

А. Д. САБЛИН-ЯВОРСКИЙ, Л. М. БЕЛЯЕВ, В. М. ФРИДКИН

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЙ ФОТОЛИЗ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ КАК ПРИНЦИП ДЛИННОВОЛНОВОЙ ФОТОГРАФИИ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 6 II 1970)

Известно, что фотолиз галогенидов серебра, лежащий в основе образования скрытого фотографического изображения, является электронно-ионным процессом (двухстадийный механизм Мотта и Герни). Электронная стадия этого процесса заключается в образовании электронно-дырочной пары при поглощении кристаллом фотона и локализации электрона на глубоком уровне прилипания, играющем роль центра чувствительности. На ионной стадии захваченный электрон нейтрализуется междуузельным ионом серебра с образованием нейтрального атома серебра. Последний также играет роль глубокой электронной ловушки, что и приводит к росту центров скрытого изображения. Очевидно, что двухстадийный механизм образования скрытого изображения в принципе может быть реализован для любого полупроводника, на поверхности которого адсорбированы ионы металла. В этом случае роль междуузельных ионов серебра в решетке галогенида серебра должны играть ионы, адсорбированные на поверхности полупроводника, а электронная стадия процесса определяется собственной или примесной фотопроводимостью полупроводника. Как и в случае галогенидов серебра, новый фотографический процесс будет эффективен лишь в том случае, если процесс фотолиза будет превалировать над рекомбинацией фотовозбужденных носителей. Последнее предполагает эффективный захват дырок на поверхности уровнями, играющими роль химического сенсibilизатора. Существенно, что в этом случае спектральная чувствительность процесса должна определяться шириной запрещенной зоны полупроводника (в случае собственного полупроводника) и может изменяться в широких пределах при переходе от широкозонных к узкозонным полупроводникам. Естественно, что для узкозонных полупроводников фотографический эффект ограничен темновой вуалью, обусловленной восстановлением ионов металла равновесными носителями. Для широкозонных полупроводников электронная и ионная стадии могут быть разделены во времени. На электронной стадии происходит заполнение глубоких поверхностных уровней. Темновая регрессия скрытого изображения на этой стадии тем медленнее, чем глубже уровень и ниже температура. На ионной стадии происходит образование скрытого изображения в форме нейтральных частиц металла, которое в дальнейшем может быть проявлено методами физического проявления. Для узкозонных полупроводников обе стадии должны протекать одновременно. Спецификой нового процесса является также и то, что неравновесные электроны, восстанавливающие ионы металла, могут быть как основными, так и неосновными носителями.

Указанная выше методика была реализована в ряде независимо выполненных работ (¹⁻³). В работах (^{2, 4}) эта же методика была использована для инфракрасной фотографии на узкозонных полупроводниках.

Нами исследовался процесс фотовосстановления ионов серебра из водных растворов азотнокислого серебра на поверхности некоторых диэлектриков и полупроводников (кремний, PbI_2 , PbS , CdS , HgI_2 , $SbSI$). Для некоторых из перечисленных диэлектриков и полупроводников снималось спектральное распределение фотографического эффекта. При этом для полупроводников было обнаружено явление сенсibilизации: восстановление сереб-

ра происходило в области собственной фоточувствительности полупроводника. Эксперимент производился следующим образом. Пластина исследуемого полупроводника погружалась в сосуд, содержащий раствор азотно-кислого серебра. Через дно сосуда на поверхность полупроводника в нужной спектральной области проектировалось изображение. После экспонирования образец вынимался из

раствора и проявлялся с помощью одного из физических проявителей. В некоторых экспериментах экспонирование образца производилось непосредственно под слоем физического проявителя. В других экспериментах на поверхность диэлектрика или полупроводника наносился слой желатины (или другого связующего), который обрабатывался раствором AgNO_3 и в дальнейшем экспонировался и проявлялся описанным выше способом. На исследованных материалах были получены негативные изображения, указывающие на фотостимулированное восстановление серебра. Здесь мы приводим спектральное распределение фотографического эффекта для поликристаллических слоев HgI_2

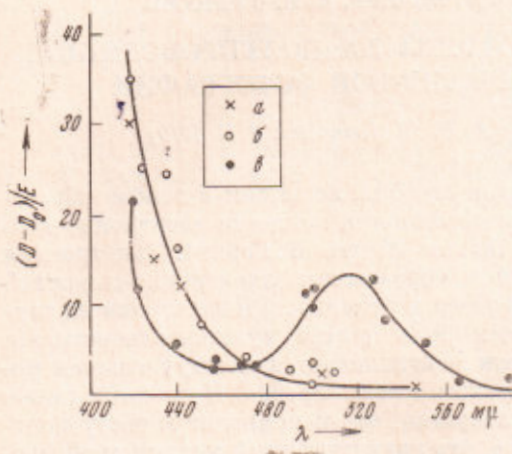


Рис. 1. Относительное спектральное распределение оптической плотности, отнесенной к единице падающей энергии, для слюды (а), ортестекла (б) и поликристаллических слоев HgI_2 (в)

и двух различных диэлектриков (слюда и полиметилметакрилат).

Соответствующие кривые представлены на рис. 1, где по оси ординат отложена разность оптических плотностей отпечатка и вуали, отнесенная к единице падающей энергии, а по оси абсцисс — длина волны. Спектральное распределение для HgI_2 , представленное на рис. 1, в, обнаруживает полосу сенсibilизации с максимумом вблизи 520 м μ , характерную для спектрального распределения фотопроводимости двуокисистой ртути. Отчетливый эффект сенсibilизации наблюдался нами также для поликристаллических слоев CdS и PbI_2 . Что касается диэлектриков, то, как видно из рис. 1, а, б, их спектральная чувствительность расположена в синей области и не зависит от природы диэлектрика. Это говорит о том, что чувствительность диэлектриков не является собственной и, возможно, связана с поверхностными пленками хлористого серебра или окислов серебра, образующихся при контакте диэлектрика с растворами. Об этом же свидетельствует и факт отсутствия фотографического эффекта на диэлектриках при разделении во времени электронной и ионной стадий.

Аналогичные результаты были получены на слоях PbS , обнаруживающих при комнатной температуре максимум фотопроводимости при $\lambda \approx 2,5 \mu$. Исследовались слои PbS p -типа, полученные вакуумным распылением, а также химическим осаждением при реакции восстановления комплексов свинца и тиомочевинны. На слоях PbS был получен фотографический эффект для длин волн $\lambda > 1,8 \mu$ (при освещении слоя через германиевый фильтр). Для получения плотных изображений требовалась экспозиция $\sim 10^2$ сек. при энергии $\sim 10^{-1}$ ватт/см 2 . Путем снятия спектрального распределения фотопроводимости установлено, что фотографическая чувствительность PbS коррелирует с фотоэлектрической. Механизм формирования скрытого изображения в PbS в принципе не исключает образования Ag_2S . Однако фотопроводимость Ag_2S ограничена $\lambda \approx 1,4 \mu$, что подтверждено нами дополнительно путем исследования спектрального распределения фотопроводимости и фотографического эффекта на слоях Ag_2S .

Исследовался также процесс восстановления красителя метиленового голубого в контакте со слоем PbS при освещении последнего через германиевый фильтр. После экспонирования скрытое изображение в слое красителя проявлялось физическим проявителем. Исследованный процесс является аналогом восстановления метиленового голубого на серебряно-галогидных эмульсиях. В нашем случае восстановление красителя происходит при собственном возбуждении узкозонного полупроводника.

Наконец, следует отметить, что для некоторых полупроводников (например, SbSI) нами наблюдалось явление инверсии: при освещении полупроводника в области собственной фоточувствительности получалось позитивное изображение.

Выше уже указывалось, что, как и в случае серебряно-галогидных эмульсий, эффективность фотографического процесса на полупроводнике тем выше, чем ниже вероятность электронно-дырочной рекомбинации. Это означает, что в условиях эффективного фотолитза существенно меняется рекомбинационный механизм на поверхности полупроводника. Адсорбированные ионы металла являются новым эффективным каналом захвата электронов, причем дырки должны эффективно захватываться другими уровнями. Не исключено, что этими уровнями являются адсорбированные на поверхности полупроводника гидроксильные группы или молекулы восстановителя. В этом последнем случае объемный заряд не образуется, и слой полупроводника в процессе фотолитза остается нейтральным, как и в случае фотолитза в объеме серебряно-галогидных кристаллов. Таким образом, проблема химической сенсibilизации слоя для рассматриваемого процесса формулируется так же, как и для галогидо-серебряной фотографии, хотя конкретная природа дырочного канала в обоих случаях может быть неодинаковой.

Явление сенсibilизированного фотолитза на полупроводниках может быть рассмотрено в рамках электронной теории катализа на полупроводниках⁽⁵⁾ по аналогии с фотоадсорбционными и фотодесорбционными явлениями. На этом пути можно объяснить зависимость плотности вуали от положения уровня Ферми в полупроводнике, возможный переход негативного изображения в позитивное. Впрочем, последнее явление может быть обусловлено и химическими реакциями на поверхности. Например, можно представить переход негатива в позитив как результат эффективного захвата дырок анионами полупроводника (например, ионами галогена) и их последующего взаимодействия с серебром.

Исследование нового фотографического процесса имеет не только самостоятельное значение, но, по-видимому, представляет интерес и для изучения природы центров скрытого изображения в серебряно-галогидных эмульсиях. Если в обоих случаях центры одни и те же (а нет оснований полагать обратное), то их исследование на поверхности ряда хорошо изученных полупроводников (кремний, германий) может быть выполнено с помощью известных методик, например, кинетики фотопроводимости, эффекта поля и т. д. Тем самым могут быть определены параметры серебряных центров и их эволюция в процессе образования скрытого изображения.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ SPSE Ann. Conf. Boston, Massachusetts, June, p. 10—14, 1968. ² А. Д. Саблин-Яворский, В. М. Фрадкин, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 14, № 6, 458 (1969). ³ А. Д. Саблин-Яворский, В. М. Фрадкин, Л. М. Беляев, Кристаллография, 15, 2 (1970). ⁴ Л. Г. Парицкий, С. М. Рывкин, Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 3, 184 (1970). ⁵ И. П. Акимченко, В. С. Вавилов, А. Ф. Плотников, Физ. и техн. полупроводников, 4 (1970). ⁶ Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, М., 1960.