

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В AgBr

Г. Б. Горлин, В. Т. Туланов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 12 июля 1993 г. Принята к печати 12 июля 1993 г.)

Показана связь поверхностной фотографической чувствительности напыленных поликристаллических слоев AgBr с величиной поверхностного потенциала. Опыты проводились на слоях, толщина которых сравнима с длиной Дебая. В этом случае величиной поверхностного потенциала можно управлять путем изменения толщины слоя. Предложено аналитическое выражение для описания поверхностной фотографической чувствительности. Получено совпадение результатов расчета и опытов.

Введение

Для образования скрытого фотографического изображения на поверхности AgBr необходимо выполнение трех условий: возможность выхода фотоэлектронов на поверхность, наличие на поверхности ловушек для электронов и возможность нейтрализации захваченных фотоэлектронов междоузельными ионами серебра. Хорошо известно, что на поверхности AgBr френкелевские дефекты, междоузельные ионы серебра и их вакансии могут образовываться независимо друг от друга, причем энергия образования междоузельных ионов серебра меньше энергии образования вакансий [1]. Это приводит к тому, что на поверхности возникает двойной электрический слой, образованный отрицательно заряженной поверхностью и положительно заряженным слоем избыточных по отношению к объему междоузельных ионов серебра, затрудняющий выход фотоэлектронов к поверхностным ловушкам, и это проявляется, в частности, в неэффективности образования поверхностного фотографического изображения в несенсibilизированных монокристаллах AgBr [2, 3].

Изучению поверхностного потенциала в галогенидах серебра посвящено большое число работ [4-11], однако остается невыясненной количественная взаимосвязь поверхностной фотографической чувствительности с величиной поверхностного потенциала.

Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса. Экспериментально исследовалась зависимость поверхностной фотографической чувствительности напыленных поликристаллических слоев AgBr от величины поверхностного барьера, который можно модулировать путем изменения толщины слоя, когда она становится сравнимой с шириной области объемного заряда [11, 12]. Предложено аналитическое выражение для поверхностной фотографической чувствительности с учетом поверхностного потенциала. Выводы о роли поверхностного потенциала в фотографическом процессе сделаны на основании сравнения результатов расчета и опытов.

Для случая однородной по объему генерации фотоэлектронов в слое и когда линейные размеры кристаллитов меньше длины диффузионного смещения фотоэлектронов в AgBr , т. е. когда количество рожденных фотоэлектронов в кристаллите пропорционально толщине слоя и каждый рожденный фотоэлектрон независимо от места своего рождения имеет возможность принять участие в образовании скрытого фотографического изображения в любом месте поверхности кристаллита, можно написать следующее выражение для поверхностной фотографической чувствительности

$$S = (d \cdot B) \exp(-E/kT) \frac{1}{N} A, \quad (1)$$

где d — толщина слоя, B — площадь кристаллита, E — величина энергетического барьера для выхода фотоэлектронов на поверхность, N — среднее число центров на поверхности кристаллита, между которыми распределяется фотолитическое серебро; A — коэффициент пропорциональности, k — постоянная Больцмана, T — температура. B и N относятся к кристаллитам с максимальной фотографической чувствительностью. Такой чувствительностью обладают, по-видимому, кристаллиты с максимальной площадью проекции, которых должно быть достаточно много, чтобы при проявлении их можно было обнаружить. Уровень шума оптической плотности почернения в фотографических системах составляет обычно 0.05. Это означает, что для фотографического обнаружения этих кристаллитов необходимо, чтобы они занимали не менее 11% общей площади пленки.

Первый член в выражении (1) описывает общее количество фотоэлектронов, созданных светом внутри кристаллита, второй — вероятность их выхода на поверхность, третий — эффективность распределения фотоэлектронов по ловушкам с точки зрения фотографического эффекта, поскольку для проявляемости кристаллита в целом достаточно образования на его поверхности хотя бы одного кластера серебра с размером более критического, начиная с которого кристаллит приобретает способность к проявлению.

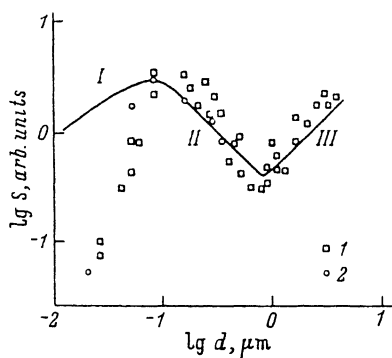
На рис. 1 приведена расчетная зависимость поверхностной фотографической чувствительности от толщины слоя (сплошная линия) в предположении, что B и N не зависят от толщины слоя. Такое предположение справедливо по крайней мере в области толщин от 0.1 до 0.6 мкм, где размер наибольших кристаллитов в указанном выше смысле не зависит от толщины пленки [12]. Для расчета мы воспользовались результатами работы [14], в которой численным методом получена зависимость величины поверхностного потенциала слоев AgBr от толщины при концентрации примеси двухвалентных катионов 0.1 ppm. Предполагается, что потенциал внутри слоя симметричен относительно середины. В этих расчетах использовались следующие значения параметров: длина Дебая (l_D) — 0.14 мкм, потенциал поверхности относительно объема, когда толщина слоя много больше l_D , — —0.14 В, взятые из работ [2, 3].

Зависимость $S = f(d)$ имеет три характерных участка. В области малых толщин ($d < 0.08$ мкм, область I) чувствительность растет с толщиной слоя. Такое поведение обусловлено тем, что в этой области барьер ϕ ал и практически не препятствует выходу фотоэлектронов на поверхность, а определяющую роль играет увеличение количества рожденных фотоэлектронов в кристаллите при одной и той же падающей дозе облучения.

При дальнейшем росте толщины слоя в области от 0.08 до 0.9 мкм происходит падение чувствительности (область II), что объясняется определяющей ролью в поведении $S = f(d)$ поверхностного барьера, возрастающего с увеличением толщины пленки и препятствующего выходу фотоэлектронов на поверхность.

При толщине пленки, приблизительно равной $6.4 l_D$, величина барьера становится максимально возможной и при дальнейшем увеличении толщины

Рис. 1. Зависимость поверхностной фотографической чувствительности слоев AgVg от толщины. Сплошная линия — расчетная зависимость. Точки — экспериментальные данные для сенсибилизированных (1) [13] и несенсибилизированных (2) слоев.



пленки не изменяется. В этой области (область III) наблюдается линейный рост чувствительности, обусловленный той же причиной, что и в области I.

Методика

Опыты проводились на поликристаллических слоях AgVg толщиной от 0.02 до 0.32 мкм. Для напыления использовался чистый препарат, полученный методом Малиновского [15] с содержанием примесей не более 0.1 ppm. В качестве подложки использовалась лавсановая пленка с желатиновым подслоем. Напыление проводили из молибденового тигля, помещенного в охлаждаемый проточной водой кожух, скорость напыления составляла 8 Å/с.

В качестве поверхностного проявителя использовался проявитель Митчела [16]. Время проявления 40 с. Толщина пленки измерялась интерференционным микроскопом МИИ-4У4-2. Характеристическая зависимость снималась путем фотографирования монохроматического светового пятна с длиной волны 0.43 мкм диаметром 5 мм (различное время). Коэффициент поглощения света на этой длине волны в AgVg — 10^3 см^{-1} [1], длина диффузионного смещения электронов не менее 4 мкм [1, 17]. Электронно-микроскопические исследования поверхности напыленных слоев, полученных в сходных условиях, показали, что линейные размеры кристаллитов не превышают десятых долей микрона [12, 13]. Таким образом, из приведенных оценок следует, что при проведении опытов выполнялись условия, при которых справедливо выражение (1).

Экспериментальные результаты, сравнение с расчетом и обсуждение

На рис. 2, а, б приведены зависимости оптической плотности почернения (D) от времени экспонирования для несенсибилизированных слоев различной толщины. Из рис. 2, а видно, что при уменьшении толщины от 0.35 до 0.08 мкм поверхностная фотографическая чувствительность слоев монотонно повышается.

Под фотографической чувствительностью в данной работе принимается величина, обратная времени экспозиции, при которой начинается рост D .

Дальнейшее уменьшение толщины слоев от 0.08 до 0.02 мкм приводит к уменьшению фотографической чувствительности (рис. 2, б).

На рис. 3 проведено сравнение экспериментальной зависимости $S = f(d)$, полученной путем обработки характеристических кривых, представленных на рис. 2, а, б, с результатами расчета. Коэффициент пропорциональности A в выражении (1) выбирался так, чтобы получить наилучшее согласие с опытными данными. Видно, что имеется качественное совпадение двух зависимостей, а в области II, с точностью до постоянного множителя, и количественное. Кроме того, расчет правильно предсказал значение толщины слоя, при которой происходит переход от области I к области II.

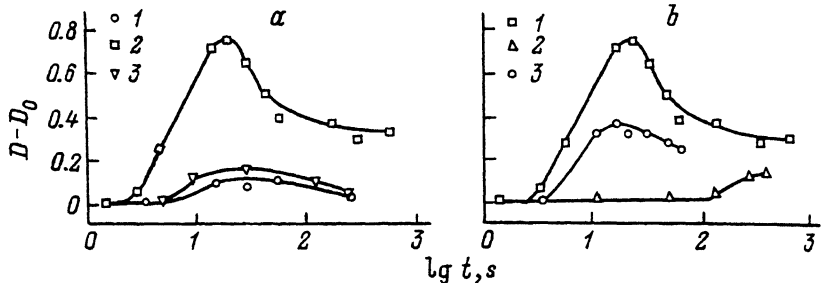


Рис. 2. Зависимость превышения оптической плотности почернения над вуалью от времени экспонирования слоев AgBr различной толщины d , мкм: 1 — 0.35, 2 — 0.08, 3 — 0.27 (а); 1 — 0.08, 2 — 0.02, 3 — 0.05 (б).

В работе [18] было высказано предположение, что при химической сенсibilизации галогенидов серебра происходит локальное изменение знака поверхностного потенциала, способствующее выходу фотоэлектронов на поверхность. Для проверки данной гипотезы мы воспользовались экспериментальными результатами работы [13] по исследованию от толщины чувствительности напыленных слоев AgBr с химической золотоиридиевой сенсibilизацией. На рис. 1 проведено сравнение результатов работы [13] (точки в квадратах) с расчетом по формуле (1) (сплошная линия). Видно, что в областях II и III имеется хорошее совпадение. На этом рисунке кружками также указаны результаты наших опытов на несенсибилизированных слоях. При построении этих зависимостей все экспериментальные значения величины чувствительности умножались на постоянный коэффициент для наилучшего совмещения с расчетной кривой. Хорошее совпадение, с точностью до постоянного множителя, результатов экспериментов на сенсibilизированных и несенсибилизированных слоях означает, что функции $S = f(d)$ ведут себя подобно, несмотря на то, что абсолютные значения чувствительности в этих двух случаях могут отличаться более чем на порядок [13].

Если бы при химической сенсibilизации происходило обращение знака поверхностного потенциала или хотя бы его уменьшение по абсолютной величине, то это существенно бы изменило характер поведения $S = f(d)$. В первом случае зависимость стала бы монотонно возрастающей, во втором уменьшилась бы амплитуда изменения чувствительности на участке II за счет уменьшения отношения чувствительностей на границах I—II и II—III. Однако совпадение результатов эксперимента в области II с расчетом и с нашими данными для несенсибилизированных слоев позволяет сделать заключение, что при химической золото-иридиевой сенсibilизации не происходит изменения поверхностного потенциала.

Отсутствие количественного совпадения экспериментальных и расчетной зависимостей в области I требует уточнения модели. Чтобы иметь основания сделать это, были проведены дополнительные опыты по изучению структуры напыленного слоя. С этой целью измерялась ионная проводимость пленки в зависимости от толщины. Измерения проводились на постоянном токе. К слою размером 1×1 см² прикладывали напряжение 2 В. Показания тока брались через несколько секунд после приложения напряжения. На рис. 4 приведены результаты опытов. При $d > 0.06$ мкм проводимость пленки пропорциональна толщине. При $d < 0.06$ мкм начинается резкое падение проводимости, и при $d = 0.03$ мкм проводимость падает до нуля. Аналогичные результаты были получены и в работе [15]. Такое поведение проводимости указывает на то, что при $d < 0.06$ мкм пленка начинает приобретать островковую структуру. Это означает, что силы поверхностного натяжения играют доминирующую роль в определении формы кристаллита в этой области. Результаты опытов в области I можно описать формулой (1), если сделать два предположения: площадь проекции

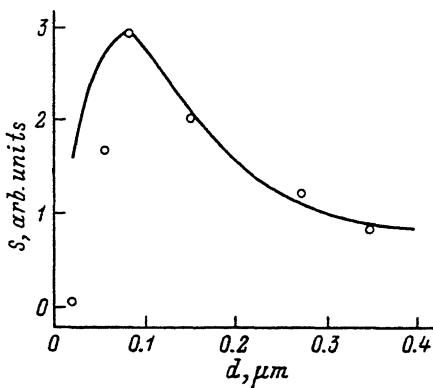


Рис. 3. Зависимость поверхностной фотографической чувствительности несенсибилизированных слоев AgBr от толщины. Точки — экспериментальные данные, кривая — расчетная зависимость.

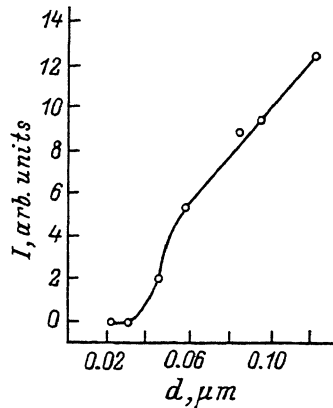


Рис. 4. Зависимость ионного тока в слоях AgBr от толщины.

кристаллита пропорциональна квадрату толщины, например, если кристаллиты имеют форму полушара; число поверхностных центров, на которых выделяется фотолитическое серебро, не зависит от толщины пленки. В этом случае чувствительность слоя будет пропорциональна третьей степени толщины, т. е. объему кристаллита, что согласуется с результатами опытов. Частично сделанные предположения имеют экспериментальное подтверждение. На электронно-микроскопическом снимке поверхности слоя AgBr при $d=0.02$ мкм видно, что слой имеет островковую структуру, а форма поверхности кристаллитов близка к сферической [19].

Заключение

Проведенные исследования показали взаимосвязь поверхностного потенциала с поверхностной фотографической чувствительностью. В реальных фотографических материалах содержание многовалентных катионов намного превышает 0.1 ppm. Это приведет к уменьшению длины Дебая, и соответственно должны сдвинуться границы разделов между областями I—II и II—III в сторону меньших толщин. Кроме того, должна увеличиться амплитуда изменения чувствительности в области II за счет увеличения по абсолютному значению поверхностного потенциала.

Авторы благодарят Й. Малиновского за любезно предоставленный препарат AgBr для проведения опытов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Т. Х. Джеймс. Теория фотографического процесса, 672. Л. (1980).
- [2] V. I. Saunders, R. W. Tyler, W. West. Phot. Sci. Eng., 12, 90 (1968).
- [3] F. Trautweiler. Phot. Sci. Eng., 12, 98 (1968).
- [4] N. Starbov, A. Buroff, J. Malinowski. J. Phot. Sci., 23, 44 (1975).
- [5] R. C. Baetzold, I. F. Hamilton. Surface Sci., 33, 461 (1972).
- [6] S. Baetzold, I. M. Blakely. Surface Sci., 41, 359 (1974).
- [7] S. Takada. Phot. Sci., Eng., 18, 500 (1974).
- [8] M. E. Hulle, W. M. Vorst. Phys. St. Sol. (a), 44, 229 (1977).
- [9] N. I. Starbo, A. M. Signal. 10, 17 (1982).
- [10] N. Starbov, J. Malinowski. J. Phot. Sci., 32, 245 (1984).
- [11] H. A. Hoyen. Phot. Sci. Eng., 17, 188 (1973).
- [12] B. Mednicarov, J. Malinowski. I. Signal AM, 5, 405 (1977).

- [13] P. Junod, H. Hediger, B. Kilchör, R. Stelger. *Phot. Sci. Eng.*, **23**, 266 (1979).
- [14] Y. T. Tan. *Progress in Solid State-Chem.* **10**, 193 (1976).
- [15] J. Malinowski. *J. Phot. Sci.*, **8**, 69 (1960).
- [16] I. M. Hedges, I. W. Mitchell, H. H. Will. *Phil. Mag.*, **44**, 357 (1953).
- [17] J. Malinowski. *J. Phot. Sci. Eng.*, **14**, 112 (1970).
- [18] E. Fatuzzo, S. Coppo. *J. Phot. Sci.*, **20**, 43 (1972).
- [19] A. Shepp, G. Goldberg, J. Masters, R. Lindstrom. *Phot. Sci. Eng.*, **11**, 316 (1967)

Редактор В. В. Чалдышев
