БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ

к.х.н. ЙОРДАН ПЕТРОВ МАЛИНОВСКИ
проф. в Института по физикохимия

ФОТОВЪЗБУДЕНИ ДУПКИ В СРЕБЪРЕН БРОМИД

ДИСЕРТАЦИЯ

предоставена за получаване учената степен
„Доктор на химическите науки“

СОФИЯ
декември 1968 год.

На моя учител акад. Р. Каишев изказвам най-сърдечна благодарност. Със своя авторитет и ерудиция на голям учен той създаде в Института по физикохимия условия за научна работа на световно ниво.

Приятно съм задължен и на моите сътрудници, които направиха възможно развитието на идеите, изложени в настоящата работа.

Основните резултати и изводи на настоящата работа са публикувани в обзорните статии на автора:

1. Malinowski J., Properties of Photoexcited Holes in Silver Bromide Crystals, Cont. Phys.,8, 285(1967).
2. Malinowski J., The role of Holes in the Photographic Process, J.Phot.Sci., 16, 57(1968).

Дисертацията обобщава резултатите от изследванията на автора, публикувани в:

1. Malinowski J., and Bakardjiew J., A New Method for the preparation of Silver Chloride with Low Nog Level, Festkorperphys. Phis.Leuchstoffe, 12, 27(1958).
2. Малиновски Й.., Бакърджиев Й. и Кандиларов П.-Новъй метод получения сребрянъйх галогенидов с низким уровнем вуали – Comp.Rendus, Acad.Bulg.Sci., 12, 27(1959).
3. Malinowski J., Synthesis of Silver Halides for Photographic Research, J.Phot.Sci., 8, 69(1960).
4. Malinowski J., Platikanova V., and Petkanchin J., Photographic Processes on Bi Doped AgBr Monocrystals, phys. stat. sol., 5, 2(1964).
   Малиновски Й., Платиканова В. и Петканчин Й. - Моделно изследване влиянието на примеси върху фотографския процес – Изв. И-та по физикохимия БАН, 3, 119 (1963).
5. Malinowski J. und ….....P., Untersuchung zur Bestimmung der Eigenschaften von Defektelektronen in Silber-bromid, Z.wiss.Phot., 57, 4(1963).
   Малиновски Й. и Сюптиц Н. - Свойства на положителните дупки в сребърен бромид – Изв. И-та по физикохимия, БАН, 3, 109(1963)
6. Malinowski J. and Platikanova V., Decay of the Concentration of Photoexcited Holes in Silver Bromide, phys. stat. Sol., 6, 885(1964).
   Малиновски Й. и Платиканова В. - Рекомбинация и време на живот на дупки в сребърен бромид – Изв. И-та по физикохимия, БАН, 5, 97(1965).

7. Platikanova V. and Malinowski J., Trapping of Holes in Silver Bromide Single Crystals, phys. stat. Sol., 14, 205(1966).
   Платиканова В. и Малиновски Й. - Залавяне на дупки и монокристали от сребърен бромид – Изв. И-та по физикохимия , БАН, 6, 105(1967).
8. Georgiev M. and Malinowski J., Migration of Holes in Silver Bromide at Room Temperature , J. Phys. Chem. Solids, 28, 931(1967).
9. Georgiev M. and MalinowskiJ., Diffusion of Holes Generated by high Pulses in Silver Bromide, Comp. Rendus, Bulg. Acad. Sci., 20, 45(1967).
10. Buroff A. and Malinowski J., Trapped Holes in Silver Bromide, phis. stat. Sol., 26, 267(1968).

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

УВОД И ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧАТА…… 1

Ч А С Т I……. 3

ТЕОРИЯ НА ФОТОГРАФСКИЯ ПРОЦЕС…….. 3
1.1.Теория на Гърни и Мот…… 5
1.2.Теория на Митчел……. 8

Ч А С Т II…… 13

СВОЙСТВА НА ФОТОВЪЗБУДЕНИТЕ ДУПКИ
В СРЕБЪРЕН БРОМИД……. 13
2.1.Получаване на материала и кристалните образци…….. 13
2.2.Регистрация на дупките……. 18
2.3.Дрейфова подвижност…… 20
2.4.Време на живот…… 26
2.5.Дифузия на дупки…… 35
2.6.Обсъждане…… 38
2.6.1 Залавяне на дупки на повърхността……. 39
2.6.2 Залавяне на обема…….. 40
2.6.3 Миграция на дупки…… 40

Ч А С Т III…….42

РОЛЯ НА ДУПКИТЕ ВЪВ ФОТОГРАФСКИЯ ПРОЦЕС……. 42
3.1. Движение на фото дупки…….. 42
3.2. Време на живот на фото възбудени носители……. 43
3.2.1. Фото електрони…….. 43
3.2.2. Фото дупки……..43
3.3. Процес на неутрализация…….. 44
3.3.1. Неутрализация на електрони……... 45
3.3.2. Неутрализация на дупки…….. 45
3.4. Комплексни дупки…… 45
3.5. Дифузия на комплекси от дупки…….. 48
3.6. Процеси на повърхността…… 48
3.7. Образуване на латентен образ…….. 50
3.7.1. Свойства на участващите частици……... 50
3.7.2. Електронен етап…… 51
3.7.3. Йонен етап……. 51
3.7.4. Вероятност за рекомбинация……... 52
3.7.5. Пренос на вещество……. 53
3.7.6. Дейност на сенсибилизаторите…….. 53

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….. 55

ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА…… 57

УВОД И ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧАТА

Изясняването на строежа на атомите стана възможно въз основа на интензивното изучаване на атомните спектри, проведено в началото на настоящия век. По аналогичен начин нашите познания за свойствата на твърдите тела се базират преди всичко върху изследванията на взаимодействието на светлината с йонните кристали. Повечето от тези изследвания, започнали от Гьотингенската школа в 30-те години, са извършени върху монокристали на алкални халогениди. Причините за това уникално положение на алкалните халогениди са две. На първо място те имат проста кристална решетка, която може да бъде теоретически третирана с помощта на сравнително елементарен математически апарат. На второ място получаването на много чисти монокристали от алкални халогениди се е оказало твърде лесна задача дори за техниката по онова време.

Напоследък техниката за получаване на големи и свръхчисти кристали от различни твърди тела беше широко развита. Бързото усъвършенстване на полупроводниковите прибори, главно на основата на силиций и германий, доведе до един изключителен разцвет в изучаването на тези материали. Поради това, в светлината на широко разпространените технически приложения на полупроводниковите материали, интересът към диелектриците, в това число и към алкалните халогениди, изостана на второ място.

Въпреки че сребърните халогениди никога не са имали ведущо положение в областта на изследванията на физиката на твърдото тяло, интересът към тях напоследък постоянно расте. Една причина за това е изключително бързият темп, с който фотографията навлиза в съвременния живот и техническия прогрес. Въпреки успешното развитие на електрофотографията, конвенционалната фотография, базирана на употребата на сребърни халогениди, все още заема ведущо положение. Това от своя страна доведе до едно бързо увеличение на броя на публикуваните работи, които се занимават с фундаментални изследвания в сребърни халогениди.

През време на своето 130 годишно съществуване съвременната фотография е достигнала твърде високо състояние на усъвършенстване. Особено след Втората световна война подобренията бяха толкова бързи, че днес вече се появяват множество работи, които се занимават с уточняването на принципиални ограничения на конвенционалния фотографски процес. Въпреки този бърз

прогрес, може смело да се каже, че усъвършенстването на фотографския материал е било постигнато повече или по-малко емпирично. По силата на традицията в усъвършенстването на фотографския процес участват най-вече химици и физикохимици. Не трябва да се забравя обаче, че фотографския процес е една типична реакция в твърдо състояние. Нейният интимен механизъм може да бъде разбиран и контролиран само чрез приложението на знания, придобити в съседни области на физиката на твърдото тяло.

Редица работи публикувани напоследък от Лабораторията на автора имат за задача именно да приложат някои основни принципи, възприети вече при изследване на полупроводниците и твърдите тела, при изучаване и на фотографията. За тази цел е направен опит да се проследи първичния фотопроцес в големи монокристали от сребърен бромид, като при това все пак се държи сметка за спецификата на фотографския материал. Има основание да смятаме, че този път на изследвания може действително да доведе до едно по-задълбочено опознаване на фотографския процес и до неговото насочване по нови пътища и върху други материали.

Настоящата работа е разделена на три части. В първата част е дадено кратко описание на двете най-широко известни за сега теории на фотографския процес. От направените разглеждания се вижда, че описанието на фотографския процес е възможно действително само на базата на представите на съвременната физико-химия на твърдото тяло.

Във втората част е направен преглед на изследванията проведени в Лабораторията на автора, целящи физическата характеристика на фотогенерирани дупки в монокристали от сребърен бромид. Въз основа на уникалната методика са получени данните, необходими за уточняване на механизма на фотографския процес.

В третата част, на базата на информацията за свойствата на фотогенерираните носители на тока, получена при изследване на големи монокристали, е направен опит да се даде цялостна схема на фотографския процес. Поне засега, създадената картина изглежда да обединява достойнствата на двете най-широко разпространени днес теории, като избягва техните основни недостатъци.

Ч А С Т I

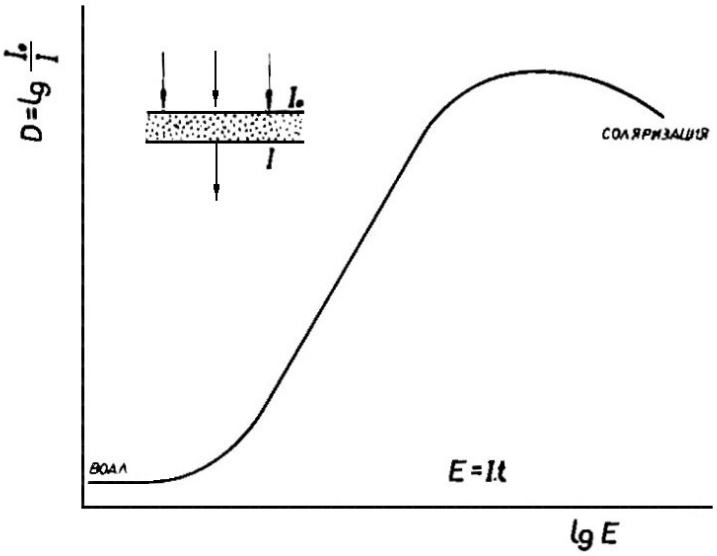
ТЕОРИЯ НА ФОТОГРАФСКИЯ ПРОЦЕС

Чувствителният елемент на съвременните фотоматериали, т.н. емулсия, представлява тънък слой от сребърнобромидни микрокристалчета диспергирани в желатин. В зависимост от предназначението на фотоматериала, на всеки квадратен сантиметър са разположени между 10^9 и 10^{12} зърна, плътно опаковани в емулсионния слой, който от своя страна е обикновено дебел около 10-20 микрона. Размерите на отделните зърна, в зависимост от предназначението на емулсията варират между 0.1–1 микрона. Опитите показват, че именно тези микрокристалчета, представляват в действителност елементите, в които става създаването и след това регистрирането на фотографския образ.

Както е известно след експонация със светлина фотографският материал се подлага на така наречения процес на проявяване. През време на проявяването протича химическа реакция, при която сребърнохалогенидните зърна биват редуцирани до металическо сребро. Високо-дисперсното състояние на така полученото сребро води до силна абсорбция на светлина, поради което обработеният материал сега изглежда черен.

Микроскопски погледнато, зависимостта между количеството лъчиста енергия попаднала върху фотографския материал и плътността на почерняването получено след неговата обработка, се дава от т.н. характеристична крива, показана на фиг. 1. Както се вижда съществува определена връзка между плътността на почерняването и количеството светлинна енергия, която пада на единица площ на материала. Аналитичният извод на тази зависимост е твърде сложен и не се поддава на елементарен анализ. Микроскопски обаче, картината е много по-проста. При голямо увеличение се вижда, че в действителност на по-черните части на фотоматериала се наблюдават по-голям брой напълно редуцирани от проявителя зърна, така че различните части на характеристичната крива съответствува само на различен брой проявени зърна.

Подробни микроскопски изследвания са показали, че процесът на проявяване започва от отделни точки разположени върху повърхността на сребърнохалогенидните зърна. Скоро след видимото започване на редукцията,



Фиг. 1

Характеристична крива на фотографския материал.

Абсциса – логаритъм от експозицията (произведението от интензитета по време на осветяване);

Ординатa – плътност на почерняването, получено след проявяване.

цялото зърно се превръща в метално сребро и процесът в това зърно спира, без да инициира по-нататък проявяване на съседни зърна.

Въз основа на тези опити трябва да приемем, че действието на светлината се ограничава в размерите на отделните емулсионни зърна, като протича поотделно и независимо във всяко едно от тях. Следователно, въпреки че характеристичната крива на фотоматериала е резултат от статистическото отнасяне на целия ансамбъл от зърна, механизмът на фотографския процес следва да бъде проследяван поотделно във всяко индивидуално кристалче на емулсионния слой.

Един съвременен фотографски материал става проявяем, когато в отделните емулсионни зърна биват адсорбирани само няколко кванти светлина. Тъй като в емулсионните кристалчета средно има около 10^{10} йонни двойки, ясно е, че не може да се очаква с помощта било на химически, било на физически методи да бъдат проследени директно промените, които настъпват при осветяване. Тези засега неясни и хипотетически промени, които последват абсорбцията на светлинните кванти в емулсионните зърна, се дефинират със събирателното

название латентен образ. С други думи проявяемостта на отделните зърна на експонираните части на фотоматериала, която се доказва само от самия процес на проявяване, е единственото доказателство, че латентният образ е бил действително създаден.

В процеса на проявяване обаче, сребърнохалогенидни зърна биват редуцирани, и с това се разрушават както самия латентен образ, така и средата, в която той е бил локализиран. По този начин по необходимост всички изследвания относно естеството на латентния образ стават твърде индиректни.

Това от своя страна води до заключението, че теорията на фотографския образ е по своето естество екстраполационна и поради това твърде спекулативна по характер.

Въпреки това обаче въз основа макар и на индиректни данни, е натрупан огромен експериментален материал, който е логически обединен около приемането, че под действието на светлината в осветените микрокристалчета се образуват ядра от елементарно сребро. Тези ядра, състоящи се само от 4-5 атома сребро, са в състояние след това да катализират процеса на проявяване и да доведат до цялостната редукция на зърното.

Тъй като абсорбцията на светлинна енергия протича равномерно в обема на емулсионните микрокристали, теорията на фотографския процес следва да предвиди действието на някакъв транспортен механизъм. Този транспортен механизъм трябва да направи възможно локализирането на атомарните продукти на първичния фотопроцес в отделни точки, които после действат като центрове на проявяване.

1.1. ТЕОРИЯ НА ГЪРНИ И МОТ

Теорията на Гърни и Мот [1], предложена през 1938 г. е първата теория, която даде една задоволителна картина на коагулацията на отделните сребърни атоми в центровете на проявяване. Тази теория се базира на следните известни по това време експериментални данни. Въпреки, че понятията на физиката на твърдото тяло тогава са били все още недостатъчно изяснени, при описанието на явленията, за избягване на недоразумения, ще използуваме възприетата днес терминология.

1. Сребърните халогениди са йонни проводници в един доста широк температурен интервал. Според данните на Тубанд [2] за преносните числа на двата вида йони, проводимостта се осъществява по Френкелов механизъм, т.е. токът се пренася почти изключително от междувъзлови сребърни йони. При ниски температури йонната проводимост практически изчезва.

2. При осветяване на кристали от сребърен бромид при ниски температури е била наблюдавана появата на допълнителна проводимост, наречена фотопроводимост [3, 4]. Изследванията са показали, че тази фотопроводимост се дължи на движението на електрони повдигнати в зоната на проводимост при абсорбцията на светлинни кванти от сребърния бромид. Наличието на фотоелектрони в зоната на проводимост съответства на едно краткотрайно възбудено състояние на кристала. След известно време наречено среден вероятен живот на електроните, те попадат в потенциални ями – уловки и загубват способността си да се движат под действие на електрическото поле.

3. Според опитите на Хехт [3] и Лефелд [4] при продължително осветяване на сребърния бромид, времето на живот на електроните постепенно намалява. Следователно образуваните по време на експонацията частички от колоидно сребро действат като ефикасни уловки за електрони.

Базирана на тези данни, теорията на Гърни и Мот въвежда два етапа в процеса на изграждане на латентния образ. При абсорбцията на светлинни кванти с енергия равна или по-голяма от ширината на забранената зона, в емулсионните сребърнохалогенидни монокристалчета се образуват фотоелектрони. След известно време те попадат в някакви уловки, които в теорията на Гърни и Мот играят ролята на центрове на чувствителност. С това завършва първият – електронният етап в процеса на образуване на латентния образ. Центърът, в който е заловен електронът се зарежда сега отрицателно. Локализираният отрицателен товар създава електрическо поле, под действие на което започва движението на всички заредени дефекти на кристалната решетка. Както е известно обаче, при стайна температура токът се пренася от подвижни сребърни йони в междувъзлията. Под действието на полето създадено от заловените електрони, сребърните йони се насочват към тях и първият пристигнал до зареденатa уловка неутрализира електрона, при което се образува един сребърен атом. Това именно е вторият или йонният етап в образуването на латентния фотографски образ. Така чрез неколкократно редуване на електронния е йонния етапи около центъра на

чувствителност се изгражда ядро от няколко атома сребро, което именно представлява центъра на проявяване. При това може да се каже, че стабилността на образуваните ядра от сребро нараства с увеличение броя на атомите, които ги изграждат. В зависимост от броя на атомите различаваме субцентрове и стабилни центрове.

Без да разглеждат детайлно естеството на центровете на чувствителност Гърни и Мот приемат, че това са ядра от сребърен сулфид с атомарни размери. Това свое предположение те базират на данните на Шепард [5], според който адсорбцията на микроколичества серни съединения върху повърхността на емулсионните микрокристали води до образуването там на сребърен сулфид. Това от своя страна има като резултат едно съществено увеличение на светлочуствителността на фотографския материал.

Теорията на Гърни и Мот обясни твърде правдоподобно почти всички фотографски ефекти. Нещо повече въз основа на нея бяха подсказани множество нови експерименти, всички от които се оказаха в пълно съгласие с теорията. Най-съществени в това отношение са отклоненията от закона за взаимозаместимостта при висок и нисък интензитет, ефектът на Хершел, температурната зависимост на фотографската чувствителност и т.н.[6].

Поради всичко това едно опущение на теорията, което всъщност беше отбелязано още в самото начало от Гърни и Мот , беше скоро забравено. Става дума за положителните дупки (халогенни атоми), които по необходимост се създават в кристалната решетка едновременно с генерацията на фотоелектроните.

Фактически адсорбцията на светлинен квант избива валентния електрон на един бромен йон и го превръща в частица химически еквивалентна на бромен атом. Загубил своя отрицателен химически заряд, който в кристалната решетка е бил точно компенсиран от симетричното подреждане на другите йони, бромният атом сега се отнася като положителен заряд. Тази положителна частица в кристалната решетка, на която фактически липсва един електрон, се нарича положителна дупка. Валентни електрони от съседни бромни йони могат да прескочат към бромния атом. Това обаче е ефективно еквивалентно на движение на дупката в посока противоположна на посоката на движение на електрона. Така, ако дупките са подвижни в електрическо поле, може да се осъществи транспорт на електричество, като по посока на полето се премества и самата конфигурация на бромния атом. Този транспорт обаче е само транспорт на заряди и въпреки, че се

премества конфигурацията на бромния атом, транспорт на вещество фактически не става.

По това време Гърни и Мот не са разполагали с каквито и да било експериментални данни за свойствата на дупките. Поради това в своя модел за създаване на латентен образ те приемат, че дупките са или неподвижни или поради някакви неизвестни за тях причини не участват във фотографския процес. Всъщност ако дупките имат по-голяма подвижност от сребърните междувъзлови йони, те, като положителен дефект на кристалната решетка биха достигнали до заловените електрони. С това ще настъпи рекомбинация, ще се възстанови изходното състояние на кристала и няма да се получат сребърни атоми. Както бе изтъкнато обаче успехите на теорията бяха толкова големи, че този неин недостатък беше изцяло пренебрегнат.

В последствие обаче бяха получени някои макар и не преки данни за движението на дупки в кристали на сребърни халогениди. Така например Юнг, Стасив и Телтоу [7] показват, че кристали от сребърен бромид оцветени при разтварянето в тях на следи от сребърен сулфид, се обезцветяват когато се поставят в бромна атмосфера при повишена температура. По-късно Лъки и Уест [8, 9] отбелязват, че проводимостта на тъмно на кристали от сребърен бромид се повишава в бромни пари. От тези опити авторите правят оценка за движението на положителните дупки в кристалната решетка и достигат до извода, че поне при повишена температура подвижността на дупките е по-голяма от тази на междувъзловите сребърни йони.

Очевидно е, че при наличието на тези нови експериментални факти механизмът на Гърни и Мот, който се базира на твърде малката подвижност на положителните дупки трябва да се постави на преразглеждане.

1. 2. ТЕОРИЯ НА МИТЧЕЛ

Голям принос за развитие на теорията на фотографската чувствителност и преди всичко за ролята на сенсибилизаторите е даден от школата на Митчел. От 1947 год. в Бристолския университет са направени редица изследвания главно в две направления, които не са разгледани в теорията на Гърни и Мот:

1. Възможната реакция на химическите сенсибилизатори с дупките или свободния халоген, и

2. Ролята на линейните структурни дефекти на кристалната решетка.

Работите на Бристолската школа доведоха до създаване на нова теория на Митчел за механизма на фотографския процес (за обзор вж. [10] и [11]).

Митчел различава два стадия при образуването на латентния образ:

1. Образуване на латентни субцентрове, които инициират проявяването с много малка ефективност, и

2. Създаване на стабилни повърхностни или вътрешни центрове, които инициират проявяването с много кратък индукционен период.

При абсорбция на енергия в кристал от сребърен халогенид се освобождават електрон на проводимост и дупка. Митчел смята, че в началото на първия стадий липсват ефективни уловки за електроните в чисти от воал, сенсибилизирани кристали. Повърхностните халогенни йони и молекулите на сенсибилизатора – сребърен сулфид обаче, представляват дълбоки уловки за дупките, които достигнали до повърхността се залавят необратимо от тях. Рекомбинация между образувалия се при това положително зареден център и електрона е невъзможна, поради последващата дисоциация на центъра. В резултат на тази дисоциация един повърхностен сребърен йон, чиито положителен заряд е еквивалентен на заряда на заловената дупка преминава в междувъзлие. Следователно поглъщането на енергия в кристала, след залавянето на дупката води до освобождаване на подвижни електрони и до появата на еквивалентен брой междувъзлови сребърни йони.

За разлика от Шепард [5], Митчел приема, че сенсибилизатора се адсорбира във вид на отделни монослойни островчета от сребърен сулфид и златен сулфид, които се зареждат на местата, където структурните дефекти излизат на повърхността. Междините и ръбовете на тези островчета, както и сребърните йони разположени по местата на растеж на външната повърхност на линейните дислокации представляват плитки уловки за електрони при стайна температура. Потенциалните ями свързани с тези уловки се удълбочават при приближаването на междувъзливи сребърни йони, чиято концентрация около повърхността силно нараства през време на експонацията. При това положение електронът се свързва с междувъзловия сребърен йон, като се образува един сребърен атом, наречен пред-център, който се абсорбира в уловката. Този пред-център е твърде нестабилен при

стайна температура и може да се дисоцира отново на подвижен сребърен йон и електрон. За времето на живот обаче пред-центърът може да присъедини още един междувъзлов сребърен йон и още един електрон, при което се образува група от два сребърни атома, наречена суб-център. Суб-центровете имат по-голямо време на живот от пред-центровете, но все още не представляват ефективни уловки за електрони при стайна температура. Тук завършва първият етап в образуването на латентния образ.

През втория стадий става превръщане на суб-центъра в устойчив център на латентен образ с минимални размери от три атома чрез присъединяване на още един междувъзлов йон и един електрон. На този етап именно става критично изменение на механизма на процеса. Такава група от три сребърни атома, образувана по описания механизъм вече е спонтанно адсорбиран сребърен йон от повърхността на кристала, при което се превръща в положително заредена частица от четири атома, устойчива при стайна температура. Зарядът на частицата се компенсира от образуваната отрицателно заредена подвижна сребърно-йонна ваканция. Тази положително заредена група отблъсква дупките и представлява дълбока, необратима уловка за електрони. Нейният положителен товар се неутрализира при залавянето на нов електрон, но веднага след това се възстановява от адсорбцията на друг сребърен йон от повърхността. При това се образува втора сребърно-йонна ваканция. Както бе отбелязано дупката се залавя предварително на друго място на повърхността, като образуваният при това междувъзлов сребърен йон дифундира към центъра на латентен образ и се съединява с един от катионните ваканции. С това се премахва потенциалната разлика възникнала вследствие на залавянето на електроните и дупките на различни места в кристалната решетка. Повторението на тези процеси води до постепенното нарастване на сребърните центрове.

Описаният детайлен механизъм за образуване на сребро във вид на дискретни частици не противоречи по своето същество на двустадийния механизъм на Гърни и Мот за формиране на латентен образ. Принципната и съществена разлика се състои в това, че според теорията на Митчел адсорбцията на сребърния йон в центъра предшества залавянето на електрона. Освен това създаването на междувъзловия сребърен йон става едва след залавянето на дупката. Поради това, следствие на теорията на Митчел е, че температурната

зависимост на йонния стадий ще се определя от активиращата енергия на образуването на междувъзлови сребърни йони.

По различен начин е третиран и въпросът за ролята на стабилизатора при протичане на фотографския процес. Гърни и Мот приемат, че сенсибилизиращият сребърен сулфид играе изцяло пасивна роля през време на експонацията и действа като уловка на електрони. Според Митчел молекулите на сенсибилизатора участват активно във фотохимичния процес, като залавят дупки и освобождават еквивалентно количество сребърни йони. При това, през време на експонацията химическият сенсибилизатор очевидно се изконсумира.

Основен пропуск на двете теории е, че те са изградени без да отчитат действителните свойства на дупките, които тогава са неизвестни. При това Гърни и Мот застават на становището, че за фотографския процес единствено значение имат електроните. Митчел застъпва друго крайно становище - образуването на латентния образ става възможно само след залавянето на дупките от сенсибилизатора, адсорбиран от повърхността на емулсионните микрокристали.

Съвършено очевидно е, че теорията на фотографския процес трябва да отчете и ролята на дупките при изграждането на латентния образ. Обаче, срещу опита на Митчел да допълни тази празнина могат да се направят възражения въз основа на следното:

Тъй като неговата теория изисква дълго време на живот на дупките, Митчел без да разполага с експериментални данни постулира, че подвижността на дупките е твърде малка. С това той се опитва да обясни експерименталния факт, че дупчестата фотопроводимост не е била наблюдавана дотогава. Има се предвид обстоятелството, че при измерване проводимостта от значение е само произведението от подвижността и времето на живот на генералните носители.

Получените в последно време от нас преки данни за движението и времето на живот на фотодупки показват обаче, че това основно допускане на Митчел не е в съгласие с експеримента (за обзор вж. [12]). Опитът показва, че подвижността на дупките е достатъчно голяма в сребърния бромид, но тяхното време на живот съвършено независимо от наличието на сенсибилизатори на повърхността на кристала се определя преди всичко от чистотата на материала. Освен това температурната зависимост на йонния стадий на фотографския процес, щателно проследена от Бреди и Хамилтон [13] говори, че активиращата енергия на процеса без съмнение подкрепя механизма на Гърни и Мот. Според тези измервания

скоросто-определящ процес се явява не стадият на образуване на сребърни йони в междувъзлия, както изисква Митчел, а тяхното движение в кристалната решетка.

Независимо от своите недостатъци теорията на Гърни и Мот и теорията на Митчел са изиграли огромна роля в развитието на нашите представи за механизма на фотографския процес. И до днес, както интерпретирането на опитните резултати, така и проектирането на експерименталните работи става все още на базата на процесите разгледани в тези теории.

Ч А С Т II

СВОЙСТВА НА ФОТОВЪЗБУДЕНИ ДУПКИ В СРЕБЪРЕН БРОМИД

От изложението в предишния раздел става ясно, че за пълно уточняване на схемата, по която протича изграждането на латентния образ е необходимо да се познават детайлно отнасянията както на фотоелектроните, така и на фотодупките.

Движението на фотоелектроните в сребърните халогениди е отдавна доказано [3, 4]. С прилагането на съвременна импулсна техника стана възможно уточняването на техните параметри [15, 16, 17]. Всички опити, обаче за доказване на движението на фотовъзбудени дупки, въпреки многократното им предприемане бяха до скоро неуспешни (за обзор вж.36).

В Лабораторията на автора бяха получени едни от първите данни за подвижността на фотогенерирани дупки в монокристали на сребърен бромид. В продължение на няколко години тук стана възможно да се получи една сравнително пълна характеристика на процесите, които последват генерацията на неравновесните носители на тока (за обзор вж.12).

Два основни фактора обуславят постигането на тези резултати. На първо място у нас беше разработен специален способ за синтезиране на свръхчист сребърен бромид. [18-20]. На второ място разработена беше уникална, изключително чувствителна методика, която позволява детекцията и количественото определяне на минимален брой фотодупки – около 10^{15} $см^{-2}$, нещо което за сега е все още невъзможно за всяка друга електронноизмервателна техника [21].

2.1. ПОЛУЧАВАНЕ НА МАТЕРИАЛА И НА КРИСТАЛНИТЕ ОБРАЗЦИ

Дългогодишният опит на автора е показал, че чистотата на сребърнобромидния материал е много съществена за получаването на кристали, при които движението на фотодупки може да бъде регистрирано. Оказа се, че методът на Мичтчел [22] за получаване на сребърен бромид базиран на утаяването му от разредени водни разтвори, дава материал със задоволителна чистота. Този

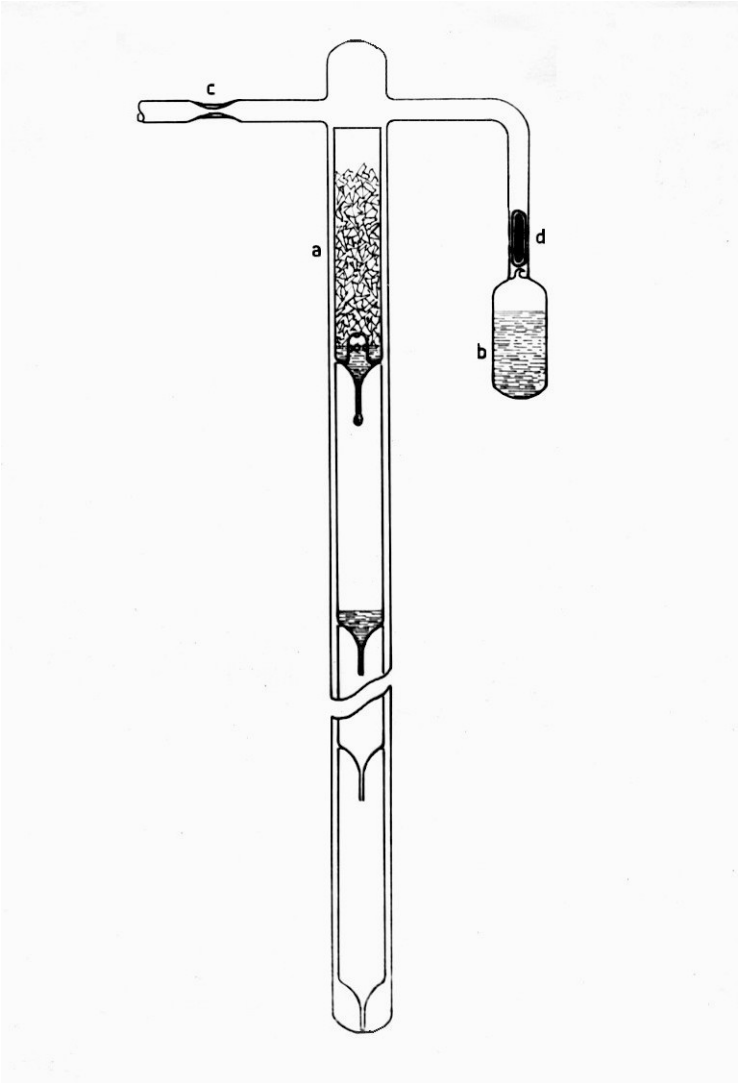
метод, обаче, е твърде сложен и бавен за всекидневна употреба. От друга страна, утаяването на сребърни халогениди из водни разтвори е нежелателно, тъй като води до получаване на високодисперсна фаза, която улеснява адсорбцията на всички възможни примеси. С оглед да се избегне контактът на големи повърхности от влажен сребърен бромид със стъкло, у нас беше разработен нов метод за синтезиране на сребърен бромид от неговите елементи във вакуум [19, 20]. Извършените в последствие детайлни изследвания в САЩ са показали целесъобразността на нашия метод и той е широко прилаган за получаване на големи количества сребърен бромид с висока чистота [23].

Тук ще дадем едно кратко описание на разработения от нас метод:

Търговско сребро р.а.се подлага на двукратна електролиза в 25% разтвор на сребърен нитрат, подкислен с азотна киселина. Кристалчетата на електролитното сребро са изключително удобни и осигуряват достатъчна повърхност за бързото протичане на реакцията. Използваният бром (р.а.) не се подлага на никакви допълнителни операции за по-нататъшно почистване, тъй като конструкцията на апаратурата за синтез налага еднократната му дестилация в самата апаратура.

Електронното сребро се поставя в епруветката *a* от Геретеглас-20, долният край на която има едно обратно издухано балонче с пробити няколко малки дупчици – вж. фиг. 2.

Това приспособление се оказа много съществено за гладкото протичане на синтезата. Без него в капилярата попадат малки кристалчета от сребро, които могат да причинят нейното запушване и с това да спрат бромирането. В горния край на външната тръба има две разклонения – едното се свързва с вакуумната инсталация *c*, а към другото се запоява ампулата с бром *b*. Апаратурата се изпомпва до вакуум по-добър от 10^{-6} мм, като едновременно се нагрява до 450°C с помощта на пещ от съпротивителна жица, навита около стъклена тръба. След изсушаване на цялата система, пещта се поставя около епруветката със сребро и апаратурата се отпойва от вакуумната инсталация в точка *c*. Облеченото в стъкло желязо *d* се издига с помощта на магнит, отпуска се и при падането си то счупва горния край на ампулата с бром. Бромът се нагрява в чаша с топла вода при около 80°C, като поставянето на една допълнителна тръбна пещ отстранява кондензацията на брома в дъното на апаратурата. При това положение при налягане на брома около 1,5–2 атм. Среброто бързо се бромира и разтопеният при

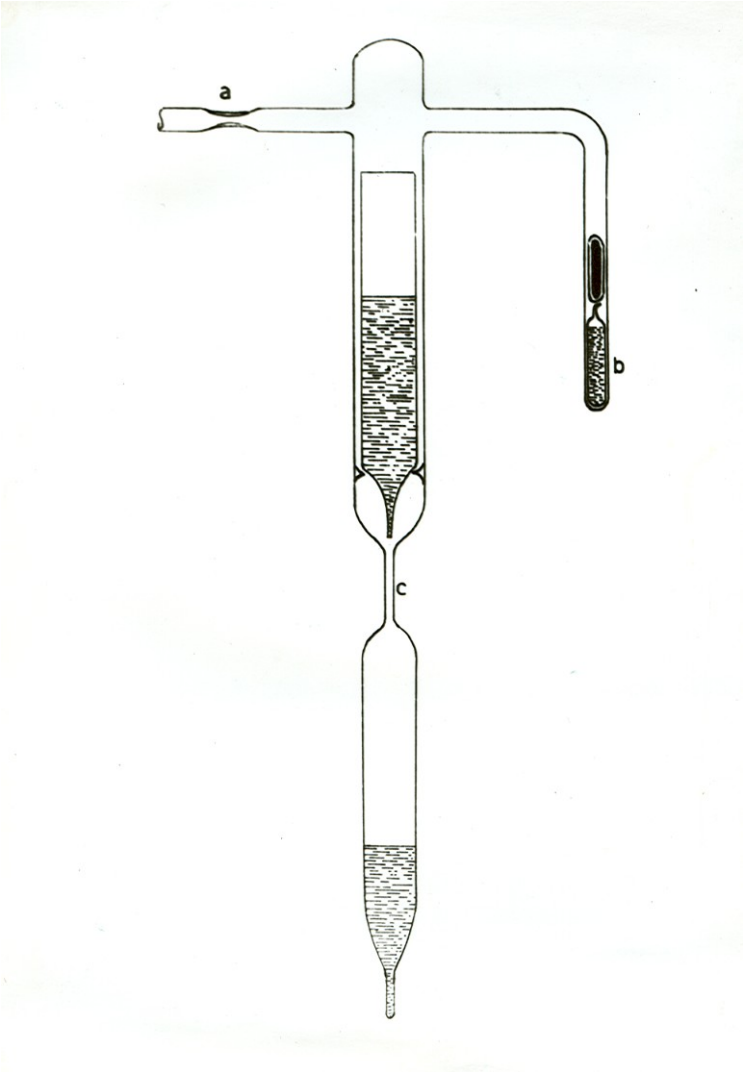


Фиг. 2

Апаратура за синтез на сребърен бромид от елементите му.

След изсушаване и изпомпване на вакуум апаратурата се отпойва в точка c. Ампулата с бром се счупва от магнита d. При температура около 450°C среброто, разположено в епруветката a се бромира за 15-20 мин.

тази температура сребърен бромид се филтрува последователно в поставените отдолу епруветки. За около 15–20 мин. се получава 250 гр. сребърен бромид. След охлаждане последната епруветка се прехвърля в апаратурата, показана на фиг. 3, където при непрекъснато напомпване във висок вакуум сребърният бромид се

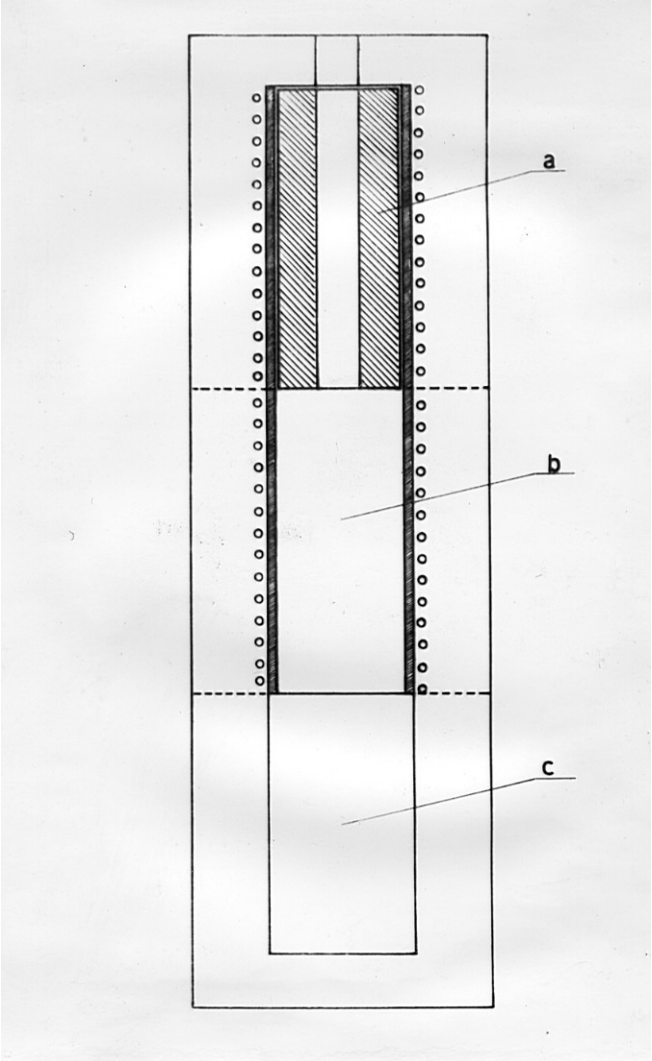


***Фиг.** 3*

Апаратура за нагряване на сребърния бромид във вакуум преди изтегляне на монокристал.

След изпомпване и отпойване в c, бромидът, филтруван в ампулата се нагрява 8-10 часа при температура 450°C. След бромиране, ампулата се отпойва в точка c.

нагрява при температура 450-500°C в продължение на 8-10 часа. Сега апаратурата се отпойва от инсталацията в точка *a* и ампулата с бром *b* се счупва. След нагряване в бромна атмосфера няколко часа ампулата със стопения сребърен бромид се отпойва в точка *c* и се поставя в пещта за теглене на монокристали, показани на фиг. 4. Алуминиевият блок *a* се поддържа при постоянна температура 450°C, секторът *b* – при 350°C, а температурата в сектор *c*



Фиг. 4.

Пещ за теглене на монокристали по Бриджмен.

Блокът a се поддържа при постоянна температура над точката на топене на веществото. Резкият температурен градиент към сектор b е условие за получаване на монокристал. Температурата в сектор c бавно спада до 50-60°C.

постепенно спада до около 50-60°C. В така създадения температурен градиент ампулата със сребърен бромид се пуска с постоянна скорост 5 мм/ч.

Кристалите изтеглени в бромни пари често съдържат цилиндрични кухини с дължини съизмерими с размерите на самите кристали. Поради това в

някои проби, показани на фигурите напречното сечение на тези кухини се вижда като празни кръгове.

Контролни спектрохимични анализи на стандартни кристали, произведени в нашата Лаборатория, в научноизследователската лаборатория на Кодак в Рочестер – САЩ и в Института по физика на кристалите в Германската академия на науките – Берлин показват, че главният примес в нашите образци е желязото и то в концентрации не по-големи от около 0,07 части на милион.

От монокристалите с помощта на разработен от нас циркуляр, пригоден за рязане на меки материали, се изрязват плоски шайби с дебелина около 1 мм. Повърхностите на шайбите се обработват механично на специално конструираната за целта фрезмашинка, върху масата на която шайбите се прикрепят чрез засмукване на вакуум помпа. По-нататък образците се полират върху плат, напоен с 10% разтвор на калиев цианид до получаване на огледална повърхност. Когато е необходимо интеркристалинните граници на зърната в кристала, ако евентуално има такива, могат да се направят видими чрез потапяне на образците в 40% разтвор на калиев бромид. След това шайбите престояват в разредена бромна вода в продължение на около 15 мин., измиват се добре с дестилирана вода и се изсушават. Така приготвените образци, третирани с препоръчания от Митчел [24] проявител в продължение на 2 минути не дават никаква следа от спонтанна редукция.

Термичното отпускане на кристалите оказва неблагоприятно въздействие върху дупчестата повърхност, затова образците не бяха отпускани, освен в случаите, където това е специално указано.

2.2. РЕГИСТРАЦИЯ НА ДУПКИТЕ

Значителната йонна проводимост на тъмно на сребърните халогениди при стайна температура усложнява изследването на тяхната фотопроводимост. Като използват импулсна техника обаче, Хейнс и Шокли [14] са успели по много убедителен начин да демонстрират процеса на освобождаване на фотоелектрони при абсорбция на светлина във валентната зона:

Синхронизираното прилагане на светлинен и електрически импулс изтегля фотоелектроните във вътрешността на кристала от сребърен хлорид. При

достатъчно дълга експонация заловените електрони, съгласно транспортния механизъм на Гърни и Мот, изграждат ясно видими частици фотолитично сребро. По този начин се измерва директно дрейфът на електроните, което от своя страна дава възможност да се определи тяхната подвижност и време на живот [14, 17].

Малиновски и Сюптиц [21] се опитаха, използвайки съответния реципрочен метод да определят дрейфовата подвижност на фотодупките в кристала. Беше направен опит да се избели фотолитичното сребро, изградено в кристала, като се обърне посоката на импулса така, че той да изтегли дупката навътре. Въпреки, че за някои кристали този метод е подходящ, всъщност той се оказва твърде комплициран. Против него могат да се направят две принципни възражения. Първо, по причини не напълно изяснени засега, само в една малка част от кристалите електроните имат достатъчно дълго време на живот, позволяващо получаването на фотолитично сребро в обема на кристалите. Второ, кристал, съдържащ фотолитично сребро, очевидно не е идентичен с не експониран кристал.

Междувременно Сондърс, Тейлър и Уест [25] прилагат подобен принцип. Те първо създават проявяем латентен образ в кристала и след това, чрез изтегляне на фотовъзбудени дупки навътре, го отбелязват. Очевидно, по принцип срещу този метод могат да се изкажат същите възражения, както и срещу метода на фотолитичното сребро.

В крайна сметка беше възприет метод, базиран на реакцията, протичаща между моноатомен слой сребро, отложен върху повърхността на кристала и бромът, образуван там от дупките, които под действието на електрическо поле достигат до повърхността. Както е показано от Митчел [24], при потапяне на чисти монокристали във фотографски проявител, почерняват само онези места на кристала, върху които е отложен моноатомен слой сребро.

Нека сега нетретираната страна на кристала да осветяваме с къси светлинни импулси. При подходящо филтруване светлината попадаща върху кристала се абсорбира в един слой, дебел само няколко микрона. В този приповърхностен слой, под действие на абсорбираните кванти се генерират електрони и дупки. Едновременно с всеки светлинен импулс прилагаме върху кристала електрически импулс. Създаденото електрическо поле е насочено така, че дупките се изтеглят към противоположната повърхност на кристала. С основание може да се очаква, че ако дупките достигат до повърхността, където те

са фактически еквивалентни на бромни атоми, веднага ще реагират с отложеното там сребро, като го превръщат в сребърен бромид. В резултат на това, проявяемостта на кристала ще бъде унищожена на онези места на повърхността, където достигат дупки в количество равно или по-голямо от количеството нанесено там сребро.

Прилагането на фотографски проявител за установяване наличието или отсъствието на сребро на повърхността на кристала, повишава изключително много чувствителността на метода. Като се има предвид освен това, че методът работи фактически на интегриране, става възможно регистрирането на такива нищожни интензитети за дупчестия ток, определянето на които, поне за сега е немислимо по какъвто и да е друг електроизмерителен метод.

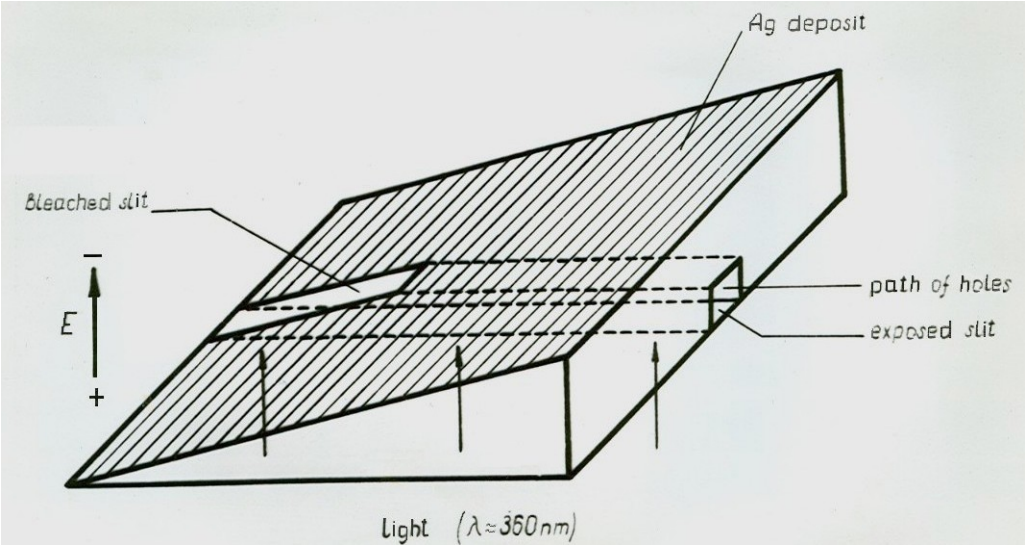
2.3. ДРЕЙФОВА ПОДВИЖНОСТ

Въз основа на описания метод за регистриране на дупки сега може да бъде лесно определена тяхната дрейфова подвижност. За това е необходимо да се измери пътят:

$$S = \mu E t \qquad (1)$$

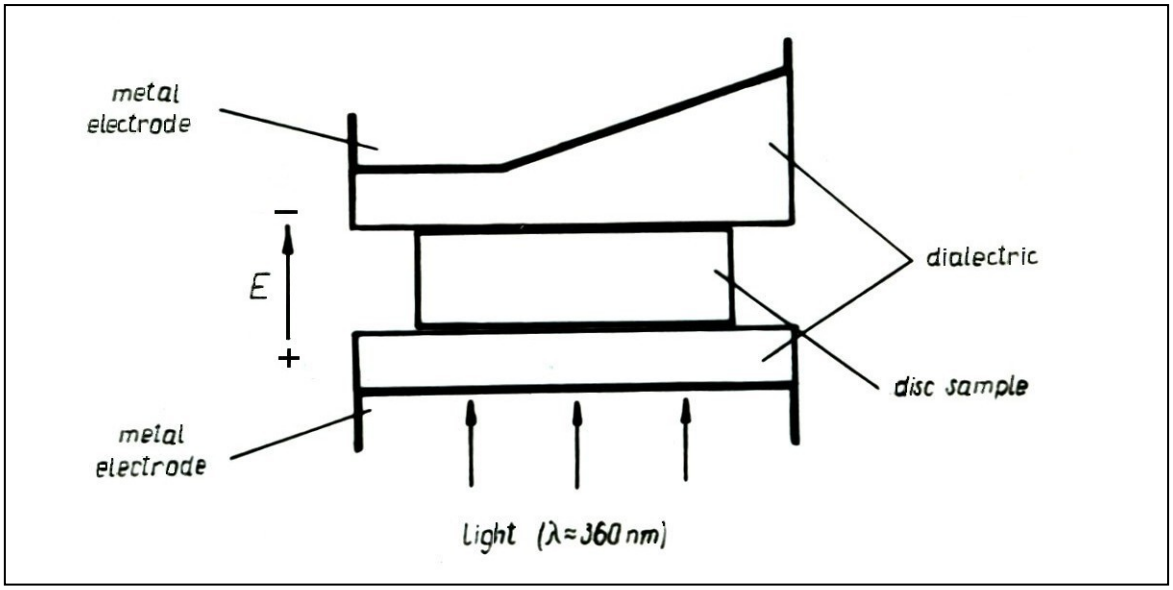
който те изминават под действието на електрически импулс с продължителност t, създаващ в кристала електрическо поле със сила E. За целта може да се използва клинообразен образец като показания на фиг. 5. При измерването образецът се допълва с друг клин от сребърен бромид, така че да се получи хомогенен паралелепипед. На фиг. 6 е показан един друг вариант, при който се избягва неприятната необходимост от изрязване на клинообразни образци. В този случай кристалът представлява плосък диск, а електричното поле по продължение на кристала се изменя, като сега един от електродите се изработва във форма на клин.

Необходимото дозирано нанасяне на сребро върху едната повърхност на кристалите става чрез изпарение във вакуум. За осигуряване на постоянна скорост на изпарение се използват малки графитови тигелчета, показани на фиг. 7. Те представляват ефузионни съдове, в които повърхността на разтопения метал е многократно по-голяма от сечениеито на отвора a. Това осигурява постоянно налягане на наситените пари на метала в ефузионния съд, независимо от



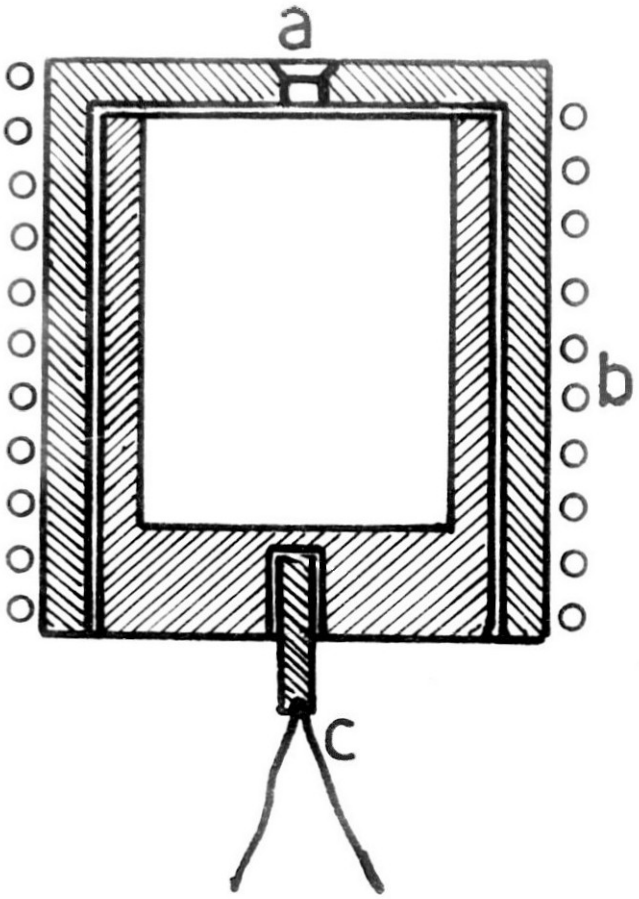
Фиг. 5

Образец във форма на клин за измерване на дрейфовата подвижност на фотовъзбудени дупки при експонация със синхронизирани светлинни и електрически импулси. Отложеният върху повърхността на кристала сребърен слой, използван като индикатор на дупки става видим след проявяване. Дупките, достигнали до повърхността, превръщат среброто в сребърен бромид.



Фиг. 6

Клинообразен кондензатор за измерване на дрейфовата подвижност*. Електрическият импулс, приложен върху металните електроди, създава в кристала електрическо поле, което намалява на дясно. Пътят, изминат от дупките под действие на електричното поле се определя пак по дължината на избеления процеп.*



Фиг. 7

Графитен тигел – ефузионен съд за изпарение на метали.

Сечението на отвора a (0,2÷0,5 мм^2) е много по-малко от свободната повърхност на стопилката. При тези условия, скоростта на ефузия на парите зависи само от температурата, която се поддържа постоянно чрез термодвойката c .

колебанията в състоянието на повърхността, които винаги съпътстват изпарението на стопилката. При тези условия скоростта на изтичане на пари от отвора е постоянна и зависи само от температурата. Около тигелчетата се поставя спирала от волфрам *b*, захранвана с напрежение, стабилизирано с ферорезонансен стабилизатор. Температурата се контролира с помощта на термодвойка от платина и платина-родий. Кристалът, върху който се отлага среброто се поставя върху сребърна пластина с процепи. Процепите могат да се откриват или закриват последователно с помощта на подвижен шибър, командван отвън. По този начин, ако това се налага, върху различни части на един и същи кристал могат да се

изпаряват различни количества метал.

Скоростта на изпарение на среброто при различни температури беше определена чрез анализиране на количеството метал, кондензиран върху стъклени пластинки, поставени на мястото на кристалите. Среброто се определяше чрез екстракционно титруване с дитизон [26], което позволява определяне на около 5 гами метал с точност 3-4%. При използваните от нас температури на изпарение, скоростта на кондензация беше от 1.10^{-8} до 20.10^{-8} г/см^2 мин, като възпроизводимостта между отделните опити беше около 10%.

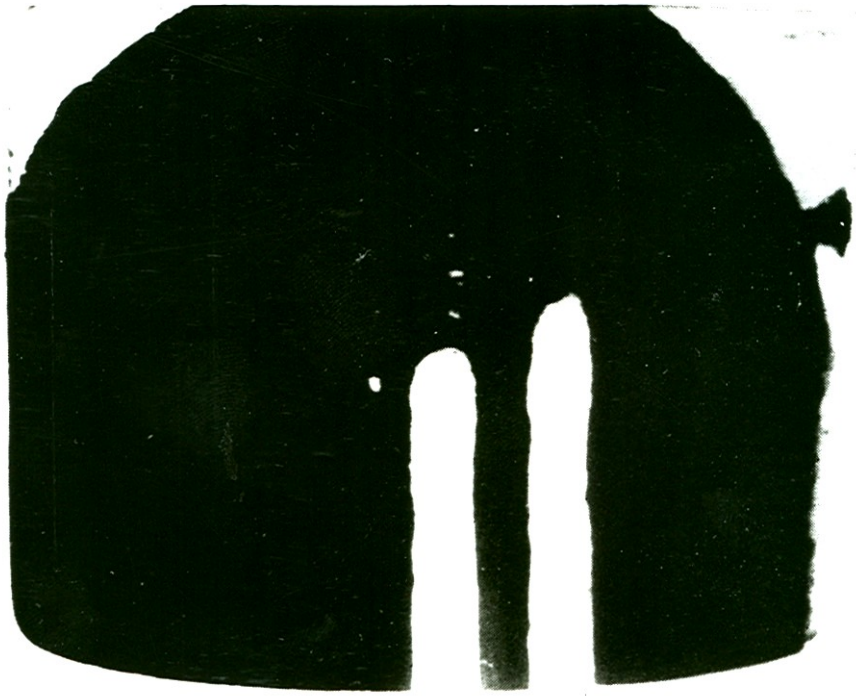
След отлагане на среброто, кристалът се притиска чрез здрава пружина между два месингови електрода. Електродите са електрически изолирани от кристала чрез тънки стъклени пластинки. Долният електрод има няколко процепа, през които се осветява нетретираната повърхност на образеца. Тези процепи могат да се отварят и затварят по отделно. Електродите, с намиращия се между тях кристален образец, се поставят в дюаров съд. Това дава възможност да се контролира температурата на образеца и да се понижава до температура на течния азот.

Светлинни импулси с продължителност 2-3μs се получават при разряд на зареден кондензатор през ксенонова импулсна лампа Xi50. Максимумът на светлината, филтрирана през филтри от йенско стъкло UG1 и BG12 лежи в областта на 3600 Å и нейният интензитет е около 10^{12} фотона см$^{-2}$ за импулса.

Токът на ксеноновата лампа създава тригерен сигнал за генератора на правоъгълни импулси. Системата е снабдена със закъснително устройство, чрез което електрическият импулс може да бъде забавян по отношение на светлинния от 0 до $1.5x10^4$ μs. Това е необходимо за измерванията върху времето на живот.

В зависимост от условията, времето на експонация се подбираше от няколко минути до един час. За измерванията върху подвижността е необходимо да се осигури дължината на избелените ивици да не зависи от времето на експонация. Това изискване означава, че дупките, причиняващи избелването на най-отдалечените точки, съществуват поне толкова време, колкото продължава електрическият импулс. Само за тези дупки е допустимо да се идентифицира времето за преход през образеца с продължителността на електрическия импулс, както това изисква уравнение (1).

На фиг. 8 е показана снимката на клиновиден кристал, облъчен последователно през два процепа. На втория процеп е прилаган електрически



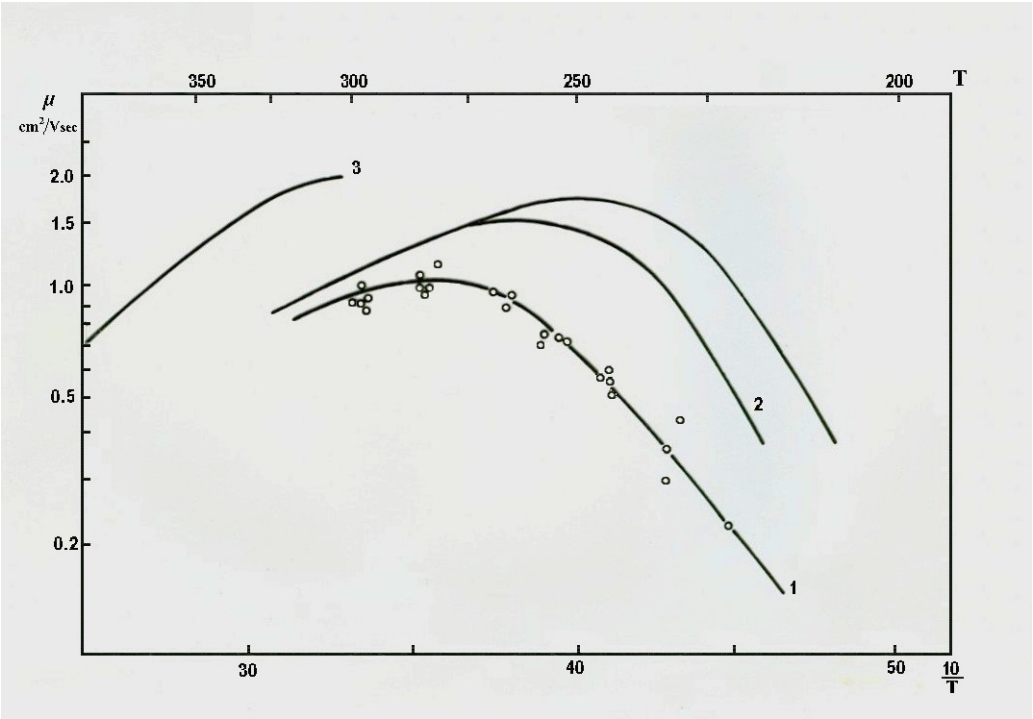
Фиг. 8

Клиновиден кристал, проявен след облъчване със синхронизирани светлинни и електрически импулси.

Полето приложено при експонирането на втория процеп е по-голямо, поради което той е съответно удължен.

импулс с по-голяма амплитуда. Вижда се ясно, че дължината на избелените процепи расте с увеличение полето в кристала, като за всеки процеп важи уравнение (1). Като се измерят дължините на процепите и като се знае константата на клина, веднага може да се определи пътят S изминат от дупките. За изчисление на подвижността е необходимо да се познават и параметрите на електрическия импулс – времетраене и амплитуда, който се измерва на подходящ тригерен осцилограф [21].

На фиг. 9 е показана зависимостта на дрейфовата подвижност от температурата, измерена при различни опити, като са били използвани както клиновидни образци, така и клиновидните електроди [27]. Разсейването на точките е характерно за този вид измервания. Прецизността на измерването се ограничава главно от дифузионния край на избелените ивици. При стайна



Фиг. 9

Зависимост на дрейфовата подвижност от температурата, измерена при използването както на клиновидни образци, така и на клиновидни електроди.

Крива 1 – Дрейфова подвижност според Буров и Малиновски [27]

Крива 2 – Дрейфова подвижност според Аренкил и Ван Хайнинген [30]

Крива 3 – Холова подвижност според Хенсен и Браун [33]

температура средната стойност на дрейфовата подвижност за различните кристали е около 1 см^2 [21, 25, 27, 28, 29].

Неотдавна Аренкил и Ван Хайнинген [30] успяха да регистрират дупчестата фотопроводимост в някои образци от сребърнобромидни кристали. Измервайки транзитното време, те са пресметнали температурната зависимост на дрейфовата подвижност за фотодупки, също показана на фиг. 9. Независимо от различията в принципите на експерименталната техника и подготовката на образците, двете серии от измервания показват твърде задоволително съвпадение. Холовата подвижност за дупки, инжектирани от водни пари, така както тя е измерена от Хенсън и Браун [31], е също нанесена на фиг. 9. Както може да се

види, до около 270°К, дрейфовата подвижност макар и винаги по-ниска, следва хода на Холовата подвижност. При по-ниски температури, обаче наклонът на дрейфовата подвижност променя своя знак и намалява много бързо. Както ще бъде показано, тази крива на дрейфовата подвижност може да бъде обяснена с една схема на многократно залавяне.

2.4. ВРЕМЕ НА ЖИВОТ

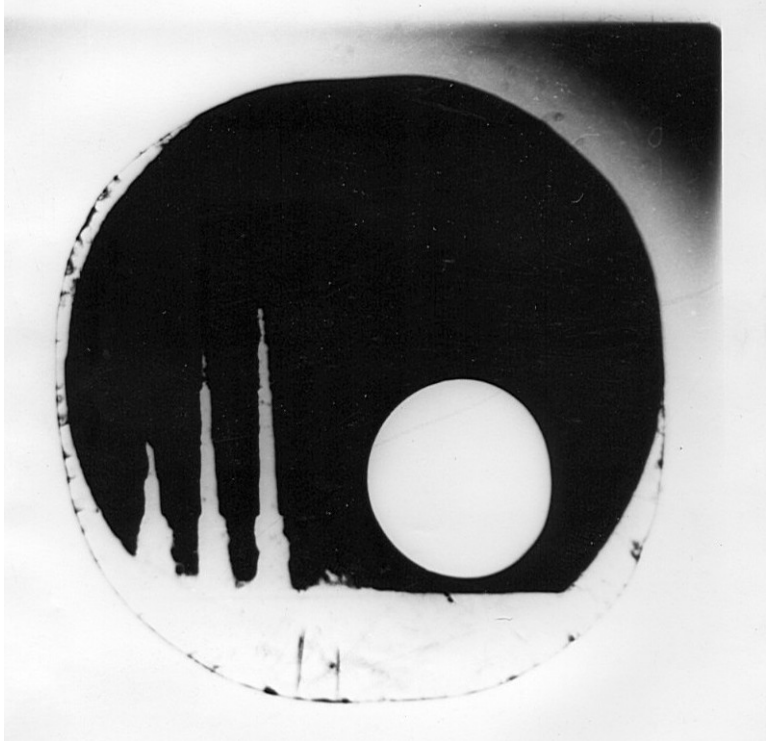
Методиката базирана върху разрушаването на равномерен слой сребро, отложен върху повърхността на кристала или избелването на вътрешния латентен образ или на фотолитично сребро, не може да бъде директно приложена за измерване времето на живот. Тези измервания изискват както определяне на изминатия от дупките път, така и информация за промяната в концентрацията на носителите. Това може да се постигне по следния начин, предложен от Малиновски и Платиканова [32].

Върху повърхността на сребърнобромиден образец, чрез изпарение във вакуум се нанасят последователно тесни успоредни ивици сребро, като концентрацията на сребърните атоми расте стъпаловидно по определен начин. Противоположната страна се експонира с къси импулси през тесни процепи, разположени перпендикулярно на сребърните ивици. При това едновременно със светлинните импулси се прилагат и електрически импулси. Полето, създадено в кристала е насочено така, че при подходяща амплитуда и продължителност на импулса, дупките, генерирани върху осветената повърхност, се изтеглят през обема на образеца към противоположната му страна.

В резултат, всеки импулс пренася определен брой дупки към повърхността, върху която е отложен сребърния слой. Там дупките образуват бромни атоми /молекули/, които реагират със среброто и намаляват неговата концентрация. На ивиците, където тази концентрация стане по-малка отколкото е необходимо, за да се предизвика проявяване (по-малка от 10^{14} атома/см^2), кристалната повърхност остава непроменена при потапяне в проявител, докато останалата част постепенно почернява. Поради това, дължината на избелените процепи, съобразена с количеството предварително отложено там сребро е мярка за концентрацията на дупките, които са преминали през кристала и са достигнали

противоположната му страна. Ако електрическият импулс за всеки от последователно експонираните процепи следва с определено закъснение светлинния импулс, дължината на всеки избелен процеп ще бъде мярка за концентрацията на дупките, които са доживели до прилагането на съответния електрически импулс [32].

Описаният метод се базира на приемането, че между броя на бромираните сребърни атоми и броя на дупките, които са достигнали повърхността, съществува проста връзка. Опитите показват, че дължината на избелените процепи не е строго дефинирана, тъй като по посока на увеличението на концентрацията на сребърните атоми се наблюдават дифузионни опашки. Беше намерено за целесъобразно, като мярка за дължината да се взема последната ивица сребро, върху която не се наблюдават следи от проявяване. Видът на избелените процепи е показан на фиг. 10.



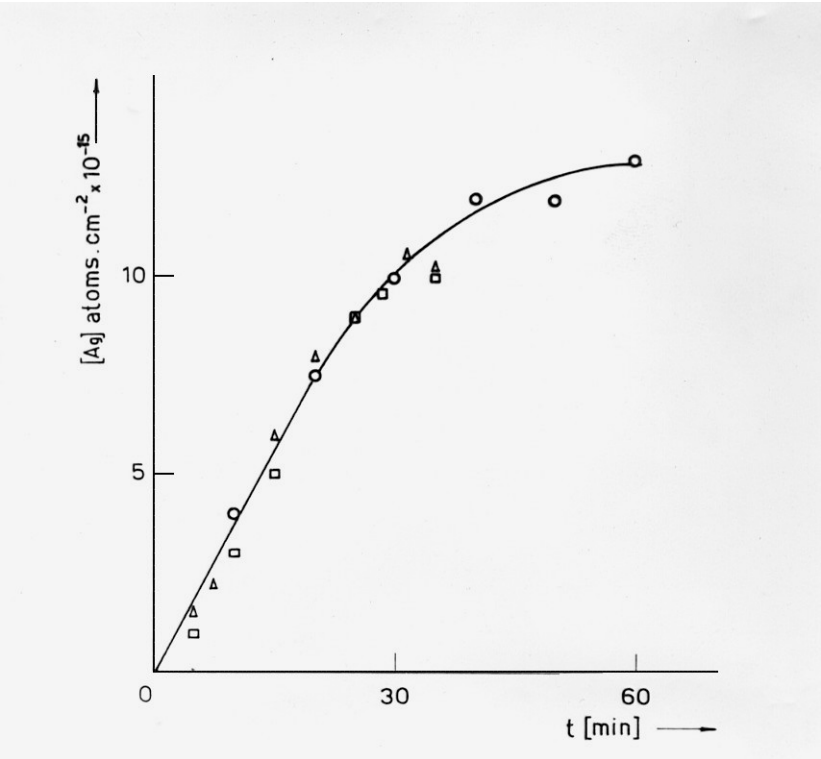
Фиг. 10

Избелени процепи, експонирани с различен брой светлинни импулси.

Концентрацията на отложеното на повърхността на кристала сребро се увеличава стъпаловидно нагоре, а времето на експонация – надясно. Белият кръг е напречно сечение на кухина. Долната част на образеца е била засечена така, че върху нея не е отложено сребро. Проявяване – 30 сек. Разширяването на процепите при по-ниски концентрации на сребро се дължи на повърхностна дифузия.

Върху самата проба ивиците, върху които няма следа от почерняване, могат лесно да се различат под микроскоп. Разширението на процепите при по-ниски концентрации на сребро, което се вижда на снимката, говори за измерима дифузия на дупки или бромни атоми /молекули/ върху повърхността на образеца.

На фиг. 11 е представена зависимостта на концентрацията на сребърни атоми, отложени върху последния изцяло избелен процеп, от времето на експонация. Различните серии точки, отговарят на различните изследвания. Вижда се, че до около $8x10^{15}$ атома/см^2 избелването е пропорционално на времето на експонация. При по-големи концентрации на среброто в отложения на повърхността на кристала слой, или евентуално при по-голяма концентрация на дупките, ефективността на избелването намалява. С предварителни измервания съответното време на експонация се подбира така, че дължината на всеки избелен процеп да остава в линейната част на кривата на фиг. 11.



Фиг. 11

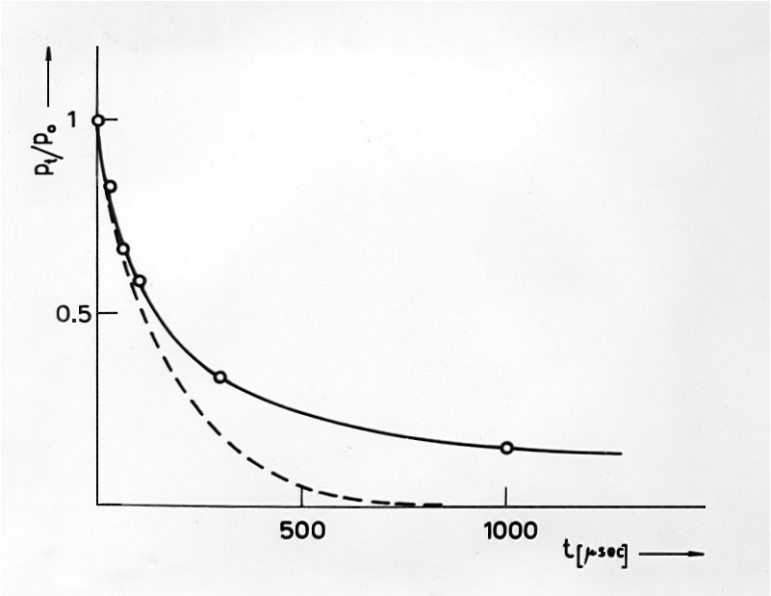
Брой на сребърните атоми на см^2, избелени при различни времена на експонация. Различните серии от точки отговарят на различните опити. При малки концентрации на сребро се наблюдава пропорционалност на избелването от времето на експонация.

На фиг. 12 е показан един типичен пример за такъв опит. Концентрацията на отложеното сребро се увеличава отдолу нагоре. Закъснението с времето на електрическия импулс се увеличава от ляво на дясно от 0 до 1000 μs. Времето на експонация на процепите се увеличава в същото направление, така че за по-голямо закъснение дължините на избелените процепи са съответно удължени.

Фиг. 12

Промяна на дължината на избелените процепи с увеличение закъснението на електрическия импулс. Времето на експонация и закъснението се увеличават надясно. Сянката на държателя на пробата и кухините също се виждат. Проявяване – 30 сек.

На фиг. 13 е показана кривата на намаляване концентрацията на дупките, пресметната от тази снимка.



Фиг. 13

Плътна линия: експериментална крива на намалението на концентрацията на дупките на повърхността на кристала с времето. Пунктирана линия: експоненциална крива на затихване, съответстваща на линейна рекомбинация. Очевидно затихването не може да се опише с прост закон.

Видът на кривата на затихване, получена от различни образци, е практически един и същ. Намерено е, че времето на живот на дупките, определен от началния наклон на кривата е между 100 μs и 300 μs. Все пак, без съмнение, експерименталната крива не следва характерния за случая на линейната рекомбинация експоненциален закон. Експоненциалната крива, дадена с пунктир на фиг. 13, намалява много по-бързо от измерената крива.

Трябва да се има предвид, че при приложения тук метод, дупките се генерират от силно абсорбираща се светлина в един много тънък повърхностен слой. Поради това фактически се измерва намалението на концентрацията в този тънък повърхностен слой.

За да се провери намалението на концентрацията вследствие залавяне и по-нататъшна неутрализация на дупките във вътрешността на кристала бяха разработени два други варианта [33]. При всеки от тях отново бяха генерирани фотовъзбудени дупки в тънък повърхностен слой и чрез синхронизираното

прилагане на електрически импулс, те се изтегляха през обема на кристала. Намалението на концентрацията за времето на прехода през обема на кристала може лесно да се пресметне чрез изменение амплитудата на електрическия импулс или дебелината на образеца. За простота се приема, че намалението на концентрацията във вътрешността се описва от експоненциален закон. Поради това a priori се приема, че дългата опашка, която се наблюдава на фиг. 13 се дължи на някакъв вторичен процес, протичащ близо до повърхността на кристала. Броят на дупките P, достигащ до неосветената повърхност тогава се дава с:

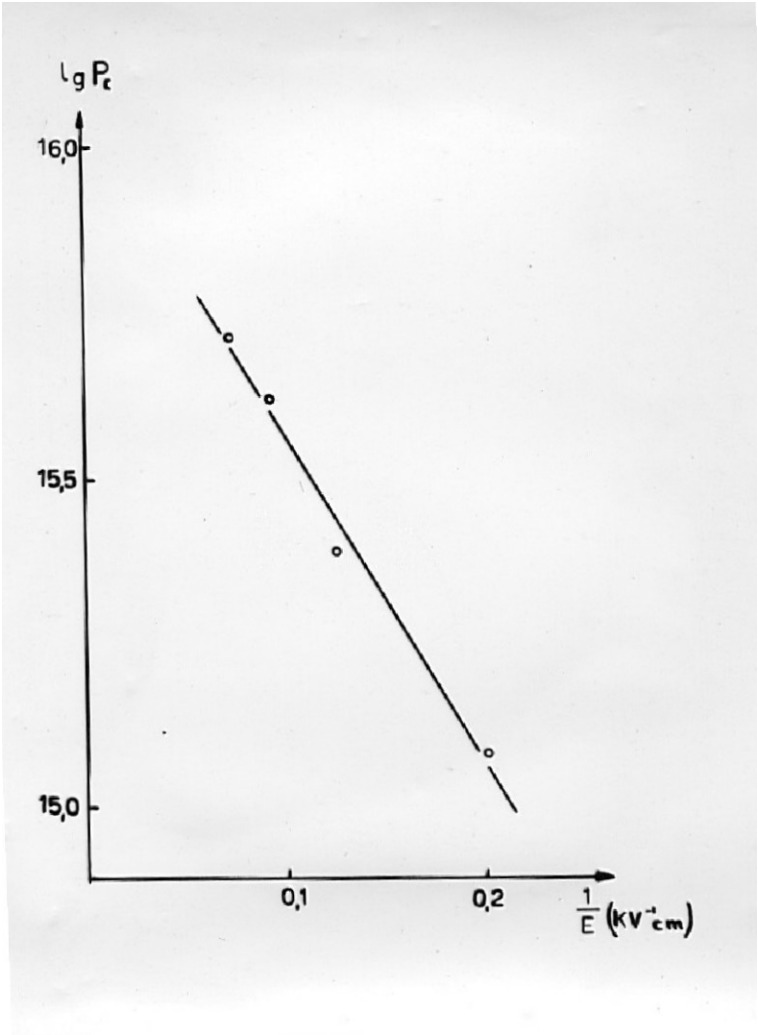
$$\log P = -\frac{1}{2{,}3\mu\tau} \cdot \frac{d}{E} + const$$

където E е електрическото поле в образеца, d е дебелината на образеца, μ и τ са дрейфовата подвижност и времето на живот на дупките в обема

Фиг. 14 и 15 показват, че очакваната зависимост се следва много близко. Това близко съответствие подкрепя направеното a priori допускане, че намалението на концентрацията в обема следва експоненциален закон. От наклона на коя да е крива може да се определи времето на живот τ, тъй като μ се знае от измерванията описани в раздел 2.3.

Стойностите за времето на живот, определени по всеки един от двата варианта на метода са в добро съответствие за различните образци и варират между 5 и 20 μs.

Кристалните образци, внимателно термично отпуснати в бромна атмосфера близо до точката на топене, винаги показват намалена пропускливост за дупки. Дори и след експонацията от порядъка на часове със синхронизирани светлинен и електрически импулс върху неосветената повърхност не могат да бъдат регистрирани дупки, въпреки че върху осветената повърхност на кристала избелване се наблюдава веднага. Очевидно топлинното третиране силно намалява времето на живот във вътрешността на кристала, така че преминаването на дупки през обема остава практически невъзможно. Все пак, генерираните в близост до повърхността дупки, живеят достатъчно дълго време, за да мигрират към повърхността. Намерено е, че ефективното време на живот на повърхността на такива отпуснати образци е твърде дълго и кривата на затихване там следва практически същия ход като този на не третираните образци.



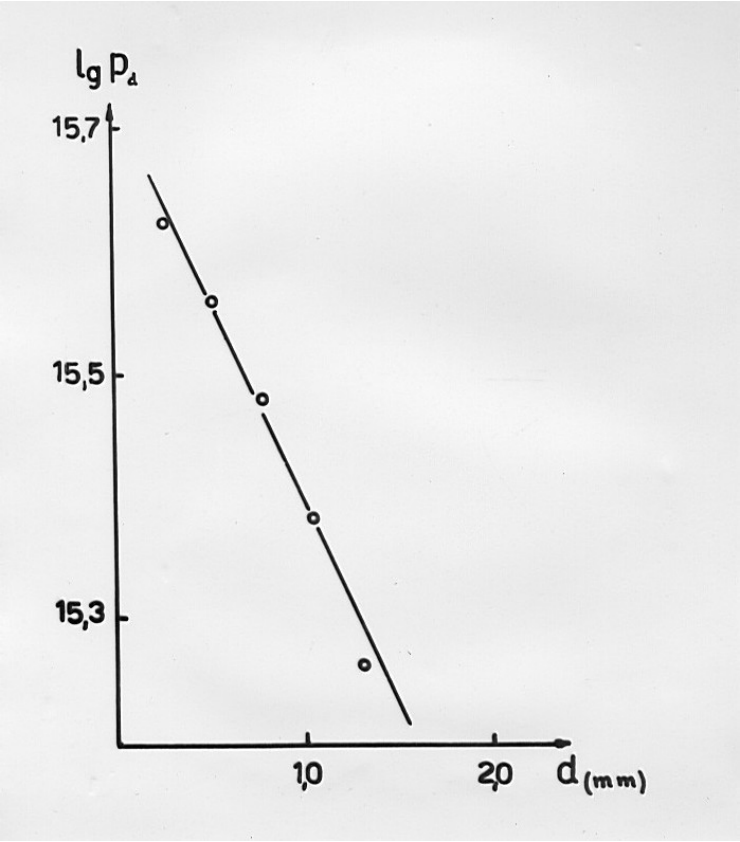
Фиг. 14

Брой на дупките, достигащи неосветената повърхност на кристала в зависимост от електрическото поле. Наклонът на кривата се определя от времето на живот в обема на кристала.

Така, в зависимост от термичното третиране на образеца, времето на живот във вътрешността варира с няколко порядъка, като достига в най-добрите образци стойността до около 20 μs. Намалението концентрацията на дупките в тези най-добри образци може да бъде измерено и се показва, че то се описва от експоненциален закон. Концентрацията на дупките на повърхността намалява много по-бавно и като че ли не зависи критически от историята на кристала. При

това, ефективното време на живот варира между 100 30 μs за повечето от изследваните образци. Там залавянето на дупките се маскира от други процеси и кривата на затихване не може да се опише с прост закон.

Тази голяма разлика във времето на живот на дупки в обема и в близост до повърхността е била установена и чрез някои други варианти на метода [28, 29].

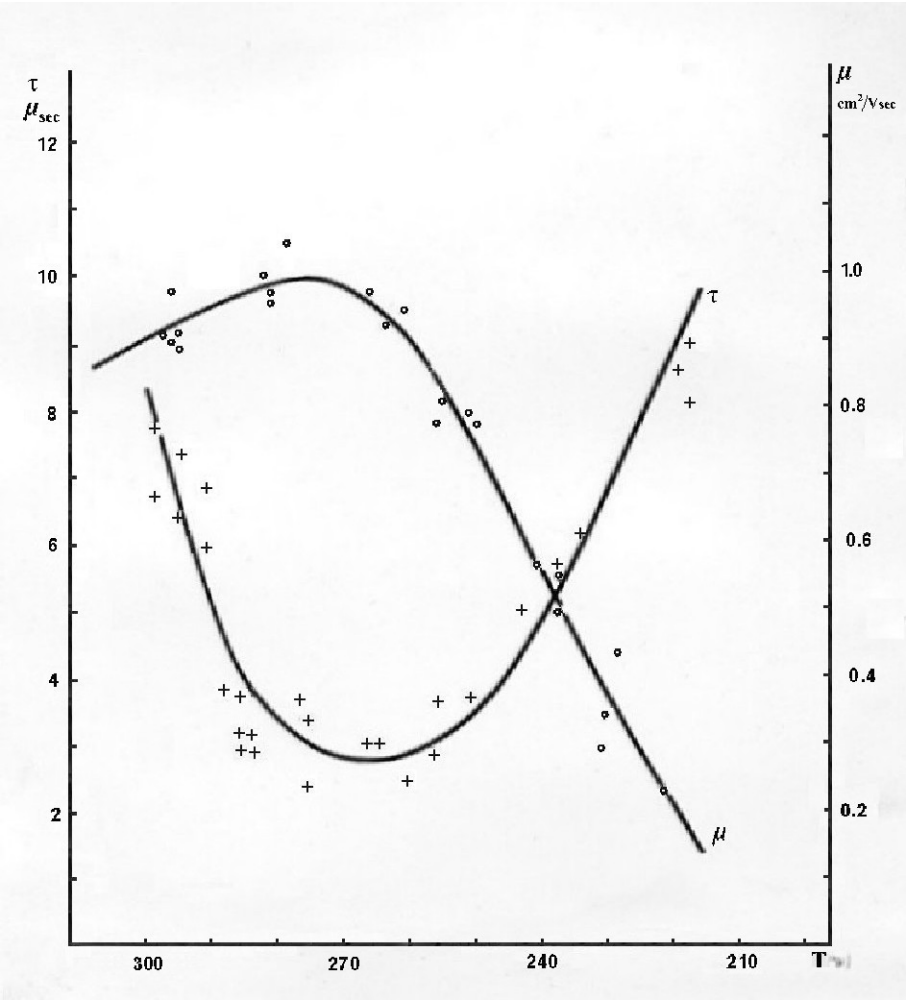


Фиг. 15

Брой на дупките, достигащи неосветената повърхност на кристала в зависимост от дебелината на образеца,. Наклонът на кривата зависи от времето на живот в обема на кристала

Промяната на времето на живот на дупки в обема на кристала с температурата е показано на фиг. 16 [27]. При охлаждане на образеца първоначално се наблюдава едно намаляване на времето на живот, след което, в температурния обхват, където дрейфовата подвижност променя наклона си,

времето на живот започва да расте. Това показва, че в този случай, преди да бъдат неутрализирани, дупките прекарват значително време в уловките [27].



Фиг. 16

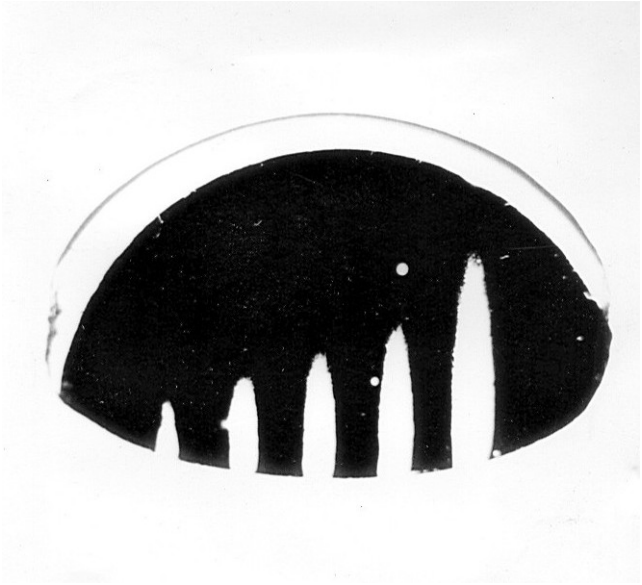
Зависимост на времето на живот τ на фотовъзбудени дупки в обема на кристала от температурата. За сравнение е дадена промяната в дрейфовата подвижност μ, измерена за същия кристал. Наблюдаваният минимум в хода на τ не може да бъде обяснен на базата на проста схема на еднократно залавяне.

2.5. ДИФУЗИЯ НА ДУПКИ

Наличността на този твърде чувствителен метод за регистрация на малък брой дупки дава възможност да се изследва движението на оптически възбудени дупки през обема на кристала дори и в отсъствие на електрично поле [32].
Както беше показано на фиг. 13, концентрацията на дупки върху осветената повърхност на кристала не намалява до нула, а запазва една измерима стойност дълго време след възбуждането. Ако сега кристалът се подложи на постоянно облъчване, може да се очаква, че на повърхността му се установява твърде бързо една стационарна концентрация на дупки. Този повърхностен резервоар постоянно ще инжектира дупки в обема на кристала [33], което твърде много наподобява инжекцията на дупки в бромна атмосфера [8, 9]. Под действие на така установения дифузионен градиент, дупките започват да се движат по посока на неосветената повърхност на кристала. След достатъчно дълга експонация, някои дупки я достигат и разрушават отложения върху нея тънък слой сребро, като по този начин доказват дифузия през обема на кристала. Резултатът от такова избелване на клиновиден кристал е показан на фиг. 17. Различните процепи са експонирали различно време с филтрувана светлина /максимум при 360 mμ/ с постоянен интензитет 10^{14} кванти за сек. Изследвани бяха много кристали и при всички случаи след достатъчна експонация бяха получени избелени процепи върху неосветената повърхност [34]. Това създава впечатлението, че в използваните кристали дупките биха могли да преминат през всяка дебелина, ако за това им се даде достатъчно време.

Както е известно ефективният дифузионен път на дупки с време на живот τ и дифузионен коефициент D е $x = \sqrt{D\tau}$. Както при повечето други кристали, измерването на времето на живот в обема дава стойност от няколко микросекунди. Дифузионният коефициент за стайна температура, съответстващ на дрейфовата подвижност от 1 $см^2$/в сек., е около 10^{-2} $см^{-2}$/сек. Тази стойност е около 10^4 пъти по-голяма от дифузионния коефициент, приписан от Лъки [3] на дифузията на дупки, инжектирани от газова фаза. Дифузионният път, пресметнат даже с тази по-висока стойност на D, е все пак от порядъка на микрони и е изцяло в несъответствие с експериментално наблюдаваната стойност. От друга страна, експерименталните данни, илюстрирани на фиг. 17, подсказват съществуването на

дифузионен процес, който не е ограничен от краткото време на живот на свободните дупки.



Фиг. 17

Избелени процепи върху неосветената повърхност на клинообразен образец, експониран само със светлина λ=360 тμ). Електрически импулс не е прилаган. Времето на експониране на отделните процепи расте надясно. Дълбочината на проникване очевидно се ограничава само от времето на експонация.

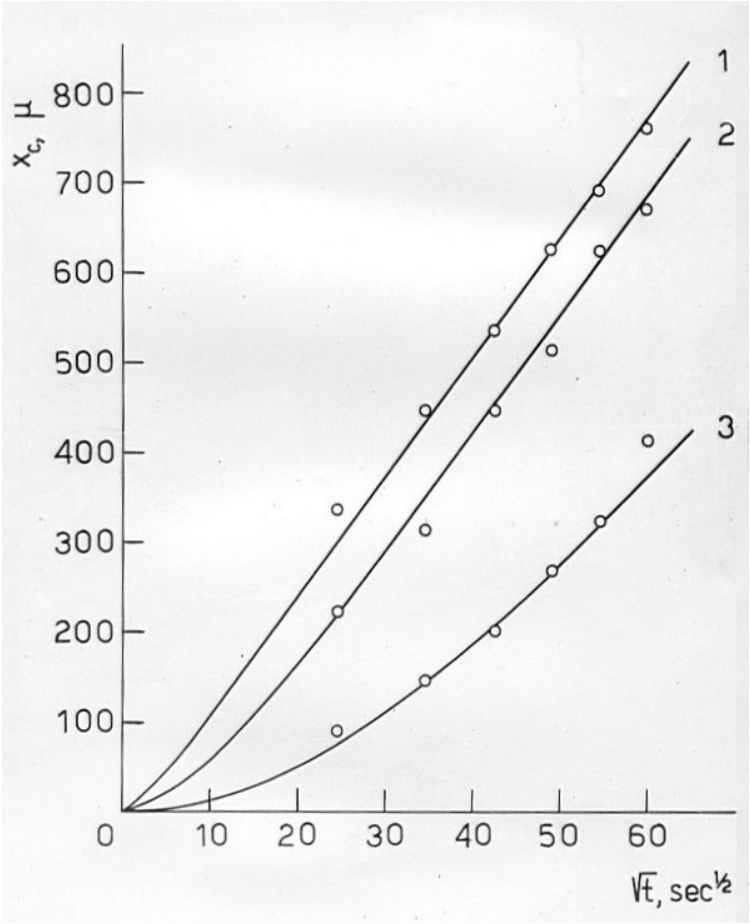
Решението на дифузионното уравнение на Фик за разглеждания проблем, дава един друг начин за определяне на дифузионния коефициент D на частиците, участващи в процеса. Както е показано от Георгиев и Малиновски [34] за разглеждания случай зависимостта на дифузионния път x_c от време t се дава от израза:

$$x_c = \left[\left(\frac{3c}{n_o}\right)^2 + 6Dt\right]^{1/2} - \frac{3c}{n_o}$$

където c е концентрацията на сребърните атоми върху неосветената повърхност на кристала и n_o е стационарната концентрация на дупки, установена върху осветената повърхност.

Плътните криви, начертани на фиг. 18, според горното уравнение с $D = 3.10^{-7}$ см^2/сек. показват, че то съвпада много добре с експерименталните точки. Различните серии от точки се отнасят за различни стойности на c. Получената така стойност за $D = 3.10^{-7}$ см^2/сек. се доближава по порядък до дифузионния коефициент 10^{-6} см^2/сек., намерен на дупки, инжектирани от газова фаза [9] или от разтвор [35].

Несъответствието от около 4 порядъка между така измерения дифузионен коефициент D и дрейфовата подвижност на свободните дупки μ, показва обаче, че дифузионният процес не може да бъде описан от едно просто движение на свободни дупки. В следващия раздел ще бъде предложено едно обяснение на това явление.



Фиг. 18

Зависимост на дифузионния път x през кристала от корен квадратен от времето на експонация. Кривите 1–3 са нанесени според уравнение (2) за една единствена стойност на D =3.10^{-7} см^2/сек. Параметър на кривата е c – концентрацията на сребърните атоми, отложени върху неосветената повърхност.

2.6. ОБСЪЖДАНЕ.

Наличието на електронен ток при осветяване на сребърни халогениди е отдавна установено. По-късно, с прилагане на импулсна техника, която дава възможност да се определят експериментално електронната дрейфова подвижност и време на живот [14, 15, 16, 17, 25], са били проследени свойствата на фотоелектроните. Тези изследвания са показали, че дрейфовата подвижност на фотоелектроните не е структурно-чувствително свойство. От друга страна намерено е , че времето на живот на електроните е изключително структурно-чувствително свойство. Ясно е била доказана и ефективността на дислокациите като уловки, в което електроните се свързват с подвижни сребърни йони, образувайки фотолитично сребро. Показано е, че термичното третиране на кристалите, което води до намаляване на плътността на кристала, увеличава времето на живот на електроните с около 1 порядък. В най-добрите проби е наблюдавано време на живот на електроните около 10 μs.

Въпреки, че термичното отпускане на сребърнобромидни кристали води до увеличаване на времето на живот на фотоелектрони, този ефект не се наблюдава при дупките. Дори напротив, внимателното отпускане на кристалите при температура малко по-ниска от температурата на топене, извършвано даже в бромна атмосфера, изцяло спира движението на дупките [33]. Освен това установено беше, че силно деформирани поликристални слоеве, образувани чрез пресоване при стайна температура, показват измерима пропускливост по отношение на фотовъзбудени дупки, за които времето на живот във вътрешността на кристала достига порядъка на микросекунди. Тези наблюдения показват, че кристалните граници и дислокациите не действат като ефикасни уловки на дупки, както е случаят за електроните.

Всички опити, извършени във връзка с настоящата работа не успяха да покажат някаква корелация между времената на живот на двата вида носители. Затова трябва да се приеме, че центровете на залавяне на електрони и дупки са съвсем различни по своето същество.

Движението на дупки в сребърнобромидни кристали е наблюдавано само при образци, изготвени при условия, които осигуряват възможната най-голяма чистота. Ако се прибавят няколко *ppm* медни йони към стопилката, се получават кристали, в които дупките са практически неподвижни. Това навежда на мисълта

за съществуването на някаква връзка между залавянето на дупките в сребърнобромидни кристали и точковите дефекти, дължащи се на следи от примеси. В допълнение може да се предположи, че неуспехът на многобройните предишни опити за измерване движението на дупките се дължи именно на присъствието на примеси в използваните кристали.

2.6.1. Залавяне на дупки на повърхността

Тъй като липсва корелация между времето на живот на дупки и електрони, твърде невероятно е неутрализацията на заловената дупка да е свързана по някакъв начин с рекомбинацията й с електрон. Неутрализацията на дупка от заряден носител, различен от електрона обаче, по всяка вероятност води до промяна в природата на участващите партньори. Така че, ако в дадена част от кристала протичат достатъчно актове на залавяне и неутрализация, то ефективната концентрация на уловки в тази част на кристала може да се намали. Изглежда, че именно това става на повърхността на кристала. Всеки светлинен импулс генерира в един много тънък приповърхностен слой 10^{13} дупки/см^2. Броят на неутрализираните и запълнени дупки в тази област до повърхността много скоро става сравним с общата концентрация на центровете на залавяне, намиращи се там. Достигащите до повърхността дупки, които са в повече от необходимите дупки за запълване на уловките, образуват атоми или молекули от бром е се отнасят като адсорбирана фаза [33]. Този повърхностно адсорбиран бром действа като резервоар, който инжектира нови дупки във вътрешността, винаги когато тяхната концентрация там стане по-малка от една определена стационарна стойност.

Това допускане дава възможност да се даде едно лесно обяснение на опашката в кривата на затихване за повърхността на кристала показана на фиг. 13. Електрическият импулс, независимо от неговото закъснение, винаги заварва известна концентрация адсорбиран бром, от който дупките могат веднага да се изтеглят обратно в обема на кристала.

До сега не са получени данни, които да показват, че използваните експонации водят до запълване на уловките за дупки във вътрешността на кристала до степен, която може да се измери.

2.6.2. Залавяне в обема

Температурната зависимост на дрейфовата подвижност и нейното отклонение от Холовата подвижност, така както е показано на фиг. 9, свидетелства за наличието на многократно залавяне. Една схема на многократно залавяне на едно ниво е използвана вече от Браун и Кобайяши [16] за обяснение на зависимостта на дрейфовата подвижност на електрони в сребърен хлорид от температурата. Неотдавна Аренкил и Ван Хайнинген [30] са приложили същата схема към дрейфовата подвижност на фотодупки в сребърен бромид. Въпреки, че получените в нашата лаборатория резултати потвърждават измерванията на Аренкил и Ван Хайнинген [30], тази проста схема на многократно залавяне не е в състояние да даде едно задоволително описание на изменението на времето на живот на дупките в обема с температурата. Според такава схема, охлаждането на образеца би улеснило процеса на многократно залавяне и би довело до едно постоянно увеличение на възбуденото време на живот на носителите. Но противно на това очакване, както се вижда на фиг. 16, времето на живот на дупките в обема, при охлаждане показва първоначално ясно изразено намаление. Така че може да се предположи, че едновременно с многократното залавяне на дадено ниво, би трябвало да протича и друг зависещ от температурата процес, вследствие на който дупките се явяват не само временно заловени, но имат и практически ограничено време на живот във валентната зона. Изглежда логично да се приеме, че съществува определена вероятност за неутрализиране на заряда на дупката, докато тя е заловена в уловката. Сблъскване на заловената дупка с положителна йонна ваканция или някой друг отрицателно зареден точков товар е очевидно един приемлив модел на процеса на неутрализация. Може да се очаква, че този именно процес се забавя при по-ниски температури. Както е показано от Буров и Малиновски [27] такава схема описва твърде добре експерименталните резултати, получени за температурната зависимост на подвижността и времето на живот на дупки.

2.6.3. Миграция на дупки

Процесът на неутрализация, предшестван от многократно залавяне на относително плитки нива е твърде правдоподобен за обяснение на температурната зависимост на свойствата на дупките. От друга страна процесът на неутрализация

очевидно може да се идентифицира с процес на залавяне на някое по-дълбоко ниво. Поради това, дупка заловена на такова ниво, формално може да се разглежда като относително стабилен комплекс без ефективен заряд. За да се опишат обаче по-нататък свойствата на този комплекс, необходимо е да се вземат под внимание и експерименталните данни за дифузията на дупки.

Известно е, че проводимостта на тъмно на кристали на сребърни халогениди се увеличава, като кристалът се постави в халогенна атмосфера. Опитите на Лъки и Уест [8] са установили убедително, че това увеличение се дължи на инжектирането на дупки в кристала. Както беше вече показано дифузионният коефициент, измерен от Лъки [9], задоволително съвпада с дифузионния коефициент на оптически възбудени дупки, определен от нас въпреки, че е в противоречие с дрейфовата подвижност на свободни дупки.

От друга страна опитът показва, че дифузионният процес практически не се ограничава от късото време на живот на фотодупките в кристала. Според разглежданията направени напоследък от Георгиев и Малиновски [29] на тези данни може да се даде обяснение, ако се допусне, че съществува термично равновесие между свободната дупка и образувания при нейното неутрализиране комплекс. При това допускане молната част на свободни дупки, които при стайна температура са в равновесие със свободните комплекси, може да бъде оценена и се получава една стойност около 10^{-4}. Това веднага обяснява несъответствието между дрейфовата подвижност на свободни дупки и дифузионния коефициент, измерван при стационарния процес. Показано е, че стационарен процес се установява за около 10^{-2} сек. след генерирането на свободни дупки.

Ч А С Т III

РОЛЯ НА ДУПКИТЕ ВЪВ ФОТОГРАФСКИЯ ПРОЦЕС

Въпреки многобройни и настойчиви търсения, сребърните халогениди все още представляват основата на съвременните фотографски материали. Тази тяхна незаменимост се дължи на уникалното им свойство да образуват при експонация проявяем латентен образ. Хехт [3] и Лефелд [4] са доказали, че фотопроводимостта на сребърните халогениди се дължи на движението на фотоелектроните, генерирани при поглъщане на светлинни кванти. От тогава тези резултати стават изходен пункт за обяснение на фотографския процес. Както вече казахме, опитите целящи да докажат движението на фотодупките, генерирани във валентна зона едновременно с освобождаването на фотоелектрони, до скоро бяха безуспешни (за обзор вж. [36]). Поради това и поради отличното съответствие с много експериментални данни за сега все още се приема теорията на фотографския процес, предложена от Гърни и Мот [1] през 1938 година. В тази теория се допуска, че по някакъв начин положителната дупка се свързва в кристала и не играе роля при образуването на латентния образ.

Резултатите описани в част II на настоящата работа убедително доказват, че неподвижните дупки не са основно свойство на кристалите от сребърен бромид. Стойностите за подвижността и времето на живот на фотодупки в такива кристали показват, че дупките не се захващат обезателно веднага и поради това те не могат да бъдат без значение за фотографския процес. Всичко това налага да се преразгледат някои положения на теорията за образуването на латентния образ.

В този раздел, като имаме пред вид свойствата на фотогенерирани дупки в сребърнобромидни кристали, ще направим опит да изясним ролята, която те играят при протичането на фотографския процес.

3.1. ДВИЖЕНИЕ НА ФОТОДУПКИ

След много безуспешни опити в миналото, напоследък вече неколкократно бяха приготвяни големи кристали от сребърен бромид, в които

може да се регистрира движението на фотовъзбудени дупки. Измерванията показват, че подвижността на дупките до голяма степен не зависи от историята на кристала. Резултатите получени от много автори показват, че при стайна температура подвижността на фотодупките е близка до 1 см^2/в. сек. [21, 25, 28, 29, 30].

От този експериментален резултат могат да се направят два извода:

1) Допускането на Гърни и Мот, че дупките са неподвижни и поради това са без значение за фотографския процес, трябва да се преразгледа, и

2) Въпреки, че подвижността на фотоелектроните – приблизително 75 см^2/в.сек. е много по-голяма [14, 15, 17], може все пак да се очаква измеримо движение на фотодупките, ако времето им на живот е от порядъка на микросекунди. Поради това ефективността на фотографския процес до голяма степен трябва да зависи от процеса на залавяне на дупките и тяхното необратимо отстраняване.

3.2. ВРЕМЕ НА ЖИВОТ НА ФОТОВЪЗБУДЕНИ НОСИТЕЛИ

3.2.1. Фотоелектрони

Освобождаването на подвижни фотоелектрони в сребърни халогениди е демонстрирано ясно чрез опитите със синхронизирани светлини и електрически импулси [14, 17]. Тези изследвания показват, че дрейфовата подвижност на електроните не е структурно-чувствително свойство. Намерено е, обаче, че тяхното време на живот зависи критически от историята на кристала. Установено е, че интеркристалинни граници, дислокации и плоскости на прехлъзване могат да бъдат декорирани чрез отлагане на фотолитично сребро. Това показва, че всички тези структурни нарушения на кристалната решетка действат като ефективни уловки за електрони. Показано е, освен това, че топлинното отпускане на кристалите, което води до намаляване на плътността на дислокациите в кристала, увеличава времето на живот на електроните до един порядък.

3.2.2. Фотодупки

За разлика от случая с фотоелектроните, опитът показва, че топлинното третиране на сребърнобромидни кристали не води до увеличаване времето на

живот на фотовъзбудените дупки. Това значи, че в случая структурните нарушения на кристала и дислокациите не действат като ефективни уловки на дупки. За сега всички опити да се установи известна корелация между времената на живот на фотодупки и фотоелектрони останаха безуспешни. Поради това следва да се приеме, че центровете на залавяне на електрони и дупки имат съвсем различно естество. Всички опити говорят, че движението на фотодупки с сребърнобромидни кристали може да бъде наблюдавано само при образци, приготвени при условия, осигуряващи възможно най-висока чистота. Когато към стопилката се прибавят следи от медни йони в концентрация само няколко части на милион, получените кристали вече не показват подвижни дупки. Тъй като подвижността на дупките не зависи съществено от образеца, това дава основание да се приеме, че времето на живот на дупките се определя от уловки, свързани по някакъв начин с точковите дефекти, дължащи се на примесите [31, 33].

Всички тези резултати налагат извода, че дупките, генерирани при експонация на чисти кристали от сребърен бромид, няма да бъдат заловени и непосредствено неутрализирани, ако кристалът не съдържа някои добавки, които не действат като уловки. Това фактически означава, че отсъствието на движение на фотодупки, което от своя страна е пряко свързано с фотохимично разпадане на сребърните халогениди не е свойство на чистите кристали. Концентрацията на примесите в търговските химикали, които обичайно се ползват за производство на фотографските емулсии, е обаче винаги достатъчно голяма, така че времето на живот на дупките в тях се намалява до пренебрежими стойности. С други думи хипотезата на Митчел, че дупките се свързват само от химическите сенсибилизатори адсорбирани на повърхността на кристалите, трябва да се отхвърли като противоречаща на опитните данни. Точно обратното – много трудно е да се изготвят достатъчно чисти образци, в които времето на живот на фотодупките да има измерима стойност.

3.3. ПРОЦЕС НА НЕУТРАЛИЗАЦИЯ

Високата ефективност на фотографския процес, която именно оправдава неговото широко приложение показва, че рекомбинацията между фотоелектрони и

фотодупки практически отсъства. Освен това, както беше показано в предишния раздел, времето на живот на дупките в обикновените емулсионни зърна е вероятно твърде късо и не зависи от времето на живот на електроните. Това означава, че двата вида не равновесни токови носители, генерирани при абсорбцията на светлинни кванти биват локализирани независимо един от друг в определени условия.

3.3.1. Неутрализация на електрони

Самият процес на разделна локализация на фотоелектроните и фотодупките обаче не е достатъчен, за да обоснове механизма на образуване на латентния образ. Според Гърни и Мот [1], локализираният електрон създава електростатичен потенциал, който привлича подвижни сребърни йони, намиращи се в междувъзлия. В резултат на това, зарядът на заловения електрон се неутрализира от дошлия сребърен йон Ag_o^+ и се получава сребърен атом

$$e^- + Ag_o^+ \rightarrow Ag^x$$

3.3.2. Неутрализация на дупки

Едновременно с неутрализацията на заловените електрони обаче, трябва да протече и съответния процес на неутрализация на дупките. Локализираният заряд на заловената дупка създава по същия начин локален електростатичен потенциал и упражнява Кулоново привличане по отношение на подвижни, отрицателно заредени дефекти в кристалната решетка. Тъй като участието на електроните в образуването на атомите на фотолитичното сребро е безусловно доказано, в този процес следва да вземат участие отрицателно заредени частици, различни от електроните. Природата на този процес се подсказва от опитите върху температурната зависимост на движението на фотодупките [27].

3.4. КОМПЛЕКСИ ОТ ДУПКИ

По аналогия с неутрализацията на заловения електрон логично е да се приеме, че дупката, локализирана в уловка, привлича отрицателно заредени

нарушения на кристалната решетка и на първо място сребърно йонните ваканции $Ag_o^{'}$. Аналогично на случая с електрона сега първата пристигнала ваканция неутрализира заряда на заловената дупка. Кулоновата енергия на свързване на дупката и ваканцията намалява енергията на получения комплекс дотолкова, че емитирането на дупката обратно във валентната зона за време, сравнимо с времето на живот на свободната дупка, става малко вероятно. Скоростта на неутрализационния процес:

$$h^{+} + Ag_o^{'} \rightarrow [h.Ag_o]^{x}$$

ще зависи от подвижността на ваканцията на сребърния йон и поради това следва да намалява при по-ниски температури. Както е показано в Буров и Малиновски [27] такава схема за неутрализация на дупките, предшествана от многократно залавяне на по-плитко ниво, съвпада много добре с експерименталните резултати за температурната зависимост на дрейфовата подвижност и времето на живот на фотовъзбудени дупки в големи кристали от сребърен бромид.

Идеята за отъждествяването на образуваните неутрални комплекси с известните от алкалните халогениди V-центрове изглежда доста привлекателна, тъй като ваканциите представляват неотменима съставна част на кристалната решетка. Макар и в случая да не е експериментално установено, образуването на V-центрове в сребърните халогениди е теоретически обосновано от Зайц [36]. Напоследък за обяснение на експериментални данни, отнасящи се до свойствата на дупките в сребърен бромид, някои автори допускат съществуването на други типове комплекси. Берг [37] например предлага изграждането на комплекса $[Cu.h.Ag_o]^{x}$. Крьогер [33] допуска $[Fe.h.Ag_o]^{x}$, докато V-центърът е просто $[h.Ag_o]^{x}$

Според горните съображения участието на дупките във фотографския процес може да се онагледи по следния начин. Тъй като купро и феро йоните могат да съществуват и в окислените купри и фери състояния, то може да се предположи, че тези примеси в сребърнобромидните кристали ще действат като уловки за дупки. Процесът на многократното залавяне от тези примеси съответства на нивото изисквано за обяснението на експерименталните резултати за температурната зависимост на дрейфовата подвижност на дупки [27, 30]. Така

първият или електронният етап на дупчестия процес означава временно залавяне, което съответства на изразите

$$Cu + h^{+} \rightarrow Cu^{+}$$

или

$$Fe^{+} + h^{+} \rightarrow Fe^{++}$$

За сега няма сигурни експериментални данни, че както феро, така и купро йоните [38–44] действително представляват ефективни уловки за дупки в кристалите от сребърни халогениди [38-44].

Излишният положителен товар на окисления примесен атом привлича сега отрицателно заредените ваканции на сребърния йон $Ag_o^{'}$. Когато последната достигне центъра ще протече реакцията:

$$Cu^{+} + Ag_o^{'} \rightarrow [CuAg_o]^{x} \qquad (3.5)$$

или

$$Fe^{++} + Ag_o^{'} \rightarrow [FeAg_o]^{x} \qquad (3.6)$$

Поради силата на Кулоновото взаимодействие, обратното емитиране на дупката във валентната зона сега става вече твърде невероятно. Тази схема на йонния етап на дупчестия процес съответства на тройното залавяне на дупката, подсказано от температурната зависимост на времето на живот на фотодупки [27].

Съществуват все пак някои допълнителни данни, навеждащи на мисълта, че участието на дупките във фотографския процес не свършва с образуването на комплексите, дадени с изразите (3.5) и (3.6). Тези изрази изискват постепенно изчерпване на центровете за залавяне, свързани с наличието на медни и железни йони при експонация, което от своя страна би довело до увеличаване времето на живот на дупките. Такова увеличение не е наблюдавано досега дори при продължителни експонации със светлина или действие на бромни пари върху големи сребърнобромидни кристали. От друга страна в Лабораторията на автора е търсен ЕСР сигнал, дължащ се на стабилни купри йони в сребърнобромидни кристали, но противоположно на случая със сребърен хлорид [39-41], такъв сигнал не е наблюдаван. Тези данни налагат допускането, че комплексите написани в последните изрази се разпадат допълнително в последствие, като освобождават отново изходните купро и феро йони.

Следователно, въпреки, че формата на комплекса все още подлежи на уточняване, авторът е на мнение, че за обяснение на описаните експериментални

резултати е необходимо в една или друга форма да се приеме съществуването на трайно заловени или свързани дупки. Този пункт ще бъде допълнително обсъден в следващия раздел.

3.5. ДИФУЗИЯ НА КОМПЛЕКСИ ОТ ДУПКИ

Дифузията на оптически възбудени дупки през кристални образци с дебелина няколко десети от милиметъра е наблюдавана за първи път от Малиновски и Платиканова [32]. По-късно от Георгиев и Малиновски [34, 35] е намерен коефициента на дифузия на индивидите, които участват в дифузионния процес. Оказа се, че получената стойност $D = 3.10^{-7}$ см^2/сек. напълно отговаря на стойност на дифузионния коефициент, определен за случая на дупки, инжектирани от газова фаза [8] или от разтвор [35]. Тази стойност обаче е около 4 порядъка по-малка от стойността на коефициента на дифузия, очакван на базата на подвижността на свободни дупки. Това несъответствие, както и наблюдаваните учудващо дълги дифузионни разстояния подсказват, че механизмът на придвижване на дупките е по-сложен.

Както неотдавна беше показано от Георгиев и Малиновски [34] всички тези данни могат да се обяснят въз основа на допускането, че съществува термично равновесие между свободните дупки и комплексите, образувани при неутрализация, изразено с уравнението:

$$h^{+} + Ag_{o}^{'} \Leftrightarrow [h.Ag_{o}]^{x} \qquad (3.7)$$

Въз основа на това допускане може лесно да се пресметне [34], че молната част на свободните дупки, която при стайна температура е в равновесие с неутралните комплекси, е около 10^{-4}.

3.6. ПРОЦЕСИ НА ПОВЪРХНОСТТА

Както отбелязахме, установено беше, че ефективното време на живот на дупките близо до повърхността на кристала е много по-голямо от ефективното време в обема. Освен това, експериментите показаха, че намалението на

концентрацията на повърхността не става по експоненциален закон. Оказа се, че началното бързо намаление на концентрацията на дупките на повърхността, последната остава практически постоянна с времето, като измерима концентрация на дупки може да се детектира даже 10^{-2} сек. след възбуждането. При продължителна експонация тези дупки изграждат атоми и молекули от бром, отнасящи се като абсорбирана фаза, която е в равновесие с кристала [33]. Опитът показва, че абсорбираните бромни атоми са твърде подвижни на повърхността на кристала и могат да реагират със сребърен слой, разположен на няколко милиметра от мястото на появяване на дупките на повърхността.

Тези наблюдения навеждат на мисълта, че равновесието между свободните дупки и комплексите (3.7), което за вътрешността на кристала е изтеглено практически надясно, за повърхността се измества наляво, като там се установява значително по-голяма концентрация на свободни дупки. С други думи комплексите дисоцират на повърхността и образуват там практически свободни дупки, които по-нататък изграждат атоми и даже молекули от бром:

$$[h.Ag_o] \rightarrow h^+ + Ag'_o \rightarrow Br \rightarrow \frac{1}{2} Br_2$$

Този процес е напълно противоположен на процеса на инжектиране на дупки в кристала, когато последният е поставен в халогенна атмосфера [8, 9]. Бромът, образуван по този начин на повърхността, може да реагира с бромни акцептори, намиращи се евентуално на повърхността на кристала или може да се изпари.

Този съвсем прост резултат има обаче някои твърде съществени следствия. Показано беше, че комплексите от клетки във вътрешността на кристала са твърде стабилни и поради това имат практически неограничено време на живот. Сега обаче, дисоциацията на тези комплекси на повърхността е еквивалентна на протичането на процес, който непрекъснато консумира пристигащите там комплекси. Това означава, че повърхността на кристала действа като поглътител, който реагира непрекъснато с комплексите от дупки. Тези комплекси сега достигат до повърхността на кристала благодарение на дифузионния градиент, който се изгражда автоматично, докато всички комплекси изчезнат напълно от обема на кристала.

Тази схема, по мнението на автора, създава твърде важния, но неясен до сега механизъм, чрез който еквивалентното количество бром, съответстващо на

образуваното при експонацията фотолитично сребро, се изнася навън от кристала. Избелването на сребърния слой върху неосветената повърхност на кристала свидетелства за наличието на ефективен пренос на комплекси от дупки през обема на образеца [32, 34] и е пряко доказателство за действието на описания тук механизъм.

3.7. ОБРАЗУВАНЕ НА ЛАТЕНТЕН ОБРАЗ

Изследванията извършени с големи кристали върху фотоотнасянето на сребърни халогениди дават тези сведения за свойствата на електрони и дупки. Тези данни могат да се използват за описване механизма на фотографския процес, при което следва да се обърне нужното внимание на съдбата на дупките, останала засега повече или по-малко неясна.

3.7.1. Свойства на участващите частици

Данните, характеризиращи частиците, за които се предполага, че участват в изграждането на латентния образ в кристали от сребърен бромид, са систематизирани в таблица 1.

ТАБЛИЦА 1

		източник
μ_n - подвижност на електрони	75 см^2/в сек.	25,46
τ_n – време на живот на електрони	$10^{-7} + 10^{-5}$ сек.	14, 25, 46, 47
μ_p – подвижност на дупките	1 см^2/в сек.	21, 25, 27-30
τ_p – време на живот на дупките	$10^{-8} + 10^{-5}$ сек.	25, 27-30
μ_i – подвижност на междувъзлови сребърни йони	4.10^{-3} см^2/в сек.	48
μ_v – подвижност на сребърнойонни ваканции	6.10^{-4} см^2/в сек.	48
D - дифузионен коефициент на комплекси от дупки	3.10^{-7} см^2/сек.	48

В единиците, използвани в таблицата, при стайна температура дифузионният коефициент на всяка частица, според отношението на Айнщайн, е около 10^{-2} пъти по-малък от нейната подвижност.

Стойностите за времето на живот на фотодупки и електрони силно варират при различните образци. Поради това данните за τ_n и τ_p, дадени в таблицата, следва да се разглеждат само като груби приближения. Може също да се спори, че в някои кристали, както действително е било наблюдавано, времето на живот на фотодупките е по-дълго от времето на живот на фотоелектроните. Въпреки това, като се има предвид установената стойност на дрейфовата подвижност на дупките μ_p, многото безуспешни опити да се открие дупчест фототок в сребърните халогениди трябва да се разглеждат като доказателство за това, че времето на живот на дупките е обикновено много по-късо от това на електроните. Според автора, като правило, това е особено вярно за случая на емулсионни зърна, в които винаги има достатъчно примеси-уловки. В края на краищата за схемата предложена в настоящата работа, последователността, с която електроните и дупките биват заловени не следва да се отрази върху ефективността на процеса на образуване на латентен образ.

3.7.2. Електронен етап

Както многократно беше подчертано, наличните експериментални данни са в подкрепа на приемането, че и двата вида зарядни носители, освободени при абсорбция на светлинни кванти в зърно от сребърен бромид, се залавят независимо и поотделно. Въпреки, че истинската природа на центровете на залавяне не е точно доказана, някои указания относно тяхното естество бяха вече подробно разгледани в раздела 3.4.

Според приетата терминология процесът на залавяне на възбудените зарядни носители представлява края на така наречения електронен етап в процеса на образуване не латентния образ.

3.7.3. Йонен етап

През йонния етап, заловените електрони, съгласно транспортния механизъм на Гърни и Мот, се неутрализират от подвижни сребърни йони. По този начин се образуват сребърни атоми, които са градивни частици на латентния образ. Напоследък систематични изследвания на Бреди и Хамилтон [13] убедително показват, че този етап от фотографския процес наистина съществува.

Така че, той може да се приеме като твърдо установен и ние няма да се занимаваме по-нататък с неговото обсъждане.

Този йонен етап на процеса обаче, както беше вече изтъкнато в раздел 3.2 обезателно следва да има една допълваща част. Локализирането на зареденатa дупка в обема налага нейната неутрализация от подвижен отрицателен точков дефект на кристалната решетка – например – ваканция на сребърен йон. Комплексът образуван при това е твърде стабилен при стайна температура в обема на кристала.

Точната форма на комплекса не е от значение за обсъждането на предлаганата тук схема.

3.7.4. Вероятност за рекомбинация

Предположението, разгледано досега, съгласно което протича неутрализация на заловени дупки и електрони всъщност заобикаля, но не отговаря на основния въпрос – защо електроните и дупките не рекомбинират помежду си. От данните за полупроводниците е известно, че директната рекомбинация на незаловени носители е много малко вероятна. От друга страна, заловеният носител не се неутрализира обезателно от най-подвижния партньор. За неутрализацията на един локализиран товар се състезават помежду си всички електрически заредени точкови дефекти на кристалната решетка. Вероятността за участие в този процес се определя от произведението на подвижността на концентрацията на съответния дефект. Поради това, въпреки че μ_n и μ_p са много по-големи от подвижностите на междувъзловия сребърен йон, съответно на сребърно-йонните ваканции, тяхната концентрация в емулсионните зърна [48] и по-специално в околностите на уловките, може да бъде достатъчно голяма, за да осигури наблюдаваното фоторазпадане [36]. Желателно е да обърнем отново внимание на факта, че ефективността на една такава схема на независима неутрализация на носителите, очевидно не се променя, ако се промени реда на залавяне на носителите. В такъв случай хипотезата на Митчел, че за да може да протече фотографския процес дупките обезателно се залавят първи, става излишна.

Така ние достигнахме до извода, че първичните продукти на фотолитичния процес са два електрически неутрални индивида: атоми сребро

Ag^x и комплекси от дупки $[h.Ag_o]^x$. Една реакция между тях например:

$$Ag^x + [h.Ag_o]^x \rightarrow Ag^+ + Br^-$$

която е еквивалентна на рекомбинация, въпреки че по принцип е възможна, не е много вероятна, тъй като не се подпомага от силите на Кулоновото привличане. Следователно, няма причина да се смята, че продуктите на фотолитичния процес ще имат ограничена стабилност и време на живот в обема на кристалите.

3.7.5. Пренос на вещество

Опитите върху дифузия на фотовъзбудени дупки, описани в общи черти в раздели 2.5 и 3.5 показват, че комплексите, образувани от заловени дупки, могат да се придвижват на значителни разстояния в кристалите. Засега не е съвсем ясно дали самият комплекс е подвижен или дали дисоциирали свободни дупки, намиращи се в термично равновесие с комплексите, се преместват по силата на щафетен механизъм. Независимо от механизма на ефективното движение на дупки, свързани с комплекси, е намерен дифузионен коефициент 3.10^{-7} см^2/сек.

Въпреки, че е по-малка, тази стойност на дифузионния коефициент е сравнима с подвижността на междувъзловите сребърни йони и сребърно-йонни ваканции (вж. Таблица 1 и текста под линията). Следователно всички частици, за които се очаква, че вземат участие в така наречения йонен етап на фотографския процес, могат да имат съизмерим принос в процеса на образуване на латентния образ. Всички те се забавят при по-ниска температура и с това оказват известно влияние върху фотографския процес. Активационната енергия на тяхното движение обаче е различна, и ако въздействието на температурата върху образуването на латентния образ може прецизно да се измери, това ще даде необходимите данни за тяхното разграничение.

3.7.6. Действие на сенсибилизаторите

Както беше обсъдено в раздел 3.6., комплексите от дупки, които дифундират до повърхността, се разлагат там като образуват атоми и даже молекули от бром. Тази последователност на процеса подсказва, че повърхностните центрове на латентния образ, които могат да се образуват съгласно механизма на Гърни и Мот върху някое емулсионно зърно, по всяка вероятност биха били разрушени малко по-късно от извлечения от същото зърно

бром. На този етап именно става необходимо присъствието на сенсибилизатор, действащ вече като бромен акцептор. Неотдавна Платиканова и Малиновски [33] получиха директни данни за това, че сенсибилизаторите се свързват необратимо с брома изтеглен на повърхността на кристала.

Следователно, идеята на Митчел [10], че някои сенсибилизатори действат като бромни акцептори, следва да се счита за правилна, като разбира се не се приема, че това са единствените ефективни уловки за дупки. Съгласно получените неговите, много преди да могат да достигнат до повърхността, дупките се залавят и неутрализират в обема на кристала. Авторът смята, че Митчел фактически никога не е наблюдавал движението на свободни дупки. Всички негови класически опити с тънки монокристали са показали само избелващото действие на комплексите, образувани при неутрализацията на заловени вече дупки. Такава гледна точка обяснява веднага неуспеха на опитите да се получи отместване на. кривата на избелване при прилагането на синхронизирани светлинни и електрически импулси, които многократно са били правени от Митчел [24]. Това обяснява също така учудващия на пръв поглед резултат, че избелването, приписвано на свободните дупки е било наблюдавано от много автори при единични случаи, като същевременно опитите да се измери. движение на фотодупки, са завършвали досега винаги с неуспех. Чистотата на образците на тези автори не е позволило достатъчно дълъг живот на свободни дупки и те са наблюдавали само ефектите, дължащи се на движението на неутрални комплекси.

Предложената схема за образуване на латентния образ дава естествено обяснение и на процеса соларизация, наблюдаван при по-дълги експонации. Постоянната миграция на комплекси от дупки към повърхността, създава там определено количество бром, което е еквивалентно на фотолитичното сребро образувано в цялото зърно. Тъй като на повърхността на кристала бромните атоми са много подвижни [33], след като унищожат халогенните акцептори (сенсибилизатори), абсорбирани на зърното, те реагират с по-рано образуваните там центрове на латентния образ. Както беше показано от Платиканова и Малиновски [33], желатинът фактически не е толкова ефективен като бромен акцептор, както някои автори са били склонни да приемат и поради това той не може да възпрепятства разрушаването на повърхностните центрове на латентния образ. Това обяснение от своя страна е в пълно съгласие с рехалогенационната теория на соларизацията.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Създадената от нас методика за детекция и количествено определяне на минимални концентрации от дупки в сребърнобромидни кристали направи възможно подробното измерване на техните основни параметри. Определени бяха подвижността на дупките, времето им на живот в обема и на повърхността на кристалите. Проследена беше зависимостта на тези величини от температурата и третирането на образците. Всичко това даде възможност да се уточнят процесите , които последват абсорбцията на светлинните кванти в сребърния бромид. При това се изяснява съдбата на фотодупките от момента на генерирането им, до пълната релаксация на първичния фотопроцес. Въз основа на така получените данни, допълнени с данните за свойствата на фотоелектроните, също получени от импулсни измервания на транзиентния фотопроцес, стана вече възможно да се уточни цялостна схема за механизма на образуване на латентния образ.

Най-широко възприетата днес теория за фотографския процес, теорията на Гърни и Мот е изградена на предпоставката, че фотодупките са неподвижни и поради това са без значение за изграждането на латентен образ. Сега обаче е вече твърдо установено, че подвижността на дупките е с няколко порядъка по-голяма от подвижността на междувъзловите сребърни йони. Този факт налага едно преразглеждане или поне уточняване на теорията на Гърни и Мот.

Втората известна теория, теорията на Митчел застъпва другата крайна противоположност. Тя се базира на допускането, че в емулсионните зърна няма ефикасни уловки за електрони. Такива се създават след залавянето на дупките, което поради това винаги предшества залавянето на фотоелектроните. Митчел приема освен това, че дупките могат да бъдат трайно заловени само, когато те достигат повърхността на кристалите, където именно се свързват със сенсибилизаторите, адсорбирани там. Нашите данни показват, че тази основна хипотеза на Митчел е неоснователна. Много скоро след създаването им и във всички случаи преди да имат възможността да достигнат до повърхността, дупките биват заловени и неутрализирани в обема на кристалите. Освен това, опитите не показват каквато и да било корелация между времето на живот на фотоелектрони и фотодупки. Следователно, противно на очакването на Митчел опитът показва, че двата фотовъзбудени носители се залавят поотделно и независимо един от друг.

Всички опитни данни, получени напоследък от много автори, доказват твърде непосредствено, че междувъзлови сребърни йони неутрализират заловените електрони, като изграждат сребърните атоми на латентния образ. Валидността на този основен механизъм на Гърни и Мот прави автоматически необходимо протичането на съответния неутрализационен процес на дупките, заловени в обема на зърната. Нашите опити показват недвусмислено, че този процес действително протича, като води до изграждането на неутрални комплекси от свързани дупки. Въпреки, че точната форма на тези комплекси не може да се счита за окончателно установена, опитите показват, че в този етап на неутрализационния процес участват подвижните сребърно-йонни ваканции. Следователно, можем да приемем за сигурно доказано, че в резултат на адсорбцията на светлинни кванти се образуват електронеутрални индивиди – сребърни атоми и комплекси от дупки. Нашите опити показаха реалното съществуване на комплексите и направиха възможно количественото определение на техния дифузионен коефициент.

Едно особено свойство на образуваните комплекси дава по-нататък основание да се начертае цялостния механизъм на фотографския процес. Опитът показва, че въпреки относително голямата си стабилност в обема на кристалите, тези дупчести комплекси дисоцират на повърхността. Установеният по този начин градиент на химическия потенциал на дупките води до създаването на движещата сила, която непрекъснато изпомпва комплексите от обема на кристала. Еквивалентното количество бром, изведено по този начин на повърхността на кристала се свързва сега химически с адсорбираните тук сенсибилизатори. Следователно, в съгласие с представите на Митчел, сенсибилизаторите в края на краищата действително консумират отделения от експонацията бром. Механизмът на неговото извеждане до повърхността, обаче е съвършено друг и съвсем не се обуславя от движението на свободни дупки.

Нашите представи за механизма на изграждане на латентния образ не влиза в противоречие с никои от известните експериментални данни, засягащи теорията на фотографския процес. Освен това те отстраняват привидните противоречия за свойствата на дупките с теорията на Гърни и Мот, която теория напоследък получи значителна подкрепа от опитите с импулсна техника.

Цитирана литература

1. Gurney, R.W.,and Mott, N.F., Proc. Roy.Sec.,164, 151 (1938)
2. Tubandt, C., und Eggert, S.,Z.anorg.Chem.,110, 196 (1920)
3. Hecht, K., Zelt.Phys.,ZZ, 235 (1932)
4. Lehfeldt, W., Göttingen Nachrichten, Fachgruppe II, 171 (1935)
5. Sheppard, S.E., Phot. Journ., 65, 380 (1925)
6. Mees, C.E.K., The Theory of the Photographic Process (1954)
7. Yung, L., Stasiw, O. und Teltow, Y., Z. Phys. Chem., 198, 186 (1951)
8. Luckey, G.W., Disc. Farad. Soc., 28, 113 (1959)
9. Luckey, G.W., and West, W., J. Chem. Phys., 24, 879 (1956)
10. Mitchell, J.W., Chemistry of the Solid State, 1955 (edited by W.E. Garner) (London: Butterworths Scientific Publications) p.311
11. Mitchell, J.W., J. Phys. Chem., 66, 2359 (1962)
12. Malinowski, J., Cont. Phys., 8, 285 (1967) Под печат в Изв. Отд. Хим. Науки
13. Brady, L.E., and Hammilton, J.F., J.Appl.Phys., 37, 2268 (1966)
14. Haynes, J.R., and Shockley, W., Phys. Rev., 82, 935 (1951)
15. Brown, F.C., J. Phys. chem. Sol., 4, 206 (1958)
16. Brown, F.C., and Kobayashi, K., J. Phys. Chem. Sol., 8, 300 (1959)
17. Süptitz, P.., Zeit. Phys., 153, 174 (1958)
18. Malinowski, J., and Bakardjiew, J., Festkörperphys. Phys. Leuchstoffe, 12, 27 (1958)
19. Малиновски, Й., Бакърджиев, И., и Кандиларов, П. - Comp. Rendus, Acad. Bulg. Sci., 12, 125 (1959)
20. Malinowski, J., J. Phot. Sci., 8, 69 (1960)
21. Malinowski, J., und Süptitz, P., Z.wiss.Phot., 57, (1963)
    Малиновски, Й. и Сюптиц, П., Изв. И-та по физикохимия БАН, 3, 109 (1963)
22. Clark, P.V. McD., and Mitchell, J.W., J.Phot. Sci.4, 1 (1956)
23. Goldberg, G.M., et al., ASD Technical Report, 61-732 (1962); ASD-TDR-63-598 (1963)
24. Hedges, J.M., and Mitchell, J.W., Phil. Mag., 44, 357 (1953)
25. Saunders, V.J., Tyler, R.W., and West., J. Chem. Phys., 37, 1126 (1962)

26. Malinowski, J., and Platikanova, V., and Petkanchin, J., phys.stat.sol., 5. 2 (1964)
Малиновски, Й., Платиканова В., и Петканчин, И., Изв. И-та по физикохимия БАН, 3, 119 (1963)
27. Buroff, A., and Malinowski, J., phys.stat.sol., 26, 267 (1968)
28. Heukeroth, U., and Süptitz, P., phys.stat.sol., 13, 285 (1966)
29. Georgiev, M., phys.stat.sol., 15, 193 (1966)
30. Ahrenkiel, R.K., and Heyningen, R.S. Van, Phys. Rev., 14, 576 (1966)
31. Hanson, R.C., and Brown, F.C., J.Appl. Phys., 31, 210, (1960)
32. Malinowski., J., and Platikanova, V., phys.stat.sol., 6, 885 (1964)
Малиновски, Й., и Платиканова, В., Изв. И-та по физикохимия БАН, 5, 97 (1965)
33. Platikanova, V., and Malinowski, J., phys.stat.sol., 14, 205 (1966)
Платиканова, В. и Малиновски, Й., Изв. И-та по физикохимия БАН, 6, 105, (1967)
34. Georgiev, M., and Malinowski, J., J. Phys. Chem. Sol., 28, 931 (1967)
35. Eisenmann, E., and Jaenicke, W., Zeit. Phys. Chem. (Neue Folge) 49, 1 (1966)
36. Seitz, Fr., Rev. Mod. Phys., 23, 328 (1951)
37. Berg, W.F., Phot. Sci. Eng., 11, 242 (1967)
38. Kröger, F.A., J. Phys. Chem. Sol., 27, 1967 (1966)
39. Tucker, R.F., Phys. Rev., 112, 725 (1958)
40. Ciccarello, I.S., Palma-Vittorelli, M.B., and Palma, M.U., Phil. Mag., 5, 723 (1960)
41. Burnham, D.C., and Moser, F., Phys. Rev., 136. A744 (1964)
42. Hennig, K., phys.stat.sol., 3, 458 (1963)
43. Höhne, M., and Stasiw, M., phys.stat.sol., 28, 247 (1968)
44. Platikanova, V., and Malinowski, J., J. Phot. Sci., 16, 235 (1968)
Платиканова, В., и Малиновски Й., Изв. ОХН. 1, 4, 147 (1968)
45. Georgiev, M., and Malinowski, J., Comp. Rend., Acad. Bulg. Sei., 20, 45 (1967)
46. Irmer, J., and Süptitz, P., phys. stat.sol., 1, K81 (1961)
47. Hammilton, J.F., and Brady, L.E., Phot. Sci. Eng., 8, 189 (1964)
48. Müller, P., phys. stat. Sol., 12, 775 (1965)