

УДК 541.1

А. И. КУЛАК

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Исследование окислительно-восстановительных превращений, индуцированных действием УФ излучения или видимого света на полупроводниковую поверхность (исходную либо модифицированную осаждением малых частиц металлов, адсорбцией донорных или акцепторных частиц, молекул красителей и т. д.), контактирующую с реакционной средой, представляет значительный интерес в связи с разработкой фотоэлектрохимических (ФЭХ) преобразователей [1, 2], негалогидосеребряных систем фотографической записи информации [3], регистрирующих систем на основе ФЭХ эффектов памяти, процессов фотохимического и фотоанодного травления полупроводников и т. д. При этом в ряде случаев существенную роль играет неидеальность используемых полупроводников, связанная с разупорядочением кристаллической структуры, локальными изменениями химического состава, стехиометрии, образованием ассоциатов дефектов и др. Кроме того, неоднородность может создаваться и искусственно: осаждением частиц металлов, локальным световым воздействием, заданным изменением состава в процессе приготовления полупроводниковой композиции, и к тому же изменяться в ходе эволюционирования системы (в процессе образования и роста центров скрытого изображения, фоторазрушения и т. д.).

В настоящей работе обобщаются результаты выполненных в Белгос-университете имени В. И. Ленина исследований фотоиндуцированных процессов, протекающих на поверхности энергетически неоднородных полупроводниковых систем, контактирующих с реакционной средой. Цель данного обобщения состоит в установлении влияния энергетической неоднородности полупроводников на закономерности фотоокислительных, фотовосстановительных и обуславливающих эффекты ФЭХ памяти релаксационных процессов, а также в моделировании эффектов, связанных с биографической (трудно поддающейся изучению) неоднородностью индивидуальных полупроводников, процессами на полупроводниковых гетероструктурах с контролируемой (искусственно создаваемой) неоднородностью.

**Фотоокислительные процессы.** Согласно классическим представлениям фотоэлектрохимии, при действии излучения с энергией  $h\nu$  выше ширины запрещенной зоны полупроводника ( $E_g$ ) на контактирующий с раствором электрод из полупроводника  $n$ -типа его потенциал ( $\varphi$ ) сдвигается в катодном направлении либо в условиях поляризации при  $\varphi$  выше потенциала плоских зон ( $\varphi_{fb}$ ) протекает фототок анодного направления  $i_a^{ph}$  (для полупроводников  $p$ -типа направление фотоэффектов противоположное) [2]. Необходимое разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар (ЭДП) осуществляется в обедненном слое — области пространственного заряда (ОПЗ) в полупроводнике, образующейся в ре-

зультате заряжения поверхностных электронных состояний (ПЭС), смещения  $\varphi > \varphi_{fb}$  (для полупроводников  $n$ -типа) внешней поляризацией либо путем закрепления уровня Ферми ( $F$ ) полупроводника редокс-системой раствора и т. д.

Естественно, что для комбинации двух полупроводников  $n$ -типа, соединенных последовательно (по отношению к световому потоку) в виде изотипного  $n$ - $n$ -гетероперехода (ГП), также характерной является генерация анодного фототока либо катодного фотопотенциала. При этом величина вклада внутреннего и внешнего компонентов ГП в фототок зависит не только от эффективности генерации и разделения ЭДП в этих компонентах, но и в значительной мере от эффективности транспорта носителей через гетерограницу [1]. Так, на ГП, представляющем монокристаллический  $n$ -Si с нанесенной сверху пленкой  $\text{TiO}_2$  либо  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , протекание фототока при действии света, вызывающего генерацию ЭДП во внутреннем компоненте ( $E_g\text{Si} < \hbar\omega < E_g\text{TiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3$ ), возможно только при  $\varphi > \varphi_a^{on} = 1,4 - 1,8 \text{ В}^*$  (в растворах, не содержащих электронодонорных частиц) [4-7]. При  $\varphi < \varphi_a^{on}$  наблюдаются лишь всплески тока в момент включения и выключения облучения, связанные предположительно с эффектами заряжения междуслойной емкости на гетерогранице [1, 8]. Необходимость высокой поляризации для протекания  $i^{ph}$  в этих ГП объясняется наличием на гетерогранице высокого потенциального барьера на пути фотодырок, движущихся из кремния к электродной поверхности, связанного с различиями в  $E_g\text{Si}$  (1,1 эВ),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (2,3 эВ [9]),  $\text{TiO}_2$  (3,1-3,5 эВ) (рис. 1). Преодолевать этот барьер фотодырки могут либо в результате изменения взаимного положения энергетических зон компонентов ГП (за счет падения части общего скачка потенциала на гетерогранице [6]), либо, что более вероятно, по туннельно-рекомбинационному механизму: путем рекомбинации с электронами из  $c$ -зоны либо примесной зоны оксида [1, 7].

Генерация анодного фототока имеет место также в  $n$ - $n$ -ГП иного типа — с параллельно функционирующими компонентами [1]. Такие ГП могут образовываться, если внешний компонент обладает достаточно высокой проницаемостью по отношению к раствору и параметры ОПЗ внутреннего компонента практически не зависят от того, входит он в состав ГП либо в виде индивидуального электрода контактирует с раствором. Так, на ГП  $\text{CdO}-\text{CdS}$ ,  $\text{CdO}-\text{Cd}(\text{OH})_x\text{Hal}_y$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с внешним

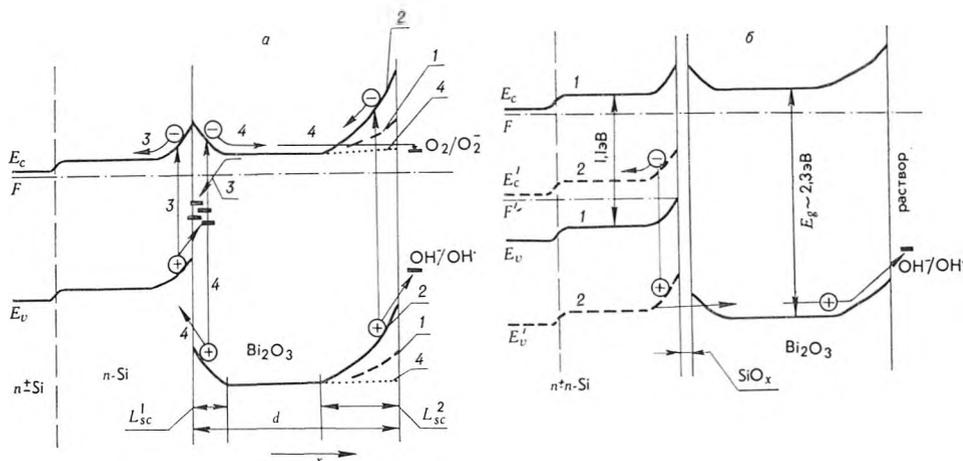


Рис. 1. Энергетические зонные диаграммы гетероперехода  $n^+-n$ -Si— $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , контактирующего с раствором, в условиях сохранения электрического равновесия на гетерогранице (а) и при нарушении равновесия (б):

1 — в условиях «разомкнутой» цепи; 2 — при анодной поляризации; 3 — при протекании фототока по туннельно-рекомбинационному механизму (эффект «длинноволновой подсветки»); 4 — в процессе генерации катодного фототока

\* Потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

слоем широкозонного полупроводника, образующимся на поверхности CdO за счет химического взаимодействия с раствором, при  $\varphi < \varphi_{fb} \text{CdO}$  ( $< 0,6 \text{ В}$  в  $0,2 \text{ М NaOH}$ ) фототок протекает за счет генерационных процессов во внешнем компоненте при действии излучения с  $\hbar\omega > E_g$  ( $2,4 \text{ эВ}$  у CdS и  $3,3\text{—}4,4 \text{ эВ}$  у  $\text{Cd}(\text{OH})_x\text{Na}_y$ ), а при  $\varphi > \varphi_{fb} \text{CdO}$  он аддитивно суммируется с фототоком, генерируемым светом, поглощаемым в CdO ( $\lambda = 360\text{—}1100 \text{ нм}$ ).

Другим примером гетероструктур с внешним проникаемым компонентом могут служить пленочные системы полупроводник — слой красителя (фазовая пленка, полимолекулярное образование типа  $J$ -агрегатов, и, как крайний случай, когда система, строго говоря, не является гетероструктурой, — краситель в мономолекулярно-адсорбированной форме). На примере  $\text{WO}_3$ , сенсibilизированного цианиновыми красителями, показано, что, если в случае молекулярной формы красителя сенсibilизированный фототок ( $i^{sph}$ ) имеет только анодное направление и протекает при  $\varphi > \varphi_{fb} \text{WO}_3$  (как и  $i_a^{ph}$ , генерируемый в  $\text{WO}_3$ ), полимолекулярные формы красителя могут сенсibilизировать как анодный, так и катодный фототок в зависимости от потенциала электрода [10, 11]. Природа катодного  $i^{sph}$ , не типичного для полупроводников  $n$ -типа, в системах с полимолекулярными формами цианинового красителя связана с тем, что генерация и разделение ЭДП происходит в пределах слоя красителя, имеющего  $p$ -тип проводимости, в результате чего гетероструктура функционирует как анизотипный  $n$ - $p$ -ГП с внешним компонентом, проникаемым для раствора. Энергетическое положение зон в этом компоненте зависит не только от природы красителя, но и от состава реакционной среды [12, 13].

Плавный переход от анодного к катодному  $i^{sph}$  наблюдается также в системах на основе  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$  и  $\text{BiOI}$  (эффективно сенсibilизируемые полупроводники  $p$ -типа с  $E_g$  3,5; 2,9; 1,9 эВ соответственно [14—16]) с адсорбированным красителем родамин С в присутствии редокс-пары гидрохинон/хинон [15], причем потенциал перехода соответствует редокс-потенциалу ( $\varphi_r$ ) этой пары. В данном случае направление  $i^{sph}$  определяется положением уровня Ферми в  $\text{BiOHal}$ , закрепленного в результате электронного обмена с редокс-системой. Генерационный процесс в слое красителя, вызывая изменение соотношения количеств (активностей) окисленной и восстановленной формы редокс-системы, через изменение  $\varphi_r$  влияет на положение уровня Ферми в  $\text{BiOHal}$  и соответственно на направление  $i^{sph}$ . Процессы такого рода имеют отношение не только к спектрально-сенсibilизированным, но и к ряду других гетерогенных систем, в которых независимо от того, при каком потенциале генерируются неравновесные носители, направление их протекания определяется положением уровня Ферми того компонента системы, через который осуществляется электронный обмен с реакционной средой.

Наряду с рассмотренным выше параллельным функционированием компонентов ГП, связанным с проникаемостью внешнего компонента, аддитивное суммирование фототока от обоих компонентов имеет место и в ГП типа  $\text{W—WO}_3\text{—TiO}_2$  [17, 18] и  $\text{Bi—Bi}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$  [17], получаемых осаждением пленки  $\text{TiO}_2$  на поверхность пленок  $\text{WO}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) на  $\text{W}$  ( $\text{Bi}$ ) подложке. В этих ГП выход неравновесных дырок из внутреннего компонента происходит по перколяционному механизму — через пронизывающие внешний компонент уровни протекания, образованные флуктуационными скоплениями донорных дефектов.

Закономерности генерации анодного фототока в электродных системах на основе  $n$ - $n$ -ГП зависят от эффективности транспорта не только неосновных (из внутреннего компонента к границе раздела с раствором), но и основных носителей, движущихся из внешнего компонента ГП в направлении к токоподводу. Эффективность этого процесса в значительной мере ограничена наличием барьеров Шоттки на гетерогранице (см. рис. 1), что должно сказываться на величине фототока, генерируемого внешним компонентом ( $i_{ext}^{ph}$ ), и в результате на зависимости  $i_a^{ph}$  от излу-

чения, вызывающего изменение параметров ОПЗ на гетерогранице. Эффект такого типа наблюдается на ГП  $n^+-n\text{-Si-TiO}_2$  [6] и  $n^+-n\text{-Si-Bi}_2\text{O}_3$  [4, 5] при  $\varphi < \varphi_a^{ph}$ , когда дырки из кремния не вносят в протекающий фототок ( $i_a^{ph} = i_{ext}^{ph}$ ). В данных условиях, когда фототок обусловлен генерацией ЭДП коротковолновым излучением, поглощающимся во внешнем компоненте, дополнительное воздействие длинноволновым светом, генерирующим носители лишь в кремнии, вызывает двух-четырёхкратное увеличение  $i_a^{ph}$ .

Для объяснения природы эффекта длинноволновой подсветки можно предположить, что генерация ЭДП в кремнии приводит к понижению высоты барьера со стороны гетерограницы в кремнии, а возможно, и в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (нейтрализуя заряд ПЭС на гетерогранице), и тем самым к увеличению эффективности переноса электронов по  $c$ -зонам через гетерограницу. Возможен и иной — генерационно-рекомбинационный механизм подсветки, основанный на предположении, что дырки из кремния рекомбинируют с электронами из  $c$ -зоны  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и, таким образом, увеличивается эффек-

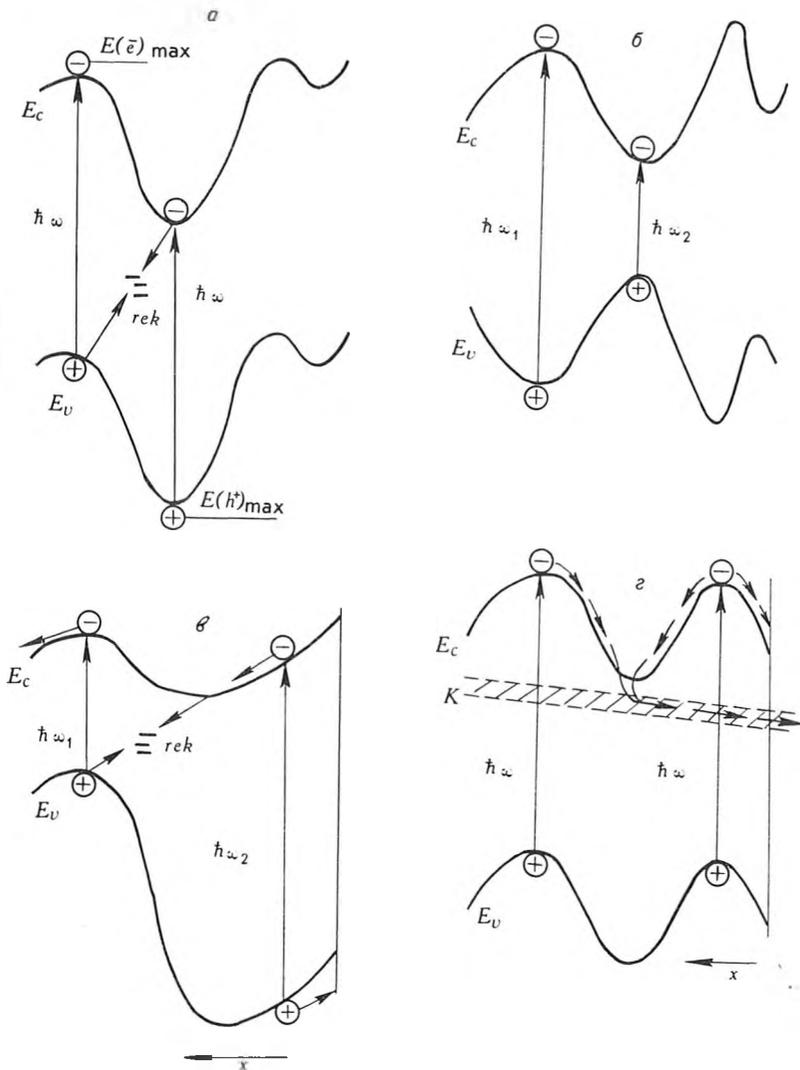


Рис. 2. Планарный ковариантный (а) и контрвариантный (б) флуктуационный потенциальный рельеф; эффект взаимодействия неравновесных носителей тока, генерированных излучением с различной длиной волны в системе с энергетическим разупорядочением в направлении, нормальном к поверхности (в); механизм генерации АКФ в энергетически неупорядоченной системе (г)

тивность переноса электронов через гетерограницу подобно тому, как протекает анодный темновой ток в анизотипном ГП  $p$ -Si—TiO<sub>2</sub> [19].

Поскольку в обоих случаях эффект длинноволновой подсветки связан с наличием внутреннего потенциального барьера в системе на пути основных носителей, он в принципе может быть использован для диагностики

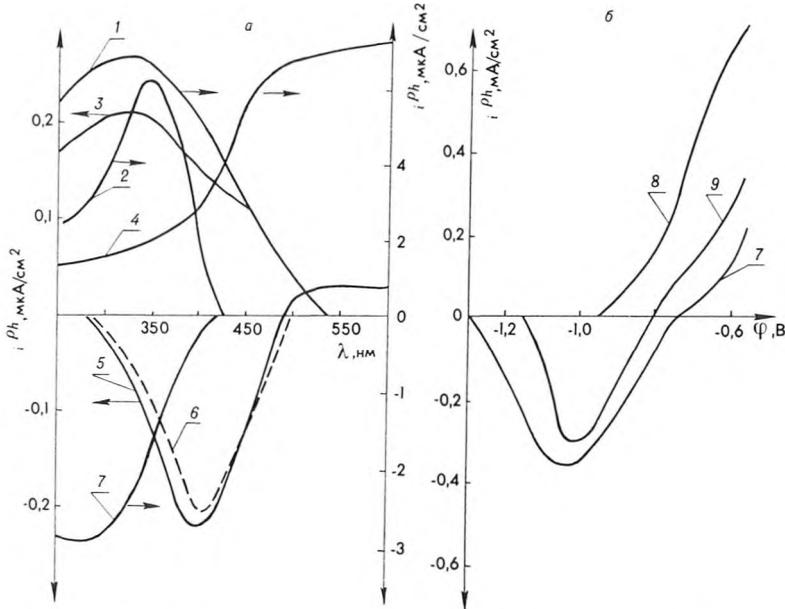


Рис. 3. Спектральные (а) и поляризационные (б) зависимости фототока на  $n^+-n$ -Si—Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3—6); Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1); A-TiO<sub>2</sub> (8); П-TiO<sub>2</sub>, исходном (2, 7) и термообработанном в водороде при 700 °С (9). Спектр на кривой 6 рассчитан по уравнению (1). Спектры фототока получены при потенциале электрода:

1,0 В (1—3); 3,2 В (4); -0,3 В (5); -0,9 В (7)

таких барьеров в полупроводниках с неоднородным распределением заряженных примесей, внутренними границами раздела (типа межкристаллитных границ) и т. д. В случае планарного разупорядочения эффект подсветки в ГП моделирует эффект неаддитивного воздействия излучения с различной энергией на неоднородные системы с контрвариантным ходом потенциальной энергии (рис. 2), заключающийся в том, что, если даже энергия длинноволнового компонента спектра излучения недостаточна для самостоятельной генерации фототока (генерируемые заряды имеют энергию, недостаточную для возбуждения электродного процесса), тем не менее этот компонент излучения может влиять на характер потенциального рельефа и соответственно на эффективность разделения ЭДП, генерированных излучением с более высокой энергией. Кроме того, по аналогии с рекомбинационным механизмом подсветки в  $n$ - $n$ -ГП, в системах с контрвариантным в направлении, нормальном к поверхности, типом потенциального рельефа длинноволновое, само по себе не вызывающее протекания фототока, излучение может усиливать действие коротковолнового путем рекомбинации электронов из широкозонной области системы с дырками из узкозонной части (см. рис. 2). Такие процессы можно считать специфическим типом двухквантового процесса (так как для реализации его требуется как минимум два кванта, образующих две ЭДП), хотя, по аналогии с ними, легко представить и многоквантовые кооперативные процессы данного типа. В неупорядоченных системах с планарной ковариантной флуктуацией потенциальной энергии, моделью которых может служить цепь из последовательно соединенных гомопереходов, такого типа двух- и многоквантовые процессы могут иметь место также при действии монохроматического излучения, а выигрыш энергии при этом (по сравнению с энергетически однородной системой) достига-

ется за счет увеличения различия в энергии основных и неосновных носителей, принадлежащих разным участкам потенциального рельефа (см. рис. 2).

**Фотовосстановительные процессы.** Наряду с анодным фототоком, типичным для полупроводников  $n$ -типа, в определенных условиях обнаруживается протекание аномального катодного фототока (АКФ) на индивидуальных полупроводниках  $n$ -типа ( $\text{TiO}_2$  [20—22]) и на  $n$ - $n$ -ГП [4, 5]. На  $n^+-n$ - $\text{Si}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ -электроде АКФ появляется, уже начиная с относительно высоких анодных потенциалов ( $\approx +1,0$  В), при толщине пленки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   $d=20$  нм, но при увеличении  $d$  либо снижении  $\lambda$  (в пределах  $\hbar\omega > E_g(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ ) требуется все большее смещение в катодном направлении. На ГП с  $d \geq 460$  нм АКФ отсутствует уже при любых значениях  $\varphi$  и  $\lambda$ .

Спектр АКФ на  $n^+-n$ - $\text{Si}-\text{Bi}_2\text{O}_3$  отличается как от спектра  $i_a^{ph}$ , полученного на этом ГП, так и от спектра  $i_a^{ph}$ , полученного на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -электроде, более резким спадом фототока в коротковолновой области (рис. 3). Эту особенность спектра АКФ, так же как и факт снижения АКФ при увеличении  $d$  (для прогретых пленок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , входящих в состав ГП, при генерации  $i_a^{ph}$  имеет место противоположная зависимость фототока от  $d$  [9, 23]), можно объяснить в предположении, что АКФ связан с генерацией ЭДП и разделением их в ОПЗ, образованной в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  со стороны гетерограницы (см. рис. 1). В рамках этого предположения расчет спектра АКФ заключается в интегрировании функции генерации  $g(x, \lambda) = \alpha(\lambda)J_0 \exp(-\alpha x)$  на участке от  $d-L_{sc}$  до  $d$  (см. рис. 1):

$$i^{ph} = J_0 \alpha(\lambda) \int_{d-L_{sc}}^d \exp[-\alpha(\lambda)x] dx = -eJ_0 [1 - \exp \alpha(L_{sc} - d)],$$

где  $x$  — координата;  $L_{sc} = [\epsilon \epsilon_0 (\varphi - \varphi_{fb}) / eN_d]^{1/2}$  — толщина ОПЗ;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $\alpha$  — коэффициент оптического поглощения;  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная вакуума;  $e$  — заряд электрона;  $N_d$  — концентрация ионизованных доноров;  $J_0$  — интенсивность излучения.

Затем АКФ можно выразить через квантовый выход анодного фототока  $Y_a$ , измеренный при том же  $|\varphi - \varphi_{fb}|$ :

$$i^{ph} = -eJ_0 Y_a / (Y_a + I) \exp(\alpha d). \quad (1)$$

Построенный по уравнению (1) спектр АКФ качественно соответствует наблюдаемому экспериментально (см. рис. 3) и отчетливо указывает на наличие спада фототока в коротковолновой части спектра, что не следует из аналогичных выражений для спектра анодного фототока, где коротковолновый спад обычно связывается с усилением темпа рекомбинации на поверхности [24], не учитываемой данными соотношениями.

Действительно, если сопоставить отношение  $i_{\text{АКФ}}^{ph} / i_a^{ph}$  и  $i_a^{ph}$  для разных частей спектра:  $i_{\text{АКФ}}^{ph} / i_a^{ph} = (\alpha L_{sc})^{-1} [1 - \exp(L_{sc} - d)]$ , то в коротковолновой части, когда  $\alpha^{-1} \ll L_{sc}$  и  $\alpha^{-1} \ll d$ :  $i_{\text{АКФ}}^{ph} / i_a^{ph} \rightarrow 1 - \exp K$  ( $K = \text{const}$ ), а в длинноволновой, когда  $\alpha^{-1} \gg L_{sc}$  и  $\alpha^{-1} > d$ :  $i_{\text{АКФ}}^{ph} / i_a^{ph} \rightarrow 1$ . Приведенные соотношения учитывают лишь дрейфовую часть фототока, что является, по-видимому, довольно грубым приближением, тем более, что в случае протекания АКФ можно ожидать большего вклада диффузионных токов ( $i_d$ ), чем при протекании  $i_a^{ph}$ , поскольку направление  $i_d$  совпадает с градиентом спада концентрации фотодырок. Это отличает АКФ от  $i_a^{ph}$ , для которого координатный градиент концентрации неосновных носителей связан лишь со снижением поверхностной концентрации их в результате захвата и вовлечения в электрохимические реакции и направлен противоположно градиенту концентрации носителей, связанному с экспоненциальным ходом функции генерации  $g(x, \lambda)$ .

Рассмотренный механизм генерации АКФ в рамках моделирования неоднородных полупроводников гетеропереходами может быть использован для интерпретации АКФ на индивидуальных  $\text{TiO}_2$ -электродах.

Наблюдается АКФ как на моно- (М-), так и на поликристаллическом (П-)  $\text{TiO}_2$  [20—22]. Природа АКФ на М- $\text{TiO}_2$  связана с фототермическим эффектом — нагревом поверхности электрода поглощающимися излучением и, как следствие, увеличением скорости диффузионно-лимитированного катодного процесса [21]. На П- $\text{TiO}_2$  природу АКФ раньше связывали с фотовозбуждением электронов из  $v$ -зоны в примесную либо  $c$ -зону, туннелированием их на ПЭС и захватом частицами акцептора [22]. Однако данное объяснение не позволяет понять, почему АКФ протекает даже при  $\varphi \rightarrow \varphi_{fb}$ , когда практически отсутствует ОПЗ в оксиде (о чем свидетельствует падение  $i_a^{ph}$  до нуля). Неясно также, почему АКФ нефототермической природы имеется на П- $\text{TiO}_2$ , а на М- $\text{TiO}_2$  отсутствует.

С целью получения информации по этим вопросам и в итоге установления природы АКФ в сопоставимых условиях исследовались закономерности генерации АКФ на  $\text{TiO}_2$  с различной кристаллической структурой (в том числе и на аморфном — А- $\text{TiO}_2$ ) [20]. Установлено, что на П- $\text{TiO}_2$ , находящемся в содержащем растворенный кислород 0,1 М NaOH, АКФ генерируется УФ облучением при  $\varphi < \varphi_{\text{АКФ}}^{on} = -0,8$  В (при  $\varphi > \varphi_{\text{АКФ}}^{on}$  протекает  $i_a^{ph}$ ). Характерные времена нарастания (спада) АКФ при включении (выключении) облучения составляют десятые-сотые доли секунд в отличие от значительно более высоких времен (1—2 мин), связанных с фототермическими эффектами. Деаэрирование раствора приводит к заметному снижению АКФ, но практически не влияет на величину  $i_a^{ph}$  и  $\varphi_a^{on}$  на П- $\text{TiO}_2$ , из чего можно заключить, что значение  $\varphi_{\text{АКФ}}^{on}$  не определяется суперпозицией величин АКФ и  $i_a^{ph}$ .

Характерно, что в отличие от П- $\text{TiO}_2$  на пленках А- $\text{TiO}_2$ , полученных аналогичным образом (гидролитическим осаждением из полиалкоксидов титана с последующей термообработкой [25, 26]), но различающихся температурой прогрева, АКФ не наблюдается. Отсутствие АКФ на А- $\text{TiO}_2$ , однако, не связано с низкой электрокаталитической (в катодном процессе) либо ФЭХ активностью А- $\text{TiO}_2$ , так как ни анодный фототок, ни темновой катодный ток на А- $\text{TiO}_2$  не уступает таковому на П- $\text{TiO}_2$  [24—26]. В связи с тем, что при переходе от А- к П- $\text{TiO}_2$  одновременно происходит снижение  $N_d$  (в 3—10 раз [25]), необходимо было выяснить, насколько критично протекание АКФ на П- $\text{TiO}_2$  к повышению  $N_d$  до того значения, которое имеет А- $\text{TiO}_2$  ( $(1-5) \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ). С этой целью пленки П- $\text{TiO}_2$  восстанавливались водородом при 700 °С (30 мин), в результате чего в 2,5—4 раза повышалась величина  $N_d$  при сохранении поликристаллической структуры оксида. При таком увеличении  $N_d$  не происходит снижения максимальных значений АКФ, а лишь несколько сужается интервал потенциалов, при которых генерируется АКФ (см. рис. 3).

Спектр АКФ на П- $\text{TiO}_2$  свидетельствует о том, что генерационный процесс в данном случае вызван междузонными переходами с энергией  $\hbar\omega > E_g$   $\text{TiO}_2$ ; этим он близок к спектру  $i_a^{ph}$  на П- $\text{TiO}_2$ -электроде, отличаясь менее выраженным коротковолновым спадом (см. рис. 3). Если коротковолновый спад связывать с усилением скорости поверхностной рекомбинации при снижении  $\lambda$  (как это показано для  $\text{TiO}_2$  [24]), то менее выраженный спад в спектре АКФ можно объяснить в предположении, что ЭДП разделяются не в ОПЗ на границе с раствором, а в более глубоких слоях оксида, удаленных, естественно, не более чем на величину порядка  $\alpha^{-1}$  (20—30 нм для  $\lambda = 250-300$  нм) от поверхности электрода. С другой стороны, более эффективное использование квантов в коротковолновой области спектра, где  $\hbar\omega \gg E_g$ , можно связать с усилением роли диффузионной составляющей фототока при переходе от  $i_a^{ph}$  к АКФ (как и в рассмотренном выше примере генерации АКФ в  $n-n$ -ГП). При этом избыточная энергия  $\Delta E_g(x) = \hbar\omega - E_g(x)$  может способствовать снижению темпа рекомбинации ЭДП вследствие более эффективной диффузии электронов от места их генерации. Так, за время  $\tau^*$  термализации неравновесных электронов на фононах с частотой  $\omega_f$  они могут продиффундиро-

вать на расстояние  $r \sim (D\tau^*)^{1/2}$  ( $D$  — коэффициент диффузии), где  $\tau^* = \Delta E_g (\hbar\omega_f^2)^{-1}$ . Если  $\hbar\omega - E_g$  выразить через коэффициент оптического поглощения  $\alpha$ , и, далее, через глубину проникновения излучения  $h$ , можно получить выражение:  $r = A\sqrt{D\omega_f^{-1}h^{-n}}$ , где  $n=1$  для прямых и  $n=1/4$  для непрямых оптических переходов ( $A = \text{const}$ ). Из этого выражения следует, что наиболее эффективное воздействие избыточной энергии на величину свободного пробега носителей оказывает коротковолновое излучение, поглощающееся в приповерхностном слое, причем для непрямых переходов этот эффект выражен ярче, чем для прямых. В целом рассматриваемое увеличение эффективности разделения ЭДП в коротковолновой части спектра, по-видимому, должно проявляться для полупроводников с крайне низкими подвижностями носителей зарядов, таких как  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ .

На основании рассмотренных выше закономерностей генерации АКФ на  $\text{P-TiO}_2$  можно заключить, что в основе его механизма, так же как и в процессе генерации катодного фототока на  $n$ - $n$ -ГП типа  $n^+n$ - $\text{Si-Bi}_2\text{O}_3$ , лежит разделение ЭДП на внутренних потенциальных барьерах. При этом наряду с внутренними барьерами, градиент поля которых направлен нормально к поверхности, в разделении неравновесных носителей, по-видимому, могут дополнительно участвовать барьеры, связанные с планарными неоднородностями потенциального рельефа (см. рис. 2).

Существенным моментом при рассмотрении природы АКФ в рамках предложенной модели является установление путей доставки неравновесных основных носителей (перенос которых через границу электрод/электролит — обязательное условие протекания АКФ) к поверхности, где они захватываются на уровни ПЭС и далее — акцепторными частицами. В принципе такой транспорт электронов может облегчаться за счет некоторого сглаживания потенциального рельефа при облучении. В основном же, поскольку механизм генерации АКФ базируется на предположении о наличии энергетической неоднородности полупроводника, с учетом этой неоднородности логично использовать типичный для неупорядоченных систем перколяционный механизм проводимости, характеризующий транспорт зарядов по уровням протекания (обозначим их как «контактную»  $K$ -зону) (см. рис. 2). Такая  $K$ -зона может быть образована в  $\text{TiO}_2$  квазиметаллическими включениями — ассоциатами дефектов, кластерами  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , нестехиометрического оксида, которые в принципе могут представлять собой как отдельные микрогетерогенные образования, не входящие в решетку оксида, так и являться результатом флуктуации  $M_d$ , обуславливающей формирование макронеоднородности потенциальной энергии.

Участие  $K$ -зоны в процессе переноса зарядов позволяет объяснить возможность транспорта электронов по каналу, потенциальная энергия электронов в котором не является прямо зависящей от поля внутренних потенциальных барьеров и барьера Мотта—Шоттки на границе с раствором, т. е. по механизму, отличному от механизма переноса электронов по  $c$ -зоне. Существование независимого от движения по  $c$ - и  $v$ -зонам транспорта электронов предполагалось ранее в процессе анодного окисления воды на  $\text{TiO}_2$ -электродах [26], окисления восстановителей [27, 28] и в ФЭХ процессах [1, 29, 30] на  $\text{TiO}_2$ , модифицированном малыми частицами металлов  $\text{Me}_{(ст)}$  ( $\text{Me} = \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Cu}$ ).

Эффективность собирания неравновесных электронов на уровни протекания и доставки их к поверхности электрода, естественно, зависит от возможности безбарьерного электронного обмена между  $c$ -зоной полупроводника и  $K$ -зоной (либо барьер должен быть направлен таким образом, чтобы носители легко протекали в направлении от  $c$ - в  $K$ -зону). В то же время по отношению к внешней поляризации эти системы ( $c$ -зона и уровень протекания) должны быть в значительной мере независимы, т. е. иметь разные электронные квазиуровни Ферми. Расщепление уровня Ферми на два электронных квазиуровня может осуществляться в нерав-

новесных условиях: при протекании электродной реакции, за счет различной удельной скорости электронного обмена с реакционной средой на участках выхода  $K$ -зоны и участках, близких к стехиометрическим. Такое расщепление можно проиллюстрировать на примере процесса анодного окисления восстановителей на  $TiO_2$ — $Me_{(ч)}$ -электродах. На  $TiO_2$  этот процесс характеризуется весьма низкой скоростью инжекции электронов от молекул или ионов восстановителя в оксид, которая, однако, сильно возрастает при осаждении  $Me_{(ч)}$  (Pd, Cu, Ni, Pt, Ag) на поверхность  $TiO_2$ . При небольших количествах осажденного металла ( $10^{15}$ — $10^{16}$  ат/см<sup>2</sup>) на  $i_a$ ,  $\varphi$ -кривой анодного окисления восстановителей ( $BH_4^-$ ,  $CH_2O$ ) наблюдается быстрое насыщение анодного тока с потенциалом на электродах с частицами меди [27] и никеля, образующими глубокие (квазиизолированные от  $s$ -зоны) ПЭС в  $TiO_2$  ( $E_{ПЭС} Cu_{(ч)} = 2,14$ — $2,20$  эВ от дна  $s$ -зоны оксида [31]). В то же время на  $TiO_2$ , модифицированном частицами Pt, Pd, Ag, образующими мелкие ПЭС, находящиеся в электрическом равновесии с  $s$ -зоной  $TiO_2$  [32, 33] ( $E_{ПЭС} = 2,60$ — $2,85$  эВ [32, 33]), насыщение тока отсутствует, и наблюдается лишь пассивация при таких высоких потенциалах, при которых пассивируются и массивные электроды из тех же металлов. Появление предельных токов окисления в системе  $TiO_2$ — $Cu_{(ч)}$  можно связать с тем, что анодный ток лимитирован стадией переноса зарядов через барьер Шоттки на гетерогранице  $TiO_2$ /металл [27]. В этом случае анодный ток можно рассматривать в виде тока утечки обратносмещенного диода Шоттки, который протекает в основном по туннельному механизму, а также в некоторой мере, по-видимому, и в результате декорирования осаждающимся металлом участков с повышенной  $N_d$  и вследствие этого усилением их электрокаталитической (ЭК) активности. В случае же частиц металлов, образующих мелкие ПЭС, происходит «мягкий» пробой барьера Шоттки и потеря им запирающих свойств. Характерно, что пробой такого типа имеет место и в процессе окисления  $Me_{(ч)}$  на поверхности  $TiO_2$ , причем даже окисленные частицы далее (при  $\varphi > 1,5$ — $3$  В) способствуют «пробойному» окислению воды [34].

В то же время, если скорость окислительного процесса на  $TiO_2$ — $Me_{(ч)}$ -электродах определяется лимитирующей стадией переноса зарядов через границу  $TiO_2$ /Me, то непонятна природа имеющей место корреляции ЭК активности гетероструктуры  $TiO_2$ — $Me_{(ч)}$  с активностью массивных металлических электродов (увеличением ее в ряду  $Cu < Ag \ll Ni < Pd$ ). Для объяснения этой закономерности необходимо учитывать, что, несмотря на лимитирование анодного процесса переносом электронов через барьер Шоттки на гетерогранице, скорость электродной реакции в конечном счете определяется скачком потенциала в слое Гельмгольца ( $\Delta\varphi_H$ ) на поверхности  $Me_{(ч)}$ . При этом чем более высокую ЭК активность имеет металл, тем при меньшей величине  $\Delta\varphi_H$  достигается одна и та же плотность тока на поверхности  $Me_{(ч)}$  и тем большая часть общего скачка потенциала (задаваемого потенциостатической поляризацией) приходится на гетерограницу. Это, в свою очередь, должно приводить к увеличению эффективности переноса зарядов через гетерограницу (вследствие снижения эффективной толщины барьера Шоттки для туннелирующих электронов) и возрастанию токов утечки, и, как следствие, снижению скачка потенциала в ОПЗ на гетерогранице. В итоге происходит перераспределение части скачка потенциала в слой Гельмгольца на поверхности  $Me_{(ч)}$  и увеличение результирующей скорости анодного процесса. Такая взаимосвязь между скоростью переноса зарядов через внутреннюю и внешнюю границу раздела может быть представлена в виде эквивалентной схемы с обратной связью между скачком потенциала на гетерогранице и в слое Гельмгольца.

Подобное рассмотренному выше расщепление электронного квазиуровня Ферми и перераспределение скачка потенциала имеет место также в восстановительных темновых и фотокаталитических процессах. Так, например, если процесс темнового осаждения на  $TiO_2$  частиц металлов

(Ag, Pt, Pd) протекает в условиях, близких к равновесным (при незначительном отклонении  $\phi$  от потенциала погружения), он локализуется в местах минимумов потенциального рельефа, а при наличии квазиметаллических включений — на этих включениях. Можно предположить, что по мере заполнения частицами металла наиболее глубоких впадин рельефа в условиях потенциостатической поляризации постепенно начинают заполняться впадины с меньшей глубиной и происходит увеличение количества растущих центров. Электронно-микроскопическое (ЭМ) исследование показало, что увеличение количества центров в таких условиях описывается регрессирующей во времени ( $\tau$ ) частотой зародышеобразования  $v(\tau)$  [35]:  $v(\tau) = dn(\tau)/d\tau = B\tau^{-1/2}$ ,  $B = \text{const}$ , где  $n$  — количество частиц. Если процесс переноса зарядов через границу  $\text{TiO}_2/\text{Me}_{(к)}$  достаточно быстрый, то в совокупности с диффузионно-лимитированным ростом частиц металла (а именно так происходит рост частиц Ag на  $\text{TiO}_2$  с  $N_d$   $10^{19}$ — $10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  [35]) наблюдается линейный рост тока осаждения металла во времени. Подобным образом на  $\text{TiO}_2$  с теми же значениями  $N_d$  осаждаются и частицы других металлов: Cu, Pd, Pt. Потенциал начала осаждения при этом сохраняется таким же, как и на любой другой индифферентной подложке (соответствует, естественно, с некоторыми поправками, стандартным электродным потенциалам). Однако на низкодефектном  $\text{TiO}_2$  ( $N_d < 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ ) наблюдается нарушение и даже инверсия ряда потенциалов осаждения металлов, связанная предположительно с увеличением требования энергетического положения  $s$ -зоны оксида [36].

При УФ облучении  $\text{TiO}_2$ , контактирующего с раствором, содержащим ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^{++}$ ,  $\text{Pt}^{++}$  и др., происходит фотокаталитическое осаждение металла, причем при высокой концентрации этих ионов, способствующей закреплению уровня Ферми в оксиде (посредством установления больших токов обмена в цепи «объем  $\text{TiO}_2$  — ПЭС —  $\text{Me}_{(к)}$  — раствор» [33]), восстановление металла сопровождается незначительным (5—10 мВ) сдвигом потенциала от его равновесного значения ( $\phi_0$ ) [37]. Напротив, при малых значениях  $N_d$ , низкой концентрации ионов металла в растворе и небольшой концентрации уже осадившихся частиц металла, т. е. в условиях, когда закрепление уровня Ферми неэффективно, имеет место значительное увеличение фотопотенциала, происходящее за счет сдвига  $\phi_0$  в анодном направлении. Поскольку этот сдвиг  $\phi_0$  обусловлен закреплением уровня Ферми низким темновым током обмена редокс-пары  $\text{Me}/\text{Me}^+$ , то при облучении, когда токи обмена сильно возрастают, потенциал электрода смещается к тому же значению  $\phi^{ph}$ , что и в отсутствие ионов металла (при высокой  $J_0$  — почти к  $\phi_{fb}$ ). Таким образом, имеет место независимое участие в потенциалопределяющих равновесиях двух подсистем — темновой, связанной с участками с наибольшим значением  $N_d$ , и с металлическими частицами, осадившимися на эти участки, и свободной поверхностью полупроводника, токи обмена которой определяются фотогенерационными процессами.

Из вышесказанного следует, что, изменяя  $\phi_r$  системы  $\text{Me}^+/\text{Me}^0$ , можно, практически не воздействуя на положение электронного квазиуровня Ферми «чистой» поверхности полупроводника, управлять положением квазиуровня, принадлежащего  $K$ -зоне (либо частицам металла, взаимодействующим с этой зоной), при условии высоких токов обмена  $K$ -зоны с редокс-системой среды. Наряду с этим имеется возможность влияния и на положение квазиуровня Ферми полупроводникового компонента, практически не затрагивая  $K$ -зону, неспецифическим путем — варьированием рН раствора (для  $\text{TiO}_2$   $\phi_{fb}$  изменяется на 59 мВ при сдвиге рН на единицу [2]) либо, что более интересно, — специфической адсорбцией некоторых электронодонорных добавок таких, как триэтаноламин [38].

Действие облучения, сглаживая потенциальный рельеф поверхности, способствует тому, что частицы металла могут осаждаться не только в местах наиболее глубоких впадин потенциального рельефа, но и в мелких впадинах, недоступных для темновых электронов. Этим можно объяснить данные ЭМ исследования, согласно которым при одинаковом ко-

личестве осажденного металла в условиях облучения образуется большее количество более мелких частиц, чем при темновом катодном осаждении [1, 30]. Однако часть фотокаталитически осажденных частиц после выключения облучения оказывается находящейся в местах поверхности, отделенных большими либо меньшими потенциальными барьерами от уровня протекания, и поэтому они окисляются при несколько более высоких анодных смещениях, чем катодно-осажденные [39], и образуют более глубокие ПЭС [1].

**Фотоэлектрохимические эффекты памяти.** Наличие энергетических макрофлуктуаций, а также искусственно создаваемые энергетические неоднородности (в гетероструктурах) оказывают влияние не только на рассмотренные стационарные и переходные фотоиндуцированные процессы, но и существенным образом могут влиять на долговременные релаксационные процессы, наибольший интерес из которых представляют так называемые ФЭХ эффекты памяти. Эффекты такого рода исследовались нами на примере ряда типичных носителей фотографического эффекта памяти —  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{BiOHal}$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , а также в гетероструктурах:  $\text{CdO}-\text{CdS}$ ,  $\text{CdO}-\text{Cd}(\text{OH})_x\text{Hal}_y$ ,  $p-\text{Si}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $n-\text{Si}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2-\text{Me}_{(ч)}$  [1, 30, 40—43 и др.].

Классифицировать эффекты ФЭХ памяти можно, например, по тому параметру системы, который используется для детектирования эффекта памяти, и определение его позволяет установить уровень изменений в системе, индуцированных излучением, время и характер релаксации их после выключения облучения. В рамках такой классификации исследовавшиеся нами ФЭХ эффекты памяти можно разделить на следующие группы: 1) долговременная релаксация фотопотенциала  $\Delta\varphi^{ph}$  после выключения облучения; 2) аккумулярование фотоиндуцированного заряда на ПЭС и объемных ловушках и его долговременная релаксация; 3) фотоиндуцированное изменение ЭК активности поверхности (снижение (повышение) перенапряжения или токов обмена тестовых темновых реакций); 4) изменение ФЭХ свойств — локальная потеря или усиление фоточувствительности в исходной либо иной спектральной области (частный случай — изменение спектрального распределения фототока либо фотопотенциала на участках поверхности, подвергавшихся предварительному облучению); 5) фотоиндуцированное изменение абсолютных значений или частотной зависимости составляющих электродного импеданса; 6) изменение фото-, электролюминесцентных свойств облученной поверхности; 7) изменение оптических параметров спектра, степени поглощения, коэффициента преломления и т. д. Хотя детектирующие параметры в примерах 6 и 7 не являются электрохимическими, эти примеры также можно причислить к ФЭХ эффектам памяти, поскольку изменение указанных параметров является следствием протекания ФЭХ превращений, индуцированных одновременным действием излучения и электрического поля. Естественно, при облучении изменяется не один, а, как правило, комплекс перечисленных параметров, в большей или меньшей мере в зависимости от строения и состава каждой конкретной фоточувствительной системы, условий записи и считывания информации.

Процесс записи информации в исследовавшихся нами ФЭХ системах осуществлялся, как правило, в условиях внешней поляризации, прикладываемой с помощью электролитического контакта. В отсутствие поляризации ее роль выполняет начальный изгиб зон (например, в  $\text{TiO}_2$ , связанный с зарядом ПЭС, образованных хемосорбированным  $\text{O}_2^-$ ) или, возможно, локальные электрические поля, связанные с макрофлуктуацией  $N_d$  и другими видами разупорядочения.

Исследовавшийся эффект ФЭХ памяти на пленках  $\text{TiO}_2$  заключается в долговременной релаксации  $\Delta\varphi^{ph}\text{TiO}_2$ -электродов после выключения облучения при выдерживании их в условиях «разомкнутой» цепи на воздухе. Установлено, что на  $\text{TiO}_2$ , защищенном сверху слоем поливинилового спирта, время релаксации  $\Delta\varphi^{ph}$  возрастает до 2—3 ч по сравнению с 10—30 с в отсутствие защитного слоя (эти времена, в общем, сильно зависят

от  $N_d$  оксида, условий облучения и т. д.) [40]. Аналогичное увеличение времени релаксации  $\Delta\varphi^{ph}$  наблюдается также при нанесении на поверхность  $TiO_2$  малых частиц серебра [30].

Природа рассматриваемого эффекта ФЭХ памяти предположительно может быть связана с индуцированным светом изменением фактора заполнения ПЭС (за счет взаимодействия ПЭС с фотодырками) с последующей темновой релаксацией их к исходному состоянию. Сдвиг потенциала при облучении можно представить как результат заряжения емкости  $C_{sc}$  протекающим фототоком  $i^{ph} = eJ_0\alpha(L_{sc} + L_p)$  (рассматривается простейший случай, когда  $\alpha^{-1} \gg L_p$  и  $\alpha^{-1} \gg L_{sc}$ ,  $L_p$  — диффузионная длина дырок), причем емкость  $C_{sc}$  сама является функцией потенциала:

$$C_{sc} = [\epsilon\epsilon_0 eN_d/2(\varphi - \varphi_{fb} - kT/e)]^{1/2} \equiv [F(\Delta\varphi_{sc})]^{-1/2} \quad (2)$$

и, естественно, поэтому изменяется в ходе облучения. Из этих выражений вытекает зависимость скорости изменения потенциала электрода во времени при облучении:  $d\varphi/dt = N_d^{-1} J_0 \alpha |\Delta\varphi_{sc}(\tau)| (I \div L_{sc}/L_p)$ , причем если изменение потенциала рассматривать как результат заряжения электродной емкости, то величину  $|\Delta\varphi_{sc}|$  можно выразить через параметр  $\tau = RC$  (постоянную времени электродной системы):  $|\Delta\varphi_{sc}| = (\varphi^{ph} - \varphi^T) [I - \ln(I - \tau/RC)]$ . В результате можно получить связь между электрофизическими параметрами полупроводника ( $N_d$ ,  $L_{sc}$ ,  $L_p$ ,  $\alpha$  и др.), параметрами излучения ( $J_0$ ,  $\lambda$ ), реакционной среды (определяющими значения  $\varphi$ ,  $\varphi_{fb}$ , токов обмена) и скоростью изменения потенциала электрода при облучении, которую, в свою очередь, можно принять за один из критериев фоточувствительности регистрирующей системы.

Для более строгого описания процесса заряжения фотоемкости фототоком следует также учитывать емкость ПЭС ( $C_{ss}$ ) и ее изменение с потенциалом, а если, например, в ходе облучения образуются металлические частицы либо квазиметаллические включения, то также и емкости, связанные с ними. На примере гетероструктуры  $TiO_2-Ag_{(ч)}$  показано, что емкость слоя Гельмгольца, связанная с частицами металла, включается параллельно  $C_{sc}$  и приводит к изменению характера  $C$ ,  $\varphi$ -зависимости:  $C = mC_H + n[F(\Delta\varphi_{sc})]^{-1/2}$ , где  $F(\Delta\varphi_{sc})$  следует из соотношения (2);  $m$  и  $n$  — доли поверхности электрода, покрытой металлической фазой, и свободной поверхности полупроводника соответственно [44]. Кроме того, сама емкость  $C_{sc}$  в ряде случаев зависит от потенциала более сложным образом, чем следует из уравнения (2), например, в результате полевой зависимости  $N_d$  (в  $Bi_2O_3$  [45]), диффузионного или дрейфового запаздывания основных или неосновных носителей, которое может искажать  $C^{-2}$ ,  $\varphi$ -зависимость при небольших (сопоставимых с  $\tau = RC$ ) временах отклонения потенциала электрода от его исходного значения и т. д.

Наряду с эффектами долговременной релаксации фотопотенциала на некоторых других полупроводниках, в частности на  $Bi_2O_3$ , наблюдается ярко выраженный эффект зарядовой памяти, заключающийся в накоплении анодного заряда в условиях одновременного облучения и электрической (анодной) поляризации [41, 42]. При этом заряд накапливается не только в ПЭС, но и в объемных (приповерхностных) ловушках и компенсируется, по-видимому, за счет высокой ионной проводимости оксида по кислороду. В отличие от  $Bi_2O_3$ , в котором эффект памяти является следствием фотоокислительного процесса, в оксигалогенидах висмута ( $BiOCl$ ,  $BiOBr$ ) продукты фотолиза накапливаются в результате фотовосстановления — в условиях одновременного облучения и катодной поляризации. В то же время на  $BiONaI$  возможно фотовосстановление висмута и в отсутствие внешней поляризации, несмотря на то, что потенциал при этом смещается в анодном направлении, поскольку квазуровень Ферми для электронов при облучении достигает значения, достаточного для восстановления висмута из оксигалогенида [41].

Значительный интерес представляют эффекты ФЭХ памяти в сложных организованных системах на основе полупроводников, сенсibilизированных органическими красителями, в которых можно наблюдать боль-

шое разнообразие эффектов и ожидать высоких функциональных возможностей. Простейшим примером таких систем является ФЭХ ячейка на основе  $WO_3$ , сенсibilизированного красителем, запись информации в которой осуществляется путем локального фотоокисления красителя и в результате — локального изменения спектрально-сенсibilизированной чувствительности системы [43]. Дальнейшее совершенствование систем такого рода возможно за счет дополнительного введения еще одного слоя красителя, отделенного полимерной мембраной (по типу спектрально-сенсibilизированных систем с безызлучательным переносом энергии [46]), что позволяет осуществлять считывание информации по сигналу фотолюминесценции.

Рассмотренные эффекты ФЭХ памяти могут быть положены в основу разработки новых регистрирующих систем, запись информации в которых происходит в условиях одновременного действия света и электрического поля на полупроводниковый носитель, контактирующий с реакционной средой, а считывание — либо в виде электрических сигналов, генерируемых в результате сканирования фоточувствительной поверхности световым лучом, либо непосредственно путем измерения оптических, люминесцентных и других параметров поверхности. От таких систем можно ожидать высокой фоточувствительности (обусловленной возможностью существенного увеличения эффективности фотондуцированных процессов за счет внешней электрической поляризации), способности к реверсированию записи (осуществлению циклов записи — считывания — стирания) и, что особенно интересно, возможности электрического управления такой системой.

Дальнейшее развитие работ в данном направлении предполагает продолжение исследований закономерностей совместного электрического и светового воздействия на различные организованные фотоэлектрохимические системы — пленочные и микрогетерогенные, включающие полупроводниковую матрицу, молекулы и агрегаты красителей, ЭК активные центры, взаимодействующие с реакционной средой. Исследования такого рода представляют интерес не только в связи с разработкой систем ФЭХ записи, но и потому, что позволяют получить важную информацию, касающуюся природы процессов, ответственных за образование центров проявления в негалогеносеребряных системах регистрации информации с физическим проявлением. Перспективной в этом плане представляется разработка электро- и фотоэлектрохимических моделей функционирования таких систем, и в частности хемотронной модели, регистрирующая система в рамках которой представляется в виде эквивалентной схемы на основе электрохимических цепей, включающих распределенные и дискретные элементы (резистивные, емкостные, диодные и др.), соединенные цепями положительных и отрицательных обратных связей (типа обратной связи в процессе перераспределения скачка потенциала в системе  $TiO_2-Cu_{(ч)}-VH_4^-$ ). При анализе таких систем на всех стадиях их функционирования (фотондуцированное образование центров скрытого изображения, их эволюция в ходе физического проявления и т. д.), как следует из всего изложенного материала, важно учитывать специфику, вносимую факторами энергетической неоднородности, поскольку эти системы являются выражено неоднородными либо за счет биографической неоднородности (присущей таким носителям фоточувствительности, как  $TiO_2$ ), либо искусственно создаваемой с целью увеличения фоточувствительности (как, например, в микрогетерогенных фоточувствительных системах типа  $TiO_2-Ag, PbJ_2-Cu, CdCl_2-CuBr$  и др. [3]), либо индуцированной образованием центров скрытого изображения или центров проявления в полупроводниковой матрице.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность члену-корреспонденту АН БССР В. В. Свиридову за полезное обсуждение данной работы и ценные замечания.

## Список литературы

1. Кулак А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Минск, 1986.
2. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М., 1983.
3. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 247.
4. Позняк С. К., Кулак А. И. // Физ. и техн. полупров. 1985. Т. 19. № 6. С. 1128.
5. Позняк С. К., Кулак А. И., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 3. С. 35.
6. Кулак А. И., Позняк С. К. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 1. С. 29.
7. Кулак А. И., Позняк С. К. // Поверхность. 1985. № 5. С. 85.
8. Кулак А. И., Свиридов В. В., Позняк С. К. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 3. С. 49.
9. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 11. С. 1531.
10. Sviridov D. V., Kulak A. I., Shapiro B. I. // Journ. Inf. Rec. Mater. 1987. V. 15. N 4. P. 243.
11. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 4. С. 343.
12. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 6. С. 856.
13. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Журн. науч. и приклад. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 6. С. 452.
14. Позняк С. К., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 7. С. 996.
15. Позняк С. К., Кулак А. И. Там же. 1985. Т. 21. № 5. С. 654.
16. Позняк С. К., Кулак А. И. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 2. С. 128.
17. Свиридов Д. В., Позняк С. К., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 25.
18. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 1. С. 83.
19. Кулак А. И., Позняк С. К. Там же. 1984. Т. 20. № 7. С. 929.
20. Кулак А. И., Свиридов В. В., Позняк С. К. и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1987. № 4. С. 24.
21. Decker F., Juliao J. F., Abramovich M. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. N 3. P. 397.
22. Sprunken H.-R., Shumacher R., Schindler R. N. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1980. Bd. 84. N 10. S. 1040.
23. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 12. С. 1674.
24. Кулак А. И., Пахомов В. П., Свиридов В. В., Щукин Г. Л. Там же. 1979. Т. 15. № 9. С. 1380.
25. Кулак А. И., Пахомов В. П., Свиридов В. В., Щукин Г. Л. Там же. № 4. С. 538.
26. Пахомов В. П., Кулак А. И., Щукин Г. Л. Там же. 1978. Т. 14. № 9. С. 1428.
27. Шевченко О. А., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 5. С. 43.
28. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 7. С. 998.
29. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П. Там же. 1984. Т. 20. № 2. С. 208.
30. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И. // Кинетика и механизм реакций в твердой фазе. Кемерово, 1982. С. 159.
31. Стрельцов Е. А., Лазоренко-Маневич Р. М., Пахомов В. П., Кулак А. И. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 8. С. 1148.
32. Стрельцов Е. А., Лазоренко-Маневич Р. М., Пахомов В. П., Кулак А. И. Там же. № 3. С. 365.
33. Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Лазоренко-Маневич Р. М. Там же. 1984. Т. 20. № 2. С. 211.
34. Кулак А. И., Свиридов В. В., Пахомов В. П., Щукин Г. Л. Там же. 1980. Т. 16. № 1. С. 104.
35. Стрельцов Е. А., Свиридов Д. В., Кулак А. И. Там же. 1984. Т. 20. № 12. С. 1671.
36. Стрельцов Е. А., Свиридов В. В., Кулак А. И., Пахомов В. П. Там же. 1983. Т. 19. № 2. С. 1000.
37. Кулак А. И., Пахомов В. П., Щукин Г. Л. Там же. 1979. Т. 15. № 11. С. 1698.
38. Кулак А. И., Соколов В. Г., Свиридов В. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1979. № 3. С. 3.
39. Стрельцов Е. А., Кулак А. И., Свиридов Д. В., Пахомов В. П. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 4. С. 546.

40. Соколов В. Г., Кулак А. И., Свиридов В. В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1978. № 2. С. 19.
41. Позняк С. К., Кулак А. И., Стрельцов Е. А., Свиридов Д. В. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химич. реакций в твердом теле. Алма-Ата, 1986.
42. Kulak A. I., Sviridov V. V., Poznyak S. K. et al. // Extended Abstracts. XIII Int. Conf. on Photochem. Hungary, 1987.
43. Свиридов Д. В., Кулак А. И. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 6. С. 851.
44. Свиридов Д. В., Кулак А. И., Стрельцов Е. А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1986. № 1. С. 8.
45. Позняк С. К., Кулак А. И. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 10. С. 1393.
46. Свиридов Д. В., Кулак А. И., Аржанков С. П. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 30. № 5. С. 433.

УДК 77.023.741:771.531.27

*А. В. ВРУБЛЕВСКИЙ, В. Н. ХВАЛЮК, С. К. РАХМАНОВ*

### **УСИЛЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА РАДИОГРАФИЧЕСКОЙ БУМАГЕ МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА**

Необходимость увеличения объема производства традиционных галогенсеребряных радиографических материалов в силу возрастания масштабов дефектоскопического контроля изделий и конструкций из металлов определяет актуальность проблемы частичной замены их мало-серебряными аналогами. При решении этой задачи наряду со снижением содержания серебра в рентгенотехнических пленках [1] можно идти по пути использования радиографических бумаг, содержащих в 8—10 раз меньше серебра, чем указанные пленки. Принципиальная возможность использования таких бумаг при осуществлении дефектоскопического контроля ядерных топливных элементов, газовых трубопроводов, композиционных материалов, отливок из металлов показана в работах [2, 3]. Однако естественным следствием малого содержания серебра является низкая чувствительность радиографических бумаг к действию излучения даже при использовании усиливающих флуоресцентных экранов, что затрудняет получение изображений с достаточной оптической плотностью и контрастом.

Ранее установлено [4—9], что для усиления серебряного изображения на черно-белых галогенсеребряных материалах, включая радиографические [1, 5—9], с успехом может быть применен метод диспергирования серебра (МДС), основанный на повышении кроющей способности составляющего изображение серебра за счет повышения дисперсности его частиц в результате окислительно-восстановительной обработки. В силу универсальности МДС были основания ожидать, что он окажется достаточно эффективным также применительно к радиографическим бумагам и обеспечит возможность более широкого практического использования их. В соответствии с этим цель данной работы состояла в изучении возможностей улучшения сенситометрических характеристик серийно выпускаемых радиографических бумаг за счет усиливающей обработки получаемого на них первичного изображения по МДС.

#### **Экспериментальная часть**

Объект исследования — радиографическая бумага РТБ-3, относящаяся к числу лучших материалов рассматриваемого типа по своим сенситометрическим характеристикам: чувствительности к действию излучения, максимальной оптической плотности и коэффициенту контрастности изображения.

Экспонирование образцов с использованием усиливающего экрана ЭУ-Л1 проводили на рентгеносенситометре МНИРПИ по методике, рассмотренной в [6]. После экспонирования сенситограммы подвергали стандартной химико-фотографической обработке [6] (длительность проявления в «Рентген-2» и фиксирования в БКФ-2 составляла 2 и 4 мин соответственно).