

## ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*А. Л. Картужанский*

### СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	471
2. Современные представления об электронной и ионной стадиях процесса образования скрытого изображения . . . . .	473
3. Методы исследования действия электрического поля на скрытое изображение и прямое почернение . . . . .	478
4. Ионная проводимость кристаллов AgHal и ионные процессы в электрическом поле . . . . .	482
5. Электронная и дырочная проводимость кристаллов AgHal в импульсных электрических полях . . . . .	487
6. Чувствительность фотографической эмульсии в электрическом поле . . . . .	497
7. Заключение . . . . .	500
Цитированная литература . . . . .	501

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Все современные работы, посвященные природе и механизму образования скрытого фотографического изображения, несмотря на значительные расхождения по многим пунктам, согласны в одном: возникновение и рост скрытого изображения представляют собой многократное чередование движения электронов проводимости и междоузельных ионов  $\text{Ag}^+$  к определенным местам закрепления в микрокристаллах фотоэмульсии. Это положение, впервые введенное в теорию фотографического процесса Гэрни и Моттом свыше 20 лет назад, сохраняет свое фундаментальное значение и поныне, хотя попытки видоизменить или отвергнуть другие положения, сформулированные ими, в особенности предложенный тогда же детальный механизм образования скрытого изображения, приобрели за последние годы широкий размах. Даже Митчелл, значительно дальше других отошедший от первоначальной концепции Гэрни — Мотта и разработавший совершенно иной детальный механизм, не только не оспаривал это положение, но и возвел подобное чередование элементарных электронных и ионных процессов в особый, как он его назвал, «принцип Гэрни — Мотта», обязательный отныне для любой теории фотографического процесса.

Поскольку оба элементарных процесса представляют собой явления, связанные с движением зарядов, имеется возможность подробно исследовать их с помощью электрического поля, приложенного к эмульсионным микрокристаллам. Эксперименты такого рода позволяют прояснить многие спорные вопросы теории и, конечно, должны были бы проводиться раньше многих других, значительно более косвенных опытов. Этому, однако, препятствовала малая длительность обоих процессов, вследствие чего требовались весьма кратковременные импульсные поля. Техника получения

таких полей развивалась преимущественно в послевоенные годы, и практически только в последнее десятилетие удалось осуществить данный тип экспериментов. Не обсуждая сейчас полученные таким путем данные (чему посвящены дальнейшие разделы), укажем лишь, что проведенные работы продемонстрировали выдающееся значение электрического поля не только как средства прямого изучения процессов, приводящих к образованию скрытого изображения, но и как средства управления этими процессами. Так, обнаружена возможность смещения скрытого изображения в микрокристаллах в любом направлении, в том числе на любую их поверхность; по-видимому, возможно также изменение величины частичек скрытого изображения. Поскольку топография и дисперсность центров скрытого изображения в отдельных микрокристаллах определяют способность последних к проявлению, то воздействие полем должно означать, по существу, управление чувствительностью как отдельных микрокристаллов, так и всей фотоэмульсии в целом. И действительно, недавно уже появилось сообщение<sup>1</sup> о способе «драматического», как выразился его автор, повышения чувствительности фотоэмульсии к кратковременным засветкам синхронным наложением импульсного поля.

Значение управляющих свойств электрического поля для дальнейшего развития научно-технической фотографии заслуживает более подробного обсуждения. Как известно, среди многочисленных применений фотографических методов в последние годы все чаще встречается использование фотоэмульсий в качестве регистрирующего прибора в тех или иных автономных устройствах; таковы, в частности, эмульсионные камеры для исследования космического излучения, отправляемые в стратосферу и выше. Следует ожидать, что в ближайшее время применений такого рода станет много больше в связи с быстро расширяющимися исследованиями космического пространства. В этих условиях способность фотоэмульсии аккумулялировать действие излучения, считавшаяся раньше одним из важных ее достоинств как приемника, превращается в крупный недостаток. Так, становится невозможным отнести данное фотографически зарегистрированное явление к определенному интервалу времени или избавиться от регистрации однотипных явлений до или после данного, или, наконец, просто избавиться от фоновых явлений. Поэтому исключительную важность приобретает любое средство управления регистрирующей способностью фотоэмульсии (иначе говоря, ее чувствительностью) по определенной программе во времени, скажем типа «включения» и «выключения», подобно электрическим схемам.

Между тем, методов управления чувствительностью фотоэмульсий в ходе экспонирования до сих пор практически не существует, а те предложения, которые выдвигались и проверялись в лабораторных условиях, касаются только ограничения чувствительности, начиная с определенного момента времени, т. е. «выключения». Чтобы показать преимущества электрического поля для этой цели, напомним кратко, каковы возможные методы «выключения»<sup>2</sup>. Прежде всего, возможно изменение температуры эмульсии; такая идея получила название «теплового затвора». В принципе таким способом можно также «включать» эмульсию, что выгодно отличает его от других излагаемых далее способов. Тем не менее, практическая пригодность его весьма ограничена, поскольку, во-первых, большие изменения температуры трудно осуществимы (на незначительные изменения реакция эмульсии недостаточна) и, во-вторых, изменение температуры по всей поверхности или объему эмульсии протекает неодновременно и с недостаточной скоростью, т. е. установление определенного режима требует многих секунд, если не минут. Другим способом, пригодным уже только для «выключения», является химическое воздействие; примером

может служить действие кислорода на фотослой, содержащие красители, катализирующие окисление центров чувствительности, но не скрытого изображения<sup>3</sup>. Возможны сочетания химического и температурного действий, подобно тому, как это делается во второй стадии двухступенного проявления ядерных фотоэмульсий. Возможно, наконец, «выключение» эмульсии просто путем проявления ее в ходе опыта, как было сделано на борту 2-го советского космического корабля<sup>4</sup>. Однако все эти методы, как и температурный, по своей природе высокоинерционны, не способны одновременно и одинаково изменять свойства больших объемов или площадей эмульсии и поэтому фиксируют события во времени достаточно грубо, а регистрацию фона прекращают только после того, как зарегистрировано исследуемое явление, но не до этого.

В противоположность перечисленным методам воздействию электрического поля протекает одновременно для всей эмульсии и макроскопически безынерционно, т. е. принципиально много более эффективно, чем другие виды воздействия. Этого одного, вероятно, было бы достаточно, чтобы обусловить появившийся в последнее время интерес к исследованию всего круга вопросов, связанных с влиянием поля на образование скрытого изображения, тем более, что в управлении чувствительностью эмульсий уже получены первые практические результаты. Если же учесть значение подобных работ для основ фотографической теории (о чем уже говорилось выше), то повышенный интерес к действию электрического поля оказывается вполне естественным. В значительной степени опубликованные работы пока посвящены именно теоретической стороне проблемы: наши знания детального механизма процессов в эмульсионных кристаллах все еще недостаточны, а количественный подход к ним до недавнего времени основывался на данных, в которых в лучшем случае можно сомневаться. Так или иначе, число работ, посвященных действию поля на фотоэмульсии непосредственно или на системы, их моделирующие (крупные монокристаллы  $\text{AgHal}$ , различные поликристаллические системы), непрерывно растет, и обзор их уже на данной стадии вполне целесообразен.

Предлагаемый обзор как раз и дает изложение работ указанного направления. Постановка и трактовка многих рассматриваемых здесь экспериментов не может быть понята без знания существующих взглядов на механизм образования скрытого изображения и сущности дискуссий, ведущихся в этой области; поэтому оказалось необходимым также включить в обзор соответствующий раздел, предпослав его разделам, касающимся непосредственно действия поля.

## 2. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ СТАДИЯХ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

В той или иной мере различные аспекты природы и механизма образования скрытого изображения уже рассматривались в ряде обзоров на страницах данного журнала как для действия света<sup>5, 6</sup>, так и для действия ионизирующих частиц<sup>2, 7, 8</sup>. Поэтому мы ограничимся относительно кратким изложением этих вопросов.

Первой по времени появления из современных теорий является теория Гэрни — Мотта<sup>9</sup>. Для объяснения процессов, происходящих при образовании скрытого изображения, эта теория экстраполировала на эмульсионные микрокристаллы два факта, установленные на крупных кристаллах  $\text{AgHal}$ : 1) наличие темновой проводимости, связанной с термическими дефектами решетки, и притом исключительно катионными дефектами Френкеля, т. е. междоузельными ионами  $\text{Ag}^+$ , и 2) возникновение электронной фотопроводимости при действии света из спектральной области

собственного поглощения. Добавляя к этим двум фактам еще один, установленный непосредственно на эмульсионных микрокристаллах, а именно то, что образование частичек Ag под действием света происходит всегда в дискретных точках кристаллов (тех, где впоследствии начинается восстановление кристалла проявителем), теория Гэрни — Мотта истолковала их на единой основе следующим образом.

Под действием света в микрокристаллах возникают электроны проводимости, по одному на каждый поглощенный квант. Они представляют собой валентные электроны ионов  $\text{Hal}^-$ , за счет энергии кванта переведенные в полосу проводимости. Как следует из опытов с крупными кристаллами, свободный пробег таких электронов соизмерим с диаметром эмульсионного кристалла, и можно полагать, что они будут перемещаться по всему кристаллу, пока не окажутся захваченными какой-либо «ловушкой», т. е. локальным уровнем, лежащим в запрещенной зоне. Захват будет эффективен, однако, лишь в том случае, если уровень расположен достаточно глубоко относительно дна полосы проводимости. Как правило, ловушки связаны с различными нарушениями структуры, всегда существующими в реальных кристаллах. Среди ловушек выделяются своей глубиной центры чувствительности, иначе говоря, примесные центры, преднамеренно создаваемые на поверхности кристаллов в ходе изготовления эмульсии посредством так называемой химической сенсibilизации. Захватом электронов ловушками заканчивается первая стадия образования скрытого изображения — электронная.

Положительным дыркам, т. е. атомам  $\text{Hal}$ , остающимся после перевода электронов в полосу проводимости, теория Гэрни — Мотта не придает существенного значения. Считается, что, не будучи связанными с решеткой, они беспрепятственно выходят на поверхность кристаллов (возможно, с помощью эстафетного механизма), где и связываются окружающей желатиной. Вследствие малой подвижности дырок их рекомбинация с электронами практически исключается.

С момента закрепления электронов в ловушках начинается вторая стадия — движение имеющихся в кристалле междоузельных ионов  $\text{Ag}^+$  к местам нахождения отрицательных зарядов, а ими теперь являются ловушки. Ионная стадия завершается разрядкой ионов на ловушках путем присоединения к ним электронов, с образованием частичек Ag. Поскольку эти частички в дальнейшем будут катализировать реакцию восстановления кристаллов  $\text{AgHal}$  проявителем, то из них значение приобретают в первую очередь те, которые обладают достаточно большим размером и расположены на поверхности кристаллов, т. е. могут контактировать с проявителем. Этим условиям удовлетворяют прежде всего частички, образовавшиеся на наиболее эффективных поверхностных ловушках, следовательно — на центрах чувствительности; поэтому именно с них впоследствии начинается проявление.

Электронная и ионная стадии резко различны по длительности, причем длительность второй уже при комнатной температуре значительно больше первой, и с понижением температуры это различие возрастает. Для электронной стадии изменение длительности с температурой в общем невелико и в широких пределах описывается законом  $T^{-1/2}$ , вытекающим из температурной зависимости тепловой скорости электронов проводимости. Для ионной стадии оно, напротив, очень велико; определяющую роль здесь играет связь длительности ионной стадии с ионной проводимостью ( $\sigma$ ) кристалла, которая следует из элементарных соображений. Заряд  $q$ , образовавшийся в центре закрепления электронов, создает поле напряженностью  $E = \frac{q}{\epsilon r^2}$ ; тогда возникает ионный

ток  $I = \sigma E \cdot 4\pi r^2 = \frac{4\pi\sigma q}{\varepsilon}$ . Поэтому время нейтрализации заряда (это и есть длительность ионной стадии) составляет  $t_n = \frac{q}{I} = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma}$ , а возможно, и вдвое больше, если считать числа переноса для ионов и вакантных узлов равными<sup>5</sup>. Из величин, определяющих  $t_n$ , от температуры зависит только  $\sigma$ ; именно,  $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$ , откуда для температурной зависимости  $t_n$  сразу получается закон  $\exp \frac{U}{kT}$ , причем  $U$  по крайней мере на порядок больше  $kT$ .

Для AgBr  $\varepsilon = 13$ ,  $\sigma \sim 10^5$  CGSE при комнатной температуре (о происхождении и достоверности этого значения см. в разделе 4), откуда  $t_n \sim 10^{-5}$  сек. С понижением температуры  $\sigma$  убывает настолько быстро, что при температуре жидкого воздуха  $t_n$  измеряется часами, т. е. ионная проводимость практически отсутствует. Поэтому одним из очевидных путей экспериментальной проверки теории Гэрни — Мотта является исследование температурной зависимости действия света на фотоэмульсии.

Среди многих поставленных с этой целью опытов, в подавляющем большинстве чисто качественных, одними из наиболее убедительных считаются опыты Уэбба и Ивенса<sup>10</sup>. В них изучался эффект Гершеля — рассасывание скрытого изображения дополнительной неактивной засветкой — при разных комбинациях температур во время обеих засветок. Этими опытами устанавливается не только существование поддающихся разделению электронной и ионной стадий (к чему исключительно и сводится принцип Гэрни — Мотта в интерпретации Митчелла), но и вполне определенная их последовательность — ионная стадия вслед за электронной — в точном соответствии с детальным механизмом Гэрни — Мотта.

Другим по своему характеру, но также весьма убедительным подтверждением этого механизма является следующий факт (к нему мы вернемся еще раз в разделе 4), обнаруженный Бергом<sup>11</sup>. При исследовании отклонений от закона взаимозаместимости для очень кратковременных засветок он нашел, что при всех временах освещения меньше  $\sim 10^{-5}$  сек, и только в этой области, закон взаимозаместимости строго выполняется. Указанное граничное значение времени хорошо совпадает с приведенной выше оценкой длительности ионной стадии  $t_n$ . Уместно напомнить, что отклонения от закона взаимозаместимости вообще тесно связаны с механизмом образования скрытого изображения (см., например,<sup>12</sup>) и впервые были объяснены именно теорией Гэрни — Мотта. Поэтому полученное совпадение значений Берг считал закономерным, а обе величины — физически тождественными; как он предположил, в данном случае просто проявилось отставание ионного процесса от электронного. Действительно, ионный процесс при любых временах освещения меньше  $10^{-5}$  сек неизбежно завершается уже после окончания освещения; следовательно, в этих условиях действие любых засветок (разумеется, при постоянном количестве освещения) не должно зависеть от их длительности. Сильным доводом в пользу такого объяснения явилось наблюдаемое в тех же опытах смещение граничного значения времени  $t_n$  при изменении температуры, которое, по крайней мере качественно, следовало за температурным изменением проводимости  $\sigma$ . Это было подтверждено затем автором данного обзора, который осуществил смещение  $t_n$  путем изменения  $\sigma$  как за счет температуры<sup>13</sup>, так и за счет соотношения AgBr и AgCl в твердой фазе эмульсии<sup>14</sup>. Полученные данные показали не только качественное, но и количественное согласие между границей области выполнения закона взаимозаместимости и ионной проводимостью.

В изложенный механизм впоследствии было внесено существенное уточнение. Как легко подсчитать (см., например,<sup>5</sup>), ловушка, зарядив-

шаяся отрицательно при захвате электрона, не может принять следующий электрон до тех пор, пока первый не будет нейтрализован подошедшим ионом  $\text{Ag}^+$ . Таким образом, возникновение центра скрытого изображения из многих атомов  $\text{Ag}$  протекает не просто как последовательное осуществление двух актов — электронного и ионного, но как многократное чередование таких актов, с увеличением центра каждый раз только на один атом. Это обстоятельство несущественно при засветках большой длительности, когда акты поглощения последовательных квантов и соответственно поступления электронов к ловушкам настолько разделены во времени, что нейтрализация одного электрона всегда завершается до подхода второго. Напротив, при засветках малой длительности это обстоятельство приобретает первостепенное значение и приводит к тому, что образование скрытого изображения идет одновременно на многих ловушках с соответственным уменьшением величины каждого из образовавшихся центров. При временах освещения, меньших  $10^{-5}$  сек, все центры должны состоять вообще из одного атома каждый; если впоследствии они тем не менее приобретают размеры, достаточные для катализа реакции проявления, то лишь за счет дополнительного процесса перегруппировки скрытого изображения. Рассмотрение подробностей названного процесса выходит за рамки нашего обзора, и мы здесь ограничимся указанием, что в его основе также лежит чередование электронного и ионного процессов<sup>12</sup>. Поэтому и после уточнения механизма Гэрни — Мотта по-прежнему представляется как многократно повторенная последовательность более быстрого электронного процесса, слабо зависящего от температуры, и более медленного ионного процесса с резко выраженной температурной зависимостью.

С 1949 г. попытки сформулировать иной механизм предпринимались рядом авторов, из которых первым должен быть назван Митчелл. Его критика механизма Гэрни — Мотта вначале<sup>15</sup> касалась преимущественно ионной стадии. Считая, что образование частицы внутри эмульсионного кристалла связано с возникновением значительных деформационных напряжений, он допускал возможность обычного механизма Гэрни — Мотта только для поверхностных центров, для глубинных же полагал основным процессом во второй стадии перемещение вакантных анионных узлов — дефектов Шоттки. Позднее, когда отсутствие в кристаллах сколько нибудь заметного числа таких дефектов было установлено вполне надежно, во всяком случае при комнатной и более низких температурах, Митчелл прекратил работу над этим вариантом механизма.

Автором одной из следующих попыток отказаться от механизма Гэрни — Мотта явился его создатель — Мотт<sup>16</sup> (Гэрни к этому времени уже не было в живых), чья позиция в отношении созданной им теории вообще не отличается постоянством. Основываясь на существовании в фотоэмульсионном слое эффекта нарастания фотопроводимости после прекращения освещения (Миллер и Хэмм<sup>17</sup>), Мотт предположил экситонный, т. е. бестоковый характер первой стадии; разрядка экситона приводит к образованию электрона или непосредственно атома  $\text{Ag}$ . Однако в последовавших затем экспериментах<sup>18</sup> с наложением на эмульсионные кристаллы импульсов электрического поля длительностью меньшей, чем требуется для нейтрализации электронов ионами  $\text{Ag}^+$ , было определенно показано существование фототока, носители которого имели отрицательный знак. Позднее было выяснено, что опыты Миллера и Хэмма вообще ошибочны<sup>19</sup>, а наблюдавшаяся ими задержка фотопроводимости фиктивна и обусловлена переходными процессами во входной цепи усилителя.

Последовательность процессов зарядки и разрядки ловушки, противоположная постулированной Гэрни и Моттом, была предложена Матееком<sup>20</sup> на основании исследования электронной и ионной проводи-

мостей в кристаллах  $\text{AgHal}$ . По его мнению, первой стадией образования скрытого изображения является захват междоузельного иона  $\text{Ag}^+$  на поверхности (это может произойти и до засветки), а второй стадией — нейтрализация его электроном проводимости. В дальнейшем такие процессы могут повторяться многократно и привести к образованию частицы. Однако, как отмечал Стасив (см. отчет <sup>21</sup> о Льежском коллоквиуме 1959 г.), эта точка зрения пока не может дать никакого объяснения различным температурным экспериментам (например, Уэбба и Ивенса <sup>10</sup>), в то время как обычный механизм Гэрни — Мотта объясняет их без затруднений.

Точка зрения Матеека разделяется и новейшей концепцией Митчелла. Ее формулированию предшествовала большая экспериментальная работа группы сотрудников Митчелла по изучению фотохимических явлений в поли- и монокристаллических образцах  $\text{AgHal}$ , рассматриваемых как модель фотоэмульсии. Полученные результаты и выводы, делаемые из них, с небольшими вариациями изложены в ряде обзорных статей Митчелла; из них одна, наиболее обстоятельная, уже приводилась на страницах этого журнала <sup>6</sup>. Наиболее четко новый механизм образования скрытого изображения сформулирован в статье, соавтором которой выступил Мотт <sup>22</sup>, вновь изменивший, таким образом, свою точку зрения.

По Митчеллу, в основу механизма Гэрни — Мотта наряду с правильными предположениями положено одно ошибочное — о малой подвижности положительных дырок (атомарного  $\text{Hal}$ ) и связанной с этим малой вероятности рекомбинации их с электронами. Хотя нет прямых доказательств высокой подвижности дырок в  $\text{AgHal}$ , Митчелл принимает ее во всяком случае не меньшей, чем у электронов. То обстоятельство, что на опыте подвижность дырок не была обнаружена (о некоторых данных, полученных уже после работы Митчелла, будет подробно сказано в разделе 5), означает, согласно Митчеллу, лишь малость их времени жизни, а не подвижности. Поэтому, как можно думать, дырки выходят на поверхность эмульсионных кристаллов раньше или, по крайней мере, не позже, чем образовавшиеся одновременно с ними электроны проводимости. Тогда рекомбинация электронов с дырками оказывается не только вероятной, но и неизбежной, и скрытое изображение не образуется на поверхности вообще, если специальными мерами не будет достигнуто пространственное разделение мест закрепления электронов и дырок и связывание последних до того, как произойдет рекомбинация.

Роль акцептора дырок Митчелл отводит молекулам химического сенсibilизатора, в первую очередь  $\text{Ag}_2\text{S}$ , адсорбированным на поверхности кристалла, а сущность химической сенсibilизации видит в создании таких дырочно-акцепторных центров. Эта трактовка, заметим, весьма отличается от принятой в теории Гэрни — Мотта, где считалось, что продукты химической сенсibilизации, в том числе  $\text{Ag}_2\text{S}$ , образуют примесные центры, служащие глубокими и потому наиболее эффективными ловушками для электронов. После акцептирования, по Митчеллу, дырка нейтрализуется, т. е. заряд ее передается одному из ближайших атомов  $\text{Ag}$  химического сенсibilизатора. Возникающий ион  $\text{Ag}^+$  диффундирует в решетку, место акцептирования остается незаряженным, и так как все это происходит до прихода электрона, причины для его закрепления там же отсутствуют. Акцептирование электронов происходит вблизи так называемых «уступов» (kink sites) поверхности (см. <sup>6</sup>); если в таком месте находится ион  $\text{Ag}^+$ , то любой адсорбированный рядом с ним ион  $\text{Ag}^+$  благодаря своему заряду может служить местом захвата электрона, но не дырки. Ионы  $\text{Hal}^-$  в тех же местах не являются ловушками дырок, чем и достигается пространственное разделение электронов и дырок. Поскольку появление ионов на поверхности должно предшествовать захвату

электронов, то последовательность электронного и ионного процессов в этом механизме, как и у Матеека, оказывается обратной по сравнению с механизмом Гэрни—Мотта. Выход ионов  $\text{Ag}^+$  из глубины кристалла представляет собой обычную диффузию (как электронов у Гэрни—Мотта), движение же электронов обусловлено действием поля закрепившихся ионов  $\text{Ag}^+$ .

Хотя в концепции Митчелла многое с самого начала представлялось спорным и просто сомнительным, она принесла несомненную пользу для теории фотографического процесса тем, что стимулировала проведение большого числа экспериментальных работ. Среди них значительное место занимают как раз опыты, в которых природа и длительность элементарных процессов изучались путем наложения электрического поля. Отдельные полученные при этом результаты будут изложены в следующих разделах, в качестве же общего итога можно сказать, что большинство опытных данных оказалось не в пользу механизма Митчелла, а некоторые данные просто несовместимы с ним. Из числа последних должны быть особо отмечены два факта.

Во-первых, положительные дырки, т. е. атомарный галоид, не только акцептируются  $\text{Ag}_2\text{S}$ , но и разрушают его <sup>23,24</sup>, в то время как вещества, более эффективные в качестве акцептора галоида, не оказывают никакого влияния на чувствительность эмульсионных кристаллов <sup>23</sup>, в отличие от  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Следовательно, основная функция  $\text{Ag}_2\text{S}$  в процессе образования скрытого изображения не состоит в акцептировании дырок, тем более, что в самое последнее время получены прямые доказательства одинакового акцептирования  $\text{Ag}_2\text{S}$  как дырок, так и электронов <sup>24</sup>. Во-вторых, подвижность дырок значительно меньше (примерно на два порядка), а время жизни значительно больше, чем электронов <sup>25,26</sup>. Вследствие этого нейтрализация электрона ионом  $\text{Ag}^+$  происходит, как правило, раньше, чем могла бы произойти рекомбинация его с дыркой <sup>24,26</sup>, и можно говорить только о последующем взаимодействии атомарного галоида с уже образовавшимся атомарным  $\text{Ag}$ .

Перечисленными результатами возражения против механизма Митчелла не исчерпываются (см., например, <sup>27,28</sup>), и в ныне сформулированном виде он сохраниться не сможет. Сказанным отнюдь не зачеркивается значение постановки и удачного решения Митчеллом некоторых частных вопросов, например, — о возможной роли дислокаций в кристаллах для формирования чувствительности. Этими замечаниями мы сейчас ограничимся, поскольку в дальнейшем придется еще неоднократно сопоставлять концепцию Митчелла в качестве рабочей гипотезы с теми экспериментами, которые ставились для ее проверки.

### 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СКРЫТОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ И ПРЯМОЕ ПОЧЕРНЕНИЕ

Задача, стоящая перед экспериментатором при изучении действия поля, по сути дела эквивалентна непосредственному наблюдению скрытого изображения и его смещения в пределах эмульсионного кристалла. Поскольку скрытое изображение состоит из групп в несколько десятков атомов  $\text{Ag}$  или менее того, прямое решение поставленной задачи требует исключительно тонких приемов, с помощью которых  $\text{Ag}$ -центры могли бы быть доведены до размеров, разрешаемых электронным микроскопом, без нарушения формы кристалла и расположения центров в нем. Подобная методика представляет самостоятельный интерес и будет изложена подробно. Но прежде следует указать, что там, где цели и условия опытов это позволяли, избирались всевозможные обходные пути. Назовем некоторые из них.



Многие опыты с электрическим полем были проведены на крупных моно- и поликристаллах или на специально приготовленных эмульсионных

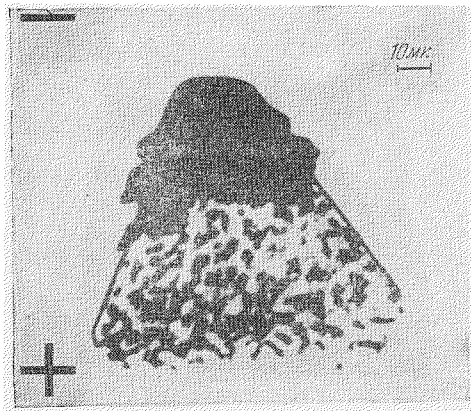


Рис. 1. Крупный эмульсионный микрокристалл с прямым почернением в электрическом поле.

кристаллах пластинчатой формы размерами  $\sim 10\text{--}100$  мк, т. е. на объектах, легко изучаемых с помощью оптического микроскопа или даже невооруженным глазом. В ряде случаев действие света, само по себе или в сочетании с полем, оказывалось (точнее говоря, подбиралось) таким, что фотолиз  $\text{AgHal}$  доходил до образования прямого почернения, т. е. визуально различных частиц  $\text{Ag}$  и смещение их полем обнаруживалось непосредственно <sup>29,30</sup> (рис. 1). В других случаях <sup>30</sup> для визуализации фотолитического  $\text{Ag}$  требовалось предварительно усилить его путем осаждения на нем добавочного количества  $\text{Ag}$  или другого металла, например  $\text{Au}$ . Для этой цели хорошо подходит (рис. 2) слабое физическое проявление,

т. е. проявление в растворе, содержащем металлические ионы, способные восстанавливаться на имеющихся частичках  $\text{Ag}$ . Однако все перечисленные приемы либо становятся непригодными, либо нуждаются в существенном изменении, когда речь идет об исследовании эмульсионных кристаллов обычных размеров ( $\sim 1$  мк). Это связано с переходом от оптической микроскопии к электронной. Как известно, в электронном пучке, в отличие от светового, кристалл  $\text{AgHal}$  непрозрачен, и поэтому содержащиеся в нем частицы  $\text{Ag}$  неразличимы. К тому же быстрое разложение кристалла под действием электронной бомбардировки во время просмотра, неизбежное даже при малой плотности тока в пучке, совершенно искажает картину. Следовательно,  $\text{AgHal}$  должно быть удалено еще до просмотра. Если фотолиз  $\text{AgHal}$  дошел до образования прямого почернения, требуется лишь растворение  $\text{AgHal}$ , т. е. обычное фотографическое фиксирование; если же фотолиз дошел только до стадии скрытого изображения, необходимо, кроме того, увеличить образовавшиеся центры до размеров, поддающихся наблюдению в микроскопе.

Подходящим приемом может служить один из вариантов физического проявления, в котором сначала растворяется весь кристалл, кроме частичек  $\text{Ag}$ , а затем на сохранившемся  $\text{Ag}$  осаждается металл из раствора. Однако не исключено и осаждение до фиксирования <sup>30,31</sup> или

кристаллах пластинчатой формы размерами  $\sim 10\text{--}100$  мк, т. е. на объектах, легко изучаемых с помощью оптического микроскопа или даже невооруженным глазом. В ряде случаев действие света, само по себе или в сочетании с полем, оказывалось (точнее говоря, подбиралось) таким, что фотолиз  $\text{AgHal}$  доходил до образования прямого почернения, т. е. визуально различных частиц  $\text{Ag}$  и смещение их полем обнаруживалось непосредственно <sup>29,30</sup> (рис. 1). В других случаях <sup>30</sup> для визуализации фотолитического  $\text{Ag}$  требовалось предварительно усилить его путем осаждения на нем добавочного количества  $\text{Ag}$  или другого металла, например  $\text{Au}$ . Для этой цели хорошо подходит (рис. 2) слабое физическое проявление,

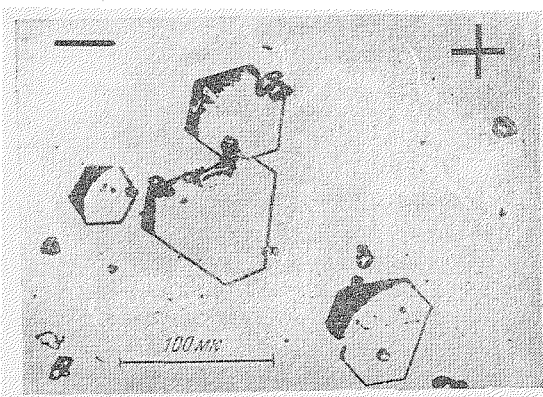


Рис. 2. Крупные эмульсионные микрокристаллы со смещенным скрытым изображением (снимок сделан после физического проявления).

слабое химическое проявление (восстановление катионов не из раствора, а из самого кристалла) с последующим фиксированием<sup>18,26</sup>.

Места, занимавшиеся отдельными микрокристаллами в эмульсионном препарате, остаются после фиксирования заметными благодаря наличию на каждом кристалле оболочки (в американской литературе называемой «конвертом»). Оболочка представляет собой тонкий слой желатины, адсорбированный на поверхности и связанный в желатино-серебряный комплекс; она проницаема для растворов и сохраняется после удаления AgHal. Механическая прочность оболочки невелика, в силу чего она не всегда воспроизводит точную форму кристалла. В ранних электронно-микроскопических работах<sup>31,32</sup>, где ставилась только задача определить

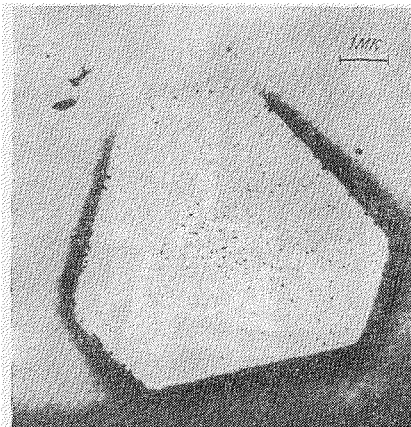


Рис. 3. Оболочка экспонированного эмульсионного микрокристалла с Ag-центрами (после усиления) в отсутствие поля.

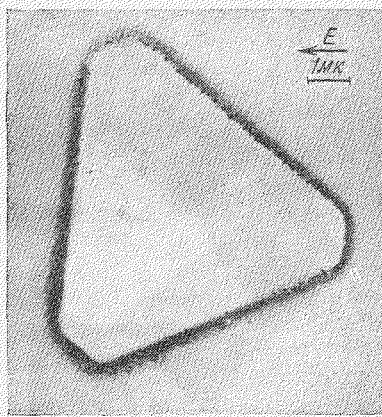


Рис. 4. То же, что рис. 3, но с наложением электрического поля при экспонировании.

число и относительные размеры Ag-центров, искажение формы не играло большой роли; когда же потребовалось определить сдвиг фотолитического Ag, т. е. асимметрию его распределения в кристалле, сохранение формы приобрело исключительное значение. Существенным для успешного решения этой задачи является устранение лишней нагрузки на оболочку, что лучше всего получается удалением всей или большей части желатины, не связанной с оболочкой. Необходимая степень удаления желатины не достигается обычным центрифугированием и декантацией, даже повторенными несколько раз<sup>32</sup>. Хорошие результаты дает разрушение внекомплексной желатины ферментами<sup>31</sup>, но и при этом форма оболочек небольших или сферических кристаллов сохраняется недостаточно. Поэтому наиболее ответственные опыты с применением электронной микроскопии<sup>18,26,33</sup> проведены исключительно на пластинчатых, сравнительно крупных (2—5 мк) кристаллах специальных фотоэмульсий, где удалось добиться полного воспроизведения формы кристаллов их оболочками. Представление о возможностях этой методики дают рис. 3 и 4, показывающие микрофотоснимки оболочек и заключенных в них Ag-центров, образованных светом в отсутствие поля (рис. 3) и в его присутствии (рис. 4).

Затруднения в электронно-микроскопической методике создает также отделение эмульсионных кристаллов или их оболочек от подложки, на которой препарат эмульсии находится во время экспонирования и химической обработки, и перенос их на препаратодержатель\* (сетку)

электронного микроскопа. Здесь необходимо сохранить ориентацию кристаллов относительно направления поля, приложенного при экспонировании. Удачный выбор подслоя (формвар), наносимого на стекло до полива эмульсии<sup>18</sup>, позволил отделять препарат от стекла целиком и переносить его на сетку. В другом варианте методики подслоя отсутствует вовсе, и слой эмульсии отделяется от стекла в теплой воде, оставаясь плавать как целое на ее поверхности; однако при этом требуется сохранить в препарате несколько большее количество желатины, в ущерб разрешению деталей в электронно-микроскопическом изображении.

Ноддаком с сотрудниками<sup>34</sup> был предложен более косвенный метод для наблюдения смещения фотолитического Ag в электрическом поле, который является своеобразным дополнением описанных выше методов. Именно, он нечувствителен к асимметрии распределения Ag на поверхности кристаллов, столь хорошо наблюдаемой в электронном микроскопе, но позволяет изучить топографию скрытого изображения, т. е. его распределение между поверхностной и глубинной частями кристалла. В микроскопии, где объектом исследования всегда является проекция кристалла на плоскость, топографические наблюдения почти невозможны.

Метод, названный его авторами «шелушением», состоит в следующем. Приготавливается ряд поливов исследуемой эмульсии, вполне одинаковых и одинаково экспонируемых под оптическим клином. Последующая химико-фотографическая обработка индивидуальна для каждого образца. Один образец (контроль) после экспонирования сразу проявляется обычным образом, и по нему определяют чувствительность эмульсии. Следующий образец до проявления подвергается отбеливанию (обработке раствором, разрушающим Ag на поверхности эмульсионных кристаллов, но не AgHal), затем раствору определено количество AgHal (снятию с каждого кристалла контролируемого по величине слоя «шелухи») и только после этого — проявлению, такому же, как для первого образца. Разность почернений или чувствительностей 1-го и 2-го образцов служит мерой относительного количества Ag скрытого изображения, имевшегося в удаленном поверхностном слое кристаллов. Если повторить на 3-м образце такое «шелушение» дважды, то можно путем сравнения со 2-м образцом определить количество скрытого изображения в следующем подповерхностном слое кристаллов и т. д. Толщины последовательно снимаемых слоев находились из плотности почернения до и после «шелушения», поскольку в достаточно широких пределах почернение пропорционально квадрату среднего диаметра кристаллов. Авторы этой методики смогли осуществить в своих опытах снятие «шелухи» с одних и тех же кристаллов до пяти раз. Сравнивая результаты на одной и той же эмульсии при наложении поля и без него, они могли проследить перераспределение скрытого изображения, обусловленное действием поля; результаты приводятся в разд. 6.

Говоря о методе «шелушения», необходимо отметить следующее обстоятельство. Этот метод воспроизводит в своей основе классические приемы фотографического, в частности, сенситометрического исследования; поэтому он позволяет сразу же получить макроскопическое выражение происшедших микроскопических изменений в отдельных кристаллах — изменение чувствительности эмульсии в целом. Такое соединение макро- и микрометодов весьма удобно. В электронной же микроскопии характеристики отдельных кристаллов и всей эмульсии должны определяться в независимых опытах. Если добавить, что параллельные сенситометрические опыты ни в одном электронно-микроскопическом исследовании не были поставлены, то мы и по сей день вовсе не могли бы сопоставлять явления, наблюдаемые в отдельных кристаллах и во всей эмульсии, если бы не располагали результатами, полученными методом «шелушения».

#### 4. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ AgHal И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Природу носителей ионного тока в AgHal в результате длительной дискуссии, вызванной одной из работ Митчелла<sup>15</sup>, можно считать сейчас окончательно установленной: для температур существенно ниже точки плавления ионная проводимость AgHal целиком обусловлена френкелевскими дефектами — ионами  $\text{Ag}^+$  и соответствующими вакансиями. Основной интерес в исследовании ионной стадии процесса образования скрытого изображения, будь то в электрическом поле или без него, сосредоточен теперь на измерении двух взаимосвязанных величин — ионной проводимости кристаллов и длительности ионной стадии. Важность таких измерений определяется прежде всего тем, что до сих пор почти нет данных о темновой проводимости эмульсионных кристаллов при температурах, обычных для практической фотографии. Теоретические соображения по поводу образования скрытого изображения все еще основываются на весьма сомнительных значениях  $\sigma$ . Некоторые особенности температурного хода  $\sigma$  в AgHal таковы, что переносить на эмульсионные микрокристаллы результаты, полученные на крупных монокристаллических образцах, нельзя, так же как нельзя экстраполировать значения  $\sigma$ , полученные при одних температурах, на другую температурную область. Рассмотрим поэтому имеющиеся данные о ионной проводимости AgHal несколько подробнее.

Впервые Лефельд<sup>35</sup> показал на крупных монокристаллах AgBr и AgCl, что для AgHal график  $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  не является прямой линией, как можно было ожидать на основании больцмановского характера зависимости  $\sigma$  от  $T$ , а имеет излом, иначе говоря, состоит из двух прямолинейных участков, различающихся наклоном, т. е. энергией активации. Высокотемпературная часть графика (для AgBr — от  $0^\circ\text{C}$ ) совпадала для всех образцов, тогда как низкотемпературная существенно зависела от истории образца. При комнатной температуре  $\sigma$  составляла  $\sim 10^{-8} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , и этот порядок величины впоследствии неоднократно подтверждался на крупных кристаллах AgBr независимо от принципов и методики постановки эксперимента. Во всех температурных экспериментах неизменно подтверждалось также существование излома на графике, а по мере продвижения в область низких температур обнаружались дополнительные изломы. Так, Матеев<sup>20</sup> дошел до  $-183^\circ\text{C}$  и обнаружил уже пять составных частей графика  $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , все с различным наклоном.

Шапиро и Кольтгоф<sup>36</sup> повторили измерения Лефельда на образцах иной структуры — прессованных и спеченных порошках AgBr; благодаря высокоразвитой поверхности такие образцы стоят много ближе к эмульсионным кристаллам, чем образцы, исследованные Лефельдом. Ими также были обнаружены два прямолинейных участка графика, с той существенной разницей, что низкотемпературная ветвь начиналась при  $50\text{—}100^\circ\text{C}$  (рис. 5). Наклон этой ветви был одинаков для всех образцов; значит, одинакова и энергия активации, а тем самым и физическая природа низкотемпературной проводимости в них. Различия значений  $\sigma$  в отдельных образцах авторы связывают с различиями площади их поверхности и полагают, что в данной области температур имеет место поверхностная проводимость. Крайние значения во всей серии образцов различаются на два порядка и превышают значения, полученные Лефельдом для этой области температур, на 1—3 порядка. Таким образом, применительно к эмульсионным кристаллам использование значений  $\sigma$ , найденных для более крупных, неэмульсионных кристаллов, по-видимому, невозможно, тем более,

что у Лефелда температура  $+20^{\circ}\text{C}$  соответствовала высокотемпературной ветви \*).

Наиболее прямое определение  $\sigma$  в эмульсионных кристаллах до недавнего времени принадлежало Цименсу<sup>38</sup>, который измерил скорость обмена ионов радиоактивного Ag между фотографическим слоем и данным раствором. Полученное им значение  $\sim 10^{-7} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  или  $\sim 10^5 \text{ CGSE}$  мы и использовали в наших расчетах в разделе 2, причем обнаружили хорошее согласие вычисленной отсюда длительности ионной стадии и наблюдаемой на опыте границы области выполнения закона взаимозаместимости. Однако оставалось неизвестным, на какой из ветвей температурной зависимости  $\sigma$  расположена эта единственная экспериментальная точка, а также, в какой мере полученное значение зависит от особенностей эмульсии. В этом отношении значительно более полные результаты получены в опытах с наложением электрического поля, излагаемых ниже.

Работ, посвященных действию поля на ионные носители тока в эмульсионных кристаллах, пока имеется всего две. Одна из них (Клейн и Матеек<sup>30</sup>) чисто качественная и, несмотря на исключительную наглядность, лишь указывает на возможность использовать поле для изучения ионного процесса и воздействия на него; вторая (Хэмилтон и Брэди<sup>33</sup>) вполне количественная и весьма значительная по объему полученных результатов.

Клейн и Матеек имели ограниченную цель непосредственно показать участие подвижных междоузельных ионов  $\text{Ag}^+$  в образовании фотолитического Ag, подобно тому, как это было показано для фотоэлектронов<sup>18, 39</sup>. В их опытах использовалась специальная, очень крупнозернистая ( $>10-20 \text{ мк}$ ) эмульсия, к кристаллам которой еще до начала экспозиции прикладывалось стационарное поле напряженностью  $10^4 \text{ в/см}$ . Благодаря полю ионные дефекты в каждом кристалле были смещены в направлении катода (междоузельные катионы  $\text{Ag}^+$ ) и соответственно анода (катионные вакансии), образовав внутри кристаллов встречное поле, противоположное внешнему и частично или (в идеальном случае) полностью его компенсирующее. При этих условиях фотоэлектроны, возникшие во время последующей экспозиции, участвовали в образовании Ag-центров только на катодных сторонах кристаллов, даже если некомпенсированное остаточное внешнее поле первоначально смещало их в сторону анода. Причиной такой асимметрии, как легко понять, являлось отсутствие подвижных ионов  $\text{Ag}^+$  всюду, кроме катодных сторон кристаллов. Другие возможные положительные носители тока — электронные дырки и анионные вакансии — не имели отношения к асимметрии образования Ag: первые — в силу известной их способности к разрушению фотолитического Ag, вторые — вследствие отсутствия в решетке  $\text{AgHal}$  анионных дефектов вплоть до достаточно высоких температур.

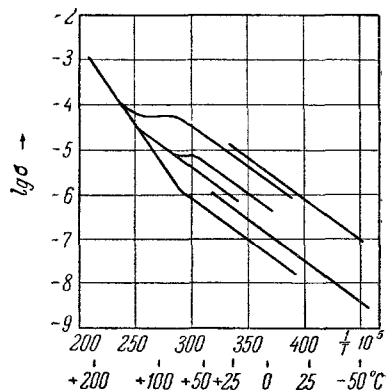


Рис. 5. Зависимость ионной проводимости прессованных и спеченных порошков  $\text{AgBr}$  от температуры (различные графики в низкотемпературной области соответствуют образцам с различной историей)

\*) Невнимание к этому обстоятельству привело Митчелла (см. его частное сообщение Жаркову<sup>37</sup>) к ошибочному утверждению о концентрации междоузельных ионов  $\text{Ag}^+$ , столь малой, что при комнатной температуре в объеме обычного эмульсионного кристалла ( $\sim 1 \text{ мк}^3$ ) их вообще нет.

Полученные авторами снимки делают сказанное вполне очевидным. На рис. 2, приведенном ранее по другому поводу, показано распределение скрытого изображения в опытах Клейна и Матеека. Аналогичная картина наблюдается и при значительно больших экспозициях, дающих прямое почернение (рис. 1). Интересной особенностью последнего случая является хорошо заметное травление (разрушение) кристалла на анодной стороне, свидетельствующее об уходе большого числа ионов  $\text{Ag}^+$  из этой части решетки. Судя по сохранности боковых граней кристалла, движение ионов осуществлялось через его толщу, а не по поверхности. В связи с этим укажем, что объемный характер движения ионов наблюдался теми же авторами в процессе проявления<sup>40</sup>, причем с помощью весьма остроумного приема. На верхнюю поверхность плоской монокристаллической пластинки  $\text{AgBr}$ , плававшей на воде, наносилась капля проявителя; по прошествии некоторого времени электронно-микроскопическим изучением реплики было установлено поверхностное травление на участке нижней стороны, расположенном против капли, и отсутствие изменений на всех остальных частях верхней, нижней и боковых поверхностей, т. е. отсутствие сколько-нибудь заметной поверхностной проводимости. Поскольку обеими главными конкурирующими теориями (Митчелла и Гэрни — Мотта) проявление рассматривается как прямое продолжение фотолиза, то изложенные опыты доказывают также объемный характер ионной стадии фотолиза.

Во второй из интересующих нас работ, посвященных действию поля, (в работе Хэмилтона и Брэди) использовалась сравнительно крупнозернистая (2—5  $\mu\text{к}$ ) эмульсия «примитивного» типа; последнее означает, что в процессе ее изготовления были избегнуты, по возможности, любые воздействия, способствующие образованию примесных центров. Препараты этой эмульсии подвергались действию импульсного поля с длительностью отдельного импульса, регулируемой в пределах от 0,25 до 3  $\mu\text{сек}$ , и импульсной же засветки длительностью 0,1  $\mu\text{сек}$  (повторяемость 1000  $\text{имп/сек}$ ); форма импульсов как поля, так и света прямоугольная.

Засветка запаздывала относительно выключения поля на некоторый заданный промежуток времени, варьируемый в пределах 0—16  $\mu\text{сек}$ . После нескольких тысяч повторений таких пар импульсов в значительной части кристаллов возникали центры скрытого изображения, поддающиеся усилению проявлением (в этих опытах — химическим, а не физическим, как было у Клейна и Матеека). Цикл обработки препаратов, описанный в разделе 3, позволял в конечном счете увидеть эти центры в электронном микроскопе и измерить асимметрию их распределения.

Мерой асимметрии была выбрана величина  $\Delta$ , определяемая следующим образом. Пусть  $N$  — число центров, обнаруженных во всех просмотренных кристаллах, из них  $n_1$  оказались смещенными к краям по направлению поля,  $n_2$  — смещенными к краям против направления поля,  $n_3$  — находящимися вне периферии. Тогда  $\Delta$  определяется как отношение  $n_1 - n_2$  к  $N$ . При наиболее полном смещении центров полем  $n_1 = N$ ,  $\Delta = 1$ ; в отсутствие поля  $n_1 = n_2$  (в среднем) и  $\Delta = 0$ . Получение надежных значений  $\Delta$  требовало, разумеется, значительной статистики, и в каждом случае просматривалось до 500 кристаллов или  $\sim 2000$  центров. Поскольку  $\Delta$  является величиной относительной, ее физический смысл не так важен; она, во всяком случае, может служить мерой напряженности внутреннего поля. В специально поставленных опытах была установлена пропорциональность между  $\Delta$  и напряженностью  $E$  внешнего поля вплоть до  $\sim 10^4$   $\text{в/см}$ ; дальше наступало насыщение. Хотя напряженность поля внутри кристаллов точно неизвестна и отлична от таковой для внешнего поля, существо-

вание прямой пропорциональности между  $\Delta$  и  $E$  заставляет предположить пропорциональность внешнего и внутреннего полей. Тогда  $\Delta$  может характеризовать относительную напряженность внутреннего поля. Если ограничиться областью  $E$  до  $\sim 10^4$  в/см, спадание  $\Delta$  при все большем запаздывании засветки относительно поля вполне эквивалентно спадаанию поля в кристалле вследствие его поляризации. Поэтому всегда можно заменить  $\Delta$  на  $E/E_0$  ( $E=E_0$  при отсутствии запаздывания) с помощью найденного соотношения между  $\Delta$  и  $E$ .

На рис. 6 представлена полученная на опыте зависимость  $E/E_0$  от запаздывания  $t_i$  засветки относительно импульса поля длительностью 2 мксек при трех температурах (регулирование температуры осуществлялось пропуском нагретой или охлажденной воздушной струи). Время  $\tau$ , в течение которого  $E/E_0$  уменьшалось до  $1/e$ , составляет соответственно 0,33; 0,9 и 3,7 мксек. По смыслу  $\tau$  должно быть тождественно с постоянной времени цепи, имеющей емкость и омическое сопротивление. В первом приближении каждый пластинчатый эмульсионный кристалл можно считать плоским конденсатором (подробное обсуждение этого допущения см. в работе<sup>18</sup>). Поэтому имеем:  $C = \frac{\epsilon S}{4\pi d}$ ,  $R = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{S}$ , откуда  $\tau = RC = \frac{\epsilon}{4\pi\sigma}$ . Тогда найденные значения  $\tau$  позво-

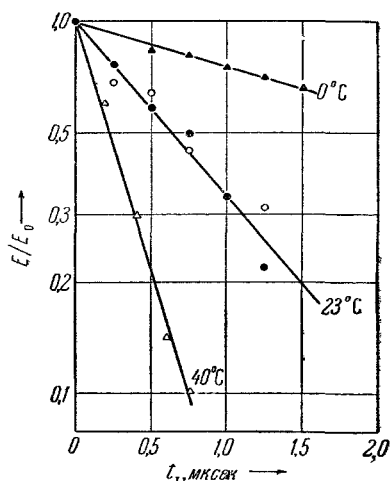


Рис. 6. Релаксация внутреннего поля в эмульсионных кристаллах как функция времени запаздывания засветки относительно импульса электрического поля.

существенно выше, чем у крупных монокристаллов<sup>35</sup>, а температура 23° С относится к низкотемпературной ветви проводимости, для которой, по литературным данным<sup>20, 35</sup> (см. также<sup>5</sup>), энергия активации составляет 0,36 эв. Этот важнейший результат отнюдь не обесценивается ошибочным его истолкованием авторами, о чем будет сказано дальше.

Интересный результат получен в этой работе при действии «поляризационных», как их называли авторы, импульсов поля, отличающихся сравнительно большой длительностью (до  $10^{-3}$  сек) и более медленным изменением поля, так что движение ионов  $Ag^+$  успевало за изменением внутреннего поля. Релаксация внутреннего поля после таких импульсов протекала заметно медленнее; так, при комнатной температуре  $\tau$  составляло здесь 3,6 мксек вместо 0,9 мксек для «мгновенного» импульса. Это указывает на неучастие в проводимости значительного числа дефектов, вероятно, вследствие захвата их поверхностью кристаллов и окружающей желатиной. Данный факт может оказаться существенным, если перенести полученные результаты с «примитивных» кристаллов на химически сенсibilизированные, поверхность которых богата ловушками. Даже если условия опыта видоизменялись и засветка запаздывала относительно поля на время, много большее времени релаксации, асимметрия скрытого изображения частично сохранялась, а  $\tau$  было больше, чем для «мгновенного» импульса.

Остановимся теперь на интерпретации Хэмилтоном и Брэди измеренного ими значения  $\sigma$ . Придавая важное значение различиям между своими данными и данными, полученными на крупных монокристаллах, авторы справедливо отвергают вывод Митчелла об отсутствии междоузельных ионов  $\text{Ag}^+$  в эмульсионных кристаллах при комнатной температуре (см. примечание на стр. 483). Однако другие выводы, делаемые авторами на основании полученных экспериментальных данных, представляются по меньшей мере спорными. Авторы, например, настойчиво подчеркивают различия между значениями  $\sigma$  и  $U$ , полученными в чисто фотографических экспериментах (по отклонениям от закона взаимозаменяемости) и в их экспериментах. Из этих различий авторы делают совершенно неправильное, на наш взгляд, заключение об отсутствии в опытах Берга (изложение их см. в разделе 2) доказательств в пользу механизма Гэрни—Мотта. Ввиду большого значения данного вопроса для понимания процессов в эмульсионных кристаллах мы остановимся на нем подробнее и покажем, что выводы Хэмилтона и Брэди в значительной степени обязаны использованием некоторых недостоверных данных, заимствованных из литературы.

Согласно Хэмилтону и Брэди, вновь полученное значение  $\sigma$  на целый порядок ухудшает согласие, существовавшее до сих пор между расчетной длительностью ионной стадии процесса образования скрытого изображения и ее значением, измеренным на опыте Бергом. При этом Хэмилтон и Брэди вслед за Бергом принимают экспериментальную границу области выполнения закона взаимозаменяемости равной  $4 \cdot 10^{-5}$  сек при  $20^\circ \text{C}$ . Значение  $\sigma$ , которое до сих пор было известно из опытов на крупных кристаллах, приводило к расчетной величине  $t_n = 2 \cdot 10^{-4}$  сек, и расхождение в пять раз рассматривалось как вполне допустимое. Значение же  $t_n$ , полученное Хэмилтоном и Брэди (интерполированное для  $20^\circ \text{C}$ ), составляет  $1,2 \cdot 10^{-6}$  сек, и расхождение становится более чем 30-кратным. Фактически, однако, данные Берга очень ненадежны, так как область времен  $\sim 10^{-5}$  сек находилась на пределе возможностей его аппаратуры. Наши данные<sup>13, 41</sup>, полученные с более совершенным прибором, показывают, что граница взаимозаменяемости находится вблизи  $1 \cdot 10^{-5}$  сек при комнатной температуре, а тогда расхождение расчета с опытом становится всего 8-кратным, почти таким же, как оно и было. Следует еще учесть влияние поверхности кристаллов на  $t_n$ , столь явно продемонстрированное в упоминавшихся опытах с «поляризационными» импульсами. Именно, в «примитивных» кристаллах Хэмилтона и Брэди, где это влияние много меньше,  $t_n$  также должно быть меньшим, чем в кристаллах химически сенсibilизированных эмульсий, применявшихся в опытах Берга и наших. Таким образом, имеющиеся расхождения не дают оснований для определенных заключений против общепринятых выводов из опытов Берга.

Если приведенные соображения, возможно, и не устраняют до конца расхождений расчета с опытом, то они, во всяком случае, говорят не в пользу теории Митчелла. Действительно, если механизм ионной стадии фотографического процесса диффузионный, а не кулоновский, то скорость движения ионов должна быть меньшей, а длительность ионной стадии соответственно большей, чем следует из расчета, приведенного в разделе 2. На самом деле имеет место обратное, и, следовательно, движение ионов обусловлено не диффузией, а притяжением закрепившихся электронов.

Другие аргументы Хэмилтона и Брэди против обычной трактовки опытов Берга основаны на несоответствии значений  $U$ , найденных в прямых фотографических опытах и при измерении проводимости. Эти аргументы еще менее убедительны, чем изложенные выше. В качестве результата, подлежащего сравнению с данными Хэмилтона и Брэди, взято значение  $U = 0,69$  эв, полученное Уэббом<sup>42</sup> из анализа отклонений от закона



взаимозаместимости в области малых времен освещения при разных температурах. Действительно, результат Уэбба много ближе к  $U$  для высокотемпературной проводимости ( $\sim 0,8$  эв), чем для низкотемпературной ( $0,36$  эв) и, во всяком случае, далек от найденного авторами значения  $0,42$  эв. Однако результат Уэбба явился следствием достаточно произвольного и грубого анализа экспериментальных кривых невязимозаместимости; в частности, влияние температуры на кривые почему-то сводилось только к параллельному их сдвигу. Такое грубое приближение не находит подтверждения ни в каких других экспериментальных данных<sup>11-13</sup>. и полученное таким путем значение  $U$  может дать лишь порядок величины. Гораздо точнее можно найти  $U$  на тех же кривых из температурного смещения границы области взаимозаместимости; соответствующие значения  $U$  составляют, по данным нашей работы<sup>13</sup>,  $0,41$  эв для интервала температур от  $+60$  до  $-20^\circ\text{C}$  и, по данным Берга<sup>11</sup>,  $\sim 0,4$  эв в интервале от  $+20$  до  $-78^\circ\text{C}$ , в очень хорошем согласии с Хэмилтоном и Брэди. Таким образом, расхождение значений  $U$  из фотографических и электрических измерений, послужившее основой для далеко идущих выводов, в действительности не существует.

Наименее выясненным после всех проведенных опытов остался вопрос о том, является ли проводимость в эмульсионных кристаллах при комнатной температуре поверхностной или объемной. Совпадение значения  $U$  в опытах Хэмилтона и Брэди с полученным ранее Шапиро и Кольтгофом как будто указывает на поверхностный характер проводимости, в то время как из опытов Клейна и Матеека (см. выше) следует объемный ее характер. Нужно, правда, заметить, что Шапиро и Кольтгоф не представили строгих доказательств поверхностного характера проводимости, и поэтому совпадение значений  $U$  лишь указывает на тождественность процессов в эмульсионных кристаллах и прессованных или спеченных порошках, но недостаточно для установления природы этих процессов. Во всяком случае, этот вопрос нуждается в более детальном изучении.

## 5. ЭЛЕКТРОННАЯ И ДЫРОЧНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $\text{AgNaI}$ В ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

При изучении электронной стадии в кристаллах  $\text{AgNaI}$  интерес представляет, в отличие от ионной стадии, не только измерение подвижности, времени жизни и некоторых других характеристик носителей тока, но и установление природы участвующих в этой стадии носителей, в частности роли положительных дырок. До недавнего времени большая часть подобных исследований выполнялась на крупных монокристаллах. Хотя благодаря им мы получили многочисленные сведения по этим вопросам, полученные таким путем данные в еще меньшей степени могут быть перенесены на эмульсионные микрокристаллы, чем данные об ионной стадии. Согласие данных для макро- и микрокристаллов не всегда распространяется даже на порядок величины вследствие того огромного влияния, которое оказывают на результаты измерений нарушения решетки, поверхность кристаллов (в том числе внутренние грани), присутствие примесей, вплоть до ничтожных концентраций, и т. д. Перечисленные факторы значительно осложняют эксперимент, гораздо больше, чем при исследовании ионной стадии. Поэтому многие работы все еще ставятся на крупных кристаллах с хорошо контролируемой степенью совершенства решетки и точно заданным химическим составом. Тем не менее, по мере совершенствования техники эксперимента стали появляться и работы, выполненные непосредственно на эмульсионных кристаллах. Мы здесь рассмотрим обе группы работ.

С методической стороны характерной особенностью, отличающей изучение электронной стадии в электрическом поле, является опережение засветки относительно поля вместо запаздывания ее, как при изучении ионной стадии. Эта схема принята уже в первых работах Хейнса и Шокли<sup>43, 29</sup>, которыми было положено начало изучению электронных процессов в  $\text{AgI}$  с помощью импульсных полей, и сохранилась без существенных изменений во многих последующих работах. Другой особенностью методики изучения электронных процессов является выбор столь малой длительности светового импульса, что ионные процессы еще

не успевают оказать заметное влияние на поле внутри кристаллов; таким образом, отпадает необходимость вести опыты при низких температурах и получать данные, ценность которых в обычных для фотографии условиях сомнительна.

В опытах Хейнса и Шокли, как и в ряде других, объектом являлось  $\text{AgCl}$ , представляющее ряд удобств по сравнению с  $\text{AgBr}$  при полном сходстве основных свойств. Электроны образовывались в поверхностном слое крупных прямоугольных монокристаллов в результате периодического импульсного экспонирования (длительность импульса 1—5 мксек при повторяемости 500—1000 сек<sup>-1</sup>). Спектральный состав света был та-ким, что свет полностью поглощался в слое толщиной  $< 10^{-3}$  см; следовательно, только в этой части кристалла первоначально имелись электроны. Наложени-

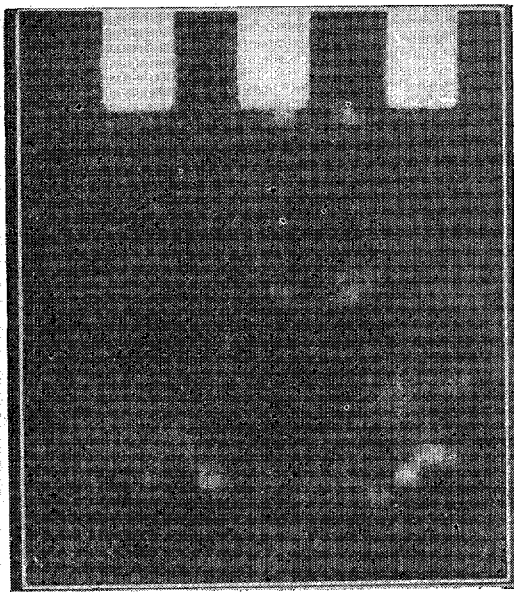


Рис. 7. Колонки фотолитического  $\text{Ag}$  в крупных монокристаллах  $\text{AgCl}$ , возникшие на глубине, до которой электрическое поле смещало электроны (изображение негативное).

ем синхронизованного импульсного поля (длительность импульса также 1—5 мксек) удавалось сместить электроны в кристалле на макроскопически большие расстояния, в отдельных случаях до 15 мм. При достаточно большой экспозиции можно было наблюдать появление колонок фотолитического  $\text{Ag}$ , идущих от поверхности в глубь кристалла в направлении, противоположном полю (рис. 7). Если в кристаллах встречались внутренние поверхности, сдвиги и т. д., на них отложение  $\text{Ag}$  происходило особенно интенсивно, делая тем самым нарушения видимыми на глаз. В некоторых опытах на тех же кристаллах изучался эффект Холла; при направлении магнитного поля, перпендикулярном к электрическому, наблюдалось искривление колонок  $\text{Ag}$ . Знак и тем самым природа носителей вполне определялись знаком приложенного поля, поэтому все проведенные измерения характеризуют именно электроны проводимости в решетке  $\text{AgCl}$ .

Основные количественные результаты Хейнса и Шокли следующие. Дрейфовая подвижность ( $\mu_D$ ) и холловская подвижность ( $\mu_H$ ) в пределах погрешности опыта оказались одинаковыми (соответственно 49,5 и 51 см<sup>2</sup>/в·сек при 25° С), что должно, по мнению авторов, указывать, во-первых, на преобладающую роль акустических колебаний по сравнению

с оптическими в рассеянии электронов решеткой и, во-вторых, на очень малую долю, которую составляет суммарная длительность пребывания электрона в мелких ловушках по отношению к времени его жизни  $\tau$ . Последнее составляет в образцах, не подвергавшихся отжигу для снятия напряжений, 2  $\mu\text{сек}$ , а после отжига увеличивается до 10  $\mu\text{сек}$ . Средняя длина свободного пробега электрона равна 33 Å, и до окончательного захвата электроны проходят около  $2 \cdot 10^9$  постоянных решетки.

Измерения такого рода на крупных монокристаллах повторялись затем неоднократно. Зюптиц<sup>44</sup>, наблюдавший распространение фотолитического Ag в глубину монокристаллов AgCl при постоянном ультрафиолетовом экспонировании и импульсном поле (600  $\text{имп/сек}$  длительностью 1  $\mu\text{сек}$  каждый при напряженности  $(4-6) \cdot 10^3$   $\text{в/см}$ ), нашел  $\mu_D = 52$   $\text{см}^2/\text{в.сек}$  при комнатной температуре, в полном согласии с Хейнсом и Шокли. Однако  $\tau$  для электронов составляло у Зюптица всего  $\sim 0,1$   $\mu\text{сек}$ , если образцы обладали высокой степенью чистоты. До значений  $\sim 10$   $\mu\text{сек}$ , полученных Хейнсом и Шокли,  $\tau$  доходит за счет воздействия воздуха и влаги, как полагает автор, благодаря ионам  $\text{O}^{2-}$  и катионным примесям, адсорбируемым на дислокациях. Некоторые двухвалентные примесные ионы в решетке (например,  $\text{Ca}^{2+}$ ), особенно расположенные вдоль дислокаций, действовали как ловушки и снижали  $\mu_D$  (до  $\sim 40$ ). Браун<sup>45</sup>, используя чередование импульсов света и поля, получил в AgCl значение  $\tau$  для электронов  $\leq 10^{-2}$   $\mu\text{сек}$ , если кристаллы отожжены и не содержат следов Ag и  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; на воздухе или в присутствии влаги  $\tau \sim 10$   $\mu\text{сек}$ . В этих же условиях была сделана попытка измерить  $\tau$  дырок, и результат получился отрицательным. Это должно означать, исходя из пределов разрешения аппаратуры во времени, что  $\tau < 4 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{сек}$ ; впрочем, как будет видно из дальнейшего, имеется и иная трактовка данного результата. Для  $\mu_D$  получено значение, близкое к предыдущим: 46  $\text{см}^2/\text{в.сек}$ .

В других работах группы Брауна исследовалось поведение кристаллов AgCl при низких температурах. Так, ван Хейнинген и Браун<sup>46</sup> в интервале температур 6,5 — 178° K наблюдали резкое уменьшение сдвига электронов вместе с температурой, которое обусловлено участием захватом их ловушками. По этим данным удалось оценить концентрацию и глубину ловушек, имеющих в кристаллах. Отчетливо выявилось существование двух групп ловушек — малочисленных глубоких ( $\sim 0,5$  эв) с концентрацией  $\sim 10^{12} - 10^{15}$   $\text{см}^{-3}$  и мелких ( $< 0,1$  эв) в количестве, много большем, чем глубокие; при комнатной температуре, как можно думать, мелкие ловушки не эффективны. Подвижность положительных дырок в данных опытах не была обнаружена. При последующем исследовании эффекта Холла на AgCl при очень низких температурах (8° K) Кобаяси и Браун<sup>47</sup> также не обнаружили участия дырок в проводимости. Измерение  $\mu_D$  электронов не дало определенного результата вследствие большой (и недостаточно стабильной) роли многократного временного захвата электронов ловушками. Во всяком случае, равенство  $\mu_D = \mu_H$ , имевшее место при комнатных температурах, уже не соблюдалось.

Некоторые данные получены Брауном с сотрудниками и для AgBr, более важного для фотографии. Особенных различий, впрочем, между AgBr и AgCl не обнаружено. При комнатной температуре на воздухе  $\tau$  электронов оказалось<sup>48</sup>  $\sim 1$   $\mu\text{сек}$ , т. е. несколько меньше, чем для AgCl при тех же условиях; в вакууме  $\tau$  для AgCl и AgBr одного порядка, а именно  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{сек}$ . При изучении эффекта Холла в области низких температур<sup>49</sup>  $\mu_H$  получилась того же порядка, что и для AgCl. Температурная зависимость  $\mu_H$ , выраженная в виде  $\ln \mu_H = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , убывающая, строго линейная при  $T > 40^\circ \text{K}$ , что характерно для оптических, а не акустических

колебаний решетки; такой же вывод (кстати, противоречащий Хейнсу и Шокли) был ранее<sup>46,47</sup> сделан для AgCl. Дырочная проводимость в AgBr, как и в AgCl, не обнаружена.

Движение носителей тока в крупных кристаллах AgHal исследовалось также в связи с использованием таких кристаллов в качестве детектора ядерных частиц. Полученные данные в общем хорошо согласуются с данными группы Брауна. Так, в AgBr при 77° К  $\mu_D$  составляла 210  $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  по одним данным<sup>50</sup> и 240  $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  — по другим<sup>51</sup>. Концентрация ловушек при этом была  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau$  равнялось 6,3  $\text{мксек}$ . При тех же условиях в AgCl получены значения<sup>51</sup>:  $\mu_D = 60\text{—}70 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  (меньше, чем у Хейнса и Шокли),  $\tau = 1,2\text{—}3,6 \text{ мксек}$ , концентрация ловушек от 5 до  $15 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . С повышением температуры  $\mu_D$  понижалась, составляя для AgBr при 200° К менее 100  $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ , а для AgCl — порядка значений, указанных Хейнсом и Шокли. Ни в одном случае участие дырок в проводимости не наблюдалось.

Впервые о подвижности дырок в AgHal сообщил Смит<sup>52</sup> со ссылкой на неопубликованные данные Мура. По его сведениям, при температуре —100° С в AgCl величины  $\mu_D$  составляли для электронов и положительных дырок 70 и 41  $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  соответственно, а  $\tau$  было одинаковым для обоих носителей — 1,5  $\text{мксек}$ . Эти данные никогда затем не были подтверждены, хотя они могли бы вызвать интерес в связи с допущением Митчелла о большей подвижности дырок, чем электронов. Более того, если бы эти данные подтвердились, то с учетом высказанных Митчеллом и Моттом<sup>22</sup> соображений о различии температурного хода подвижности для дырок и электронов — росте  $\mu$  с температурой для первых и убывании для вторых — допущение Митчелла сразу получило бы убедительное подкрепление. Однако Митчелл оставил эти данные без должного внимания и ссылаясь (см. его обзор<sup>6</sup>) на чисто качественные результаты по рассасыванию фотолитического Ag или изменению проводимости в кристаллах AgHal в атмосфере галоидов. Когда же подобными методами в самое последнее время удалось получить достоверные количественные данные о подвижности дырок, то оказалось, что они говорят против допущения Митчелла, а заодно вводят на нет значение данных, сообщенных Смитом.

В частности, Хэмм<sup>25</sup> на крупных монокристаллах AgBr, с одной стороны напыленных слоем Ag, получил следующее. При инжекции дырок со стороны, противоположной напыленной (использовалась монокроматическая ультрафиолетовая засветка 365  $\text{мксек}$ , для которой ослабление в  $e$  раз происходило в толщине 1,5  $\text{мк}$ ), можно было наблюдать постепенное обесцвечивание слоя Ag, если к кристаллам одновременно прикладывалось электрическое поле подходящего направления; в отсутствие поля обесцвечивание не наблюдалось. По скорости обесцвечивания были определены  $\mu_D$  и  $\tau$  дырок, оказавшиеся равными 0,5  $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$  и 20  $\text{мксек}$ . Того же порядка значение, но уже для  $\mu_n$  (которая всегда  $\geq \mu_D$ ), получили Хенсон и Браун<sup>53</sup> при исследовании эффекта Холла на образцах AgBr с инжекцией дырок из атмосферы Br: при 27°С  $\mu_n$  составляла 1,7  $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ . Таким образом, подвижность дырок была всегда на 1,5—2 порядка меньше, чем подвижность электронов в сравнимых условиях.

Движение электронов и дырок в кристаллах AgBr наблюдалось также в работе Уэста и Сондерса<sup>24</sup>, исследовавших глубинное распределение фотолитического Ag в зависимости от примесей веществ, известных в фотоэмульсионной технологии как химические сенсibilизаторы. Среди осуществленных ими опытов интересно отметить прежде всего те, где сообщение отрицательного потенциала поверхности кристалла, противоположной освещаемой (причем свет поглощался полностью в толщине, значительно меньшей, чем расстояние между этими поверхностями),

приводило к обращению почернения этой поверхности вследствие движения к ней дырок. Отметим, что в той же работе были получены и некоторые другие результаты, позволяющие непосредственно судить о роли дырок в фотолизе  $\text{AgHal}$ . Так, не подтвердилась постулированная Митчеллом неизбежность рекомбинации электронов и дырок, пришедших к одному и тому же участку поверхности. Скорее можно было говорить о действии дырок (т. е. атомарного  $\text{Br}$ ) на атомы  $\text{Ag}$  уже после того, как электроны совместно с ионами  $\text{Ag}^+$  образовывали такие атомы. Укажем также обнаруженное Уэстом и Сондерсом одинаково эффективное акцептирование дырок и электронов промежуточным слоем  $\text{Ag}_2\text{S}$  в составных кристаллах (типа «сандвича»), о чем уже упоминалось в разделе 2.

Во всех до сих пор изложенных работах осуществлялись экспозиции, достаточные для образования прямого почернения. Экспозиции меньшие, образующие  $\text{Ag}$  в виде скрытого изображения, для экспериментов с наложением поля на крупные монокристаллы нецелесообразны ввиду невозможности усилить  $\text{Ag}$  внутри кристаллов проявлением и тем сделать его наблюдаемым. Экспозиции на уровне скрытого изображения впервые оказалось возможным использовать только в экспериментах с объектами иного типа — поликристаллическими тонкими плоскопараллельными пластинками, выращенными из расплава  $\text{AgHal}$  между двумя стеклами. Такие объекты, рассматриваемые как модель фотографической эмульсии, широко применялись Митчеллом с сотрудниками в разнообразных опытах, среди которых были и опыты с наложением поля. Последние, впрочем, занимают в работах группы Митчелла незначительное место и имеют чисто качественный характер.

В одной серии опытов Митчелла<sup>54</sup> образцы, помещенные между пластинами конденсатора, подвергались действию синхронных импульсов (50  $\mu\text{сек}$ ) света и поля невысокой напряженности. В образцах, химически несенсибилизированных, обнаруживалось только глубинное (внутреннее), но не поверхностное скрытое изображение, как полагают авторы, вследствие рекомбинации его с  $\text{Br}$  на поверхности. Таким образом, поле в этих опытах не смогло пространственно разделить электроны и дырки. В сенсибилизированных образцах отмечено выделение  $\text{Ag}$  под анодом, что указывает на связь первой стадии фотолиза с движением электронов (вывод, от которого Митчелл впоследствии<sup>6,22</sup> отказался). Отмечено также, что границы зерен в поликристаллах мешали диффузии электронов. В другой серии опытов<sup>55</sup> использовались повторяемые 1 раз в секунду световые импульсы 1  $\mu\text{сек}$  и импульсы поля 100  $\mu\text{сек}$  при максимальном напряжении на пластинах 10  $\text{кв}$  и расстоянии между ними  $\sim 7$   $\text{мм}$ . Вновь было отмечено отсутствие поверхностного скрытого изображения у несенсибилизированных и присутствие его у сенсибилизированных образцов. Новым результатом в этих опытах явилось отчетливое смещение скрытого изображения (только поверхностного, но не глубинного) из освещаемой части кристалла в сторону анода.

Группой Митчелла впервые осуществлены также опыты по изучению действия электрического поля на фотолиз непосредственно в эмульсионных кристаллах<sup>55</sup>. Использовалась крупнозернистая (до 8  $\mu\text{к}$ ) эмульсия с кристаллами пластинчатой формы. Применяя ту же методику, которая позволяла смещать скрытое изображение в поликристаллических образцах, авторы не смогли, однако, добиться аналогичного результата на эмульсионных кристаллах: скрытое изображение, если и обнаруживалось за пределами освещаемой части кристалла, распределялось по периферии совершенно произвольно, независимо от полярности.

Первые определенные результаты в отношении действия поля на кристаллы фотоэмульсии получил Уэбб<sup>39</sup>. В его опытах препараты очень

крупнозернистой (до 10  $\mu\text{к}$ ) эмульсии многократно засвечивались импульсами длительностью 3,33  $\mu\text{сек}$  каждый с повторяемостью до 500 раз в 1 сек. За каждым световым импульсом следовал импульс поля длительностью 20  $\mu\text{сек}$  при напряженности на эмульсии (т. е. с учетом диэлектрических проницаемостей  $\text{AgHal}$  и желатины) 11  $\text{кв/см}$ . Уровень экспозиции подбирался таким, чтобы получить прямое почернение. Запаздывание поля относительно света могло задаваться в пределах от 0 до 44  $\mu\text{сек}$ . Был наблюден отчетливый сдвиг фотолитического  $\text{Ag}$ , образующегося в кристаллах, в сторону анода; этот результат определенно указывает на электронную природу первой стадии фотолитиза в согласии с механизмом Гэрни—Мотта. При изменении времени запаздывания поля относительно света сдвиг сохранялся максимальным для времен до 10  $\mu\text{сек}$ , затем постепенно уменьшался и при запаздывании  $\sim 20 \mu\text{сек}$  исчезал полностью.

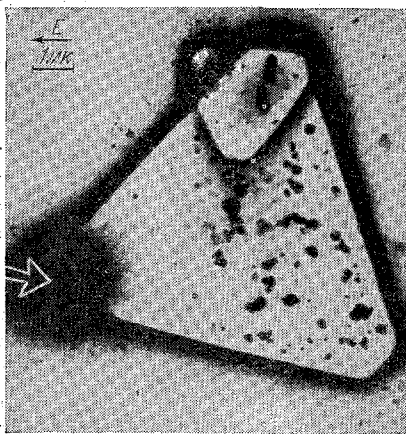


Рис. 8. Оболочка экспонированного эмульсионного микрокристалла со смещенным прямым почернением и бромным «облаком».

Как это первоначально интерпретировалось,  $\tau$  электронов составляет, таким образом, в среднем  $\sim 15 \mu\text{сек}$ , в хорошем согласии с данными, полученными на крупных монокристаллах. Однако в дальнейших работах были получены совсем иные, много меньшие значения  $\tau$ , а величина 15  $\mu\text{сек}$  приобрела иной смысл.

Вслед за работой Уэбба из той же лаборатории (фирмы Кодак) вышла еще одна работа (Хэмилтон, Хэм и Брэди<sup>18</sup>), технически более совершенная и охватывающая наряду с прямым почернением также скрытое изображение. Авторы пользовались синхронными импульсами света 0,85  $\mu\text{сек}$  (750 или 60  $\text{имп/сек}$ ) и поля по 0,85 или 16  $\mu\text{сек}$  (в последнем случае только 60  $\text{имп/сек}$ ) при напряженности поля в эмульсии  $\sim 1,5 \cdot 10^4 \text{ в/см}$ .

В некоторых случаях применялись замедленные импульсы поля, так называемые «поляризационные» (о них уже говорилось в разделе 4). Уровень освещенности в пределах отдельного импульса подбирался так, чтобы количество фотоэлектронов, образованных во время импульса, было недостаточно для возникновения объемного заряда, способного компенсировать внешнее поле. Основная часть опытов была выполнена, как обычно, на крупнозернистой ( $> 5 \mu\text{к}$ ) «примитивной» эмульсии, но были использованы также эмульсии с меньшим размером кристаллов (до 1  $\mu\text{к}$ ), в том числе химически сенсibilизированные. Методика приготовления и обработки образцов описана в разделе 3.

Была обнаружена резкая асимметрия распределения  $\text{Ag}$ -центров в кристаллах как для прямого почернения (рис. 8), так и для скрытого изображения (см. рис. 4). Сдвиг скрытого изображения обнаружен на всех уровнях экспозиции, начиная от пороговой. Доля общего числа центров, смещенных данным полем в кристаллах данной эмульсии, не зависела от уровня экспозиции. Постоянство доли смещенных центров наблюдалось также при одинаковых экспозициях, осуществленных на разных уровнях освещенности, несмотря на то, что величина образующихся центров закономерно убывала с ростом освещенности (явление, причины которого изложены в разделе 2). Направление смещения  $\text{Ag}$ -центров говорит

определенно об электронной природе первой стадии фотолиза на уровне скрытого изображения, как и на уровне прямого почернения. Индивидуальные особенности эмульсий, использованных в данной работе, несмотря на все их различия, ни в какой мере не влияли на этот основной результат, хотя отчетливость его была много больше на «примитивных» эмульсиях, чем на сенсibilизированных.

Из других результатов группы Хэмилтона особый интерес представляет «облако» на катодной стороне кристалла с прямым почернением (см. рис. 8). В отсутствие поля «облако» равномерно распределялось по периметру кристалла, а при меньших экспозициях, образующих только скрытое изображение, не наблюдалось вовсе. Отсюда сразу выясняется его природа: облако состоит из брома, связанного желатиной, и, судя по местоположению, должно было возникнуть за счет положительных дырок (атомарного Br), смещенных полем. Поиски смещения дырок на уровне скрытого изображения не дали ничего определенного — те изменения, которые удалось наблюдать в специальных опытах с переменной направлением поля во время экспонирования, не выходили за пределы изменений, встречавшихся в контрольных опытах без поля.

Еще одним важным результатом рассматриваемой работы является тот факт, что за время наикратчайшего импульса ( $0,85 \text{ мксек}$ ) почти все электроны, смещенные на край кристалла, оказывались захваченными там. Следовательно,  $\tau$  электронов  $\leq 0,85 \text{ мксек}$ , хотя неясно, в какой мере это значение верно в отсутствие поля, когда захват электронов происходит вблизи поверхности кристалла с ее высокой концентрацией ловушек. Во всяком случае, в работе Хэмилтона и др. значение  $\tau$  оказалось много меньшим, чем в работе Уэбба при сравнимых условиях.

Все изложенное в общем продемонстрировало осуществление механизма Гэрни—Мотта на любой стадии фотолиза. Оставалась, однако, известная неопределенность результатов в отношении роли дырок в эмульсионных кристаллах, а также в отношении величины  $\tau$ , и поэтому работа была продолжена. Итоги ее, опубликованные сравнительно недавно<sup>33, 26</sup>, дали весьма полный материал о поведении всех носителей — электронов, положительных дырок, катионов — не только с качественной, но и с количественной стороны; часть данных, относящихся к ионной стадии, мы уже рассмотрели раньше.

Прежде всего были установлены некоторые новые факты, касающиеся прямого почернения. Бромное «облако» (см. рис. 8) удалось полностью уничтожить купанием эмульсии до начала опыта в растворе  $\text{NaNO}_2$ , известного как акцептор Br. Смещение фотолитического Ag в кристаллах такой эмульсии исчезало при запаздывании поля относительно засветки на  $\leq 1 \text{ мксек}$ , тогда как в кристаллах эмульсии, не обработанной  $\text{NaNO}_2$ , смещение Ag и Br сохранялось вплоть до времен запаздывания  $10\text{--}15 \text{ мксек}$  и исчезало одновременно для Ag и Br. Значит, носителями, ограничивающими возможность смещать прямое почернение, являются дырки, и именно к ним относится измеренное Уэббом значение  $\tau$ ; для электронов  $\tau$  много меньше. Этим устраняется несоответствие между результатами Уэбба и группы Хэмилтона. Полное подтверждение такая интерпретация получила в последующих опытах со смещением скрытого изображения.

Приведем сразу же основные результаты, касающиеся смещения скрытого изображения; за подробностями о характеристиках импульсов света и поля и способе выражения асимметрии распределения Ag-центров отсылаем читателя к разделу 4, где уже изложена часть этой работы. Наиболее важные зависимости показаны на рис. 9, где в полулогарифмическом масштабе представлена асимметрия  $\Delta$  скрытого изображения как

функция времени запаздывания  $t_e$  поля относительно засветки для двух типов импульсов поля — «мгновенного» прямоугольного длительностью 3 мксек и медленного «поляризационного». Прежде чем обсуждать эти кривые, отметим два обстоятельства, облегчающие их истолкование. Во-первых, как показал специальный анализ, сделанный авторами, при смещении полем фотоэлектронов (а не ионов, как в разделе 4)  $\Delta$  имеет точный физический смысл: эта величина прямо выражает долю, составляемую электронами, смещенными на анодную сторону ( $n_1$ ), от общего числа фотоэлектронов, образовавшихся в кристалле ( $N$ ). Во-вторых, характер релаксации поля в кристалле зависит от типа импульса. Так, действие импульса длительностью 3 мксек можно обнаружить по смещению только

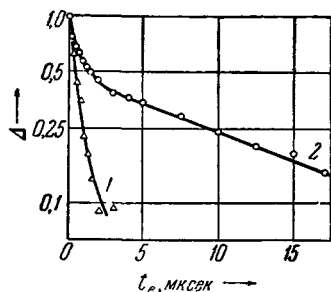


Рис. 9. Зависимость асимметрии распределения скрытого изображения от времени запаздывания импульса электрического поля относительно засветки.

1 — «мгновенный» прямоугольный импульс поля, 2 — «поляризационный» импульс поля.

тех носителей, которые успевают затем попасть в ловушки еще до окончания импульса. Резко выраженный эффект обращения поля в момент окончания импульса приводит к тому, что все носители с большим временем жизни практически не будут смещены, благодаря почти одинаковым сдвигам в прямом и обратном направлениях. Напротив, для «поляризационного» импульса ход релаксации ничем не искажается, и можно проследить кинетику захвата для носителей с любым значением  $\tau$ .

Обратимся теперь снова к рис. 9. Если прямолинейную часть кривой 2 экстраполировать до пересечения с осью ординат, то разность экстраполированных и истинных значений  $\Delta$  дает кривую, близкую по виду и по численным значениям к кривой 1 на том же рисунке. Таким образом, полная кривая релаксации поля для широкого интервала изменения  $t_e$  отчетливо распадается на две компоненты, характеризующие, очевидно, две группы носителей с весьма различающимися значениями  $\tau$ . Простейшим способом установления природы этих групп явилось повторение тех же опытов на препаратах эмульсии, обработанных в уже упоминавшемся растворе  $\text{NaNO}_2$ . Короткоживущая компонента не претерпевала при этом никаких изменений, долгоживущая же значительно смещалась на графике вниз параллельно самой себе. Следовательно, последняя компонента должна быть дырочной, а ее смещение связано с тем, что действие Вг на катодной стороне уменьшается благодаря добавочному акцептированию и число образующихся там центров ( $n_2$ ) соответственно растет, уменьшая асимметрию ( $\Delta$ ) распределения Ag. Поведение короткоживущей компоненты при введении  $\text{NaNO}_2$  в эмульсию, как и ее длительность (вполне согласующаяся с прежними результатами<sup>18</sup>), говорят с несомненностью об электронной природе ее. Таким образом, из одного опыта имеется возможность найти закономерности поведения обоих типов носителей, участвующих в электронной стадии. Предложенная трактовка кривых  $\Delta = f(t_e)$  исключительно важна для проверки утверждения Митчелла о малом  $\tau$  дырок сравнительно с  $\tau$  электронов; как можно видеть, полученные кривые опровергают это утверждение. Следовательно, отпадает и другое утверждение Митчелла — что дырочная проводимость не могла быть наблюдаена во многих опытах (в том числе изложенных выше) именно вследствие малости  $\tau$  дырок.

Количественные закономерности электронной и дырочной проводимости легко находятся из анализа кривых на рис. 9. Так, если короткоживущую



компоненту представить в виде графика  $\Delta_0/\Delta = f(t_e)$  (где  $\Delta = \Delta_0$  при  $t_e = 0$ ), то она оказывается линейно возрастающей функцией. Учítывая, что для электронов  $\Delta = n_1/N$ , и заменяя  $\Delta_0/\Delta$  через  $N_e/N_0$  ( $N_e$  — число свободных электронов в кристалле спустя время  $t_e$  после засветки), мы приходим к гиперболическому закону спада́ния электронной фотопроводимости:  $N_e = N_0/(1 + at)$ . Аналогичная зависимость, хотя и с дробным показателем степени гиперболы, установлена Мейкляром<sup>56</sup> для релаксации фотопроводимости на крупных моно- и поликристаллических образцах AgBr и AgCl. Из наклона прямой  $\Delta_0/\Delta = f(t_e)$   $\alpha$  оказывается равной  $3,7 \text{ мксек}^{-1}$ , т. е. время половинного спада́ния электронной проводимости равно  $0,27 \text{ мксек}$ . Анализ долгоживущей компоненты еще более прост: из линейности полулогарифмического графика сразу следует, что число свободных дырок убывает по экспоненциальному закону  $N_h = N_0 e^{-t/\tau}$ , причем  $\tau_h \sim 15 \text{ мксек}$  при комнатной температуре, как и для прямого почернения.

Гиперболический закон спада́ния электронной проводимости еще не доказывает его бимолекулярный (рекомбинационный) механизм, поскольку, как показали опыты, отсутствует обязательная в таком случае зависимость спада́ния от освещенности. Однако электроны не находятся все время и на уровнях проводимости, так как это привело бы к экспоненциальному закону. При подвижности такой, как в крупных кристаллах, за время порядка десятых долей микросекунды электрон успел бы побывать возле каждого иона в эмульсионном кристалле и был бы захвачен растущими Ag-центрами. Число и размеры последних растут с освещенностью и экспозицией; тем не менее, оба фактора, как показал опыт, не влияют на спада́ние проводимости. Наиболее вероятным механизмом можно считать кратковременный захват электронов на уровнях прилипания с последующим тепловым выбрасыванием в полосу проводимости, повторным захватом и т. д. Именно к такому захвату следует относить измеренное  $\tau$ . Подвижность  $\mu_D$  электронов, оцениваемая по сдвигу Ag-центров в микрокристаллах, составляет всего  $\sim 0,2 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ , на два порядка ниже, чем  $\mu_D$  в крупных монокристаллах и  $\mu_H$  (поскольку в последних  $\mu_D = \mu_H$ ). Из соотношения  $\mu_D$  и  $\mu_H$  можно оценить соотношение времен, в течение которых электрон находится в полосе проводимости и ловушках; оно оказывается  $\sim 1 : 100$ . Если обнаруженные различия значений  $\mu_D$  в крупных и эмульсионных кристаллах отнести за счет большей роли ловушек в микрокристаллах, то следует также предположить, что эти ловушки расположены преимущественно на поверхности, роль которой в эмульсионных кристаллах много больше, чем в крупных. Можно думать, что глубина таких ловушек, по крайней мере в «примитивных» микрокристаллах, невелика ( $\sim kT$ ), а сами ловушки распределены локально.

Для дырок определение подвижности менее надежно вследствие трудностей измерения их смещения. Во всяком случае, для них  $\mu_D$  составляет  $\sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ , на два порядка меньше, чем для электронов, как и в случае крупных кристаллов<sup>25, 53</sup>. Значение  $\mu_D$  дырок, близкое к полученному в этой работе, измерено недавно<sup>57</sup> в опытах по фотолизу плавляемых слоев AgBr в парах Br. Следовательно, именно благодаря малой подвижности дырок их участие в проводимости оставалось незамеченным во многих опытах (см. выше). Таким образом, тезис, который Митчелл положил в основу критики механизма Гэрни—Мотта, лишается всякого основания.

Значение полученных результатов для механизма образования скрытого изображения отнюдь не исчерпывается опровержением тезиса Митчелла. Упомянем хотя бы еще некоторые важные выводы из работы

Хэмилтона и Брэди. Прежде всего, если сопоставить измеренные ими длительности электронного, ионного и дырочного процессов при комнатной температуре ( $<0,3$ ,  $\sim 1$  и  $\sim 15$  мксек соответственно), то малая конкуренция дырок по отношению к ионам  $\text{Ag}^+$  при нейтрализации заряда закрепившихся электронов становится очевидной. Роль рекомбинации электронов с дырками при образовании скрытого изображения действием света должна быть оценена как ничтожная; речь может идти лишь о последующей рекомбинации  $\text{Ag}$ . К такому же выводу о роли рекомбинации приво-

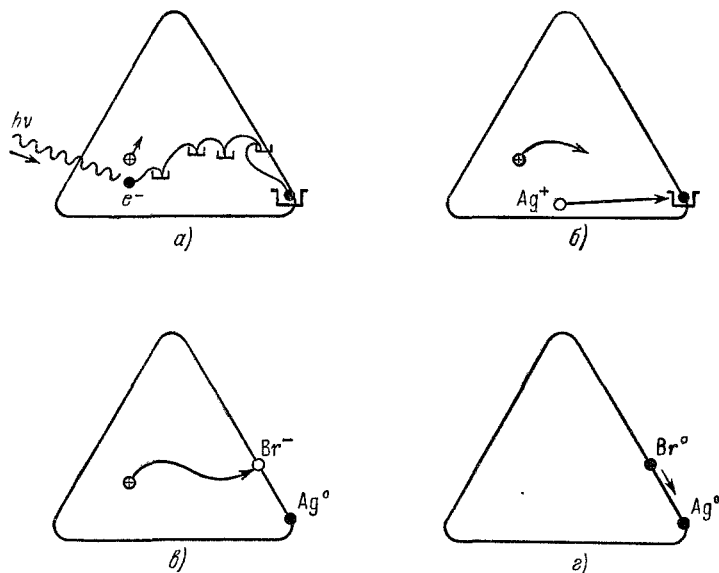


Рис. 10 Схема механизма образования скрытого изображения по Хэмилтону.

а) Поглощение кванта света, образование электрона и положительной дырки, многократные переходы электрона из одной мелкой ловушки в другую, закрепление электрона на глубокой поверхностной ловушке; б) конкуренция за нейтрализацию заряда закрепившегося электрона между ионом  $\text{Ag}^+$  и положительной дыркой, нейтрализация электрона ионом  $\text{Ag}^+$ , образование атома  $\text{Ag}$ ; в) выход положительной дырки на поверхность микрокристалла в месте нахождения одного из ионов  $\text{Br}^-$ ; г) образование атома  $\text{Br}$  и (возможно) реакция его с ранее образовавшимся атомом  $\text{Ag}$ .

дят в последнее время и другие эксперименты, в частности измерения фотопроводимости эмульсионных слоев<sup>58</sup>.

Большое значение для образования скрытого изображения должны иметь обнаруженные Хэмилтоном и Брэди многократные переходы электрона из одной ловушки в другую до окончательного закрепления. Это явствует из следующих соображений. В разделе 2 уже отмечалось, что некоторые чисто фотографические явления, например действие очень кратковременных засветок, не могут быть объяснены без предположения о существовании еще одной стадии — перегруппировки скрытого изображения, завершающей процесс его образования<sup>12,59</sup>; то же относится и к действию частиц на фотоэмульсии<sup>8</sup>. Детальный механизм перегруппировки, сформулированный на основании изучения фотографического действия высокочастотной прерывистой засветки<sup>59</sup>, в качестве важнейшей составной части как раз включал в себя многократные переходы электронов. Однако прямые доказательства существования таких переходов в то время отсутствовали, и для обоснования механизма привлекались данные, полученные<sup>56</sup> при изучении релаксации фотопроводимости

в крупных кристаллах  $\text{AgHal}$ . Теперь же получено непосредственное подтверждение того, что такие переходы имеют место и в эмульсионных кристаллах.

В заключение этого раздела мы приведем наглядную схему процесса образования скрытого изображения (рис. 10), составленную Хэмилтоном<sup>60</sup> по данным изложенной работы; в специальных пояснениях после всего сказанного она не нуждается.

## 6. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Если не касаться собственного действия электрического поля на фотоэмульсионные слои, т. е. образования скрытого или видимого изображения наложением поля без экспонирования, то число работ, посвященных действию поля наряду с экспонированием, пока еще очень мало.

Ноддак, Шаллер и Хеккер<sup>34</sup> с помощью разработанного ими метода «шелушения» (см. раздел 3) исследовали действие электрического поля на чувствительность эмульсий и объемное распределение скрытого изображения в микрокристаллах. Экспонируемая эмульсия (применялась пленка «Агфа-Лауэ») помещалась между двумя стеклянными пластинками, полупосеребренными для получения электрического контакта; зазор между ними составлял 0,57 мм. Пластинкам сообщалась постоянная разность потенциалов до 4 кВ, что соответствовало напряженности поля до  $7 \cdot 10^4$  в/см. Типичные результаты для экспонирования белым светом приведены на рис. 11. Такая же картина наблюдалась и при экспонировании рентгеновскими лучами, хотя исходное распределение Ag было в этом случае несколько иным (именно, доля глубинного скрытого изображения была большей, чем при действии света).

Практический прирост чувствительности в опытах, осуществленных группой Ноддака, невелик. В то же время напряженность поля здесь в несколько раз превышает ту напряженность, которая в опытах группы Хэмилтона была достаточной для полного смещения центров скрытого изображения к поверхности в кристаллах значительно большего размера. Причиной такого различия, можно думать, является химическая сенсibilизация, отсутствовавшая в кристаллах «примитивных» эмульсий американских авторов. Как уже отмечалось в разделе 5, сенсibilизированные эмульсии никогда не давали столь же четкой картины смещения Ag-центров, как «примитивные». Созданные сенсibilизацией примесные центры намного уменьшают свободный пробег фотоэлектронов в эмульсионных кристаллах, что следует, например, из уменьшения фотопроводимости эмульсий в ходе химической сенсibilизации<sup>58</sup>. Поэтому

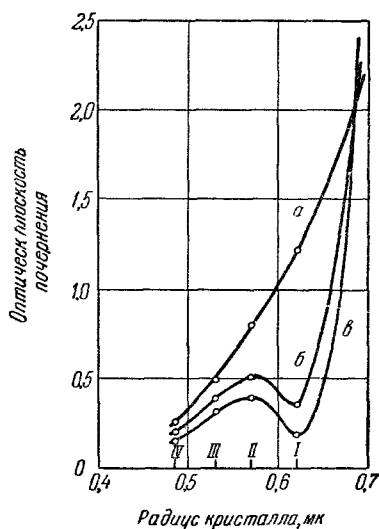


Рис. 11. Зависимость оптической плотности проявленного почернения пленки «Агфа-Лауэ», экспонированной белым светом, от степени растворения микрокристаллов (число операций «шелушения» для каждой экспериментальной точки обозначено римской цифрой рядом с соответствующим радиусом оставшихся кристаллов).

а — без поля, б — поле 17 000 в/см, в — поле 70 000 в/см.

электрическое поле способно извлечь на поверхность таких кристаллов не все возникшие в нем электроны, а лишь сосредоточенные в определенном подповерхностном слое. Действительно, кривыми рис. 11 вполне отчетливо демонстрируется значительное обеднение фотолитическим Ag зон кристаллов, наиболее близких к их поверхностям, и постоянство количества Ag в глубине кристаллов. Характерно, что подобное перераспределение Ag протекает примерно одинаково при экспонировании любым излучением (свет разных длин волн, рентгеновское излучение). Отметим также, что ограниченность свободного пробега электронов в эмульсионных

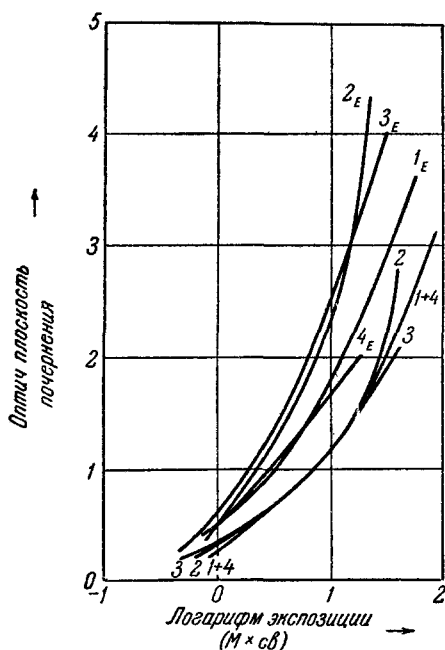


Рис. 12. Характеристические кривые пленки «Кодалит» для четырех параллельных опытов с наложением поля (кривые с индексом) и без поля (кривые без индекса); кривые с одинаковым номером относятся к одному опыту.

Слой эмульсии толщиной 5 мк помещался между двумя прозрачными электродами (стекло со слоем  $\text{SnO}_2$ ), к которым прикладывалась разность потенциалов 1—2 кВ. Напряженность поля составляла, следовательно,  $2 \cdot 10^6 - 4 \cdot 10^6$  е/см. Экспонирование производилось в специальном сенситометре с импульсным источником света при номинальной длительности вспышки  $\sim 10^3$  мксек. Предполагалось, что импульс поля, синхронизованный с засветкой, будет иметь ту же длительность; фактически, однако, никогда не удавалось использовать поле в течение всей экспозиции вследствие быстро наступавшего пробоя, и обычно длительность импульса поля ограничивалась 50 или даже 12 мксек.

На рис. 12 сведены результаты нескольких параллельных опытов Ротштейна на эмульсии типа «Кодалит». Как можно видеть, почернение в присутствии поля всегда существенно выше, чем без поля, особенно в области больших почернений. Контрольными опытами показано отсутствие действия поля без экспонирования, поэтому наблюдаемый прирост

кристаллах уже была косвенно установлена ранее<sup>61</sup> на основании изучения действия мягкого рентгеновского излучения на эмульсии с различными размерами кристаллов; сделанная в этих опытах оценка глубины подповерхностной зоны, из которой электроны могут выйти на поверхность ( $\sim 0,08$  мк), хорошо согласуется с данными рис. 11.

Основной практический вывод, который может быть сделан из опытов группы Нодда: при работе с реальными, фабрично изготавливаемыми эмульсиями необходима многобольшая напряженность электрического поля, чем это было в опытах с «примитивными» и другими специальными лабораторными эмульсиями. Ротштейн<sup>1</sup>, осуществивший наиболее удачные опыты такого рода, смог добиться успеха только с полями еще на два порядка большей напряженности. Высокие напряженности в опытах Ротштейна достигались значительным уменьшением зазора между пластинами; при этом, правда, значительно увеличивалась вероятность пробоя и повышались требования к изолирующим свойствам эмульсии и элементов аппаратуры.

почернения должен быть отнесен только за счет усиления действия света полем. Прирост чувствительности, определяемый, как обычно, по уменьшению экспозиции, необходимой для образования некоторой определенной плотности почернения, составляет, во всяком случае, не менее двукратного, а для больших почернений — порядка пятикратного. Кроме того, как сообщает автор, характер изменения яркости импульсного источника света со временем таков, что от момента наложения поля до его снятия используется всего  $1/17$  часть всей световой энергии, падающей на фотослой за полное время экспонирования. Следовательно, считает Ротштейн, истинный прирост чувствительности в 17 раз выше наблюдаемого и может составить до двух порядков.

Этот результат, если удастся добиться его воспроизводимости, следует считать вполне достаточным для решения задачи программного управления чувствительностью эмульсий. Можно, однако, думать, что истинный прирост чувствительности меньше, чем он оценен Ротштейном. Как следует из многих ранее изложенных работ, в частности Хэмилтона и Брэди, поляризация, возникающая в эмульсионных кристаллах под действием внешнего поля, должна свести к нулю поле внутри кристаллов за время порядка не более десятков микросекунд. Таким образом, вынужденное снятие внешнего поля (из-за пробоя) до конца экспонирования не должно внести существенные изменения в действие света, поскольку к этому моменту внутреннее поле уже в значительной степени релаксировало. Коэффициент «недоиспользования» поля, равный по оценке Ротштейна 17, в действительности вряд ли намного отличен от единицы, и выигрыш в чувствительности составит скорее один порядок, чем два. Тем не менее, и такой прирост чувствительности имеет большое значение для прикладных целей.

По поводу механизма увеличения чувствительности в полях порядка  $10^6$  в/см пока определенных данных не имеется. Можно, например, предположить такое же перераспределение скрытого изображения в объеме кристалла под действием поля, как наблюдали Ноддак и др., в более слабых полях, но только захватывающее соответственно большую глубину. Ротштейн придерживается иной точки зрения, допуская либо пространственное разделение полем электронов и дырок в кристалле, предотвращающее их рекомбинацию, либо возникновение лавины за счет ускорения электронов полем. Первое предположение он считает менее вероятным; в свете ряда работ<sup>24, 26, 53</sup>, рассмотренных нами выше (см. раздел 5), рекомбинацию при образовании скрытого изображения светом можно вообще не принимать во внимание. Второе предположение, совершенно новое для теории фотографического процесса и специфичное для сильных полей, следует рассмотреть более подробно.

Лавина может возникнуть в эмульсионном кристалле в том случае, когда электрон на пути, не превышающем длину его свободного пробега, претерпевает столкновение с одним из валентных электронов и переводит его в полосу проводимости. Этим выполняется функция, для которой в отсутствие поля требуется еще один квант света; иными словами, квантовый выход становится существенно большим единицы. Оценка поля, способного вызвать лавинообразование, дается, следовательно, отношением ширины запрещенной энергетической зоны к длине свободного пробега. Последняя измерена только для крупных кристаллов, и притом AgCl (Хейнс и Шокли<sup>29</sup>), но в грубом приближении годится и для AgBr. Необходимая напряженность поля составляет несколько электрон-вольт на десятки ангстремов, т. е.  $\sim 10^7$  в/см.

С учетом локальных уровней в запрещенной полосе, обусловленных нарушениями структуры в реальных кристаллах, ее следует, возможно,

оценить на порядок ниже, в хорошем согласии с той напряженностью, при которой Ротштейн достиг успешных результатов. Тем не менее к такому согласию надо отнестись с осторожностью. Прежде всего, данные о длине свободного пробега и глубине ловушек столь приблизительны, что не могут гарантировать даже получение правильного порядка величины поля, достаточного для лавинообразования. Еще более важно то обстоятельство, что никаких иных доказательств лавинообразования в кристаллах  $\text{AgNaI}$  мы пока не имеем, и Ротштейн их также не представил. Осторожно следует отнестись и к предположению Ротштейна, что в условиях его опытов лавина могла распространиться из одного эмульсионного кристалла на другие, соседние с ним. Энергия электронов в лавине, исходя из приложенной разности потенциалов, не превышает (скорее всего, и не достигает)  $1-2 \text{ кэВ}$ , а это соответствует пробегу электрона в  $\text{AgNaI}$  не более  $10^{-2} \text{ мк}$ ; следовательно, вероятность выхода лавинных электронов даже из поверхностного слоя кристалла достаточно мала. Таким образом, в настоящее время вопрос о роли электронной лавины в образовании скрытого изображения ни в какой мере не выяснен.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя изложенное, следует прежде всего отметить, что проведенные работы по воздействию электрическим полем на образование скрытого изображения внесли достаточную ясность в основной вопрос фотографической теории. Известная неопределенность в оценке многих экспериментальных фактов, возникшая в последние годы в связи с появлением концепции Митчелла, теперь уже не существует. Стало очевидным, что отказ от большинства сложившихся представлений ради нескольких недостаточно обоснованных гипотез на современном уровне наших знаний ничем не оправдан. Вместе с тем наши знания о деталях процессов, протекающих в кристаллах  $\text{AgNaI}$ , в результате проведенных работ намного расширились, и, что самое главное, в большей степени за счет данных, полученных непосредственно на эмульсионных микрокристаллах, а не на объектах, заменяющих их в целях облегчения эксперимента.

Не менее важным итогом является практическое осуществление значительного повышения чувствительности фотоэмульсий наложением электрического поля во время экспонирования. О потенциальном значении этого метода уже говорилось во вводной части обзора. Важно также, что в результате рассмотренных здесь работ теоретического характера мы располагаем сейчас для практических целей достаточными сведениями о протекании во времени отдельных элементарных процессов и о характеристиках участвующих в них носителей тока, т. е. имеем исходные данные для обоснованного, а не эмпирического подбора управляющего поля.

Вместе с тем ряд вопросов, как теоретических, так и практических, все еще остается нерешенным. В области теории основным пробелом, как нам представляется, следует считать отсутствие достаточной связи между физическим и фотографическим экспериментами. С одной стороны, наблюдается действие поля на каждый из элементарных процессов, составляющих общий механизм образования скрытого изображения, а с другой, наблюдается увеличение проявленного почернения благодаря действию поля при экспонировании. Из последнего видно, что произошло увеличение числа и, вероятно, размеров  $\text{Ag}$ -центров на поверхности эмульсионных кристаллов, но не видно, за счет какого же из элементарных процессов оно произошло, поскольку все эти процессы не безразличны к действию поля. До тех пор, пока мы не будем этого знать, подбор параметров управ-

ляющего поля останется в основе своей «слепым», так как характеристики (в частности длительность) всех составляющих процессов различны, и хотя для каждого из процессов они известны, остается неизвестным, каким из них следует управлять.

Среди практических вопросов, подлежащих решению, важнейшими, и притом взаимосвязанными, являются подбор эмульсий и устранение пробоя. Как предполагалось выше, значительное увеличение напряженности поля в опытах с реальными эмульсиями по сравнению с опытами на «примитивных» эмульсиях оказалось необходимым потому, что в первых свободный пробег электронов в результате химической сенсibilизации много меньше, чем во вторых. Если это правильно, то имеет смысл исследовать регистрирующие свойства «примитивных» эмульсий, тем более, что 100- или хотя бы 10-кратное повышение их чувствительности в момент приложения поля сделает такие эмульсии сравнимыми с многими фабрично изготавливаемыми эмульсиями. Если же использование «примитивных» эмульсий окажется нецелесообразным или соображения, высказанные выше, не подтвердятся, то применение полей  $\sim 10^6$ — $10^7$  в/см неизбежно. Тогда первостепенное значение приобретает устранение электрического пробоя, не существующего при меньших полях. Этот вопрос особенно важен при переходе к эмульсионным слоям большей толщины, чем в опытах Ротштейна, поскольку сохранение заданной напряженности связано с пропорциональным увеличением приложенной разности потенциалов. Впрочем, многое и здесь зависит от свойств эмульсионного слоя, как наиболее часто пробиваемого участка цепи. В частности, можно ожидать улучшения электрических свойств эмульсии за счет замены желатины полимерами; кстати говоря, эта проблема фотографической технологии в настоящее время интенсивно разрабатывается, хотя и не в связи с применением электрического поля.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Rothstein, Phot. Sci. Engng 3, 255 (1959); 4, 5 (1960).
2. А. Бейзер, УФН 52, 377 (1954).
3. A. Beiser, Rev. Sci. Instrum. 21, 1025 (1950).
4. Отчет о пресс-конференции в АН СССР, газ. «Известия» от 25.VIII. 1960.
5. П. В. Мейкляр, УФН 38, 43 (1949).
6. Дж. У. Митчелл, УФН 67, 293, 505 (1959).
7. Дж. Х. Уэбб, УФН 38, 77 (1949).
8. А. Л. Картужанский, УФН 52, 341 (1954).
9. R. W. Gurney, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. 164A, 151 (1938).
10. J. H. Webb, C. H. Evans, J. Opt. Soc. Amer. 28, 249 (1938).
11. W. F. Berg, Proc. Roy. Soc. 174A, 559 (1940).
12. А. Л. Картужанский, УФН 51, 161 (1953).
13. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр, ЖЭТФ 21, 693 (1951).
14. А. Л. Картужанский, ЖЭТФ 26, 763 (1954).
15. J. W. Mitchell, Philos. Mag. 40, 249 (1949).
16. N. F. Mott, Nature 175, 234 (1955).
17. L. E. Miller, F. A. Hamm, Rev. Sci. Instrum. 24, 214 (1953).
18. J. F. Hamilton, F. A. Hamm, L. E. Brady, J. Appl. Phys. 27, 874 (1956).
19. Л. Г. Гросс, П. В. Мейкляр, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 3, 329 (1958).
20. R. Matejecs, Z. Phys. 148, 554 (1957); Photogr. Korresp. 93, 17, 35 (1957).
21. I. Schmidt, R. Meyer, Photogr. Korresp. 95, 185 (1959).
22. J. W. Mitchell, N. F. Mott, Philos. Mag. 2, 1149 (1957).
23. E. A. Sutherns, E. E. Loening, J. Phot. Sci. 4, 154 (1956).
24. W. West, V. I. Saunders, Phot. Sci. Engng. 3, 258 (1959).
25. F. A. Hamm, J. Appl. Phys. 30, 1468 (1959).
26. J. F. Hamilton, L. E. Brady, J. Appl. Phys. 30, 1902 (1959).
27. П. В. Мейкляр, Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 3, 227 (1958).
28. К. В. Чибисов, Усп. научн. фотогр. 7, 3 (1960).
29. J. R. Hayes, W. Shockley, Phys. Rev. 82, 935 (1951).

30. E. Klein, R. Matejес, Z. Elektrochem. **63**, 883 (1959).
  31. F. A. Hamm, J. J. Comer, J. Appl. Phys. **24**, 1495 (1953).
  32. А. Л. Картужанский, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр. **3**, 16 (1958).
  33. J. F. Hamilton, L. E. Brady, J. Appl. Phys. **30**, 1893 (1959).
  34. W. Noddack, H. Schaller, W. Hecker, Wiss. Phot. Konf., Köln, (1956); Sci. et ind. phot. **30**, 280 (1959).
  35. W. Lehfeldt, Z. Phys. **35**, 717 (1933).
  36. I. Shapiro, J. M. Kolthoff, J. Chem. Phys. **15**, 41 (1947).
  37. В. Н. Жарков, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр. **3**, 379 (1958).
  38. K. E. Zimens, Ark. Kemi, Mineral, Geol. **23A**, 1 (1946).
  39. J. H. Webb, J. Appl. Phys. **26**, 1309 (1955).
  40. E. Klein, R. Matejес, Z. Elektrochem. **61**, 1127 (1957).
  41. А. Л. Картужанский, П. В. Мейкляр, ЖЭТФ **21**, 532 (1951).
  42. J. H. Webb, J. Opt. Soc. Amer. **32**, 299 (1942).
  43. J. R. Haynes, W. Shockley, Repts. Conf. on Strength of Solids, 7—9 Aug., 1947, стр. 151.
  44. P. Süptitz, Naturwiss. **44**, 629 (1957); Z. Phys. **153**, 174 (1958).
  45. F. C. Brown, J. Phys. Chem. Solids **4**, 206 (1958).
  46. R. van Heyningen, F. C. Brown, Phys. Rev. **111**, 462 (1958).
  47. K. Kobayashi, F. C. Brown, Phys. Rev. **113**, 507 (1959).
  48. F. C. Brown, Nuovo cimento, Suppl. **2**, 600 (1958).
  49. D. C. Durnham, F. C. Brown, R. S. Knox, Phys. Rev. Letters **5**, 32 (1960).
  50. K. A. Yamakawa, Phys. Rev. **82**, 522 (1951).
  51. Ch. Allemand, J. Rossel, Helv. Phys. Acta **27**, 212 (1954).
  52. L. P. Smith, Semicond. Materials, Butterworths Sci. Publ., L. (1951), стр. 114.
  53. R. C. Hanson, F. C. Brown, J. Appl. Phys. **31**, 210 (1960).
  54. J. M. Hedges, J. W. Mitchell, Philos. Mag. **44**, 357 (1953).
  55. T. Evans, J. M. Hedges, J. W. Mitchell, J. Phot. Sci. **3**, 73 (1955).
  56. П. В. Мейкляр, ЖЭТФ **21**, 42 (1951).
  57. J. W. Luckey, Farad. Soc. Discuss., Kingston, sept. 1959.
  58. Л. Г. Гросс, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр. **5**, 219 (1960).
  59. А. Л. Картужанский, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр. **1**, 10 (1956).
  60. J. F. Hamilton, Phot. colloq. Liege, sept. 1959; Sci. et ind. phot. **31**, 235 (1960).
  61. К. С. Богомолов, Е. П. Добросердова, Н. В. Масленникова, К. В. Старинин, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр. **1**, 241 (1956).
-