

О РОЛИ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЭФФЕКТЕ РОТШТЕЙНА

Е. М. Гуцин, А. Н. Лебедев, С. В. Сомов

На основе учета поляризации, создаваемой фотоэлектронами экспозиции, объясняется поведение серебряногалогидных эмульсий в эффекте Ротштейна. В предположении пороговой зависимости коэффициента ударной ионизации $\alpha = \alpha_0 (E_0/E_n - 1)$ от напряженности электрического поля E_0 рассчитаны параметры $\alpha_0 = 1.3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ и $E_n = 0.66 \text{ МВ}$ для микрокристаллов AgBr.

В настоящее время концепция мультипликации в эффекте увеличения чувствительности галогеносеребряных эмульсий под действием импульсного электрического поля напряженностью $\sim 10^6 \text{ В/см}$ (эффект Ротштейна) является общепринятой. Однако некоторые экспериментальные результаты в рамках этого механизма до сих пор не получили удовлетворительного объяснения. Так, снижение степени увеличения чувствительности с ростом экспозиции (фотографически это означает уменьшение контрастности), наблюдавшееся в [1, 2], интерпретируется как вовлечение в почернение фотографического слоя микрокристаллов меньшего размера, для которых роль мультипликации должна быть меньше [1]. Между тем при определенных условиях контрастность вообще не меняется [3] или меняется немонотонно [4]. Ниже предлагается модель электронной поляризации, которая объясняет наблюдаемые эффекты и достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, а также позволяет рассчитать коэффициент ударной ионизации в галогенидах серебра (AgHal).

Пусть в момент времени $t=0$ эмульсия, к которой приложено электрическое поле, создающее в микрокристалле AgHal напряженность E_0 , экспонируется вспышкой света длительностью T_0 . Первые же образующиеся фотоэлектроны уносятся внешним полем на границу микрокристалла, в результате чего поле внутри микрокристалла ослабляется на величину

$$E_{\text{нол}}(t) = aN(t),$$

где $N(t)$ — число электронов (с учетом мультипликации) на границе микрокристалла; $a \sim e/\epsilon_k \epsilon_0 d^2$ — коэффициент, зависящий от размера и формы микрокристаллов и от их ориентации относительно силовых линий внешнего поля; e — заряд электрона; ϵ_k , ϵ_0 — диэлектрические проницаемости AgHal и вакуума; d — размер микрокристалла поперек силовых линий внешнего электрического поля. Если положить $N(T_0) \sim 10^4$, $d \approx 1 \text{ мкм}$, то $E_{\text{нол}} \sim 0.1 \text{ МВ/см}$, что сравнимо с E_0 .

Время дрейфа электронов по микрокристаллу размером $\sim 0.1 \div 1 \text{ мкм}$ в полях $\sim 10^5 \div 10^6 \text{ В/см}$ $t_d \sim 10^{-10} \div 10^{-12}$ с много меньше как характерных времен электронных и ионных процессов в AgHal (захват, рекомбинация и нейтрализация захваченного электрона ионом Ag^+) [5], так и реальных длительностей световых экспозиций. Следовательно, скорость изменения поляризационного поля не зависит от скорости дрейфа электронов и определяется только скоростью их фотогенерации и степенью мультипликации. Тогда полное число электронов в микрокристалле удовлетворяет уравнению

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_0}{T_0} M [E(t)], \quad (1)$$

где N_0 — полное число электронов, образуемых экспозицией; M — коэффициент мультипликации; $E(t) = E_0(t) - aN(t)$.

Для точечного заряда, проходящего весь микрокристалл,

$$M = \exp(\alpha d'), \quad (2)$$

где α — коэффициент ударной ионизации, d' — размер микрокристалла вдоль силовых линий электрического поля. На самом деле точки образования первичных фотоэлектронов распределены по объему микрокристалла случайным образом. Если аппроксимировать все микрокристаллы сферой диаметром d , что, по-видимому, оправдано, когда $d \approx d'$ вследствие произвольной ориентации микрокристаллов относительно силовых линий электрического поля, то в случае равновероятного распределения фотоэлектронов по объему микрокристалла

$$M = \frac{3}{(ad)^3} \left[(ad - 1) \exp(ad) - \frac{(ad)^2}{2} + 1 \right]. \quad (3)$$

Если же экспонирование производится на длине волны, для которой характерно сильное поглощение (такие условия присутствуют во всех работах, посвященных эффекту Ротштейна, где в качестве источника света используется искровой разряд), то коэффициент мультипликации становится зависящим от взаимной ориентации направления светового потока и вектора напряженности электрического поля, а (3) существенно усложняется. В то же время расчет показывает, что в любом случае в достаточно широком диапазоне изменениям M зависимость коэффициента мультипликации от α хорошо аппроксимируется аналогичной (2) экспоненциальной функцией

$$M = A \exp(\alpha d_{\text{эф}}). \quad (4)$$

Так, например, для (3) $A=1$, $d_{\text{эф}} \approx 0.4 d$ при $M \leq 2$; $A \approx 0.76$, $d_{\text{эф}} \approx 0.56 d$ при $2 \leq M \leq 30$ и т. д. Т. е. мультипликация распределенного заряда приблизительно эквивалентна мультипликации точечного заряда (всего или его части) на эффективной длине $d_{\text{эф}} < d$.

Если в первом приближении считать $E_{\text{ион}}(T_0) \ll E_0$, то коэффициент увеличения чувствительности $\eta_S = S_E/S_0 \approx M$ (S_E, S_0 — чувствительность эмульсии с приложением электрического поля и без него). С другой стороны, в эффекте Ротштейна, как правило, наблюдается зависимость $\ln \eta_S \sim (E_0 - E'_n)^2$ [2, 6-10], где E'_n — некое пороговое значение напряженности электрического поля, ниже которого увеличение чувствительности отсутствует. Поэтому можно принять, что в области $E_0 = 0.5 \div 4$ МВ/см (обычный диапазон эффекта Ротштейна, ограниченный сверху пробоем или спонтанным вуалированием эмульсии) коэффициент ударной ионизации зависит от напряженности электрического поля пороговым образом, т. е.

$$\begin{aligned} \alpha(E) &= \alpha_0 (E/E_n - 1) \text{ при } E \geq E_n, \\ \alpha(E) &= 0 \text{ при } E \leq E_n. \end{aligned} \quad (5)$$

Тогда, если E_0 слабо меняется во время экспозиции, что обычно выполняется в эксперименте, уравнение (1) принимает вид

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_0}{T_0} M_0 \exp \left[- \frac{\alpha d_{\text{эф}} \alpha_0 N(t)}{E_n} \right], \quad (6)$$

а его решение

$$N(t) = \frac{E_n}{\alpha d_{\text{эф}} \alpha_0} \ln \left(1 + \frac{\alpha d_{\text{эф}} \alpha_0 M_0 N_0}{E_n T_0} t \right), \quad (7)$$

где

$$M_0 = A \exp[\alpha_0 d_{\text{эф}} (E_0/E_n - 1)].$$

Так как $\tau_{IS} = N(T_0)/N_0$, то, учитывая (5),

$$\tau_{IS} = \frac{E_{II}}{ad_{3\phi}\alpha_0 N_0} \ln \left(1 + \frac{ad_{3\phi}\alpha_0 N_0 M_0}{E_{II}} \right), \quad (8)$$

если $aN(T_0) \leq E_0 - E_{II}$, и

$$\tau_{IS} = \frac{E_{II}}{ad_{3\phi}\alpha_0 N_0} \left(\ln M_0 + \frac{1}{M_0} - 1 \right) + 1, \quad (9)$$

если $aN(T_0) > E_0 - E_{II}$.

Выражение (9) соответствует сильной электронной поляризации, когда поляризационное поле полностью компенсирует внешнее поле еще до окончания экспозиции. В этом случае при $M_0 \gg 1$ $\tau_{IS} \sim E_0$, чего до сих пор не наблюдалось.

Если $ad_{3\phi}\alpha_0 N_0 M_0 / E_{II} \ll 1$, то, разлагая (8) до членов второго порядка, получим

$$\tau_{IS} \approx M_0 \left(1 - \frac{ad_{3\phi}\alpha_0 N_0 M_0}{2E_{II}} \right), \quad (10)$$

откуда сразу следует, что с ростом экспозиции порог увеличения чувствительности должен сдвигаться в сторону больших E_0 , а при фиксированном E_0 должен уменьшаться, причем тем сильнее, чем больше E_0 , что и объясняет наблюдающееся изменение контрастности.

С целью проверки представленной модели нами изучался эффект Ротштейна в изопанхроматической эмульсии чувствительностью $S_0 \approx 2400$ ед. ГОСТ, имеющей куботетраэдрические микрокристаллы размером $d \approx 1$ мкм. Методика измерений подробно описана в [2, 6, 7]. Экспозиция осуществлялась вспышкой пластического сцинтиллятора с собственным временем высвечивания 2 нс, возбуждаемого импульсом излучения N_2 лазера длительностью 8 нс. Величина экспозиции менялась калиброванными стеклянными фильтрами.

Учитывая негомогенность эмульсии как диэлектрической среды, содержащей резко различающиеся по диэлектрическим проницаемостям компоненты: желатину ($\epsilon = 4.5$), AgBr ($\epsilon_k = 12.5$) и воду ($\epsilon = 80$), а также релаксационные процессы в AgBr, связанные с дрейфом ионов Ag^+ , особое внимание обращалось на правильность расчета напряженности внешнего электрического поля. С этой целью тщательно измерялись амплитуда и форма прикладываемого к эмульсии импульса напряжения, а E_0 рассчитывалось из следующих соотношений:

$$E_0(t_0) = E'_0(t_0) - \frac{1}{\tau_p} \exp\left(-\frac{t_0}{\tau_p}\right) \int_0^{t_0} E'_0(t) \exp\left(\frac{t}{\tau_p}\right) dt, \quad (11)$$

$$E'_0(t) = \frac{3}{\left(2 + \frac{\epsilon_k}{\epsilon_s}\right) \left(d_s + \frac{\epsilon_s}{\epsilon_{II}} d_{II}\right)} U(t), \quad (12)$$

где $U(t)$ — прикладываемый потенциал; τ_p — время ионной релаксации поля ($\tau_p = 560 \pm 50$ нс [7]); d_s, d_{II} — толщина эмульсионного слоя и подложки; $\epsilon_{II}, \epsilon_k, \epsilon_s$ — диэлектрические проницаемости подложки и AgBr и усредненная проницаемость эмульсионного слоя; $t=0$ соответствует началу электрического импульса, а $t=t_0$ моменту экспозиции. Необходимо заметить, что вычисленные значения E_0 могут отличаться от действительных приблизительно на 10–15 % вследствие некоторой неопределенности ϵ_s , зависящей от концентрации AgHal [11] ($\epsilon_s \approx 6.5 \div 7.0$), и справочных значений ϵ_{II} для триацетата целлюлозы ($\epsilon_{II} = 3.5 \div 4.0$).¹ Мы принимали $\epsilon_s = 7.0$, $\epsilon_{II} = 3.75$. При полной длительности электрического импульса 850 нс и длительности переднего фронта 280 нс максимальный эффект наблюдался при $t_0 = 200$ нс; полученные при этом результаты представлены на рис. 1, 2.

¹ С учетом (11), (12) значения напряженности электрического поля, приводимые в [6], необходимо умножать на 0.77, а в [7] — на 0.85 (± 10 %).

Далее мы варьировали M_0 и величину $ad_{эф}\alpha_0 N_0/E_{II}$, добываясь наилучшего согласия по методу наименьших квадратов (МНК) функции (8) и экспериментальных точек на рис. 2, после чего полученные значения $ad_{эф}\alpha_0 N_0/E_{II}$ (они отличались на 30 %) усреднялись и по МНК окончательно находились M_0 для $E_0=0.97$ и 0.82 МВ/см. Мы использовали именно общее соотношение (8), а не (10), поскольку условие малости поляризованного поля по сравнению с внешним полем $aN(T_0) \ll E_0 - E_{II}$ не гарантирует выполнения условия $ad_{эф}\alpha_0 M_0 N_0/E_{II} \ll 1$. Как видно из рис. 2, рассчитанные по (8) кривые очень хорошо описывают всю совокупность экспериментальных данных.

Теперь легко вычисляются параметры зависимости (5). С точностью около 10 % $\alpha_0=1.3 \cdot 10^5$ см⁻¹, $E_{II}=0.66$ МВ. Для этих значений мы рассчитали зависимость коэффициента увеличения чувствительности от напряженности электрического поля (рис. 3). Здесь также наблюдается хорошее согласие

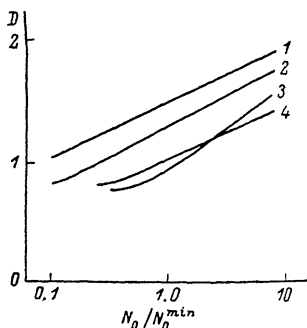


Рис. 1. Характеристические кривые исследованной эмульсии.

1 — $E_0=0.97$, 2 — 0.82 , 3 — 0 , 4 — 0.68 МВ/см. N_0^{min} соответствует оптической плотности $D=0.2$ над уровнем вуали для кривой 3.

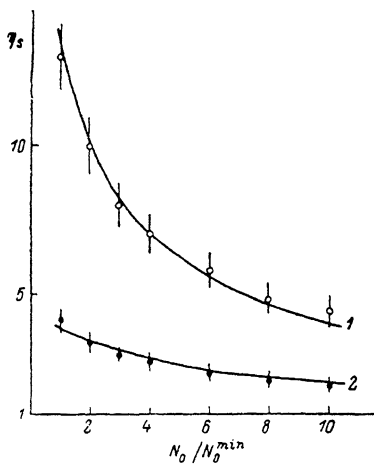


Рис. 2. Зависимость коэффициента увеличения чувствительности от величины экспозиции.

1 — $E_0=0.97$, 2 — 0.82 МВ/см. Сплошные линии — расчет по (8).

расчета и эксперимента как по абсолютным значениям η_S , так и по сдвигу порога увеличения чувствительности E_{II}' . Как видно из рис. 3, влияние электронной поляризации, выражающееся в отклонении зависимости $\ln \eta_S(E_0)$ от линейности, можно заметить только при высокой точности измерений или при большой статистике и сравнительно широком диапазоне изменения E_0 . Такое отклонение, по-видимому, и наблюдалось в [12].

До настоящего времени прямые измерения зависимости коэффициента ударной ионизации в AgHal от напряженности электрического поля не произведены; существуют лишь его интерполяционные оценки, базирующиеся на сравнении α в полупроводниках с различной шириной запрещенной зоны [2, 7]. Формально эти оценки нельзя переносить на реальные эмульсионные микрокристаллы, отличающиеся структурой и концентрацией примесей. Кроме того, известно, что в ионных полупроводниках основным механизмом потери энергии электрона в сильных электрических полях при концентрации электронов $n_e < 10^{13}$ см⁻³ является рассеяние на полярных колебаниях решетки [13]. Если $n_e \sim 10^{13}$ см⁻³, необходимо учитывать электрон-электронное рассеяние, которое при $n_e \geq 10^{15}$ см⁻³ становится доминирующим. Для эмульсионных же микрокристаллов характерны именно $n_e \sim 10^{12} \div 10^{15}$ см⁻³. Тем интереснее хорошее, учитывая простоту зависимости (5), совпадение результатов данной работы и интерполяционных расчетов (рис. 4), сделанных в предположении рассеяния только на оптических фононах.

Таким образом, учет влияния электронной поляризации позволяет качественно объяснить поведение серебряногоидных эмульсий в импульсных электрических полях и рассчитать их количественные характеристики. С этой

точки зрения эффект Ротштейна имеет не только практическое значение как способ увеличения чувствительности фотоматериалов и достижения одноквантового предела чувствительности, но и является инструментом изучения реальных эмульсионных микрокристаллов, свойства которых зачастую сильно отличаются от свойств модельных макроскопических кристаллов галогенидов серебра.

Представленная модель электронной поляризации не исчерпывается, однако, вышеизложенным. Известно, что эффект Ротштейна обладает «памятью», т. е. увеличение чувствительности происходит и в том случае, если электрическое поле прикладывается к эмульсии спустя некоторое время Δt после окончания экспозиции. Механизм «памяти» связывают обычно с захватом свободных фотоэлектронов на мелкие электронные ловушки и последующим их срывом и мультипликацией [10]. Если срыв электрона с такого уровня происходит в результате понижения потенциального барьера аналогично эффекту Шоттки,

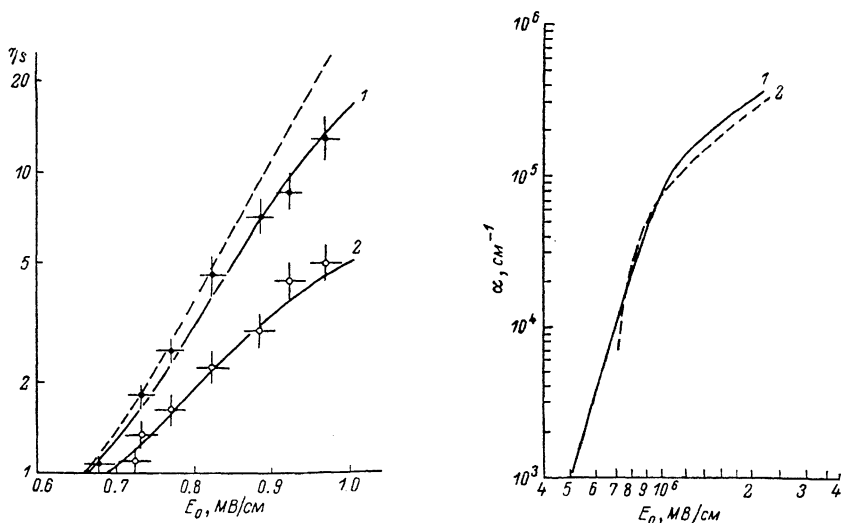


Рис. 3. Зависимость коэффициента увеличения чувствительности от напряженности электрического поля для различных экспозиций.

1 — $N_0 = N_0^{\text{min}}$, 2 — $N_0 = 8N_0^{\text{min}}$. Сплошные линии — расчет η_s по (8), штрихи — расчет η_s без учета электронной поляризации.

Рис. 4. Зависимость коэффициента ударной ионизации от напряженности электрического поля в AgBr.

1 — интерполяционный расчет [2, 7], 2 — результат данной работы.

то можно считать, что электрон практически мгновенно покидает ловушку глубиной ΔW при достижении напряженности электрического поля внутри микрокристалла величины $\pi \epsilon_0 \epsilon_k (\Delta W)^2 / e$. Хотя в эмульсионных микрокристаллах, несомненно, присутствуют ловушки различной глубины, основной вклад в мультипликацию дают электроны, двигающиеся в максимальном электрическом поле, т. е. сорванные вблизи вершины электрического импульса. Поскольку реальные длительности фронтов электрического импульса всегда много больше t_d , электроны, еще находящиеся в момент времени Δt в зоне проводимости (свободные), а также электроны, захваченные на более мелкие уровни (их можно считать квазисвободными), уносятся фронтом электрического импульса на границу микрокристалла и, не участвуя в мультипликации, создают поляризационное поле. В дальнейшем эти электроны участвуют в образовании скрытого изображения наряду с электронами, захваченными на глубокие уровни (центры чувствительности). Тогда при фиксированных E_0 и Δt мультипликация происходит в постоянном электрическом поле напряженностью $E = E_0 - aN_c$, а коэффициент увеличения чувствительности

$$\eta_s(\Delta t) = \frac{N_M(\Delta t)}{N_0} \left\{ M_0 \exp \left[- \frac{a d_{s\phi} \alpha_0}{E_n} N_c(\Delta t) \right] - 1 \right\} + 1, \quad (13)$$

где $N_M(\Delta t)$ — число электронов, захваченных на ловушки с глубиной $\Delta W = (eE/\pi\epsilon_0\epsilon_k)^{1/2}$; $N_c(\Delta t)$ — число свободных и квазисвободных электронов. Интересно, что при значительных уровнях экспозиции, когда число первичных фотоэлектронов существенно превышает число мелких ловушек, $N_c \approx N_0$, $E_{\text{пол}} = \text{const}$, следовательно, и $\eta_S \approx \text{const}$ в некотором диапазоне изменения Δt , что и наблюдалось в [10].

Подробное рассмотрение механизма формирования «памяти» в эффекте Ротштейна представляет самостоятельный интерес и выходит за рамки представленной работы. Заметим только, что учет экспоненциального множителя в (13) позволяет объяснить обнаруженные в [14, 15] «пики» чувствительности, поскольку по мере увеличения Δt результирующая напряженность электрического поля внутри микрокристалла возрастает и при определенном значении Δt становится возможным срыв электронов с более глубокой системы уровней, что приводит к соответствующему увеличению η_S .

Электронная поляризация отсутствует в случае ультракоротких экспозиций, когда $T_0 \ll t_r$, например при управляемой регистрации быстрых заряженных частиц [14–16]. Длительность «экспозиции» при этом соответствует времени пролета частицы через микрокристалл $\leq 10^{-15}$ с, так что все образующиеся электроны движутся в постоянном внешнем поле E_0 . Следовательно, коэффициент увеличения чувствительности при совпадении момента прохождения частицы и импульса электрического поля не должен зависеть от удельных энергетических потерь по крайней мере до тех пор, пока вероятность проявления микрокристалла при наложении электрического поля не приблизится к единице.² Однако с появлением задержки между моментом прохождения частицы и электрическим импульсом влияние электронной поляризации будет сказываться так же, как и в случае экспозиции нормальных длительностей.

В заключение отметим, что учет электронной поляризации полезен также и при рассмотрении эффектов, возникающих в менее сильных полях $\sim 10^4$ – 10^5 В/см, где изменение чувствительности обусловлено не мультипликацией, а перегруппировкой фотоэлектронов по объему микрокристалла [18]. При этом на эмульсиях с коэффициентом контрастности $\gamma > 3$ наблюдается увеличение чувствительности, а на эмульсиях с $\gamma \leq 3$, к которым относится и исследованная эмульсия, — уменьшение [19]. С этой точки зрения понятен ход характеристической кривой I на рис. 1. При малых экспозициях мультипликация электронов приводит к росту чувствительности; при больших же экспозициях поляризационное поле быстро снижает напряженность электрического поля внутри микрокристалла ниже порога E_n и незначительный выигрыш в результате мультипликации части фотоэлектронов подавляется отрицательным влиянием их перераспределения.

Литература

- [1] Кожанов Е. В., Уланов В. М. О возможности повышения абсолютной чувствительности фотографической эмульсии с применением электрического поля. — ХИПФик, 1979, т. 24, № 4, с. 292–295.
- [2] Борисов А. Б., Гуцин Е. М., Лебедев А. Н. и др. Увеличение чувствительности фотопленки в импульсном электрическом поле. — Препринт ФИАН, № 263. М., 1983. 17 с.
- [3] Уланов В. М. Повышение чувствительности фотографических материалов электрическим полем после экспонирования. — ЖИПФик, 1984, т. 29, № 5, с. 384–386.
- [4] Уланов В. М. Некоторые особенности изменения чувствительности фотографических слоев в электрическом поле. — ЖИПФик, 1985, т. 30, № 2, с. 133–135.
- [5] Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
- [6] Артамонов А. А., Жуков В. В., Гуцин Е. М. и др. Усиление чувствительности фотопленки для фотографирования треков в стримерной камере. — ПТЭ, 1984, № 4, с. 70–72.
- [7] Гуцин Е. М., Жуков В. В., Лебедев А. Н., Сомов С. В. Повышение светочувствительности фотографической пленки в импульсном электрическом поле. — ЖИПФик, 1984, т. 29, № 4, с. 285–289.
- [8] Жук М. М., Протасов В. П., Уланов В. М. Фоторегистрация треков в стримерной камере. — ПТЭ, 1981, № 2, с. 54–55.

² Такая зависимость все же существует и связана не с электронной поляризацией, а со статистикой энергетических потерь быстрой заряженной частицы в тонких слоях вещества [17].

- [9] *Картужанский А. Л., Уланов В. М.* Эффекты в фотоэмульсионных кристаллах, обусловленные размножением носителей в сильных электрических полях. — ФТП, 1982, т. 16, № 2, с. 337—339.
- [10] *Уланов В. М.* О повышении чувствительности рентгеновских фотоматериалов. — ЖТФ, 1980, т. 50, № 5, с. 1044—1047.
- [11] *Гуцин Е. М., Лебедев А. Н., Сомов С. В.* О диэлектрических свойствах серебряногалогидных эмульсий. — ЖНиПФиК, 1986, т. 31, № 2, с. 95—99.
- [12] *Беляев Г. К., Ковтун А. Д., Макаров Ю. М., Никонов Н. А.* Изменение светочувствительности фотографических слоев в электрическом поле. — ЖНиПФиК, 1979, т. 24, № 4, с. 241—245.
- [13] *Конуэлл Э.* Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях. М.: Мир, 1970. 381 с. ♪
- [14] *Гуцин Е. М., Лебедев А. Н., Лопырев А. Ю., Сомов С. В.* Фотографическая эмульсия с управляемой чувствительностью для регистрации заряженных частиц. — Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 16, с. 964—967.
- [15] *Гуцин Е. М., Жуков В. В., Лебедев А. Н.* и др. Об управляемой регистрации заряженных частиц в бромосеребряных эмульсиях. — ЖТФ, 1985, т. 55, № 7, с. 1362—1369.
- [16] *Гуцин Е. М., Лебедев А. Н., Лопырев А. Ю., Сомов С. В.* Управляемая регистрация заряженных частиц в ядерной эмульсии. — Письма в ЖТФ, 1985, т. 11, № 8, с. 491—494.
- [17] *Богомолов К. С.* Плотность следов заряженных частиц в высокочувствительных фотографических эмульсиях. — ЖНиПФиК, 1957, т. 2, № 3, с. 161—166.
- [18] *Печев Ю. Ф., Калашникова В. И., Коновалова Л. П.* О механизме влияния импульсного электрического поля на фотографический процесс. — ЖНиПФиК, 1970, т. 15, № 4, с. 250—256.
- [19] *Печев Ю. Ф.* О зависимости знака эффекта электрического поля от контрастности фотографической эмульсии. — ЖНиПФиК, 1970, т. 15, № 5, с. 360—361.

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию
7 июля 1985 г.