

Sur l'absorption additionnelle des cristaux mixtes d'halogénure d'argent et d'impuretés

PAR

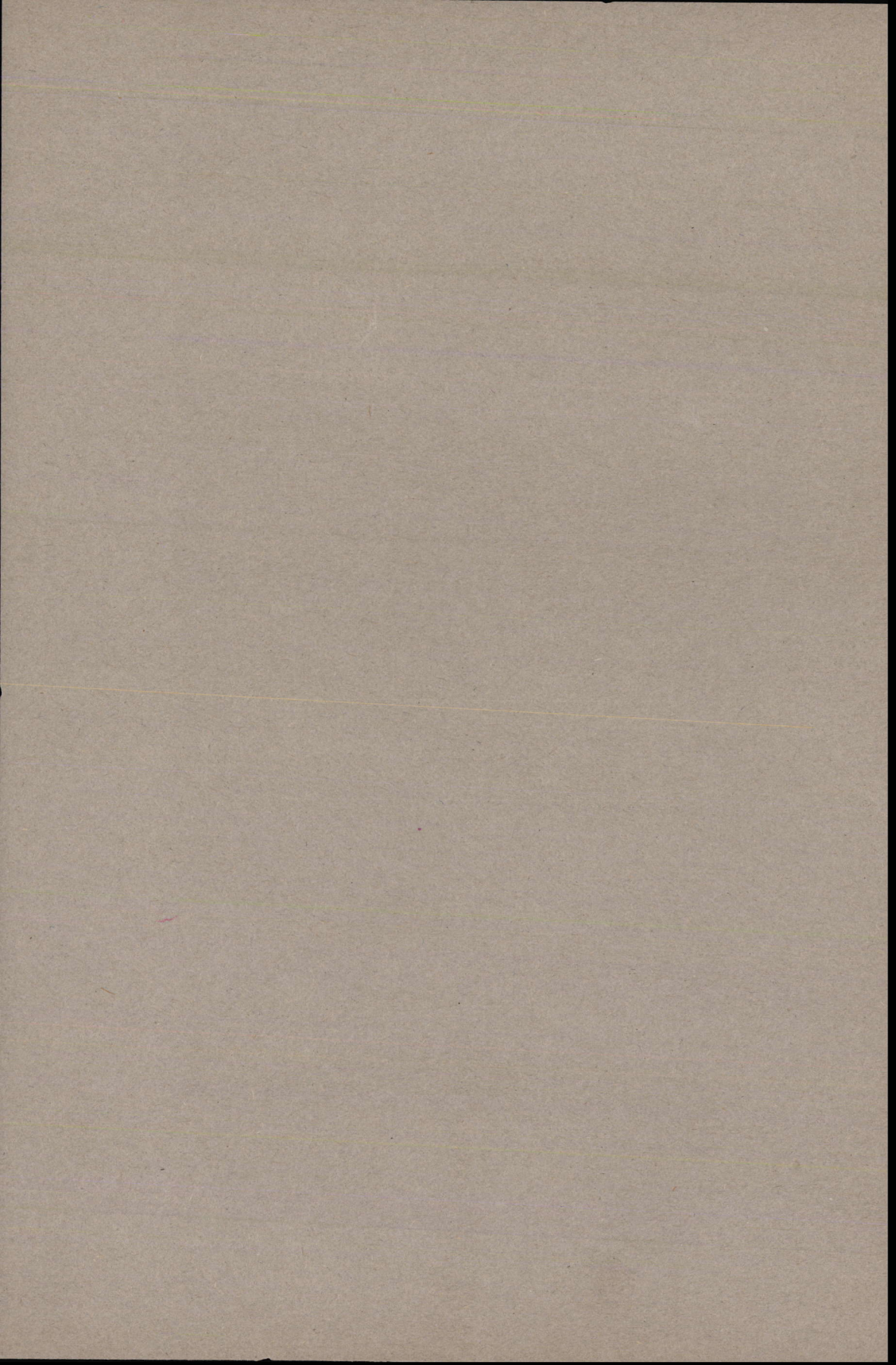
H. SAUVENIER

Agrégé à la Faculté des Sciences
Maître de Conférences à l'Université de Liège

*Extrait des Mémoires in-8° de la Société Royale
des Sciences de Liège — Quatrième Série, Tome XVI
Fascicule II et dernier*

UNIVERSITÉ DE LIÈGE
Place du XX Août, 7, Liège

—
1955



Sur l'absorption additionnelle des cristaux mixtes d'halogénure d'argent et d'impuretés

PAR

H. SAUVENIER

Agrégé à la Faculté des Sciences
Maître de Conférences à l'Université de Liège

*Extrait des Mémoires in-8° de la Société Royale
des Sciences de Liège — Quatrième Série, Tome XVI
Fascicule II et dernier*

UNIVERSITÉ DE LIÈGE
Place du XX Août, 7, Liège

—
1955

SUR L'ABSORPTION ADDITIONNELLE DES CRISTAUX MIXTES D'HALOGÉNURE D'ARGENT ET D'IMPURETÉS

PAR

H. SAUVENIER,

Agrégé à la Faculté des Sciences
Maître de Conférences à l'Université de Liège

Les cristaux d'halogénure d'argent auxquels sont incorporées de petites quantités d' Ag_2S , d' Ag_2Se ou d' Ag_2Te ont fait l'objet de recherches détaillées de la part du Prof. O. STASIW et de ses collaborateurs. Leurs études ont porté sur l'absorption additionnelle créée par l'impureté, sur le comportement de l'absorption additionnelle et la formation de bandes de grande longueur d'onde lors de l'irradiation du cristal dans la bande de l'absorption additionnelle, sur le comportement thermique et photochimique de ces bandes et sur la formation d'argent colloïdal. Les expériences couvrent un large domaine de températures s'étendant de 90°K à 20°C .

Nous avons voulu rassembler et classer ces résultats en y apportant parfois une interprétation alternative ou complémentaire basée d'ailleurs sur les idées émises par STASIW en 1951, idées que les faits ont mis à l'épreuve sans qu'il soit nécessaire d'y apporter de retouches fondamentales.

Le Prof. STASIW a bien voulu nous autoriser à reproduire les clichés qui illustrent ses expériences et celles de ses collaborateurs. Nous tenons à le remercier de sa courtoisie. Nous le remercions également d'avoir accepté de lire notre manuscrit et de nous avoir donné, à cette occasion, quelques précisions sur ses travaux en cours.

1. PREPARATION DES CRISTAUX

L'halogénure d'argent et une petite quantité d'Ag₂S ou d'Ag₂Se ou d'Ag₂Te (généralement quelques centièmes Mol %), enfermés dans un tube de verre ⁽¹⁾, sont fondus dans un four dont la température est voisine de 400° C. Le tube et son contenu sont portés dans un deuxième four dont la température est inférieure de quelques degrés au point de fusion du mélange. Après complète rigidification, le cristal est trempé à la température ordinaire. On obtient des cristaux transparents dans lesquels pourtant, l'impureté n'est pas répartie uniformément à cause de sa moins grande solubilité dans la phase solide que dans la phase liquide.

Pour obtenir une homogénéisation ⁽²⁾ du cristal mixte, on le recuit pendant plusieurs heures ou plusieurs jours à une température élevée (par exemple, 410° C pour AgBr ou 440° C pour AgCl ⁽³⁾). Le cristal est ensuite trempé à la température ordinaire. De cette manière, on

⁽¹⁾ O. STASIW et J. TELTOW, *Gött. Nachr., Math. Phys. Kl.* (1941), pp. 93, 100, 110, *Ann. Ph.*, (5), 40, 181 (1941).

⁽²⁾ O. STASIW, *Zs. f. Phys.*, 127, 522 (1950).

⁽³⁾ C. VOLKE, *Zs. f. Phys.*, 138, 623 (1954).

obtient une répartition parfaite de l'impureté dans l'halogénure d'argent.

Le cristal dont on étudiera l'absorption peut alors subir deux traitements différents.

A. A la température ordinaire, on le presse entre deux lames de verre; les lamelles utilisées ont quelques dixièmes de mm d'épaisseur.

B. Le cristal A pressé à froid est encore pressé entre deux lames de verre à une température inférieure de 20° au point de fusion puis trempé à la température ordinaire.

Pour la commodité de l'exposé, nous désignerons les cristaux préparés de cette manière par cristaux A ou B respectivement.

Les cristaux du type B peuvent aussi être soumis après la trempe, à une cuisson à 70° C. Nous les désignerons alors par cristaux B en équilibre. La justification de cette dénomination sera exposée au § 4-2.

2. ABSORPTION ADDITIONNELLE DES CRISTAUX MIXTES

2-1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'incorporation d'Ag₂S aux cristaux d'AgBr ou d'AgCl a pour effet de faire apparaître une extension de la région d'absorption propre. La bande additionnelle s'étend pour AgCl jusqu'à 600 m μ et, pour AgBr, jusqu'à 620 m μ . Son intensité est proportionnelle à la quantité d'impureté (²).

Dans les cristaux A, l'intensité de la bande addition-

nelle, mesurée * à la température ordinaire varie peu au cours du temps. Ce n'est que dans des cas exceptionnels que l'on réussit à mettre en évidence une décroissance de l'absorption. La courbe 2 de la fig. 1 en est un exemple.

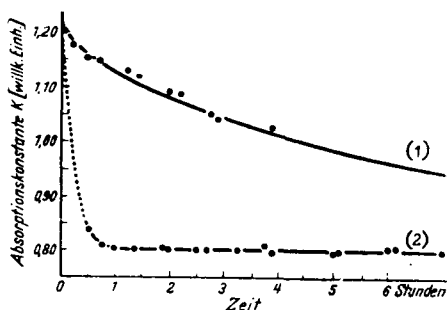


Fig. 1. — Décroissance, au cours du temps, de l'absorption additionnelle mesurée à la température ordinaire et à la longueur d'onde $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ de deux cristaux mixtes $\text{AgBr} - \text{Ag}_2\text{S}$ qui ont subi des traitements thermiques différents. Courbe (1). Cristal pressé à haute température et trempé à la température ordinaire (cristal B). Courbe (2). Cristal trempé et déformé à la température ordinaire (cristal A).

Elle est relative à la variation de l'absorption, mesurée en $\lambda = 480 \text{ m}\mu$, à la température ordinaire, d'un cristal du type A. L'absorption du cristal mixte ne devient constante qu'une heure environ après la trempe à la température ordinaire et la déformation du cristal à cette température. Mais, le plus souvent, l'absorption atteint immédiatement sa valeur d'équilibre.

Les cristaux B se comportent tout autrement. L'absorption, mesurée à la température ordinaire, décroît au cours du temps ainsi que le montrent les courbes 1, 2 et 3 de la fig. 2. Elle n'atteint une valeur d'équilibre qu'après

* La mesure de l'absorption se fait par comparaison avec un cristal pur.

plusieurs jours (fig. 3). Cette valeur d'équilibre est la même que celle d'un cristal A ⁽²⁾. La fig. 1 permet de comparer la vitesse de décroissance de l'absorption en $\lambda = 480 \text{ m}\mu$ pour des cristaux du type A (courbe 2) et du type B (courbe 1).

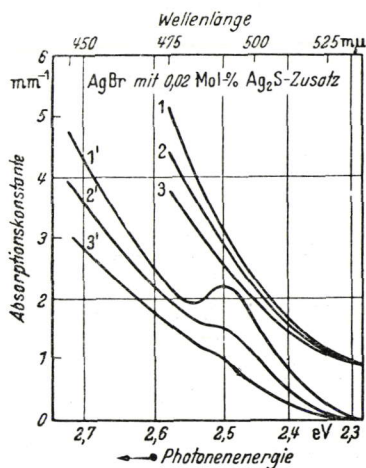


Fig. 2

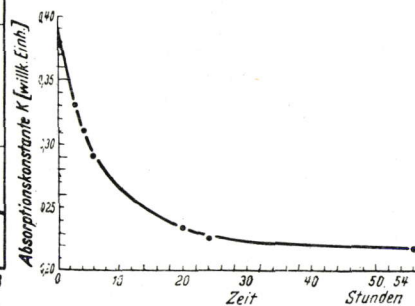


Fig. 3

Fig. 2. — Décroissance, au cours du temps, de l'absorption additionnelle d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % du type B après conservation du cristal à la température ordinaire. Pour les courbes 1, 2, 3, l'absorption est mesurée à la température ordinaire; pour les courbes 1', 2', 3', elle est mesurée à 90° K . Courbes 1 et 1', aussitôt après la trempe; courbes 2 et 2', 1/2 h après la trempe; courbes 3 et 3', 4 h après la trempe.

Fig. 3. — Décroissance, au cours du temps, de l'absorption additionnelle mesurée à la température ordinaire, à la longueur d'onde $\lambda = 480 \text{ m}\mu$, d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ du type B.

Lors de la décroissance de l'absorption additionnelle, il n'apparaît aucune absorption supplémentaire dans les grandes longueurs d'onde. Il faut donc admettre que les centres responsables de l'absorption additionnelle donnent lieu, en disparaissant, à la formation d'autres centres

dont l'absorption se situe dans les courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire dans le domaine d'absorption propre du cristal.

Des renseignements complémentaires concernant les centres responsables de l'absorption additionnelle ont pu être obtenus en mesurant l'absorption du cristal mixte à basse température ⁽³⁾ ⁽⁴⁾. Après la trempe à la température ordinaire, le cristal mixte est refroidi à 90° K et son absorption est mesurée à cette température par rapport à un cristal pur. La largeur du spot explorateur

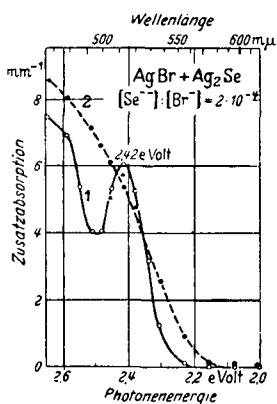


Fig. 4

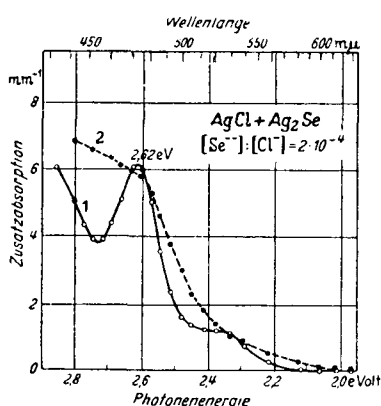


Fig. 5

Fig. 4. — Absorption additionnelle d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol % trempé de 410° C à la température ordinaire (cristal B). Courbe 1 : aussitôt après la trempe, le cristal est refroidi à 90° K et son absorption, mesurée à cette température; courbe 2 : le cristal est réchauffé à la température ordinaire et son absorption, mesurée aussitôt à cette température; triangles noirs : le cristal est maintenu à la température ordinaire pendant 1 h, puis refroidi à 90° K et son absorption est mesurée à cette température.

Fig. 5. — Absorption additionnelle d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol % trempé de 440° C à la température ordinaire (cristal B). Courbe 1 : mesure à 90° K; courbe 2 : mesure à la température ordinaire.

⁽⁴⁾ G. SEIFERT, O. STASIW, C. VOKKE, *Naturw.*, **41**, 58 (1954).

est d'environ $1\text{ m}\mu$ dans le violet et inférieure à $10\text{ m}\mu$ dans le rouge.

AgBr et AgCl , additionnés de $0,02\text{ Mol \% Ag}_2\text{Se}$ se comportent de la même manière. A basse température, l'absorption additionnelle ne croît pas d'une manière monotone vers les courtes longueurs d'onde mais présente une bande étroite, large de $0,18\text{ eV}$ environ qui se situe en $512\text{ m}\mu$ pour AgBr (fig. 4) et en $473\text{ m}\mu$ pour AgCl (fig. 5). Quand le cristal est réchauffé à la température ordinaire, la bande disparaît (cf courbe 2, fig. 4 et 5). Si le cristal est maintenu à la température ordinaire pendant 1 heure puis refroidi et mesuré à 90° K , la bande réapparaît mais son intensité a quelque peu diminué (cf les triangles noirs de la fig. 4). Quand le cristal est réchauffé progressivement à la température ordinaire, l'absorption, mesurée à plusieurs températures intermédiaires, montre l'élargissement et la diminution de la bande étroite en même temps que l'absorption de courte longueur d'onde augmente (fig. 6). A la température ordinaire, l'absorption croît d'une manière monotone vers les courtes longueurs d'onde.

$\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ présente, en outre, une bande faible et large en $520\text{ m}\mu$ (fig. 5). Elle disparaît quand on élève la température et réapparaît au refroidissement. On observe parfois, dans $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$, une bande analogue vers $575\text{ m}\mu$.

Le cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($0,02\text{ Mol \%}$) se comporte de même. La bande, large de $0,25\text{ eV}$ environ, est située en $542\text{ m}\mu$ (fig. 7). Le cristal présente, en outre, une autre bande d'absorption vers $495\text{ m}\mu$. L'analogue de cette bande n'est pas observée dans $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$. Si elle existe, elle est masquée par l'absorption propre.

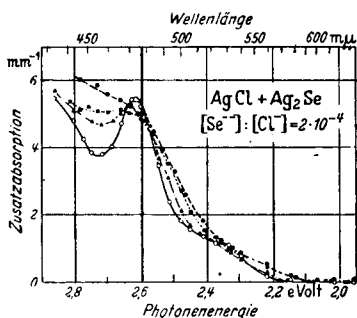


Fig. 6

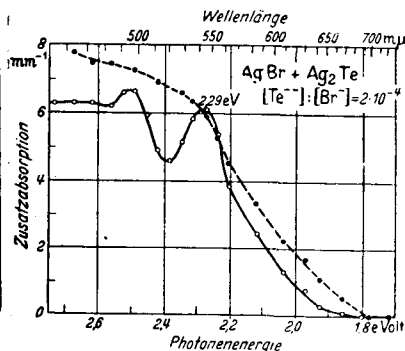


Fig. 7

Fig. 6. — Absorption additionnelle d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol % trempé à 440°C à la température ordinaire puis refroidi à 90°K . Mesure de l'absorption à 90°K (—○—○—), à 130°C (—▲—▲—▲—) à 20°C (...■...■...).

Fig. 7. — Absorption additionnelle d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Te}$ 0,02 Mol % trempé de 410°C à la température ordinaire puis refroidi à 90°K . Mesure de l'absorption à 90°K (—○—○—), à 20°C (—●—●—).

On observe d'ailleurs, sur la fig. 4, un coude dans l'absorption propre, vers $480\text{ m}\mu$ qui pourrait être l'homologue de cette bande.

Ag_2Te ne s'incorpore pas à AgCl .

$\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ possède une bande d'absorption en $493\text{ m}\mu$ qui n'apparaît pas lorsque l'absorption est mesurée à 153°K et au-dessus (cf la courbe 2, fig. 14). L'instabilité de cette bande est plus grande que celle des bandes précédentes : si le cristal est maintenu pendant $1/2\text{ h}$ à la température ordinaire avant d'être refroidi à 90°K , la bande a fortement décru (fig. 8).

La bande analogue d' $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ qui se situe en $455\text{ m}\mu$ est encore plus instable. A la température ordinaire, elle disparaît en moins de 10 mn ⁽³⁾.

Remarquons que cette instabilité affecte aussi l'absorp-

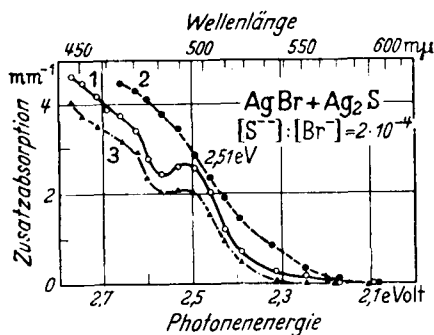


Fig. 8. — Absorption additionnelle d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % trempé de 410°C à la température ordinaire puis, après 10 mn, refroidi à 90°K . Courbe 1 : mesure à 90°K ; courbe 2 : mesure à la température ordinaire; courbe 3 : le cristal est conservé pendant 1/2 h à la température ordinaire puis refroidi à 90°K et son absorption, mesurée à cette température.

tion additionnelle de courte longueur d'onde. La fig. 9 en donne un exemple pour $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$. L'instabilité est plus grande pour AgCl que pour AgBr et pour Ag_2S que pour Ag_2Se .

La bande étroite est due à des centres atomiques qui prennent place dans le réseau lorsque le cristal est recuit à haute température. Un cristal A, pressé à la température ordinaire et mesuré à 90°K , ne présente pas cette bande (fig. 10, courbe 1). Lorsque le cristal est réchauffé et pressé pendant 1/2 h à 410°C puis trempé à la température ordinaire, son absorption, mesurée à 90°K , présente la bande étroite (fig. 10, courbe 2). L'élévation de température fait apparaître les centres responsables de la bande étroite et la trempe rapide à la température ordinaire puis le refroidissement à basse température « gèlent » l'état dans lequel se trouvait le cristal à haute température.

Fig. 9

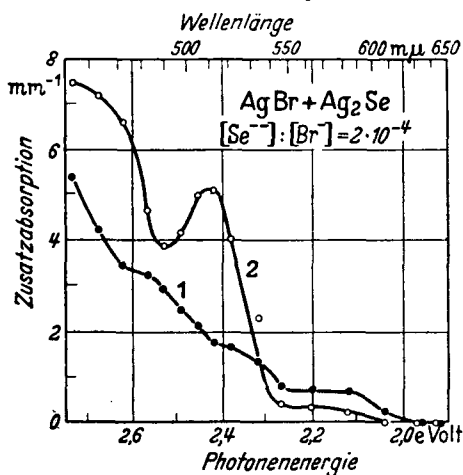
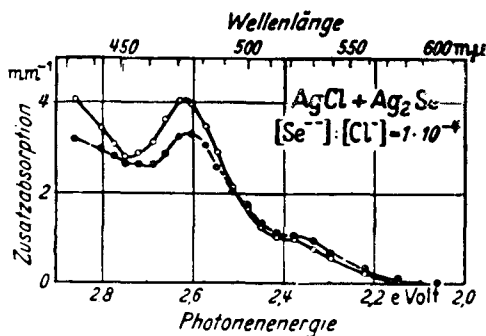


Fig. 10

Fig. 9. — Absorption additionnelle, mesurée à 90° K, d'un cristal mixte AgCl + Ag₂Se 0,01 Mol % trempé de 440° C à la température ordinaire : aussitôt après la trempe (—o—o—); après 15 h de conservation à la température ordinaire (—●—●—).

Fig. 10. — Absorption additionnelle mesurée à 90° K, d'un cristal mixte AgBr + Ag₂Se 0,02 Mol %. Courbe 1 : aussitôt après la déformation à la température ordinaire (cristal A); courbe 2 : le cristal est réchauffé pendant 1/2 h à 410° C puis trempé à la température ordinaire.

La fréquence ν du maximum de la bande étroite est reliée à la distance réticulaire d par la relation $\nu \cdot d^2 =$

constante, valable notamment pour les centres F⁽⁵⁾. Ici, la valeur de la constante ne dépend que de l'anion de l'impureté soit Se, Te ou S et non de l'halogénure d'argent. Ceci confirme que la bande étroite est due aux centres d'impuretés et permet en outre d'affirmer que ces centres absorbants sont des particules liées au réseau du halogénure d'argent puisque l'énergie d'absorption dépend de la distance réticulaire.

Des cristaux mixtes AgBr - AgCl auxquels on a ajouté Ag₂Se présentent une bande unique dont la position dépend du rapport Br⁻ : Cl⁻, c'est-à-dire de la distance réticulaire, mais dont la fréquence ν obéit à la relation précédente où la constante a la valeur relative à Se.

2-2. INTERPRÉTATION

STASIW⁽⁶⁾ a émis l'hypothèse que l'absorption additionnelle du cristal mixte AgBr — Ag₂S est due, entre autres, à la présence d'ions S⁼ incorporés dans le réseau à la place d'ions Br⁻. Ces ions sont désignés par la notation S_G⁻, le signe — indiquant que l'ion possède une charge négative en excès par rapport au réseau, la lettre G (Gitter) signifiant qu'il occupe la place d'une particule réticulaire.

L'introduction, à haute température, d'Ag₂S dans AgBr a pour effet l'apparition de défauts réticulaires tels que des emplacements vacants d'anions (désignés par Br_□⁺) ou de cations (désignés par Ag_□⁻) et d'ions Ag⁺ interstitiels désignés par Ag_O⁺. Ces défauts se trouvent en équilibre

⁽⁵⁾ E. MOLLWO, *Gött. Nachr., Math. phys. Kl.*, 98 (1931).

⁽⁶⁾ O. STASIW, *Ann. Phys.*, (6), 5, 151 (1949).

thermodynamique à la température à laquelle se fait la fusion; à cette température, il ne sont généralement pas associés. A la température ordinaire, les Ag_O^+ sont très mobiles, les Br_I^+ le sont moins tandis que les S_G^- peuvent être considérés comme immobiles (7). Lors de la trempe à la température ordinaire, il se forme des associations de défauts. Le complexe $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ se forme très rapidement tandis que la formation du complexe $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$ peut prendre plusieurs heures ou plusieurs jours en raison de la mobilité réduite des deux partenaires.

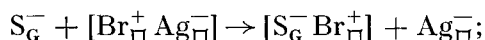
On pourrait justifier comme suit la formation simultanée des deux types de défauts binaires $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$; a priori, la formation de ce dernier complexe, à 20° C, paraît difficilement compréhensible, les ions S_G^- étant certainement immobiles et la mobilité des vacances Br_I^+ étant extrêmement faible à cette température. Nous pensons que la formation de ces deux types de défauts linéaires résulte précisément de la présence des vacances Ag_I^- auquel STASIW n'a attribué aucun rôle déterminant.

Lors de la formation du cristal à haute température, les défauts sont dissociés. Le refroidissement rapide à 20° C laisse subsister des défauts Br_I^+ à peu près immobiles, des ions S_G^- en position réticulaire des ions Ag_O^+ interréticulaires mobiles à cette température et des vacances Ag_I^- dont on sait, par les mesures de conductibilité électrique, que leur mobilité est d'un ordre de grandeur comparable (8) à celle des ions Ag_O^+ interréticulaires. A 20° C, deux sortes de défauts binaires peuvent donc s'établir rapidement : $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et $[\text{Br}_\text{I}^+ \text{Ag}_\text{I}^-]$. Ce dernier complexe

(7) G. SEIFERT et O. STASIW, *Zs. f. Phys.*, **140**, 97 (1955).

(8) J. TELTOW, *Zs. f. Elektr.*, **56**, 767 (1952).

est une paire neutre de vacances susceptible de se déplacer dans le réseau à 20° C, quoique sa mobilité soit inférieure à celle d'ions interréticulaires Ag_O^+ . Au cours de sa lente diffusion dans le réseau, une paire neutre $[\text{Br}_\text{II}^+ \text{Ag}_\text{II}^-]$ peut arriver à proximité d'un ion S_G^- et donner lieu à la combinaison



la vacance Ag_II^- , mobile à 20° C diffuse ensuite dans le réseau, laissant subsister le complexe binaire $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}^+]$. Ainsi s'explique la formation rapide à 20° C, de complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et la formation plus lente de complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}^+]$ sans qu'il soit nécessaire d'invoquer une mobilité propre des vacances Br_II^+ à cette température.

Des considérations analogues valent aussi pour les cristaux mixtes $\text{AgBr} - \text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{AgBr} - \text{Ag}_2\text{Te}$, $\text{AgCl} - \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{Cl} - \text{Ag}_2\text{Se}$.

Le fait que les cristaux A atteignent beaucoup plus rapidement leur équilibre, à 20° C, que les cristaux B provient probablement de ce que la cuisson de ces derniers à haute température a amené une distribution plus homogène des défauts ioniques dans le cristal; la distance moyenne qu'un défaut doit franchir pour atteindre un ion S_G^- et former avec celui-ci un complexe binaire est probablement plus grande dans les cristaux B que dans les cristaux A.

L'absorption additionnelle, mesurée à la température ordinaire aussitôt après la trempe, est donc due aux S_G^- non associés, aux $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et aux $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}^+]$ éventuels. Lorsque le cristal est conservé un certain temps à la température ordinaire, l'absorption additionnelle recule vers les courtes longueurs d'onde. Ceci se manifeste lorsque

l'absorption est mesurée à la température ordinaire (courbes 1, 2, 3 de la fig. 2) ou à 90° K (courbes 1', 2', 3' de la fig. 2). Ce déplacement est dû à l'association des S_G^- avec les $Br_{\square}^+$; la bande d'absorption des complexes $[S_G^- Br_{\square}^+]$ et $[Ag_O^+ S_G^-]$ se situe vraisemblablement dans la région d'absorption propre du cristal et STASIW suppose que celle de $[S_G^- Br_{\square}^+]$ nécessite la plus grande énergie ⁽⁹⁾(¹⁰).

Lorsqu'aussitôt après la trempe à la température ordinaire, le cristal est refroidi à 90° K, il subsiste un grand nombre de S_G^- non encore associés. C'est à ces ions que sont attribuées la bande étroite et la remontée de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde observées sur les fig. 4 à 10. La bande étroite correspond à la transition d'un électron de S_G^- vers un état excité tandis que la remontée de l'absorption correspond à l'ionisation de S_G^- ⁽⁴⁾. Ces deux transitions distinctes à basse température, ne le sont plus à la température ordinaire. Cette interprétation cadre bien avec le fait que l'absorption additionnelle et la bande étroite régressent de la même manière quand le cristal est conservé à la température ordinaire (cf fig. 9) *.

Les cristaux A, pressés à la température ordinaire, ont subi, de ce fait, une déformation qui a pour effet d'accélérer l'établissement de l'équilibre par l'association des défauts. La bande étroite observée dans les cristaux

⁽⁹⁾ O. STASIW, *Zs. f. Phys.*, **138**, 246 (1954).

⁽¹⁰⁾ O. STASIW, *Zs. f. Phys.*, **130**, 39 (1951).

* On observe toutefois un accroissement de l'absorption additionnelle vers les grandes longueurs d'onde après conservation des cristaux B à la température ordinaire (cf fig. 9). Il pourrait être dû à la séparation d'Ag₂Se. Cette bande est aussi observable dans les cristaux A (courbe 1 fig. 10).

B à 90° K est absente dans les cristaux A dont l'absorption est mesurée à cette température (cf courbe 1, fig. 10).

Le réchauffement des cristaux A à haute température pour en faire des cristaux B a pour effet de dissocier les complexes et on observe alors la bande étroite due aux ions Se_6^- libres (courbe 2, fig. 10).

2-3. VARIATION DE L'ABSORPTION ADDITIONNELLE DUE A L'IMPURETÉ LORS DE L'IRRADIATION

L'absorption additionnelle d'un cristal $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % du type B, mesurée à 90° K, est représentée (7)

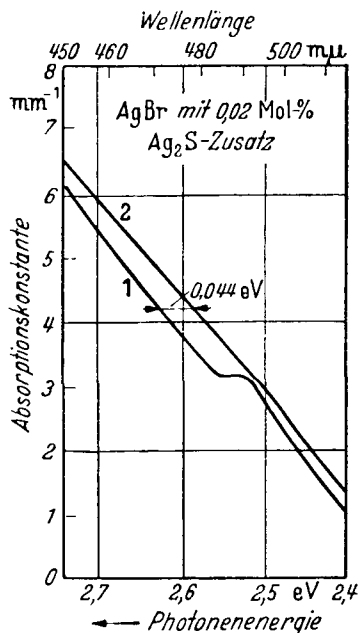


Fig. 11.— Absorption additionnelle d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % (cristal B). Courbe 1 : Mesure à 90° K ; courbe 2 : à 153° K.

par la courbe 1 de la fig. 11. On y distingue le maximum secondaire déjà signalé à 490 m μ . Si le cristal est réchauffé à 153° K, son absorption, mesurée à cette température s'est déplacée vers les grandes longueurs d'onde et le maximum en 490 m μ n'est plus visible.

Lorsque le cristal est éclairé à 153° K par des radiations de longueur d'onde $\lambda = 436$ m μ puis refroidi à 90° K, son absorption, mesurée à cette température, est représentée par la courbe inférieure de la fig. 12. Le maximum secondaire n'existe plus. Si le cristal est réchauffé à 153° K, son absorption mesurée à cette température, est représentée par la courbe supérieure de la fig. 12. Le réchauffement provoque encore un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde mais il est notablement plus petit qu'avant l'irradiation du cristal (cf fig. 11).

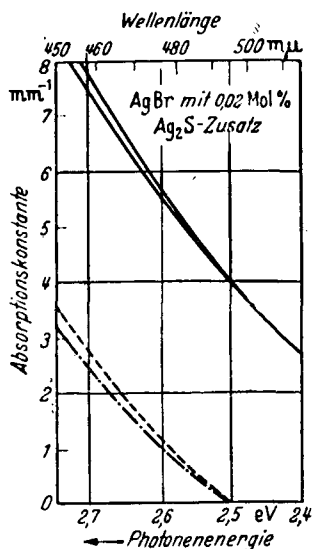


Fig. 12. — Absorption additionnelle d'un cristal mixte AgBr + Ag₂S 0,02 Mol % après irradiation, à 90° K, par $\lambda = 436$ m μ . Courbes en trait plein : courbe inférieure : mesure à 90° K; courbe supérieure: mesure à 153° K (sur la figure originale, les mots « obere » et « untere » ont été intervertis ainsi que nous l'a confirmé le Prof. O. STASIW).

L'absence du maximum secondaire à 90° K et le déplacement plus faible de l'absorption additionnelle du cristal éclairé avec le réchauffement montrent que les centres responsables de l'absorption dans cette région du spectre ne sont pas les mêmes après l'irradiation qu'avant celle-ci. On en conclut que les centres qui existaient avant l'éclairement ont été, en grande partie, détruits et ont donné lieu à des nouveaux centres qui absorbent également dans la région bleue-violette du spectre mais dont le comportement vis-à-vis de l'élévation de température est différent.

Les centres responsables de l'absorption après irradiation sont supposés être des centres F dont le maximum d'absorption se trouve vers 480 m μ ainsi que des atomes d'argent situés aux surfaces internes du cristal, formés lors de la capture de l'électron par un ion Ag d'une surface interne. Leur domaine d'absorption se situe en-dessous de 470 m μ .

3. MECANISME DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES LORS DE L'IRRADIATION D'UN CRISTAL MIXTE DANS LA BANDE D'ABSORPTION ADDITIONNELLE

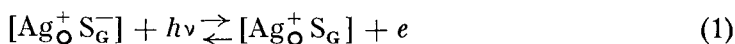
Nous avons vu, dans le paragraphe précédent, que pendant la trempe du cristal à basse température (cristaux B) il se forme un grand nombre de complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et un nombre de complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}^+]$ relativement petit.

Si, avant la trempe à basse température, le cristal est maintenu un certain temps à la température ordinaire

jusqu'à atteindre son équilibre, les complexes $[S_G^- Br_{II}^+]$ ont le temps de se former. Il en est de même si le cristal a été déformé à la température ordinaire mais n'a pas subi de nouvelle cuisson à haute température (cristaux A).

Rappelons que les bandes d'absorption des deux complexes se situent, en partie, dans le domaine de l'absorption propre, celle du complexe $[Ag_O^+ S_G^-]$ ayant la plus grande longueur d'onde et s'étendant dans l'absorption additionnelle.

L'absorption $(^{10})$ d'un quantum lumineux dans le domaine du complexe $[Ag_O^+ S_G^-]$ donne lieu à l'expulsion d'un électron de ce complexe et à la formation d'un complexe $[Ag_O^+ S_G]$:



Le complexe $[Ag_O^+ S_G]$ chargé positivement se dissocie :



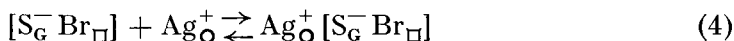
L'électron libéré par (1) se fixe sur le complexe $[S_G^- Br_{II}^+]$:



et donne lieu à la formation d'un complexe chargé négativement $[S_G^- Br_{II}]$.

La réaction (3) relève d'un processus électronique, elle est donc possible à basse température, pour autant qu'il existe des complexes $[S_G^- Br_{II}^+]$.

Le complexe chargé $[S_G^- Br_{II}]$ attire l'ion Ag_O^+ libéré par la réaction (2) pour former un complexe neutre $Ag_O^+ [S_G^- Br_{II}]$.

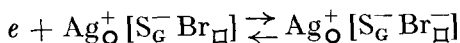


Il s'agit ici d'un processus ionique dont la probabilité diminue quand on abaisse la température mais augmente

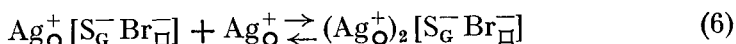
quand le cristal est déformé mécaniquement : il sera en général plus important dans les cristaux A que dans les cristaux B homogénéisés par la cuisson.

L'absorption de la lumière par le complexe $[Ag_O^+ S_G^-]$ doit donc faire apparaître deux bandes : l'une, due au complexe chargé $[S_G^- Br_{\square}]$, l'autre, au complexe $Ag_O^+ [S_G^- Br_{\square}]$; la discussion (§ 4-1-1-II) des résultats expérimentaux montre que la première est celle de plus grande longueur d'onde.

Des électrons libérés par la réaction (1) peuvent se fixer ⁽¹¹⁾ sur le complexe $Ag_O^+ [S_G^- Br_{\square}]$:



Le complexe chargé négativement $Ag_O^+ [S_G^- Br_{\square}^-]$ attire un ion Ag_O^+ libéré par la réaction (2) pour former un complexe neutre $(Ag_O^+)_2 [S_G^- Br_{\square}^-]$:



La bande due au complexe $Ag_O^+ [S_G^- Br_{\square}^-]$ chargé négativement se situe à une longueur d'onde plus grande que celle du complexe neutre $[S_G^- Br_{\square}^+]$.

Ces processus peuvent se poursuivre et donner lieu à la formation de plus gros complexes.

L'électron libéré par la réaction (1) peut aussi être capturé par un ion Ag^+ d'une surface interne ce qui entraîne la formation d'atomes d'argent sur ces surfaces.

Dans les cristaux où subsiste encore, lors de l'irradiation, un grand nombre de $Br_{\square}^+$ non associés (cristaux B), les électrons libérés par la réaction (1) peuvent être capturés

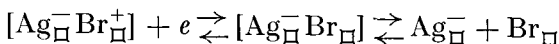
(11) O. STASIW, *Zs. f. Elektr.*, **56**, 749 (1952).

par les $\text{Br}_{\square}^{+}$ pour fournir des centres F :



Cette combinaison peut se produire pour tout électron libéré, par exemple, par un S_{G}^{-} ou par un ion Br^{-} du réseau.

Si l'on admet, comme nous l'avons fait au § 2-2 que les emplacements vacants $\text{Br}_{\square}^{+}$ et $\text{Ag}_{\square}^{-}$ sont associés pour former une paire neutre $[\text{Br}_{\square}^{+} \text{Ag}_{\square}^{-}]$, les électrons libérés lors de l'irradiation peuvent être capturés par cette paire qui se dissocie ensuite en un centre F et un emplacement vacant $\text{Ag}_{\square}^{-}$.



Dans les cristaux B, on peut encore imaginer d'autres processus. Puisqu'il subsiste, dans ces cristaux, un grand nombre d'ions S_{G}^{-} non associés, on ne peut exclure la possibilité que l'ion Ag_{O}^{+} libéré par la réaction (2) soit capturé par un ion S_{G}^{-} de manière à restituer un complexe $[\text{Ag}_{\text{O}}^{+} \text{S}_{\text{G}}^{-}]$. Ce processus rendrait compte du fait que la bande des ions S_{G}^{-} disparaît après l'irradiation.

Il est, en outre, vraisemblable que la radiation $\lambda=436 \text{ m}\mu$ peut ioniser un ion S_{G}^{-} non associé. Le résultat est la formation de complexes $[\text{S}_{\text{G}}^{-} \text{Br}_{\square}]$ par la réaction (3) ou de centres F par la réaction (7) ou d'atomes d'argent sur les surfaces internes. L'absorption des quanta par les ions S_{G}^{-} libres conduit à la diminution du nombre de ces ions.

Il existe donc deux possibilités d'expliquer la diminution du nombre des ions S_{G}^{-} libres lors de l'irradiation.

Des bandes analogues à celles fournies par les processus (3) à (7) doivent aussi se présenter dans les cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ ou $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Te}$ ainsi que dans les cristaux $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ ou $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$.

S'il est vraisemblable d'admettre que la bande des ions S_G^- s'étend jusqu'à $436\text{ m}\mu$, il est moins vraisemblable de supposer que la bande des Se_G^- ou des Te_G^- comprenne cette longueur d'onde puisque le domaine d'excitation de ces ions se situe respectivement à 512 et $542\text{ m}\mu$ alors que celle des S_G^- se trouve à $493\text{ m}\mu$. Dès lors, l'irradiation par $\lambda = 436\text{ m}\mu$ doit moins affecter la bande des Se_G^- dans $AgBr + Ag_2Se$ que celle des S_G^- dans $AgBr + Ag_2S$. C'est ce que l'on vérifie effectivement sur les figures 12 et 18. La courbe inférieure de la fig. 12 qui représente l'absorption mesurée à 90° K d'un cristal mixte $AgBr + Ag_2S$ irradié à 153° K ne présente aucun maximum secondaire en $493\text{ m}\mu$ tandis que la courbe 2 de la fig. 18, obtenue par irradiation d'un cristal mixte $AgBr + Ag_2Se$ à 153° K et mesure de l'absorption à cette température, montre que le maximum secondaire en $512\text{ m}\mu$ subsiste. Ceci nous paraît justifier la possibilité de l'absorption de la radiation $\lambda = 436\text{ m}\mu$ par les ions S_G^- non associés en même temps que par les complexes $[Ag_O^+ S_G^-]$.

4. FORMATION DES BANDES DE GRANDE LONGUEUR D'ONDE A LA SUITE DE L'IRRADIATION

4-1. CRISTAUX B

4-1-1. Cristaux mixtes $AgBr + Ag_2S$ 0,02 Mol %

4-1-1-I. Irradiation à 90° K

La fig. 13 est relative à un cristal du type B éclairé à 90° K (9). L'absorption est mesurée à cette température

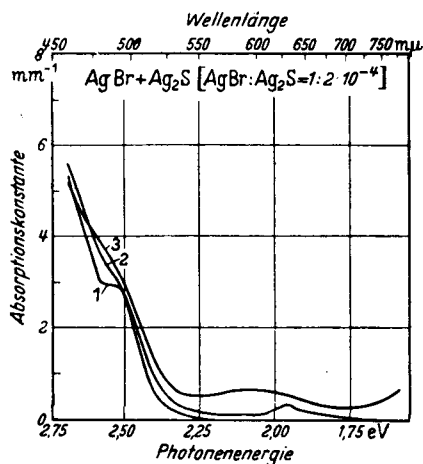


Fig. 13. — Absorption additionnelle mesurée à 90° K d'un cristal mixte AgBr + Ag₂S 0,02 Mol % trempé à 90° K. Courbe 1 : aussitôt après la trempe; courbe 2 : après irradiation par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à 90° K; courbe 3 : après irradiation concomittente par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ et de la lumière rouge à 90° K.

par rapport à celle d'un cristal pur. La courbe 1 donne l'absorption du cristal mixte avant l'éclairement; la courbe 2, l'absorption du même cristal après un très long éclairement par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. Que l'éclairement se fasse à 90° K ou à 153° K (fig. 12), le maximum secondaire disparaît et l'absorption générale augmente. On observe, en $\lambda = 640 \text{ m}\mu$ l'apparition d'une bande faible attribuée aux complexes $[\text{S}_G^- \text{Br}_\square]$ formés par la réaction (3). Cette attribution se justifie par le fait qu'à 90° K, le processus électronique entre seul en jeu. La bande due aux complexes $[\text{S}_G^- \text{Br}_\square]$ ne peut être intense car, dans les cristaux B qui ont été trempés rapidement à 90° K, il n'existe qu'un nombre restreint de complexes $[\text{S}_G^- \text{Br}_\square^+]$ en raison de la faible mobilité des $\text{Br}_\square^+$ à la température ordinaire et aux températures moins élevées. La courbe 3

de la fig. 13 représente l'absorption du cristal à 90°K , éclairé pendant très longtemps à la fois par des radiations appartenant à la bande additionnelle ($\lambda = 436\text{ m}\mu$) et par des radiations de longueur d'onde supérieure à $550\text{ m}\mu$ c'est-à-dire, notamment, dans la bande des complexes $[\text{S}_G^- \text{Br}_{\square}]$. On note la formation d'une bande large dont le maximum se situe en $590\text{ m}\mu$ environ. Elle est due à des centres colloïdaux stables qui ne sont pas détruits par réchauffement à la température ordinaire. On observe, en plus, la diminution de l'absorption pour les longueurs d'onde inférieures à $470\text{ m}\mu$. Cette absorption a été attribuée aux atomes Ag formés sur les surfaces internes du cristal. Ces atomes peuvent diffuser aux basses températures et se rassembler pour former de l'argent colloïdal. On interprète ainsi la formation de la bande en $590\text{ m}\mu$ et la diminution de l'absorption pour les longueurs d'onde inférieures à $470\text{ m}\mu$.

Quel est le rôle des radiations de longueur d'onde supérieure à $550\text{ m}\mu$? Le complexe chargé $[\text{S}_G^- \text{Br}_{\square}]$ auquel est attribuée la bande en $640\text{ m}\mu$ est instable. Lorsque le cristal est éclairé dans cette bande, l'électron de $\text{Br}_{\square}$ de ce complexe est expulsé et la réaction (3) se produit en sens inverse. L'électron peut être alors capturé par un ion Ag des surfaces internes ce qui augmente le nombre des atomes d'argent des surfaces internes et, par suite, la probabilité de la formation de la bande colloïdale.

Lorsque le cristal est éclairé à la fois par $\lambda = 436\text{ m}\mu$ et $\lambda > 550\text{ m}\mu$ on atteint, après un certain temps, une concentration déterminée de trous positifs (provenant de la réaction (1)) de sorte que les électrons en excès n'ont d'autre possibilité que d'être capturés par des ions Ag

des surfaces internes*. L'éclairement simultané par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ et $\lambda > 550 \text{ m}\mu$ favorise donc la formation d'atomes d'argent qui, par leur diffusion, donnent naissance à de l'argent colloïdal.

4-1-1-II. Irradiation à 153°K

La fig. 14 (7) est relative aux bandes d'absorption formées dans un cristal du type B par irradiation à 153°K par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

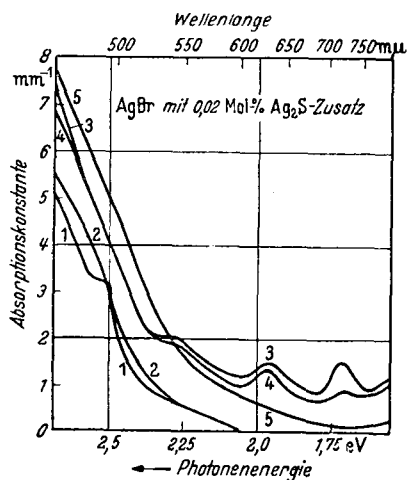


Fig. 14. — Comportement optique et thermique des bandes de grande longueur d'onde créées par l'irradiation par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à 153°K dans un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % (cristal B). Courbe 1 : absorption à 90°K avant l'irradiation; courbe 2 : absorption à 153°K avant l'irradiation; courbe 3 : absorption à 153°K du cristal irradié; courbe 4 : absorption à 90°K du cristal irradié (durée du refroidissement : 4 mn); absorption à 90°K du cristal irradié puis éclairé, à 90°K , par des radiations de $\lambda > 550 \text{ m}\mu$.

Les courbes 1 et 2 représentent l'absorption additionnelle, à 90°K et à 153°K , respectivement, avant l'éclai-

(*) O. STASIW, communication privée.

rement. Elles sont, en principe, identiques aux courbes 1 et 2 de la fig. 11. La courbe 3 montre l'absorption à 153° K du cristal éclairé par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à cette température. On observe la bande à $640 \text{ m}\mu$, attribuée aux complexes $[\text{S}_G^{\ominus}[\text{Br}_{\square}]]$, qui se manifeste déjà quand l'éclairement se fait à 90° K (fig. 13). Il apparaît, en plus, deux nouvelles bandes. L'une, en $540 \text{ m}\mu$, est attribuée aux complexes $\text{AgO}^+[\text{S}_G^{\ominus} \text{Br}_{\square}]$ qui se forment par la réaction (4); l'autre, en $720 \text{ m}\mu$, aux complexes $(\text{AgO}^+)_2[\text{S}_G^{\ominus} \text{Br}_{\square}]$ qui se forment par les réactions (5) et (6).

Mises à part les supputations énergétiques qui permettent d'inférer les positions relatives de ces bandes, la justification de leur attribution aux complexes ci-dessus est tirée des faits suivants :

La bande des complexes $(\text{AgO}^+)_2[\text{S}_G^{\ominus} \text{Br}_{\square}]$, en $720 \text{ m}\mu$, ne peut se former que s'il existe déjà des complexes $\text{AgO}^+[\text{S}_G^{\ominus} \text{Br}_{\square}]$ dont le maximum d'absorption se situe en $540 \text{ m}\mu$. Ces derniers complexes ne peuvent se former

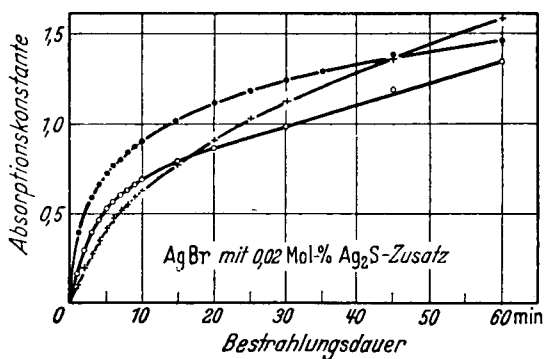


Fig. 15. — Croissance, en fonction du temps, des maxima des bandes d'absorption créées par l'irradiation par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, à 153° K d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol % (cristal B).

○ ○ ○ bande en $540 \text{ m}\mu$; . . . bande en $640 \text{ m}\mu$; + + + bande en $720 \text{ m}\mu$.

que s'il existe déjà des complexes $[S_G^- Br_{\square}]$ dont le maximum d'absorption se situe en $640\text{ m}\mu$. Par suite, si l'on étudie la vitesse de croissance (7) de ces trois complexes, au cours de l'éclairement, on doit s'attendre à ce que, au début de l'irradiation tout au moins, la bande en $640\text{ m}\mu$ apparaisse d'abord, puis la bande en $540\text{ m}\mu$ et enfin la bande en $720\text{ m}\mu$. C'est ce que l'on vérifie effectivement sur la fig. 15 qui représente l'accroissement de la constante d'absorption des trois complexes, mesurée au maximum de la bande, en fonction de la durée de l'éclairement. Comme les complexes $(Ag_O^+)_2 [S_G^- Br_{\square}]$ se forment aux dépens des complexes $Ag_O^+ [S_G^- Br_{\square}]$ et que ceux-ci se forment à partir des complexes $[S_G^- Br_{\square}]$, la vitesse de croissance de ces derniers doit, à un certain moment, devenir inférieure à celle des complexes $Ag_O^+ [S_G^- Br_{\square}]$; celle-ci, à son tour, doit, à partir d'une certaine durée d'éclairement, devenir inférieure à celle des complexes $(Ag_O)_2 [S_G^- Br_{\square}]$. La fig. 15 montre qu'il en est bien ainsi.

Une autre confirmation de ce que la bande en $640\text{ m}\mu$ est due à un processus électronique tandis que les bandes en $540\text{ m}\mu$ et $720\text{ m}\mu$ sont dues à des processus ioniques est fournie en éclairant le cristal en lumière intermittente (11) par $\lambda = 436\text{ m}\mu$ à grande intensité à 153° K chaque éclair de 10^{-3} est suivi d'une extinction de $3 \cdot 10^{-3}$ sec. L'absorption est mesurée à 90° K par rapport à celle d'un cristal mixte non irradié. La courbe 1 de la fig. 16 qui traduit le résultat de cette expérience montre que la bande en $640\text{ m}\mu$ est beaucoup plus intense que les bandes en 540 et $720\text{ m}\mu$ *. Pendant l'éclairement

* Sur la fig. 16, apparaît aussi une bande en $480\text{ m}\mu$. STASIW (11) l'avait attribuée aux centres F formés par l'irradiation. Il a montré, par après (9), que cette attribution n'était pas tout à fait correcte. En effet, ainsi qu'il a été dit précédemment, l'absorption addition-

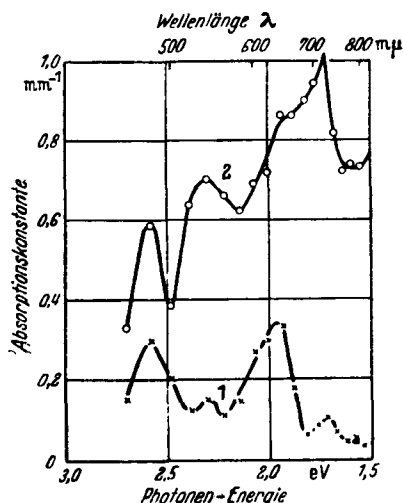


Fig. 16. — Absorption à 90° K d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % recuit à 400° C, trempé à la température ordinaire puis refroidi et irradié à 153° K. Courbe 1 : après irradiation intermittente par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$; courbe 2 : après irradiation à grande intensité par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

des électrons sont libérés par la réaction (1) et il se forme des centres F et des complexes $[\text{S}_G^- \text{Br}_\square]$ par les réactions (7) et (3) respectivement. Toutefois, pendant ces 10^{-3} sec, la réaction (2) a à peine le temps de s'amorcer de sorte que, durant les $3 \cdot 10^{-3}$ sec pendant lesquelles le cristal est conservé dans le noir, les électrons non encore capturés se recombinent avec les complexes $[\text{Ag}_O^+ \text{S}_G]$ non encore dissociés. Le nombre de complexes $[\text{Ag}_O^+ \text{S}_G]$ susceptibles de se dissocier est réduit de ce fait. Les com-

nelle du cristal mixte est détruite par l'irradiation et il apparaît, dans la même région, une nouvelle absorption. On ne peut donc, dans les courtes longueurs d'onde, obtenir l'absorption après irradiation en déduisant de l'absorption mesurée, celle d'un cristal non irradié. Cette méthode fait apparaître la bande en 480 mμ qui est donc illusoire. Toutefois, pour les plus grandes longueurs d'onde, la méthode reste correcte, car, dans cette région, l'absorption additionnelle du cristal non éclairé est négligeable vis-à-vis de celle que crée l'irradiation.

plexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$ et $(\text{Ag}_\text{O}^+)_2 [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$ seront donc beaucoup moins nombreux que les complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$.

Par contre, si le cristal est éclairé à grande intensité, pendant 8 mn, d'une manière continue, les bandes ioniques en 540 et 720 m μ acquièrent une importance beaucoup plus grande. Un grand éclaircissement continu crée un grand nombre de centres chargés $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}]$ ce qui facilite leur dissociation par suite des répulsions électrostatiques. La réaction (2) et, par suite, les réactions (4) et (6) peuvent donc se réaliser avec une plus grande probabilité qu'en lumière intermittente où subsiste la possibilité de recombinaison des électrons avec les complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}]$. Pour juger de la valeur de cette interprétation, il serait

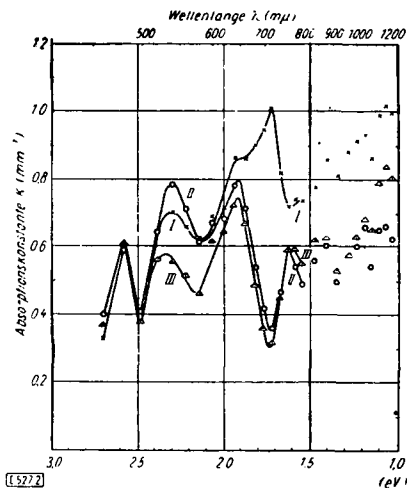


Fig. 17. — Absorption, mesurée à 90° K, d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % recuit à 400° C, trempé à la température ordinaire puis, 13 mn plus tard, refroidi à 90° K (cristal B). L'absorption est mesurée par rapport à un cristal mixte non irradié. Courbe I : après 8 mn d'irradiation à 153° K, par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à grande intensité; courbe II : après 2 h de conservation du cristal irradié, à 90° K, à l'abri de la lumière; courbe III : après éclaircissement, à 90° K, par des radiations appartenant à la bande de 2,3 eV.

nécessaire d'éclairer le cristal avec une intensité plus faible mais pendant une durée plus longue. Cette expérience n'a pas été réalisée sur les cristaux B mais bien sur les cristaux B en équilibre (§ 4-2, fig. 21, courbe 1) et, dans ce cas, elle montre le rôle déterminant de la grandeur de l'éclairement sur la mobilité des ions Ag_O^+ à 153° K.

La courbe I de la fig. 17 (dont la courbe 2 de la fig. 16 est une reproduction partielle) représente l'absorption d'un cristal mixte à 90° K après 8 mn d'éclairement à 153° K par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression. L'absorption est mesurée par rapport à un cristal mixte non éclairé. La remarque faite à propos de la fig. 16 lui est donc applicable : la bande en 480 $\text{m}\mu$ est illusoire. En plus des trois bandes déjà signalées en 540, 640 et 720 $\text{m}\mu$, on observe des bandes de plus grande longueur d'onde situées en 850, 1050 et 1150 $\text{m}\mu$ environ *. L'une d'entre elles doit être attribuée aux complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$ obtenus par la réaction (5). Les autres sont dues vraisemblablement à des complexes d'ordre supérieur.

4-1-2. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol %

4-1-2-I. Irradiation à 90° K

Les expériences de STASIW ⁽¹⁰⁾, rappelées ci-avant, ont montré que les cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % sont presque insensibles photochimiquement à 90° K (sauf la bande faible due aux $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$ dont il a été question). Les recherches de VOLKE ⁽³⁾ montrent qu'il en est de même d' $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ et d' $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Te}$.

* Ces nombres, relevés sur la fig. 17, ne sont donnés qu'à titre indicatif.

4-1-2-II. Irradiation à 153° K

La courbe 1 de la fig. 18 représente l'absorption additionnelle à 90° K d'un cristal mixte AgBr + Ag₂Se avant l'irradiation. Elle est analogue à la courbe 1 de la fig. 4.

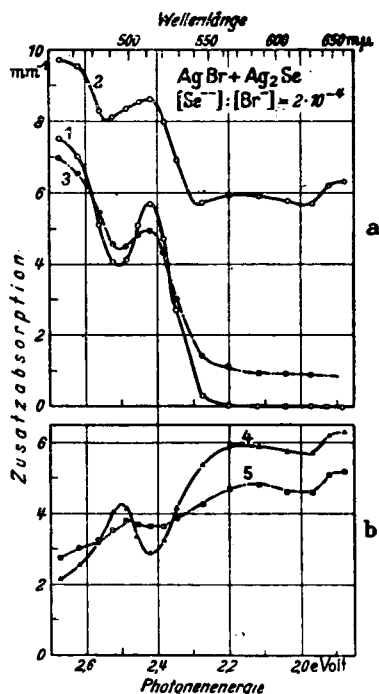


Fig. 18. — Absorption additionnelle, mesurée à 90° K, d'un cristal mixte AgBr + Ag₂Se 0,02 Mol % trempé de 410° C à la température ordinaire puis refroidi à 90° K (cristal B). Courbe 1 : avant l'irradiation; courbe 2 : après 10 sec d'irradiation à 153° K par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à grande intensité; courbe 3 : après 15 h de conservation à la température ordinaire; courbe 4 (différence entre 2 et 1) : modifications apportées par l'irradiation; courbe 5 (différence entre 2 et 3) : absorption des centres créés par l'absorption qui sont instables à la température ordinaire.

Lorsque le cristal est éclairé à 153° K, pendant 10 sec, par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ d'une lampe à vapeur de

mercure à haute pression, on obtient dans tout le domaine spectral, une augmentation de l'absorption mesurée à 90° K ⁽³⁾. On observe une bande large dont le maximum se situe en 570 m μ environ qui doit être attribuée vraisemblablement aux complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{Se}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ ainsi que l'amorce d'une bande dont le maximum se trouve à 670 m μ environ due, sans doute, aux complexes $[\text{Se}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$. L'augmentation de l'absorption dans les courtes longueurs d'onde est due probablement aux centres F et aux atomes d'argent formés sur les surfaces internes. Ces attributions sont faites par analogie avec le cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$.

En soustrayant la courbe 1 de la courbe 2, on obtient la courbe 4 qui peut être comparée à la courbe I de la fig. 17 obtenue de la même manière. Les deux courbes ont la même allure générale. La bande que STASIW avait attribuée aux centres F se situe pour $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ en 480 m μ (fig. 17) et pour $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ en 495 m μ (fig. 18). Cette différence de longueur d'onde est un argument supplémentaire contre l'attribution de ces bandes aux centres F ⁽³⁾ : le maximum d'absorption de ceux-ci ne doit pas dépendre de la nature de l'addition (Ag_2S ou Ag_2Se) faite au cristal.

La courbe 4 de la fig. 18 présente un minimum en 512 m μ c'est-à-dire précisément à la longueur d'onde où l'absorption du cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ non éclairé a un maximum. De même, la courbe I de la fig. 17 présente un minimum en 2,5 eV où l'absorption du cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ non éclairé a un maximum (fig. 8). Ceci confirme l'idée développée précédemment suivant laquelle, lors de l'irradiation, une partie des centres responsables de l'absorption additionnelle est détruite.

4-1-3. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %

Les cristaux mixtes d' $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ ont fait l'objet d'un nombre restreint de recherches. Les plus détaillées sont l'œuvre de SCHÖNE ⁽¹²⁾ et SCHOLZ ⁽¹³⁾.

Après homogénéisation à 430° C pendant plusieurs jours, le cristal mixte est trempé à la température ordinaire et, après 10 mn, refroidi à 90° K, température à laquelle se font l'irradiation et la mesure de l'absorption. VOLKE ⁽³⁾ a mis l'accent sur le fait que la bande en 455 m μ et l'absorption additionnelle de plus courte longueur d'onde qui apparaissent avant l'irradiation et sont attribuées aux ions S_G^- non associés disparaissent, lorsque le cristal est conservé moins de 10 mn à la température ordinaire. Il est vraisemblable que ce court laps de temps a suffi pour qu'il se forme un nombre de complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et $[\text{S}_\text{G}^- \text{Cl}_\text{II}^+]$ correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température ordinaire et que, par suite, il reste assez peu d'ions S_G^- non associés.

La courbe I de la fig. 19 reproduit l'absorption d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ mesurée à 90° K, après irradiation à cette température par $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ ⁽¹³⁾, et cela par rapport à un cristal mixte non irradié. On observe deux bandes relativement étroites en 438 et 485 m μ et des bandes larges qui se recouvrent partiellement en 515, 570, 660 et 750 m μ . Les bandes 515, 570 et 660 m μ n'apparaissent pas toujours ⁽¹²⁾. Leur présence semble dépendre de la trempe du cristal.

Il est possible que la bande en 438 m μ soit une bande

⁽¹²⁾ R. SCHÖNE, *Zs. f. Phys.*, **136**, 52 (1953).

⁽¹³⁾ A. SCHOLZ, *Zs. f. Phys.*, **137**, 207 (1954).

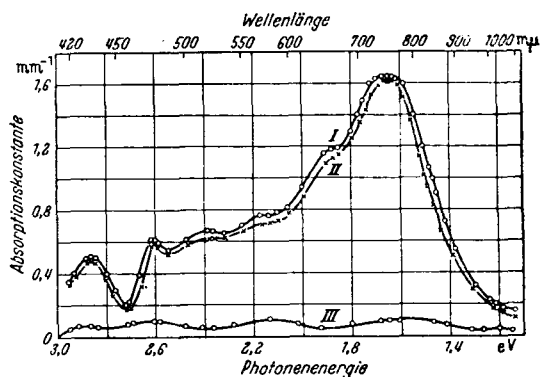


Fig. 19. — Absorption à 90° K, d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol % recuit à 430° C, trempé à la température ordinaire et, environ 10 mn plus tard, refroidi à 90° K. Courbe I : après irradiation à grande intensité par $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, à 90° K; courbe II : après conservation du cristal à 90° K pendant 4 h à l'abri de la lumière; courbe III : après éclaircissement, à 90° K, par des radiations de la bande 650 à 720 $\text{m}\mu$.

illusoire, provenant de ce que, en mesurant l'absorption par rapport à celle d'un cristal non éclairé, on ne tient pas compte de la diminution éventuelle de celle-ci par l'irradiation. Cette bande serait, en somme, l'analogue de la bande qui, dans $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$, est mesurée en 480 $\text{m}\mu$.

Il convient de noter que la courbe I de la fig. 19 qui est, pour AgCl , l'homologue de la courbe I de la fig. 17 et de la courbe 4 de la fig. 18, pour AgBr , présente un minimum en 455 $\text{m}\mu$ c'est-à-dire pour la longueur d'onde où l'on observe un maximum d'absorption dans le cristal non irradié.

Après une certaine durée d'irradiation, la bande en 750 $\text{m}\mu$ atteint une valeur maximum. A ce moment, la valeur de la constante d'absorption est indépendante de la grandeur de l'éclairement qui a formé la bande (13). Il existe toutefois un certain défaut de réciprocité.

L'attribution de ces bandes aux différents complexes paraît prématurée. Il faudrait pouvoir distinguer les bandes électroniques des bandes ioniques. Comme toutes les bandes observées apparaissent à 90° K, il serait nécessaire, dans ce but, d'opérer à des températures plus basses *.

4-1-4. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol %

L'établissement de l'équilibre, à la température ordinaire, des cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol % se fait plus lentement (3) que pour les cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$. Par conséquent, si le cristal n'est maintenu que quelques minutes à la température ordinaire avant d'être refroidi à 90° K, il subsistera encore un nombre appréciable d'ions Se_G^- non associés.

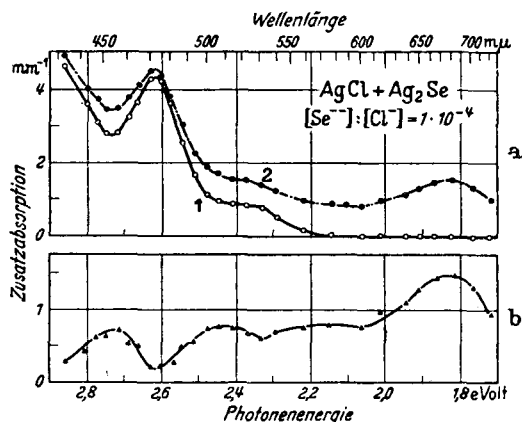


Fig. 20. — Absorption additionnelle à 90° K d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,01 Mol % trempé de 440° C à la température ordinaire. Courbe 1 : avant l'irradiation; courbe 2 : après irradiation, à 90° K, par $\lambda = 475 \text{ m}\mu$ pendant 10 mn; courbe 3 : différence entre 2 et 1 (l'échelle des ordonnées a été doublée).

* Ces mesures sont en cours. (STASIW, communication privée).

Les courbes 1 et 2 de la fig. 20 représentent respectivement l'absorption d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ avant et après l'irradiation à 90°K par $\lambda = 475 \text{ m}\mu$ ⁽³⁾. L'absorption est mesurée, à cette température, par rapport à un cristal pur. On observe une bande large dont le maximum se situe en $680 \text{ m}\mu$. Si l'irradiation se fait par $\lambda = 406 \text{ m}\mu$ l'absorption est qualitativement semblable. Par différence les courbes 1 et 2 fournissent la courbe inférieure homologue des courbes 1 des fig. 17 et 19 et 4 de la fig. 18. Le minimum en $473 \text{ m}\mu$ occupe la même position que le maximum de l'absorption additionnelle attribué à l'excitation des ions S_G^- .

4-2. CRISTAUX B EN ÉQUILIBRE *

Dans les cristaux du type B examinés jusqu'ici, la trempe à basse température s'était faite rapidement de sorte qu'il ne s'était formé qu'un nombre restreint de complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}^+]$. On peut obtenir la formation d'un nombre important de tels complexes lorsque, après la trempe à la température ordinaire, le cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % est recuit pendant plusieurs heures à 70°C jusqu'à obtenir l'équilibre thermodynamique à cette température. Le cristal est ensuite trempé à la température à laquelle on l'irradie. Les mesures d'absorption, à 90°K , se font par comparaison avec un cristal mixte qui a subi les mêmes traitements thermiques mais n'a pas été irradié. Pour ces cristaux, une telle comparaison est sans doute permise car le nombre d'ions S_G^- non associés est relativement faible. Leur présence ne peut perturber la

* On n'a étudié jusqu'ici que des cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$.

mesure dans la région où ils sont excités, c'est-à-dire pour les longueurs d'onde voisines de $480 \text{ m}\mu$.

Lorsqu'ils sont éclairés par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à 90° K , ces cristaux sont pratiquement insensibles photochimiquement ⁽¹⁰⁾.

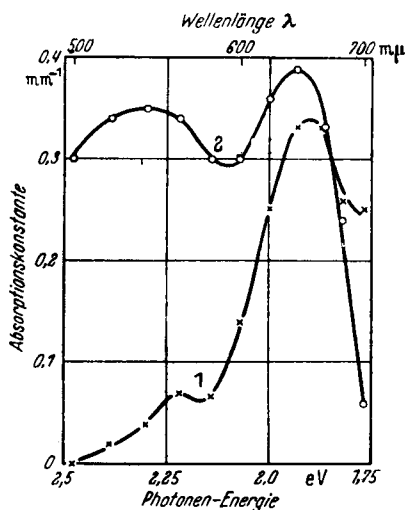


Fig. 21. — Absorption, à 90° K , de deux cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % recuits et pressés à 380° C , trempés à la température ordinaire puis recuits à 70° C (cristaux B en équilibre). Courbe 1 : relative à l'un des cristaux après irradiation, à 153° K , pendant quelques heures, par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ (intensité relativement faible); courbe 2 : relative au second cristal, irradié à 153° K , pendant quelques minutes par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à grande intensité.

Lorsque l'irradiation se fait à 153° K , à faible intensité, pendant plusieurs heures, on observe ⁽¹⁰⁾ une bande intense en $640 \text{ m}\mu$, attribuée aux complexes $[\text{S}_6^- \text{Br}_\square]$ et une faible bande en $560 \text{ m}\mu$, attribuée aux complexes $\text{Ag}_\square^+[\text{S}_6^- \text{Br}_\square]$ (fig. 21, courbe 1).

Si l'irradiation se fait à grand éclairement, pendant quelques minutes, les deux bandes acquièrent sensiblement

la même importance : l'intensité de la bande des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ augmente considérablement tandis que celle de la bande $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ n'est que peu modifiée (fig. 21, courbe 2). On observe, de plus, l'amorce d'une bande de plus grande longueur d'onde, due au complexe $(\text{Ag}_\text{O}^+)_2 [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ qui n'apparaît pas lorsque le cristal est irradié à faible intensité. Cette expérience confirme le fait que la formation des bandes ioniques est favorisée par un grand éclaircissement (cf § 4-1-1-II) par suite des répulsions électrostatiques qui s'exercent entre les nombreux complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}]$.

Après éclaircissement à grande intensité par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, on obtient des bandes de grande longueur d'onde attribuées aux gros complexes. La courbe 1 de la fig. 22 en montre un exemple. En plus des bandes en 540 et $640 \text{ m}\mu$, on observe des bandes en 750 , 900 , 1050 et $1150 \text{ m}\mu$ environ dont les maxima correspondent assez

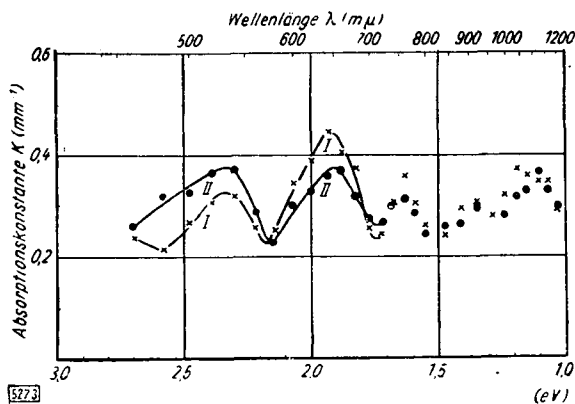


Fig. 22. — Absorption, à 90° K , d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % recuit à 400° C , trempé à la température ordinaire puis recuit à 70° C pendant 3 h (cristal B en équilibre). Courbe I : après irradiation à 153° K , pendant 8 mn, par $\lambda = 436$ à grande intensité; courbe II : après conservation à 90° K pendant 3 h, à l'abri de la lumière.

bien à ceux des bandes homologues obtenues avec les cristaux B non recuits à 70° C (cf fig. 17).

Dans les cristaux B en équilibre, le nombre d'emplacements vacants $\text{Br}_{\square}^{+}$ non associés est aussi très faible. Par suite, on ne peut, lors de l'irradiation du cristal voir apparaître la bande F due à la réaction (7). Dans les cristaux AgBr celle-ci se situe vraisemblablement aux environs de 480 m μ ainsi qu'on le vérifie en appliquant la relation de MOLLWO (5). La courbe 1 de la fig. 22 ne montre aucune bande dans cette région. Par suite, si la méthode de mesure (comparaison avec un cristal mixte non éclairé) est ici licite, on obtient une confirmation de ce que les cristaux B en équilibre contiennent peu d'emplacements vacants $\text{Br}_{\square}^{+}$ libres.

4-3. CRISTAUX A

On rappelle que ces cristaux ont été déformés mécaniquement à la température ordinaire après la trempe à cette température et n'ont pas subi de cuisson ultérieure. Cette déformation a eu pour effet d'accélérer la formation des complexes binaires de sorte qu'il subsiste peu d'ions S_{G}^{-} ou d'emplacements vacants $\text{Br}_{\square}^{+}$ libres.

4-3-1. Cristaux mixtes AgBr + Ag₂S 0,02 Mol %

Le cristal est éclairé à 90° K par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ et son absorption est mesurée à cette température par rapport à celle d'un cristal mixte non irradié (11). La courbe 1 de la fig. 23 montre l'apparition de deux bandes en 520 m μ et 620 m μ environ ainsi que l'amorce

d'une bande de plus grande longueur d'onde. Ces bandes sont attribuées aux complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ et $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ respectivement; elles occupent sensiblement la même position que dans les cristaux B.

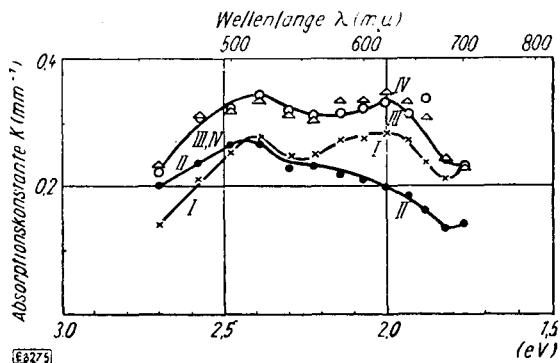


Fig. 23. — Absorption, à 90° K, d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % déformé à la température ordinaire (cristal A). Courbe 1 : après irradiation, à 90° K, pendant 30 mn, par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$; courbe 2 : après conservation, à 90° K, à l'abri de la lumière; courbe 3 : après éclaircissement subséquent, à 90° K, par $\lambda = 520 \text{ m}\mu$ pendant 30 mn; courbe 4 : après conservation, à 90° K, à l'abri de la lumière, pendant 2 h.

La courbe 1 ne montre aucune bande dans la région de $480 \text{ m}\mu$ où devrait se situer la bande F. Tout comme pour les cristaux B en équilibre, on y voit une confirmation qu'il existe, dans les cristaux A, peu d'emplacements vacants $\text{Br}_\square^+$ libres.

4-3-2. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %

Le cristal est éclairé, à 90° K, par la radiation $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ pendant 1 mn. L'éclaircissement est identique à celui utilisé pour obtenir la fig. 19. L'absorption, mesurée à cette température, par rapport à celle d'un cristal mixte

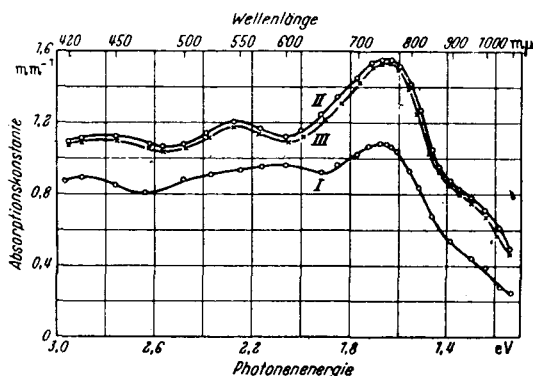


Fig. 24. — Absorption, à 90° K, d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol % déformé à la température ordinaire (cristal A) et irradié par $\lambda = 405 \text{ m}\mu$ à 90° K. Courbe I : après 1 mn d'irradiation; courbe II : après 1 h d'irradiation; courbe III : après conservation dans le noir, pendant 4 h à 90° K.

non irradié (¹³) est représentée par les courbes I et II de la fig. 24 qui correspondent à deux durées d'irradiation. Il apparaît des bandes larges en 440, 540 et 750 mμ. Cette dernière est plus large que dans le cristal recuit à haute température (fig. 19). Il est vraisemblable que ces bandes sont dues à la superposition de deux ou plusieurs bandes analogues à celles observées dans le cristal recuit. Peut-être faudrait-il opérer à plus basse température pour les mettre en évidence.

4-4. REMARQUE

Les réactions (4) et (6) font appel à la mobilité des ions interstitiels Ag_O^+ . Les bandes qui leur sont attribuées apparaissent à 150° K dans les cristaux mixtes d'AgBr et à 90° K dans les cristaux mixtes d'AgCl. On peut se demander si à ces températures, la mobilité des ions Ag_O^+

est suffisante pour justifier la formation des bandes ioniques. Dans les émulsions photographiques, par exemple, on n'a pu jusqu'à présent obtenir une image photolytique lorsque l'exposition se fait à la température de l'air liquide.

Toutefois, les mesures de conductibilité ⁽¹⁴⁾ indiquent qu'à haute température, la mobilité des ions argent interréticulaires est plus grande dans AgCl que dans AgBr. Il doit en être de même à basse température. Ceci est d'ailleurs en accord avec le fait que les processus photochimiques dans AgCl se produisent à une température plus basse que dans AgBr.

Il nous paraît que l'on pourrait concilier la faible mobilité des ions Ag_O^+ à basse température et la différence de comportement des cristaux mixtes d'AgBr et d'AgCl du point de vue photochimique à basse température en admettant que, dans certaines régions du cristal (par exemple dans les régions perturbées par les dislocations) on trouve des complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$ distants l'un de l'autre de quelques distances réticulaires. Un quantum lumineux libère, dans le premier complexe, un électron qui est capturé par le second et attire ensuite l'ion Ag_O^+ qui, cette fois se trouve à proximité. Ce processus ne nécessite pas de longs déplacements des ions Ag_O^+ mais dépend néanmoins de leur mobilité.

La formation dans le voisinage l'un de l'autre de deux complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ et d'un complexe $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$ conduirait de même, par l'absorption de deux quanta lumineux, à la formation d'un complexe $(\text{Ag}_\text{O}^+)_2[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$ sans nécessiter de longs déplacements des ions interréticulaires.

⁽¹⁴⁾ I. EBERT et J. TELTOW. *Ann. d. Phys.*, [6], 15, 268 (1955).

5. FORMATION D'ARGENT COLLOIDAL

5-1. CRISTAUX A

La formation d'argent colloïdal lors de l'irradiation à la température ordinaire de cristaux mixtes d'halogénure d'argent a été mise en évidence par STASIW et TELTOW (1). Il s'agit principalement de cristaux du type A. Les figures 25 et 26 ont trait respectivement aux cristaux mixtes

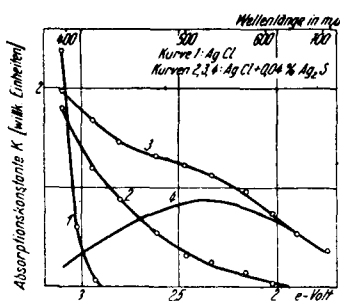


Fig. 25

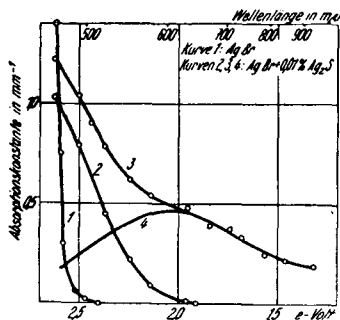


Fig. 26

Fig. 25. — Absorption d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol % du type A; courbe 1 : absorption propre; courbe 2 : absorption additionnelle; courbe 3 : absorption après irradiation dans la bande additionnelle; courbe 4 : bande colloïdale (différence entre 3 et 2). Irradiation et mesure de l'absorption à la température ordinaire.

Fig. 26. — Absorption d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,04 Mol % du type A. Les courbes ont la même signification que sur la fig. 25.

$\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 % Mol % et $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,04 Mol %. Sur chaque figure, la courbe 1 représente l'absorption propre du cristal pur, la courbe 2 l'absorption additionnelle du cristal mixte (mesurée par rapport au cristal pur), la courbe 3, l'absorption du cristal après éclaircissement à la température ordinaire (mesurée par rapport au cristal

pur); la courbe 4, différence entre 3 et 2, représente l'absorption créée par l'irradiation; il s'agit d'une bande large dont le maximum se situe en $620\text{ m}\mu$ pour $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ et en $520\text{ m}\mu$ pour $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$. Ces bandes sont attribuées à l'absorption de l'argent colloïdal créé par l'irradiation. A la différence des cristaux purs qui ne se colorent qu'en surface, les cristaux mixtes se colorent dans toute la masse. STASIW et TELTOW n'ont observé aucune diminution de la bande d'absorption additionnelle. Toutefois, des mesures récentes, plus précises de STASIW * ont montré que l'absorption additionnelle diminuait que l'irradiation se fasse à basse température ou à la température ordinaire. Sa diminution est plus faible dans ce dernier cas.

Si le cristal est recuit pendant plusieurs jours ou si le refroidissement du cristal s'effectue lentement, la sensibilité de l'échantillon est notamment abaissée.

L'irradiation prolongée des cristaux A, à la température de l'air liquide, conduit aussi à la formation d'argent colloïdal ⁽¹⁰⁾ (mesures non publiées).

Nous avons vu (courbe I, fig. 23) que, dans un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$, éclairé à faible intensité pendant $1/2$ heure par $\lambda = 436\text{ m}\mu$ à 90° K , apparaissent deux bandes en 520 et $620\text{ m}\mu$. Si le cristal est conservé dans le noir à 90° K pendant trois heures, les bandes s'affaiblissent et principalement celle de grande longueur d'onde (courbe II, fig. 23).

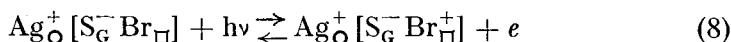
Par contre, si le cristal est éclairé pendant $1/2$ heure à 90° K par la radiation $\lambda = 520\text{ m}\mu$ qui peut être absorbée par le complexe $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}]$, les deux bandes se reforment (courbe III, fig. 23); mais si l'on maintient

* O. STASIW, communication privée.

alors le cristal dans le noir, à 90° K, pendant deux heures, on n'observe aucun changement dans l'absorption (courbe IV, fig. 23). Il semble donc que la bande en 620 mμ de la courbe I n'est pas due aux mêmes centres que la bande située au même endroit sur la courbe III.

L'explication proposée par STASIŹ (11) est la suivante :

Les photons de 520 mμ libèrent un électron des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}]$ et principalement de ceux situés aux surfaces internes *.



L'électron peut être capturé par un ion Ag d'une surface interne * pour donner un atome d'argent. Le complexe chargé positivement $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$ peut recevoir un électron d'un complexe $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ pour reformer un complexe $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}]$. Le complexe chargé $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}]$ ainsi formé peut se dissocier et l'ion Ag_O^+ aller rétablir la neutralité au point de capture de l'électron libéré par la réaction (8).

Le résultat final est donc l'apparition d'atomes d'argent aux surfaces internes tout en laissant inchangé le nombre de complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}]$.

Les atomes d'argent peuvent se rassembler pour former de l'argent colloïdal situé aux surfaces internes. Leur bande d'absorption coïncide, par hasard, avec celle des complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}]$. L'augmentation de la bande en 520 mμ serait due au recouvrement partiel de la bande de l'argent colloïdal. Elle ne serait donc qu'apparente.

Le mécanisme invoqué ici pour la formation d'atomes d'argent sur les surfaces internes est aussi possible lorsque

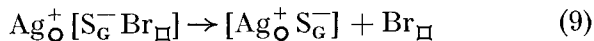
* Ces surfaces internes existent en grand nombre car le cristal A a été déformé et n'a pas subi de cuisson ultérieure.

les photons sont absorbés par les complexes $[Ag_{\text{O}}^+ S_{\text{G}}^-]$ lors de l'éclairement du cristal par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. Il n'est donc pas exclu que la bande en $620 \text{ m}\mu$ observée sur la courbe I de la fig. 23 soit due à la fois aux complexes $[S_{\text{G}}^- Br_{\text{H}}]$ et à l'argent colloïdal.

STASIW suppose d'autre part ⁽¹⁰⁾ que, lors de la déformation mécanique du cristal à 20°C , il se forme, en raison de la mobilité accrue des complexes $[S_{\text{G}}^- Br_{\text{O}}^+]$, des agrégats de tels complexes. Ceux-ci faciliteraient la formation du colloïde en produisant, par les réactions (1) à (4), des agrégats de complexes $Ag_{\text{O}}^+ [S_{\text{G}}^- Br_{\text{H}}]$ en certains points du cristal.

Il convient de signaler que lorsque STASIW a mis en évidence ⁽¹⁰⁾ pour la première fois l'existence d'un nouveau domaine de sensibilisation après irradiation à 90°K , d'un cristal mixte $AgBr + Ag_2S$ 0,01 Mol % par la radiation $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, il a observé l'apparition d'une bande en $560 \text{ m}\mu$ et non en $620 \text{ m}\mu$. Cette bande est très faible et sa présence ne peut être certifiée qu'en répétant les mesures. Lorsque le cristal irradié est réchauffé à la température ordinaire, le maximum de cette bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde et coïncide avec celui de la bande colloïdale. Le réchauffement à la température ordinaire augmente la mobilité des complexes $Ag_{\text{O}}^+ [S_{\text{G}}^- Br_{\text{H}}]$ qui, en se réunissant, donnent lieu à la formation d'argent colloïdal.

Au lieu de faire appel à une mobilité des complexes $Ag_{\text{O}}^+ [S_{\text{G}}^- Br_{\text{H}}]$, ARENS ⁽¹⁵⁾ imagine leur dissociation en des complexes $[Ag_{\text{O}}^+ S_{\text{G}}^-]$ et des centres F :



⁽¹⁵⁾ H. ARENS, *Veröff. Wiss. Ph-Lab. Agfa* VIII, 17 (1954).

En se rassemblant, les centres F donnent lieu à la formation d'argent colloïdal. Cette hypothèse paraît plus séduisante car la mobilité des centres F est certainement plus grande que celles des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$.

Si le cristal est ensuite éclairé à 20° C par des radiations de longueur d'onde comprise entre 540 et 580 m μ , on obtient ⁽¹⁰⁾ la courbe I de la fig. 27 qui a bien l'allure d'une bande colloïdale où il semble, cependant, subsister un maximum secondaire en $\lambda = 560$ m μ .

Si l'on éclaire ensuite le cristal à 20° C par des radiations comprises entre 560 et 650 m μ , la constante d'absorption de la bande colloïdale augmente considérablement (courbe II, fig. 27).

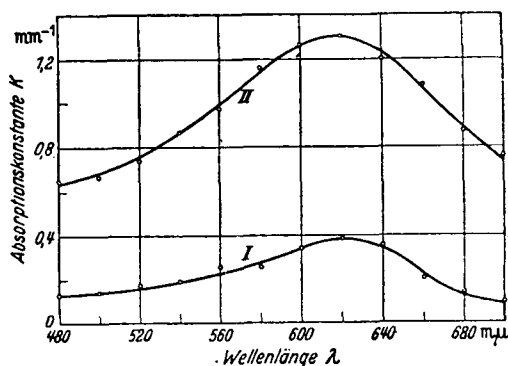


Fig. 27. — Absorption à la température ordinaire d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol % déformé à la température ordinaire (type A). Courbe I : après irradiation par $\lambda = 436$ m μ à 90° K et éclaircissement, à 20° C, dans la bande 540 à 580 m μ . Courbe II : après éclaircissement subséquent dans la bande 560 à 650 m μ à 20° C.

Les processus invoqués pour la formation de la bande colloïdale à basse température peuvent, a fortiori, entrer en jeu à la température ordinaire.

5-2. CRISTAUX B

Lorsque les cristaux B trempés à la température ordinaire, sont irradiés, à cette température, aussitôt après la trempe, dans la bande d'absorption additionnelle, il se forme une bande large, due à l'argent colloïdal dont le maximum se situe en $570\text{ m}\mu$ environ (2). Contrairement à ce qui se passe pour les cristaux A, on observe ici une diminution de l'absorption additionnelle dans la région de $470\text{ m}\mu$.

On notera que, dans les cristaux A, pressés à la température ordinaire, la bande colloïdale se situe en $620\text{ m}\mu$. Ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde est dû au fait que, par suite de la déformation du cristal, il peut se former des particules colloïdales de plus grosses dimensions.

5-3. CRISTAUX B EN ÉQUILIBRE

On observe aussi une bande colloïdale en $570\text{ m}\mu$ environ en irradiant, à la température ordinaire, des cristaux B dont l'équilibre a été atteint par une longue conservation à cette température. Il n'apparaît aucune diminution de l'absorption additionnelle dans la région de $470\text{ m}\mu$.

Dans les cristaux amenés à l'équilibre par cuisson à 70°C , il est possible d'observer, sous certaines conditions, le premier stade de la formation de l'argent colloïdal (¹⁰). Lorsqu'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % est éclairé par la radiation $\lambda = 436\text{ m}\mu$, à grande intensité, à 153°K , son absorption, mesurée à 90°K , est représentée par la courbe I de la fig. 28 analogue à la courbe I

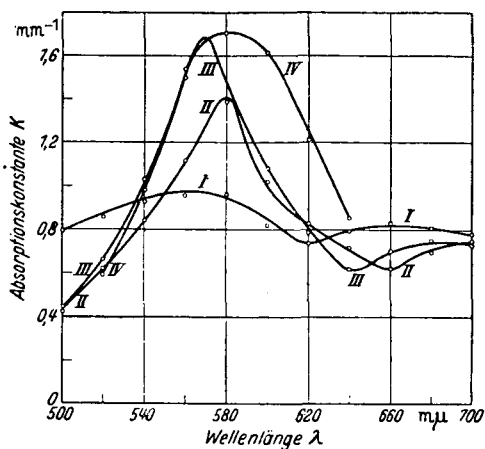


Fig. 28. — Absorption d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol % trempé à la température ordinaire puis recuit à 70°C (type B en équilibre); courbe I : mesurée à 90°K après irradiation à 153°K par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à grande intensité. Courbe II : mesurée à 20°C après que le cristal réchauffé à cette température y a été conservé pendant 1 h. Courbe III : après avoir été conservé dans le noir à 20°C pendant 27 h, le cristal est refroidi à 90°K et son absorption est mesurée à cette température. Courbe IV : absorption à 20°C du cristal irradié après éclaircissement à 20°C dans la bande 620 à $700 \text{ m}\mu$.

de la fig. 22 *. Si le cristal est réchauffé et maintenu à 20°C pendant 1 heure, son absorption, mesurée à cette température, est traduite par la courbe II de la fig. 28. La bande large en $560 \text{ m}\mu$ se transforme en une bande étroite en $580 \text{ m}\mu$. Si le cristal est conservé pendant 27 heures à la température ordinaire puis refroidi à 90°K , son absorption, mesurée à cette température, est représentée par la courbe III : la bande est élargie et son maximum s'est quelque peu déplacé vers les courtes longueurs d'onde.

* On notera toutefois la différence d'environ $20 \text{ m}\mu$ entre les maxima des bandes des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ et $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ mesurés sur les courbes I des fig. 22 et 28.

STASIW attribue la bande étroite en $580\text{ m}\mu$ à de l'argent colloïdal au premier stade de sa formation. A la température ordinaire, les complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ peuvent diffuser lentement, se réunir en des agrégats à partir desquels se formera le colloïde. On pourrait aussi supposer que le colloïde résulte de la réunion de centres F provenant de la réaction (9).

5-4. CONSIDÉRATIONS SUR LE COMPORTEMENT DE L'ABSORPTION ADDITIONNELLE

Nous venons de voir que, lors de la formation d'argent colloïdal par irradiation à la température ordinaire d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ qui n'a pas atteint son équilibre, on observe une diminution de l'absorption additionnelle dans la région de $470\text{ m}\mu$.

A notre sens, ce comportement pourrait s'expliquer de la manière suivante.

Dans la région de $480\text{ m}\mu$, l'absorption additionnelle avant l'irradiation est attribuée aux ions S_G^- non associés et éventuellement à l'aile de grande longueur d'onde de la bande des complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$.

Dans les cristaux B qui n'ont pas atteint leur équilibre, il subsiste un grand nombre d'ions S_G^- et d'emplacements vacants $\text{Br}_\square^+$; ces derniers sont associés éventuellement à des emplacements vacants $\text{Ag}_\square^-$. L'irradiation dans la bande des complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ déclenche les réactions photochimiques (1) et (2). Deux cas sont possibles :

1. L'électron est capturé par un complexe $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^+]$ ce qui entraîne les réactions (3) à (6). Les complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ se dissocient suivant la réaction (9) et

donnent lieu à la formation d'un centre F tout en restituant un complexe $[Ag_O^+ S_G^-]$.

2. L'électron est capturé par un $Br_{\square}^+$ ou une paire neutre $[Ag_{\square}^- Br_{\square}^+]$; l'ion Ag_O^+ libéré par la réaction (2) peut alors être capturé par un ion S_G^- libre ce qui restitue un complexe $[Ag_O^+ S_G^-]$ mais fait disparaître un ion S_G^- .

En admettant que, par la réunion des centres F, les deux processus concourent à la formation d'argent colloïdal, on arrive à la conclusion que le nombre des complexes $[Ag_O^+ S_G^-]$ reste constant tandis que le nombre d'ions S_G^- diminue. Ceci justifie la diminution de l'absorption propre dans la région de 480 m μ .

6. INSTABILITE THERMIQUE DES BANDES CREEES PAR L'ECLAIREMENT

6-1. CRISTAUX B

6-1-1. Cristaux mixtes $AgBr + Ag_2S$ 0,02 Mol %

La courbe 3 de la fig. 14 représente l'absorption d'un cristal éclairé à 153° K par $\lambda = 436$ m μ . La courbe 4 montre ce que devient cette absorption lorsque le cristal est rapidement refroidi à 90° K. L'intensité des 3 bandes en 540, 640 et 720 m μ a diminué et particulièrement celle attribuée aux complexes $(Ag_O^+)_2 [S_G^- Br_{\square}^-]$.

La fig. 17 montre un autre exemple du comportement thermique du cristal irradié à 153° K par $\lambda = 436$ m μ (courbe I). Lorsque le cristal est refroidi à 90° K et conservé, dans le noir, pendant 2 heures à cette température, son absorption, à 90° K, est fournie par la courbe II.

L'intensité des bandes de grande longueur d'onde a diminué fortement mais celle de la bande en $540\text{ m}\mu$ a augmenté. Les complexes d'ordre supérieur sont donc assez instables même à la température de 90° K . En particulier, le complexe $(\text{Ag}_\text{O}^+)_2 [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$ se transforme en un complexe énergétiquement plus stable à savoir $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$ d'où l'augmentation de la bande en $540\text{ m}\mu$.⁽¹¹⁾

Il existe toutefois une discordance entre les fig. 14 et 17. Sur la fig. 14, la bande en $540\text{ m}\mu$ a diminué quelque peu tandis que, sur la fig. 17, elle a augmenté. Faudrait-il admettre que pendant les 4 mn qu'a duré le refroidissement, les complexes $(\text{Ag}_\text{O}^+)_2 [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{O}^-]$ ont pu se dissocier mais que la mobilité des composants n'est pas suffisante pour que, en 4 mn, il puisse se reformer des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square^-]$? Pour en décider, il serait nécessaire de mesurer, à intervalles réguliers, l'absorption d'un cristal irradié lorsqu'il est conservé dans le noir à 90° K .

6-1-2. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol %

La courbe 2 de la fig. 18 représente l'absorption à 90° K d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ après irradiation pendant 10 sec par $\lambda = 436\text{ m}\mu$ à grande intensité. Après réchauffement, pendant 15 heures, à la température ordinaire ⁽³⁾ puis refroidissement à 90° K , l'absorption a diminué et est représentée par la courbe 3. La courbe 5, différence entre 2 et 3, fournit le spectre d'absorption des centres qui ne sont pas stables à la température ordinaire. Il s'agit donc de centres non colloïdaux qui fournissent une bande large non résolue.

6-1-3. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %

La courbe I de la fig. 19 représente l'absorption *, à 90°K , d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ éclairé par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à cette température. Si le cristal est conservé dans le noir, à cette température, pendant 4 h, l'absorption a quelque peu diminué d'une manière uniforme dans tout le spectre, ainsi que le montre la courbe II (¹³). Il en est de même des cristaux du type A (cf courbe III⁷ de la fig. 24).

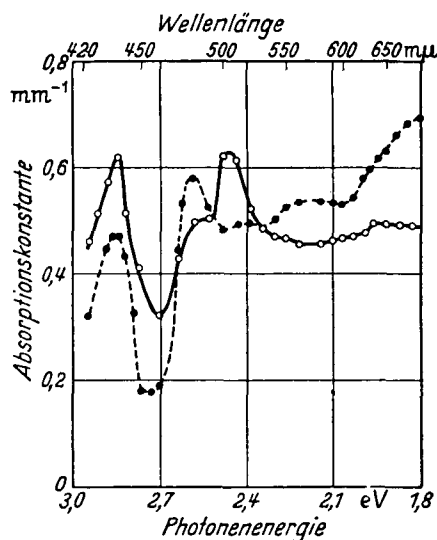


Fig. 29. — Absorption, mesurée à 90°K , d'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %, irradié, à 90°K , par $\lambda = 406 \text{ m}\mu$ (cristal B). Courbe en pointillé : après réchauffement à -140°C ; courbe en trait plein : après réchauffement à -90°C .

Si, après l'irradiation, le cristal est réchauffé à 130°K , l'absorption, mesurée à 90°K , n'a pratiquement pas

* On rappelle que l'absorption est mesurée par rapport à un cristal mixte non éclairé.

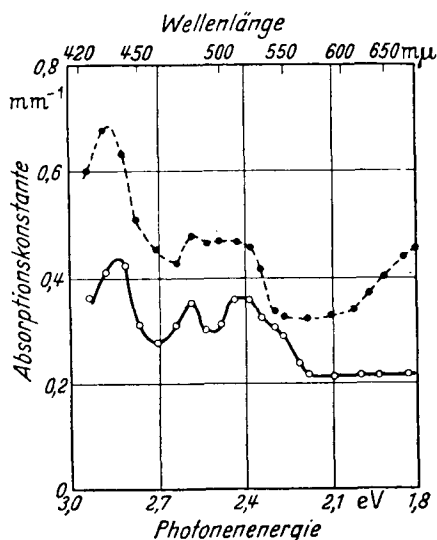


Fig. 30. — Absorption, mesurée à 90° K, d'un cristal mixte AgCl + Ag₂S 0,01 Mol %, irradié, à 90° K, par $\lambda = 406 \text{ m}\mu$ (cristal B). Courbe en pointillé : après un court réchauffement à la température ordinaire; courbe en trait plein; après 14 h de conservation à la température ordinaire.

varié ⁽¹³⁾ après 1/2 heure. Ce n'est qu'après le réchauffement à 180° K environ, que l'absorption diminue, vers les grandes longueurs d'onde, à partir de 540 mμ. Par contre, les bandes en 438 et 515 mμ augmentent tandis que la bande 485 diminue quelque peu (fig. 29). Après un court réchauffement à la température ordinaire, la bande en 438 mμ augmente encore tandis que les bandes 515 et 570 mμ régressent. Les bandes en 485 et 660 mμ paraissent inchangées. Après 14 heures de conservation à la température ordinaire, toutes les bandes ont diminué (fig. 30).

6-2. CRISTAUX B EN ÉQUILIBRE

Si un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol % est éclairé à faible intensité pendant plusieurs heures ⁽¹⁶⁾ par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à 153°K ; son absorption mesurée à 90°K est représentée par la courbe I de la fig. 31 *. La bande des complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ en $640 \text{ m}\mu$ est beaucoup plus intense que la bande des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ en $560 \text{ m}\mu$ environ.

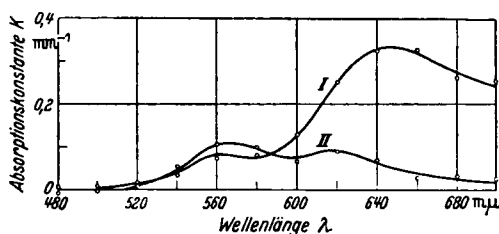


Fig. 31. — Absorption, mesurée à 90°K , d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol % amené à l'équilibre par cuisson à 70°C pendant 7 h et irradié à 153°K par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. Courbe I : aussitôt après l'irradiation; courbe II : après que le cristal a été réchauffé pendant 12 h à 20°C .

Si le cristal est ensuite réchauffé pendant 12 h à 20°C , son absorption, mesurée à 90°K , est traduite par la courbe II. La bande en $640 \text{ m}\mu$ est fortement affaiblie et son maximum se situe maintenant en $620 \text{ m}\mu$. La bande en $560 \text{ m}\mu$ apparaît nettement.

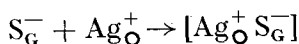
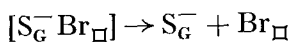
Selon STASIW, le réchauffement à la température ordinaire augmente la mobilité des ions interréticulaires Ag_O^+ d'où il résulte la formation des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$.

⁽¹⁶⁾ O. STASIW, *Sc. Ind. Phot.*, **23a**, 14 (1951).

* Pour $\lambda \leq 680 \text{ m}\mu$, cette courbe est très semblable à la courbe I de la fig. 21 qui n'en diffère que par la proportion d' Ag_2S .

Toutefois, le nombre de ces derniers complexes formés lors du réchauffement est très inférieur au nombre de complexes $[S_G^- Br_{II}]$ disparus. Il semble donc que la mobilité accrue des ions Ag_O^+ n'entre pas seule en jeu. On doit admettre que l'élévation de température a aussi pour effet de dissocier les complexes $[S_G^- Br_{II}]$. Deux processus sont possibles :

1. Le complexe chargé $[S_G^- Br_{II}]$ se scinde en un centre F et un ion S_G^- qui peut, à son tour, capturer un ion Ag_O^+ provenant de la réaction (2) que l'élévation de température a rendue plus probable.



2. Le centre F (Br_{II}) associé à l'ion S_G^- est ionisé thermiquement de sorte qu'il se reforme des complexes $[S_G^- Br_{II}^+]$.



L'électron libéré est alors capturé par un complexe $[Ag_O^+ S_G^-]$ non encore dissocié ou par un autre piège, par exemple un ion Ag situé le long d'une surface interne.

Par l'un ou l'autre de ces processus, l'absorption additionnelle du cristal après réchauffement doit être plus grande qu'avant réchauffement. Les mesures que la fig. 31 traduit s'arrêtent à 480 m μ et ne permettent pas de conclure.

Cette instabilité de la bande en 640 m μ se manifeste même à basse température. La courbe II de la fig. 22, qui représente ce que devient la courbe I après que le cristal irradié a été conservé dans l'obscurité, pendant 3 h à 90° K en donne un exemple. La bande en 640 m μ

a régressé tandis que la bande en $540\text{ m}\mu$ a augmenté. A la différence du cas précédent, il semble que le nombre de centres détruits est comparable au nombre de centres formés. Les complexes chargés $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$ continuent à se dissocier et les ions Ag_O^+ vont neutraliser les complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}]$ ce qui justifie la diminution de la bande de ces complexes et l'augmentation de la bande des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}]$. Il n'est pas exclu qu'un certain nombre de complexes chargés $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}]$ se dissocient également en un ion S_G^- et un centre F. Ceci semble confirmé par le fait que l'aile de courte longueur d'onde de la bande en $540\text{ m}\mu$ augmente davantage que l'aile de grande longueur d'onde; l'augmentation est donc la plus grande dans la région d'ionisation des centres F et d'excitation des ions S_G^- .

Remarquons enfin que les bandes de grande longueur d'onde paraissent moins stables dans les cristaux B (fig. 17) que dans les cristaux B en équilibre (fig. 22).

6-3. CRISTAUX A

Nous avons déjà dit (§ 5-1) que les bandes de grande longueur d'onde que l'irradiation crée dans les cristaux mixtes $\text{Ag}_2\text{Br} + \text{Ag}_2\text{S}$ du type A sont instables à 90° K . Au contraire de ce qui se passe pour les cristaux des deux autres types, le maximum de la bande en $520\text{ m}\mu$ n'augmente pas lorsque le cristal irradié est maintenu, dans l'obscurité à basse température (courbe II, fig. 23). Par suite, la diminution de la bande des complexes $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}]$ ne peut être attribuée à la formation de nouveaux complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}]$. D'ailleurs en raison de la mobilité des ions Ag_O^+ , accrue par la déformation, le nombre de

complexes $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}]$ non dissociés doit être assez petit. On est donc conduit à admettre que la diminution de la bande en $620 \text{ m}\mu$ est due à la dissociation du complexe chargé $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$ qui est rendue plus facile par la déformation du cristal. De fait, on observe, après conservation du cristal à basse température, une augmentation de l'absorption dans la région de 450 à $500 \text{ m}\mu$ où se situe l'ionisation des centres F et l'excitation des ions S_G^- .

7. INSTABILITE PHOTOCHEMIQUE DES BANDES CREEES PAR L'ECLAIREMENT

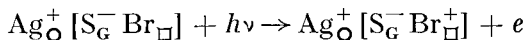
7-1. CRISTAUX B

7-1-1. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol %

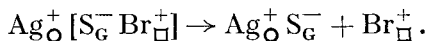
Nous avons vu que l'éclairement du cristal, à la température ordinaire, par des radiations qui peuvent être absorbées par le complexe $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{I}^+]$ conduit à la formation de la bande colloïdale.

Si le cristal est éclairé dans la bande de ce complexe à 90° K , la bande en $520 \text{ m}\mu$ diminue ⁽¹¹⁾ sans qu'il apparaisse de changement notable ailleurs (courbe III, fig. 17).

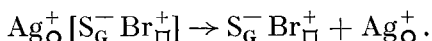
Les réactions possibles sont les suivantes :



Le complexe chargé se dissocie suivant



ou bien



Cette dernière possibilité est la plus vraisemblable en raison de la plus grande mobilité des ions Ag_O^+ .

Il est possible que les électrons expulsés des complexes $\text{Ag}_\text{O}^+ [\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\square]$ soient capturés par des ions Ag des surfaces internes et donnent lieu, en ces régions, à la formation d'atomes d'argent. Dans ce cas, l'absorption de courte longueur d'onde devrait augmenter. La méthode de mesure utilisée ici (comparaison avec un cristal mixte non éclairé) ne peut le détecter ainsi qu'il a déjà été signalé. De plus, les mesures n'ont été conduites qu'au-dessus de $450 \text{ m}\mu$.

Si le cristal est éclairé à 90° K par des radiations de longueur d'onde supérieure à $550 \text{ m}\mu$, on observe ⁽⁷⁾ une diminution générale de l'absorption dans les grandes longueurs d'onde et une augmentation dans les courtes longueurs d'onde (courbe 5, fig. 14).

SEIFERT et STASIW ⁽⁷⁾ signalent que quelques cristaux montrent, après éclairage par des radiations de grande longueur d'onde à 90° K , l'apparition d'une bande colloïdale. Il s'agirait de cristaux possédant de nombreuses surfaces internes où se formeraient des atomes d'argent qui, à basse température, pourraient diffuser et former de l'argent colloïdal.

7-1-2. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %

Lorsqu'un cristal mixte $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ dans lequel sont présentes les bandes créées par irradiation à 90° K est ensuite éclairé à cette température par des radiations comprises entre 650 et $720 \text{ m}\mu$ pendant 30 mn , le cristal est blanchi (fig. 19, courbe III). On observe en même temps une fluorescence verte ⁽¹³⁾. Il semble que le cristal retourne à son état initial car si on l'éclaire à nouveau, à 90° K

par la radiation $\lambda = 405 \text{ m}\mu$, le cristal se colore comme s'il n'avait pas subi d'éclairement préalable; en particulier, la constante d'absorption de la bande en $750 \text{ m}\mu$ croît de la même manière et atteint la même valeur de saturation.

7-2. CRISTAUX B EN ÉQUILIBRE

L'absorption d'un cristal mixte $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol % irradié à faible intensité par $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ à 150° K , est représentée par la courbe I de la fig. 31. Si le cristal est alors éclairé, à cette température, par de la lumière rouge (¹⁰), la bande en $640 \text{ m}\mu$ disparaît complètement.

La lumière rouge libère un électron d'un complexe $[\text{S}_\text{G}^- \text{Br}_\text{II}]$ ce qui rend un complexe $[\text{S}_\text{G}^{--} \text{Br}_\text{II}^+]$. L'électron est capturé par un complexe $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}]$ non encore dissocié en raison de la mobilité réduite des Ag_O^+ à 150° K . On obtient ainsi un complexe $[\text{Ag}_\text{O}^+ \text{S}_\text{G}^-]$. L'action de la lumière rouge tend donc à ramener le cristal dans son état initial.

TABLE DES MATIERES

1. Préparation des cristaux	6
2. Absorption additionnelle des cristaux mixtes	7
2-1. Résultats expérimentaux	7
2-2. Interprétation	15
2-3. Variation de l'absorption additionnelle lors de l'irradiation	19
3. Mécanisme des réactions photochimiques lors de l'irradiation	
d'un cristal mixte	21
4. Formation des bandes de grande longueur d'onde à la suite	
de l'irradiation	25
4-1. Cristaux B	25
4-1-1. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol %	25
I. Irradiation à 90°K	25
II. Irradiation à 153°K	28
4-1-2. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol %	33
I. Irradiation à 90°K	33
II. Irradiation à 153°K	34
4-1-3. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %	36
4-1-4. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol %	38
4-2. Cristaux B en équilibre	39
4-3. Cristaux A	42
4-3-1. $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol %	42
4-3-2. $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %	43
4-4. Remarque	44
5. Formation d'argent colloïdal	46
5-1. Cristaux A	46
5-2. Cristaux B	51
5-3. Cristaux B en équilibre	51
5-4. Considérations sur le comportement de l'absorption	
additionnelle	53
6. Instabilité thermique des bandes créées par l'éclairement ...	54
6-1. Cristaux B	54
6-1-1. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %	54
6-1-2. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{Se}$ 0,02 Mol %	55
6-1-3. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %	56
6-2. Cristaux B en équilibre	58
6-3. Cristaux A	60
7. Instabilité photochimique des bandes créées par l'éclairement	61
7-1. Cristaux B	61
7-1-1. Cristaux mixtes $\text{AgBr} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,02 Mol %	61
7-1-2. Cristaux mixtes $\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$ 0,01 Mol %	62
7-2. Cristaux B en équilibre	63

Laboratoire de Physique Générale
de l'Université de Liège

(24.546) Etablissements Ceuterick, s. c., 66, rue V. Decoster, Louvain.
Resp. L. Pitsi, 25, rue Dagobert, Louvain (Belgique).

