erscheinungen hängen damit zusammen, daß die Bromatome jetzt nur noch zum geringsten Teile nach (2) in einen Elektronenvorgang eintreten und dafür vorwiegend mit dem Acceptor  $\text{NaNO}_2$  oder mit  $\text{Ag}_2\text{S}$  chemisch reagieren, ohne daß — wie schon angedeutet — ein elektrisch registrierbarer Elektronenaustausch stattfindet, z. B. gemäß:



Immerhin bleibt neben diesem die Photozelle praktisch zum Erliegen bringenden Vorgang ein interessanter kleiner Rest bestehen, dessen kinetisches Verhalten wir schon in den Abb. 9 bis 12 kennengelernt haben. Auch hier geht es wieder um den Wettstreit zwischen mehreren Reaktionsgeschwindigkeiten, mit dem man den Sachverhalt zutreffend beschreiben kann. Übersichtlicher lassen sich die Vorgänge aber mit folgendem Modell betrachten, das sich wieder einer hypothetischen Sperrschicht bedient.

Ehe wir zu dem prägnantesten Fall von Kurve 6 in den Abb. 10 und 12 übergehen, wollen wir die Kurve 3 in den Abb. 9 und 11 erörtern, bei der sich die negative Komponente zunächst nur schwach bemerkbar macht. Setzt in diesem Falle die Bestrahlung der Zelle mit der Leistung  $1,8 \cdot 10^{15} \text{ h}\nu_{365} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ein, so wissen wir, daß die gleiche Zahl von Elektronen und Defektelektronen je Quadratcentimeter und Sekunde im Primärvorgang entsteht. Tatsächlich ließen sich früher bei unseren einfachen Zellen unter günstigen Bedingungen jene Elektronenpaare praktisch quantitativ nachweisen. Durch das Sulfurieren der Deckelektrode werden nun die Defektelektronen zu etwa 99% chemisch gebunden, während die zugehörigen Elektronen im Inneren der Zelle Silber liefern, beides Vorgänge ohne Anzeige im Galvanometer; hierunter sind natürlich auch einfache Rekombinationen der beiden Elektronenarten zu zählen, die sich von den chemischen „Verlusten“ nicht unterscheiden lassen. — Nur der kleine Rest von etwa 1% der Elektronenpaare macht sich im Sinne der gestrichelten Kurve von Abb. 11 bemerkbar. Wie ausgeführt, läßt sich diese Kurve als Überlagerung zweier Exponentialfunktionen auffassen, woraus hervorgeht, daß die Sperrschicht ( $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgBr}$ ) nunmehr nicht nur für Defektelektronen, sondern auch für Elektronen durchlässig ist, und zwar zu verschiedenen Beträgen; für den stationären Zustand ergibt nämlich die Analyse, daß der beobachtete Photostrom  $34 \cdot 10^{-7}$  Amp sich in Wahrheit aus  $+ 47 \cdot 10^{-7}$  und  $-13 \cdot 10^{-7}$  Amp zusammensetzt. Von den bei der Bestrahlung der Zelle ( $3,2 \text{ cm}^2$  Oberfläche, Extinktion der Deckschicht  $\epsilon = 0,30$ ) je Sekunde gebildeten  $5,8 \cdot 10^{15}$  Elektronenpaaren sind also an der Stromlieferung  $2,9 \cdot 10^{13}$  Defektelektronen und  $0,8 \cdot 10^{13}$  Elektronen beteiligt, während die übrigen teils durch Rekombination, teils durch chemische Reaktionen verbraucht werden. — Wir wiesen wiederholt auf die Proportionalität zwischen Bestrahlungsstärke und stationärem Photostrom hin. Diese Beziehung gilt, wenn auch mit geringer Abweichung, ebenso für die Zellen mit sulfurierter Deckelektrode, wie sich aus Abb. 9 entnehmen läßt (immer für  $\lambda = 365$  nm). Abgesehen davon, daß kleinere Bestrahlungsstärken als die bisher betrachtete eine relativ etwas größere stationäre Photostromstärke liefern, ist vor allem das Verhältnis der beteiligten Elektronenarten erheblich verschieden. In dem besprochenen Beispiel (Kurve 3) waren  $47:13 = 3,6$  mal mehr Defektelektronen als Elektronen im Spiel, während für die beiden anderen Versuche von Abb. 9 dieser Quotient bei Kurve 2 den Wert 2,2 und für Kurve 1, der schwächsten Bestrahlung, sogar nur den Betrag 1,7 besitzt. In diesem Falle ist also der Anteil der negativen Komponente gegenüber Kurve 3 auf das fünffache gestiegen, wie der deutliche

Durchhang der Kurve 1 in das negative Gebiet erkennen läßt, obwohl auch die Ausbeute an positivem Strom bei der schwachen Bestrahlung in relativem Maß auf mehr als das Doppelte angewachsen ist. Alle diese Tatsachen sprechen wieder deutlich dafür, daß das Wesen der „Sperrschicht“ in einem Wettlauf der Geschwindigkeiten mehrerer Reaktionen, vielfach nach der ersten Ordnung darstellbar, besteht, die wir aber im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht haben.

Dazu gesellen sich offenbar neue Erscheinungen, wenn man die Bestrahlung der sulfurierten Zellen mit längerwelligem Licht als  $\lambda = 365$  nm vornimmt, wie dies in Abb. 10 für möglichst gleiche Bestrahlungsstärken dargestellt ist. Von den drei Versuchen wollen wir nur denjenigen mit Rotbestrahlung ( $\lambda = 715$  nm) betrachten, weil in diesem Falle die Deckelektrode sogar im stationären Zustande den negativen Pol beibehält. Wie die Abb. 12 zeigt, ist hier der negative Anteil über die gesamte Bestrahlungsdauer dominant. Während wir wohl auf die Deutung des zeitlichen Minimums bei 1 sec, das sich zwanglos aus der Überlagerung der beiden Exponentialkurven ergibt, nicht näher einzugehen brauchen, dürfen wir auf das zeitliche Maximum hinweisen, das sich 1 sec nach dem Abschalten der Bestrahlung ebenfalls infolge von Überlagerung ausbildet. Im stationären Zustand, also nach 10 sec, haben sich sowohl Elektronen wie Defektelektroden während der dauernd wirksamen Strahlung in bestimmter Zahl aufgestaut — sich dabei nur teilweise rekombinierend — so daß sich bei Eintritt der Dunkelpause, ähnlich wie bei Abb. 8, ein „Spiegelbild“ des Kurvenbeginns ausbilden kann: zunehmend positive Polarisation der Zelle mit einem Maximum bei 11 sec und anschließender langsamer Abfall bis zur Stromlosigkeit, auch hier im zeitlichen Verlauf der Überlagerung der beiden angegebenen Exponentialfunktionen.

Auch bei Grünbestrahlung ( $\lambda = 546$  nm) ist der Vorzeichenwechsel der Zelle deutlich ausgebildet, wobei noch beachtenswert ist, daß die Zelle in diesem Falle im sta-

tionären Zustand stromlos erscheint, weil sich die Wirkung der beiden Elektronenarten gerade aufhebt.

Auffallend ist ferner, daß sich die negative Komponente an der Stromlieferung besonders dann beteiligt, wenn die Zellen mit langwelliger Strahlung arbeiten. Sehr wahrscheinlich hat diese Tatsache damit zu tun, daß kurzwellige Strahlung dicht hinter der Deckelektrode absorbiert wird, während vom roten Licht ein beträchtlicher Anteil bis zur Grundlektrode durchdringt. *Amsler* hat diesem Unterschied eine sorgfältige Betrachtung gewidmet.

Die mit einfachen Zeitfunktionen beschreibbaren Vorgänge sind keinesfalls immer anzutreffen. *Amsler* hat z.B. das Verhalten von Farbstoff-sensibilisierten Zellen beschrieben<sup>4)</sup>, bei denen überhaupt kein stationärer Zustand auftritt, weil mit zunehmender Bestrahlungsdauer (sowohl bei  $\lambda = 444$  nm als auch bei  $\lambda = 600$  nm) der positive Strom zunächst ansteigt und dann abfällt, wobei dieser Verlauf noch davon abhängt, ob eine „ausgeruhte“ oder eine kurz vorher bestrahlte Zelle beobachtet wird. Diese mangelnde Reproduzierbarkeit ist — im Gegensatz zu den vorher behandelten Beispielen — dadurch begründet, daß der die Strahlung absorbierende aber auch mit den beiden Elektronenarten, vor allem mit Br, reaktionsfähige Farbstoff zu wenig gleichmäßig in dem System verteilt ist.

## 7. Zusammenfassung

Die Silberbromid-Photozellen verhalten sich ähnlich wie photographische Schichten, sowohl was ihre Quantenausbeute unter günstigen Bedingungen betrifft als auch hinsichtlich ihrer spektralen Empfindlichkeit bei Abwesenheit und bei Gegenwart von Sensibilisatoren. Das kinetische Verhalten der Zellen, besonders derjenigen mit sulfurierter Deckelektrode, gibt Einblicke in ihren Mechanismus, wobei sich der Begriff der „Sperrschicht“ reaktionskinetisch deuten läßt.

Eingegangen am 13. April 1961 [A 142]

<sup>4)</sup> Dissert. ETH Zürich, S. 33 ff.

# Prinzipien der Konformationsanalyse

Von Dr. HANS H. LAU

Badische Anilin- & Sodafabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

In den letzten Jahren wurden bei Untersuchungen über die Feinstruktur und die chemischen sowie physikalischen Eigenschaften von organischen Molekülen in steigendem Maß konformationsanalytische Betrachtungen angestellt. Zur Charakterisierung eines organischen Moleküls muß man Konstitution (Reihenfolge der Atome), Konfiguration (cis und trans, D und L usw.) und Konformation kennen. Die Grundlagen und die zur Verfügung stehenden Methoden dieses Teilgebietes der Stereochemie werden erläutert.

## Einleitung

Für die Kohlenstoff-Einfachbindung wurde früher eine freie, unbeschränkte Drehbarkeit<sup>1)</sup> der Kohlenstoff-tetraeder um die gemeinsame Verbindungsachse angenommen. Als diese Modellvorstellung bei der Berechnung thermodynamischer Werte von Kohlenwasserstoffen angewandt wurde, ergaben sich erhebliche Abweichungen von den experimentellen Werten. Es wurde gezeigt<sup>2)</sup>, daß die angenommene freie, unbeschränkte Drehbarkeit durch Energieschwellen behindert ist. Die Ursache dieses Effektes ist bis heute noch nicht eindeutig festgestellt. Ein Teil der Forscher zieht nur elektrostatische Wechselwir-

kungen der entfernteren Atome in Betracht, während andere auch gewisse Überlappungen und eine Wechselwirkung von Elektronen, welche die C—H-Bindungen bilden, verantwortlich machen<sup>3)</sup>. Durch Drehung um die C—C-Einfachbindung wird der Abstand der entfernteren Atome verändert; bei geringerem Abstand (als etwa der Summe der betreffenden *van der Waals*schen Radien entspricht) machen sich abstoßende Kräfte bemerkbar<sup>4)</sup>.

Von den unendlich vielen durch eine solche Drehung theoretisch möglichen räumlichen Anordnungen, Konformationen genannt, hat jede einen bestimmten Energieein-

<sup>1)</sup> J. H. van't Hoff: Die Lagerung der Atome im Raum, 2. Aufl., Braunschweig 1894, S. 36.

<sup>2)</sup> J. D. Kemp u. K. S. Pitzer, J. chem. Physics 4, 749 [1936] und spätere Arbeiten.

<sup>3)</sup> Übersicht bei E. B. Wilson jr., Adv. chem. Physics 2, 367 [1959]; siehe u. a. L. Pauling, Proc. nat. Acad. Sci. USA 44, 211 [1958].

<sup>4)</sup> C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca 1953, Chapter II.