

# Воздействие барьерного разряда лавинной формы на галогенсеребряный фотоматериал при заблокированной ионной проводимости

© А.П. Бойченко<sup>†</sup>

Кубанский государственный университет,  
350040 Краснодар, Россия

(Получена 19 сентября 2011 г. Принята к печати 3 октября 2011 г.)

Путем химического воздействия 1-фенил-5-меркаптотетразолом на ионную подсистему микрокристаллов галоидного серебра фотографических эмульсий исследованы процессы формирования изображений барьерного газового разряда лавинной формы, возбуждаемого одиночными видеоимпульсами длительностью  $\sim 7$  мкс. На примерах промышленно выпускаемой рентгеновской фотопленки „RETINA“ и специально изготовленных с эффективными поверхностными и глубинными ловушками электронов в фотоэмульсионных микрокристаллах выявлена избирательная газоразрядная чувствительность фотослоев к полярности прикладываемого напряжения. Показано, что независимо от расположения фотоматериалов в системе конденсатора их чувствительность к барьерному разряду, зажигающемуся при импульсах отрицательной полярности (на электроде, где находится фотоматериал), оказывается выше, чем при положительной.

## 1. Введение

Полупроводниковые системы на основе галогенидов серебра ( $\text{AgHal}$ ) [1], кремния, германия [2] или арсенида галлия [3] с барьерным газовым разрядом (БГР) лавинной формы в настоящее время нашли применение для регистрации инфракрасного излучения [4] как визуализаторы электрических и структурных неоднородностей в полупроводниковых пластинах больших размеров [5], как устройства для газоразрядного травления полупроводниковых пленок [6], а совсем недавно с их помощью была обнаружена низкоинтенсивная электролюминесценция в полимерных полупроводниках с ионной проводимостью — полимерных ионнообменных материалах [7,8]. Кроме того, при изучении различных газоразрядных явлений и процессов, развивающихся в диэлектрической изоляции высоковольтных установок, а также при оценке величин пробойного напряжения часто прибегают к газоразрядному фотографированию на фотоматериалах  $\text{AgHal}$  [9–11], что позволяет, в частности, дифференцированно визуализировать характерные особенности зажигания БГР, возбуждаемого высоковольтными импульсами напряжения положительной и отрицательной полярности (приложенного к электроду, где такой материал находится). Несмотря на то что описанная методика уже давно используется для изучения газоразрядных процессов в барьерных структурах из полупроводников и (или) диэлектриков, физические механизмы формирования газоразрядных изображений (ГРИ) на фотоматериалах  $\text{AgHal}$  были установлены совсем недавно. Так, в работе [12] показано, что при импульсах отрицательной полярности в фотоэмульсионных микрокристаллах  $\text{AgHal}$  преимущественно формируется поверхностное „ионно-фотонное изображение“, а при положительной — как глубинное, так и поверхностное „электронно-фотонное изображение“. Однако в указан-

ных работах механизмы формирования лавинных ГРИ рассматривались и исследовались только с позиций электронной стадии образования в микрокристаллах серебряных центров скрытого изображения. Поэтому представляет интерес как с научной, так и практической точек зрения исследовать процессы формирования ГРИ в условиях влияния какого-либо фактора на ионную подсистему микрокристаллов  $\text{AgHal}$ , например, блокирующего в них подвижность ионов серебра  $\text{Ag}^+$ . Тогда образование центров ГРИ на таких фотоматериалах должно существенно уменьшиться по двум причинам. Первая заключается в значительном замедлении нейтрализации электронов ионами  $\text{Ag}^+$  на глубоких ловушках, что надолго исключит пополнение образовавшихся атомов серебра следующими электронами и ионами  $\text{Ag}^+$ , приводя к существенному затруднению в возникновении и росте центров ГРИ. Вторая причина связана с ограничением роста числа электронов, не закрепившихся на глубоких ловушках, под действием внешнего электрического поля, приложенного к фотоматериалу.

Одним из эффективных способов уменьшения подвижности  $\text{Ag}^+$  является их связывание в неподвижные комплексы с помощью стабилизаторов фотографических эмульсий, например, такого как 1-фенил-5-меркаптотетразол (ФМТ) [13]. За счет образования очень прочных комплексов с поверхностными ионами  $\text{Ag}^+$  влияние этого вещества должно существенно сказаться на центрах ГРИ, образующихся при импульсах отрицательной полярности, и незначительно — при импульсах положительной полярности. Кроме того, дифференцированно подойти к изучению механизма ионной стадии образования центров ГРИ возможно на специально синтезированных фотоэмульсиях с микрокристаллами  $\text{AgHal}$ , имеющих как эффективные поверхностные, так и глубинные электронные ловушки, создаваемые, например, на стадии синтеза таких эмульсий. Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке высказанных соображений и новым результатам по влиянию на за-

<sup>†</sup> E-mail: Azimut-2008@yandex.ru

жигание лавинного БГР при использовании фотопленок AgHal как полупроводниковых композитных барьеров.

## 2. Материалы и методика эксперимента

Исследования проводились на фотоматериалах, как выпускаемых промышленно, так и специально синтезированных, микрокристаллы AgHal которых содержали эффективные глубинные и поверхностные ловушки электронов. В первом случае использовалась рентгеновская фотопленка „RETINA“ (фирма „ILFORD“), на которой ранее была выявлена высокая газоразрядная чувствительность к лавинному БГР, возбуждаемому одиночным высоковольтным видеоимпульсом длительностью (на уровне 0.1)  $\sim 7$  мкс [12,14]. Во втором случае изготавливалась специальная фотоэмульсия со средним размером микрокристаллов AgBr(Cl,I)  $\sim 0.3$  мкм, содержащих глубинные электронные ловушки из ионов родия  $Rh^{3+}$  и поверхностные — из ионов золота  $Au^{3+}$ , которые вводились в виде хлористых солей этих металлов на различных стадиях синтеза [12]. Полученная фотоэмульсия наносилась слоем 10 мкм на диэлектрическую подложку от упомянутой пленки „RETINA“, чем достигалась идентичность условий газоразрядного экспонирования обоих типов фотопленок. На основе каждой из фотопленок были приготовлены образцы в двух вариантах. В первом, опытном, варианте фотопленка обрабатывалась 0.05%-м раствором ФМТ в течение 10 мин [13], а во втором, контрольном, не подвергалась такой обработке. После этого каждый из вариантов фотопленки, одновременно расположенной на двух электродах конденсаторной системы, по отдельности экспонировался в 10-кратной повторности в условиях лавинного БГР, возбуждаемого в воздухе при атмосферном давлении одиночными видеоимпульсами колоколообразной формы на установке, конструкция и электрическое подключение которой схематически показаны на рис. 1. Здесь: 1 — медные электроды Роговского; 2 — полимерная диэлектрическая подложка фотопленки, обращенной фотоэмульсионной стороной 3 к газоразрядному промежутку 4 толщиной 50 мкм (при такой толщине зажигание БГР в лавинной форме наиболее характерно); 5 — емкостной делитель напряжения (состоит из высоковольтного вакуумного конденсатора  $C1$  и низковольтного слюдяного  $C2$ ) с коэффициентом деления 1:2200, подключенный к запоминающему осциллографу 6 (С8-14); 7 — кварцевый оптоволоконный кабель; 8 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ-29), работающий в импульсном режиме; 9 — высоковольтный импульсный генератор. Длительность видеоимпульсов, формируемых генератором составляла (на уровне 0.1)  $\sim 7$  мкс. В описанных условиях разряд зажигался на спадающей полуволне напряжения, что видно из осциллограммы на рис. 2. По осциллограммам оценивались величины напряжения зажигания лавинного БГР  $U_z$ , а время его горения  $t_G$  — как по осциллограм-

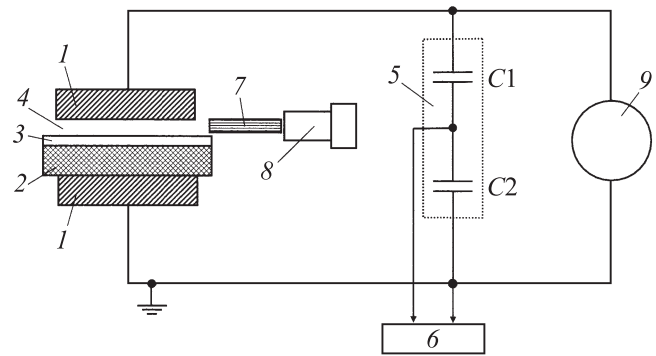


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (обозначения в тексте).

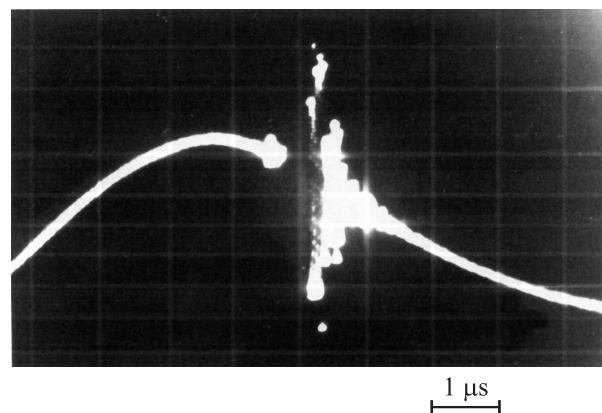


Рис. 2. Характерная осциллограмма пробоя воздуха атмосферного давления в газоразрядном промежутке толщиной 50 мкм, образованном фотоэмульсионной стороной галогенсеребряного фотоматериала и металлическим электродом Роговского (однородное электрическое поле).

мам, так и с помощью фотоэлектронного умножителя за светофильтром, пропускающим излучение с длиной волны до 400 нм. Для выявления роли эмиссионных процессов в зажигании БГР ставились дополнительные эксперименты с теми же фотоматериалами, которые располагались только на одном из электродов Роговского. При всех вариантах экспериментов напряженность электрического поля в фотослоях исследованных фотопленок не превышала  $4.3 \cdot 10^7$  В/м. После газоразрядного экспонирования производилась химико-фотографическая обработка фотоматериалов по стандартной технологии, а затем денситометрирование полученных изображений. Эффект влияния блокиратора ионной проводимости микрокристаллов ФМТ ( $\eta$ ) на формирование ГРИ при разных полярностях импульсов напряжения оценивался по формуле, предложенной в [15],

$$\eta = \frac{D_1 - D_2}{D_2},$$

где  $D_1$  — интегральная оптическая плотность ГРИ на фотопленке, не обработанной ФМТ,  $D_2$  — интегральная

**Таблица 1.** Эффект влияния ФМТ на формирование ГРИ при одновременном расположении фотоматериалов на двух электродах Роговского при одиночных видеоимпульсах высоковольтного напряжения

Фотоматериал	Полярность	$U_z, \text{В}$	$t_G, 10^{-6} \text{ с}$	$D_1$	$D_2$	$\eta$
„RETINA“	+	9685 ± 842	1.18 ± 0.02	1.386 ± 0.027	1.219 ± 0.024	0.137
	–			1.453 ± 0.030	0.909 ± 0.018	0.598
Фотоэмульсия с Rh <sup>3+</sup> /Au <sup>3+</sup>	+	9628 ± 847	1.22 ± 0.03	0.255 ± 0.004	0.222 ± 0.005	0.149
	–			0.267 ± 0.005	0.163 ± 0.003	0.638

**Таблица 2.** Эффект влияния ФМТ на формирование ГРИ при расположении фотоматериалов на одном из электродов Роговского при одиночных видеоимпульсах высоковольтного напряжения

Фотоматериал	Полярность	$U_z, \text{В}$	$t_G, 10^{-6} \text{ с}$	$D_1$	$D_2$	$\eta$
„RETINA“	+	5431 ± 450	0.94 ± 0.02	0.357 ± 0.009	0.314 ± 0.008	0.137
	–	7370 ± 651	1.09 ± 0.03	1.081 ± 0.026	0.679 ± 0.015	0.592
Фотоэмульсия с Rh <sup>3+</sup> /Au <sup>3+</sup>	+	5402 ± 461	0.96 ± 0.03	0.063 ± 0.002	0.055 ± 0.001	0.145
	–	7325 ± 598	1.13 ± 0.04	0.188 ± 0.005	0.115 ± 0.003	0.634

оптическая плотность ГРИ на фотопленке, обработанной этим веществом. Результаты оценок  $D_1$ ,  $D_2$  и  $\eta$  вместе с величинами  $U_z$  и  $t_G$  при видеоимпульсах высоковольтного напряжения разной полярности сведены в табл. 1 и 2. (Значения параметров  $D_1$  и  $D_2$  получены при вычете оптической плотности вуали).

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ данных табл. 1 — значений  $U_z$  и  $t_G$  — показывает идентичность условий газоразрядного экспонирования фотоматериалов. Однако реакция их полупроводниковой компоненты — микрокристаллов AgHal — оказывается неодинаковой в зависимости от полярности напряжения, приложенного к электродам, что видно из  $D_1$ . Интегральная оптическая плотность сформированных изображений при импульсах отрицательной полярности в 1.04 раза больше, чем  $D_1$  изображений, сформированных при импульсах положительной, что указывает на различие протекающих процессов в фотоэмульсионных микрокристаллах, находящихся под напряжением разной полярности, т.е. при различных направлениях электрического поля. Противоположный эффект наблюдается для фотоматериалов, обработанных ФМТ. Существенное изменение  $D_2$  проявилось для фотопленок, находящихся на электроде под отрицательным потенциалом, и незначительное — под положительным. Однако, как видно из табл. 1, во всех случаях оптическая плотность изображений на обработанных ФМТ фотопленках оказывается ниже значений этого параметра для необработанных, что подтверждает высказанные соображения. Следовательно, газоразрядная чувствительность [14] исследованных фотоматериалов к лавинному БГР при импульсах

отрицательной полярности превосходит этот параметр при импульсах положительной, и в обоих случаях падает при уменьшении подвижности ионов Ag<sup>+</sup>, возникающем при обработке фотослоев эффективными комплексообразователями данных ионов. Установленный факт однозначно показывает определяющую роль не только электронной, но и ионной стадии процессов на поверхности микрокристаллов AgHal при формировании ГРИ и существенное влияние на них блокираторов ионной проводимости, таких как ФМТ. Из сказанного ясно, что, если для фотографических исследований газоразрядных процессов требуется выделить и четко различить процессы, протекающие при определенной полярности напряжения, используемый фотослой AgHal должен содержать эффективный комплексообразователь ионов Ag<sup>+</sup>. В отсутствие такой необходимости во всех остальных случаях следует использовать фотоэмульсионные слои, не содержащие стабилизаторов, поскольку их действие всегда включает связывание подвижных поверхностных ионов Ag<sup>+</sup> в неподвижные комплексы.

В свете изложенного можно объяснить обнаруженные закономерности формирования ГРИ на фотоматериалах, расположенных на электродах под разными полярностями потенциала. В случае, когда микрокристаллы AgHal находятся под положительным потенциалом, генерированные в них световым излучением разряда фотоэлектроны будут увлечены полем в глубину кристалликов, где они впоследствии закрепятся на различных ловушках. Образовавшиеся при этом фотодырки будут отделены от фотоэлектронов и вынесены на поверхность микрокристаллов. Таким образом выявляется одна из функций электрического поля в газоразрядно-фотографическом процессе — препятствие рекомбинации электронов и дырок, чем создаются благоприятные условия для формирования центров скры-

того ГРИ. Отметим, что при указанной длительности видеоимпульсов  $\sim 7$  мкс ионы  $\text{Ag}^+$  успеют сместиться со своих мест на расстояние не более 2–3 атомных масштабов [16]. Поэтому их можно считать неподвижными по сравнению с электронами. При описанном сценарии поведения последних основная часть формируемых с их помощью изображений будет сосредоточена в глубине микрокристаллов  $\text{AgHal}$  без существенного затрагивания поверхности кристаллов. Поэтому действие ФМТ как поверхностного блокиратора  $\text{Ag}^+$  существенно не скажется на поверхностной части центров скрытого ГРИ, что подтверждается значениями параметра  $\eta$ , рассчитанного для импульсов положительной полярности.

Напротив, при нахождении микрокристаллов  $\text{AgHal}$  на электроде с отрицательным потенциалом образованные фотоэлектроны будут смещены полем к их поверхности и при наличии глубоких поверхностных ловушек (например, созданных из  $\text{Au}^{3+}$ ) закрепятся на них, впоследствии образуя центры скрытого ГРИ путем нейтрализации  $\text{Ag}^+$ , сосредоточенных преимущественно на поверхности микрокристаллов. Если концентрация  $\text{Ag}^+$  будет мала, то и формируемое поверхностное ГРИ будет незначительным, что хорошо видно из значений  $D_2$  исследованных фотопленок. Поэтому эффект действия ФМТ на поверхностные центры чувствительности при описанных условиях газоразрядной экспозиции выражен значительно резче, чем при описанных для импульсов положительной полярности, что наглядно подтверждается значениями  $\eta$  для обоих типов фотопленок, находящихся на электроде под отрицательным потенциалом. В последнем случае эффект действия ФМТ в  $\sim 4$  раза превышает таковой при формировании ГРИ на импульсах положительной полярности.

При нахождении фотопленок только на одном из электродов конденсаторной системы режимы зажигания лавинного БГР в ней кардинально меняются. Из табл. 2 видно, что пробой воздуха наступает при различных величинах прикладываемого напряжения и существенно зависит от его полярности, как и время горения БГР. Для исследованных фотопленок напряжение зажигания разряда при импульсах отрицательной полярности в  $\sim 1.35$  раза превышает таковое при импульсах положительной, а время горения различается в 1.17 раза для видеоимпульсов разной полярности. Из этого следует, что наличие барьерной композиции полупроводник–диэлектрик из  $\text{AgHal}$ -фотоматериала только на одном из электродов, находящихся под разными полярностями приложенного напряжения определяет условия и режимы импульсного пробоя газов (в нашем случае воздуха), очевидно зависящие от авто- и фотоэмиссионных свойств поверхности таких материалов. Так, например, согласно [17], порог фотоэлектронной эмиссии кристаллов  $\text{AgVg}$  составляет 6 эВ и для полимерных диэлектриков  $\sim (9–10)$  эВ [18]. Вместе с тем для меди красная граница фотоэффекта приходится на 4.47 эВ [17], что оказывается в 1.34 раза меньше значений этого параметра для микрокристаллов  $\text{AgVg}$  и в  $\sim 2$  раза меньше

для диэлектрических полимеров. Такими же величинами энергий характеризуется и автоэлектронная эмиссия перечисленных веществ [19], различие эмиссионных свойств которых наглядно выявилось в эксперименте по импульсному пробую воздуха между электрически разнородными электродами.

Различие пробойных напряжений и времен горения разряда при разнополярных импульсах говорит и о различных уровнях газоразрядной экспозиции, которой подвергаются фотоматериалы. Этот вывод полностью подтверждается значениями параметров  $D_1$  и  $D_2$ . Как видно из табл. 2, независимо от обработки фотопленок ФМТ интегральная оптическая плотность сформированных на них ГРИ при импульсах отрицательной полярности оказывается в 2 и более раз выше сформированных при положительной. Однако существенно различающиеся условия экспонирования исследованных фотоматериалов не повлияли на эффект блокировки ФМТ ионной проводимости фотоэмульсионных микрокристаллов  $\text{AgHal}$ . Как видно из сравнения значений  $\eta$  (табл. 1 и 2), этот параметр незначительно различается (лишь в третьем знаке после запятой), а в случае рентгеновской фотопленки „RETINA“ при импульсах положительной полярности совпадает. Полученные результаты свидетельствуют, что, независимо от расположения фотоматериала на одном или обоих электродах под напряжением какой-то одной полярности, механизмы формирования ГРИ лавинного БГР остаются идентичными, как и механизм действия ФМТ на блокировку подвижности ионов  $\text{Ag}^+$ . Очевидно, данное утверждение справедливо до напряженности электрического поля в фотослое, не превышающей порог умножения электронов,  $\sim 10^8$  В/м [20].

## 4. Заключение

Наличие  $\text{AgHal}$ -фотопленки как композиции полупроводник–диэлектрик на одном или обоих электродах системы конденсатора определяет условия и режимы импульсного пробоя воздуха при атмосферном давлении в газоразрядном промежутке толщиной 50 мкм и формирования изображений лавинного БГР. Наиболее выражен этот эффект, когда фотоматериал расположен только на одном из электродов под потенциалом определенного знака. В этом случае фотоматериалы подвергаются различным уровням газоразрядной экспозиции. Однако, независимо от условий их расположения на электроде (электродах) при какой-либо одной полярности приложенного напряжения, механизмы формирования ГРИ лавинного БГР остаются идентичными.

Обработка  $\text{AgHal}$ -фотопленок ФМТ — эффективным комплексообразователем поверхностных ионов  $\text{Ag}^+$  — снижает газоразрядную чувствительность к лавинному БГР по сравнению с не обработанными фотоматериалами. Вместе с тем при импульсах отрицательной полярности эффект действия ФМТ на формирование ГРИ выражен значительно резче, чем при импульсах

положительной полярности, что является новым экспериментальным результатом, позволяющим его использовать практически, например, в технике высоких напряжений при фотографических исследованиях газоразрядных процессов в лавинном БГР, возбуждаемом импульсами разной полярности.

## Список литературы

- [1] Л.Г. Парицкий, С.М. Рывкин. ФТП, **4**, 764 (1970).
- [2] E.L. Gurevich, A.W. Liener, Sh. Amiranashvili, H.G. Purvins. Phys. Rev. E, **69**, 211 (2004).
- [3] В.И. Орбух, Н.Н. Лебедева, Б.Г. Саламов. ФТП, **43**, 1329 (2009).
- [4] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, S.P. Teperick, H. Willebrand, H.G. Purwins. J.Appl. Phys., **74** (4), 2159 (1993).
- [5] B.G. Salamov, N.N. Lebedeva, B.G. Akinoglu, K. Allakhverdiev. J. Phys. D: Appl. Phys., **27**, 1229 (1994).
- [6] B.G. Salamov, B.G. Akinoglu, N.N. Lebedeva. J. Phys. D: Appl. Phys., **32**, 2068 (1999).
- [7] А.П. Бойченко, А.В. Прокопенко, Н.А. Яковенко. ЖФХ, **81** (11), 2093 (2007).
- [8] Е.Г. Савиновских, А.П. Бойченко, Н.А. Яковенко. Письма ЖТФ, **36** (20), 75 (2010).
- [9] Дж. Мик, Дж. Крэгс. *Электрический пробой в газах* (М., Изд-во иностр. лит., 1960).
- [10] Г.И. Сканава. *Физика диэлектриков (область сильных полей)* (М., Изд-во физ.-мат. лит., 1950).
- [11] М.А. Бабиков, Н.С. Комаров, А.С. Сергеев. *Техника высоких напряжений* (М.-Л., Госэнергоиздат, 1963).
- [12] А.П. Бойченко. Автореф. канд. дис. (Краснодар, КубГУ, 2002).
- [13] А.Л. Картужанский, В.М. Уланов. Журн. научн. и прикл. фотографии, **28** (3), 212 (1983).
- [14] А.П. Бойченко. Журн. научн. и прикл. фотографии, **47** (1), 71 (2002).
- [15] Ю.Ф. Певчев, В.И. Калашникова, Л.П. Коновалова. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, **15** (4), 250 (1970).
- [16] П.В. Мейкляр. *Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения* (М., Наука, 1972).
- [17] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [18] А.Н. Арсеньева-Гель. *Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков* (М., Изд-во техн.-теорет. лит., 1957).
- [19] М.И. Елинсон, Г.Ф. Васильев. *Автоэлектронная эмиссия* (М., Изд-во физ.-мат. лит., 1958).
- [20] Е.В. Кожанов, В.М. Уланов. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, **24** (4), 292 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова

## Influence of avalanche form barrier gas-discharge on halogen silver photomaterial at blocked ion conductivity

A.P. Boychenko

Kuban State University,  
350040 Krasnodar, Russia

**Abstract** By chemical influence of 1-phenil-5-merkaptotetrazol on ion subsystem of photographic emulsion halogen silver microcrystals the processes of formation of the images of the barrier avalanche form gas discharge excited by single  $\sim 7 \cdot 10^{-6}$  s vodeopulses are investigated. On the examples of the industrially fabricated X-ray film „RETINA“ and specially made photo-emulsion microcrystals with effective surface and bulk traps of electrons in the selective gas-discharge sensitivity of photolayers to polarity of the applied voltage is revealed. It is shown, that irrespective to the arrangement of photomaterials in the condensator system, their sensitivity to the barrier gas-discharge at pulses of negative polarity (to the electrode with a photomaterial), appears to be above, than at positive polarity ones.