

ISSN 0044-4561

210 87.
Академия наук СССР

ЖУРНАЛ
НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ФОТОГРАФИИ
И
КИНЕМАТОГРАФИИ

Т О М

32

№ 1



Издательство «Наука»

1987

СХЕМА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ, ПРИНЯТАЯ В НАШЕМ ЖУРНАЛЕ

УДК (левый угол вверху статьи)

Перед началом статьи (в середине страницы):

Фамилия И. О.

Название статьи

Аннотация (не более 0,5 стр. машинописного текста)

Содержание статьи — на той же странице.

Ссылки в тексте указывать в порядке упоминания их в списке литературы в квадратных скобках: [5, 6].

Список литературы давать в конце статьи, на отдельной странице.

После списка литературы указать:

Институт

(левый край, внизу)

Дата поступления
(внизу, правый край)

Образец:

Ленинградский институт
киноинженеров

Поступила в редакцию
2.V.1980

Образцы библиографического описания

Книги

Петров Н. И., Лифшиц К. Л. Название книги (полное). М.: Наука, 1962. С. 222.

Быков К. М. Назв. книги. 4-е изд. испр. и доп. М.: Медгиз, 1954. С. 48.

Литература возрожденного народа // Сб. крит. статей/Сост. Горбунов В. В. Саранск, 1969. С. 79.

Иванов И. И. Название книги/Под ред. Симонова В. М. М.: Мир, 1978. С. 80.

Диссертации

Петров К. М. Автореф. дис. ... канд. филол. наук. М.: Ин-т, 1980. 19 с.

Статьи

Колманов М. М. Журнал (сокращенно, без кавычек) // 1962. Т. 5. № 2. С. 3; для иностранной литературы: том — V., Т., В.; страница — P., S.

Берков П. Н. // Уч. зап. ... 1968. Сер. биол. № 121 (или вып. 49). С. 32.

Морозов В. П. Тр. Н-и. ин-та ... Киев, 1958. Вып. 6. С. 51.

Лось Г. А. // Название книги (без кавычек). М.: Изд-во, 1960. С. 5.

Авторские свидетельства

Фамилия И. О. А. с. 305979 СССР // Б. И. 1973. № 14.

Патенты

Фамилия И. О. Пат. 2759522 США. 1978.

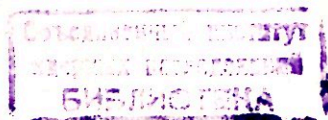
Журнал научной и
прикладной фотографии
и кинематографии,
1987, Т.32, №1.

ЖУРНАЛ
НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ФОТОГРАФИИ
И
КИНЕМАТОГРАФИИ
ТОМ 32
№ 1

январь — февраль

Основан в 1956 году

Выходит 6 раз в год



Главный редактор чл.-кор. АН СССР ЧИБИСОВ К. В.

Заместители главного редактора: чл.-кор. АН СССР АЛФИМОВ М. В.,
доктор техн. наук проф. ШЕБЕРСТОВ В. И.

Ответственный секретарь доктор техн. наук проф. ВЕНДРОВСКИЙ К. В.

Редакционная коллегия:

канд. техн. наук АНДРЕЯНОВ В. В., канд. физ.-мат. наук БАРАЧЕВСКИЙ В. А.,
доктор физ.-мат. наук проф. БЕЛОУС В. М., чл.-кор. АН СССР БОЛДЫРЕВ В. В.,
доктор хим. наук проф. ГАЛАШИН Е. А., доктор физ.-мат. наук проф. ГРЕНИ-
ШИН С. Г., доктор техн. наук проф. ДУБОВИК А. С., доктор техн. наук проф.
КОЗЛОВ П. В., доктор физ.-мат. наук проф. МЕЙКЛЯР П. В., чл.-кор. АН УССР
НАХОДКИН Н. Г., чл.-кор. АН БССР СВИРИДОВ В. В., канд. хим. наук СИДАРАВИ-
ЧЮС И.-Д. Б., доктор хим. наук ШАПИРО Б. И., доктор хим. наук проф.
ФАЕРМАН Г. П., доктор физ.-мат. наук проф. ФРИДКИН В. М.

Адрес редакции:

103717, ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21, комн. 30. Тел. 227-14-38

Зав. редакцией *М. К. Сороченко*

УДК 535.37:77.021.137

ЛИЕВ А. Х., КАРТУЖАНСКИЙ А. Л., АЗИЗОВ И. К.

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОЛИЗ В СМЕШАННЫХ СИСТЕМАХ
НИТРАТА ИЛИ БРОМИДА СЕРЕБРА С ЕГО СУЛЬФИДОМ**

Исследованы низкотемпературная фотолюминесценция и фотолиз порошков AgNO_3 , в микрокристаллы которых диффундировали $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, также вводимые в виде порошков и приводимые давлением в контакт с AgNO_3 . Возникающие в таких смешанных кристаллах полосы свечения и закономерности их изменения сопоставлены с таковыми для AgBr -гидрозолей или фотографических эмульсий, созревающих в присутствии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Полученные данные позволили предложить механизм сернистой сенсibilизации эмульсий, основанный на формировании в AgBr катионных комплексов $[\text{Ag}_{n+2}\text{S}]^{n+}$.

Участие сульфида серебра в формировании светочувствительности и вуали AgHal -эмульсий общеизвестно (см. [1]). Однако расхождения в понимании механизма этого участия различными авторами все еще велики и необходимость в накоплении новых экспериментальных данных по этому вопросу не отпала. Ниже изложены некоторые такие данные, полученные с использованием модельных систем, и предложена возможная их интерпретация.

Методом исследования служило изучение спектров низкотемпературной (77 К) фотолюминесценции при возбуждении ее излучением 365 нм. Приемниками свечения, разложенного монохроматором, служили ФЭУ-83 для области 800–1200 нм и ФЭУ-84-3 для более коротковолновой области. При анализе записи, полученной на ленте выходного самописца в непрерывном режиме сканирования по спектру, и представлении соответствующих кривых в нашей работе учтено спектральное распределение чувствительности ФЭУ.

Компонентами модельных систем служили нитрат, бромид и сульфид серебра. Нитрат использовали либо в виде растворов известной концентрации, либо в виде осадка, выпавшего в пересыщенном растворе. Сульфид получали вливанием 1 н. раствора Na_2S в 0,5 н. раствор AgNO_3 , многократным промыванием выпавшего осадка Ag_2S и вакуумной сушкой его при 30° для удаления остатков воды; структурный анализ микрокристаллов (МК) осадка на большеугловом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения $\text{Cu-K}\alpha_1$ показал, что в данном случае образуется только моноклинная α -фаза Ag_2S . Образцы AgBr в виде гидрозолей готовили одноструйной эмульсификацией непрерывным вливанием одного из растворов (AgNO_3 или KBr) в другой при фиксированной скорости 5,6 мл/мин и интенсивном перемешивании; как выяснилось, любое варьирование скорости, а тем более нарушение сплошности струи (каплеобразование на выходе капилляра), существенно влияют на образование и объемное распределение центров свечения в МК гидрозоля. Смешанную систему $\text{AgNO}_3 + \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (о ней речь дальше) получали добавлением порошка Ag_2S к порошку AgNO_3 , растиранием смеси МК в ступке до равномерности и последующим выдерживанием ее под прессом.

При сопоставлении люминесцентных данных со светочувствитель-

ностью последнюю оценивали условно по времени τ для достижения насыщения потемнения при измерении его в отраженном свете, а эффективность того или иного приема сенсibilизации — по коэффициенту усиления $k = \tau_{\text{нессенс}} / \tau_{\text{сенс}}$.

Первые опыты проведены на ненасыщенных растворах AgNO_3 и показали непригодность этой системы в качестве модели из-за ее низкой светочувствительности, что препятствовало получению данных о фотоллизе для сопоставления их с люминесцентными данными. Кроме того, сенсibilизация растворов AgNO_3 добавлением Ag_2S практически не возможна вследствие очень высокой растворимости AgNO_3 в воде по сравнению с Ag_2S .

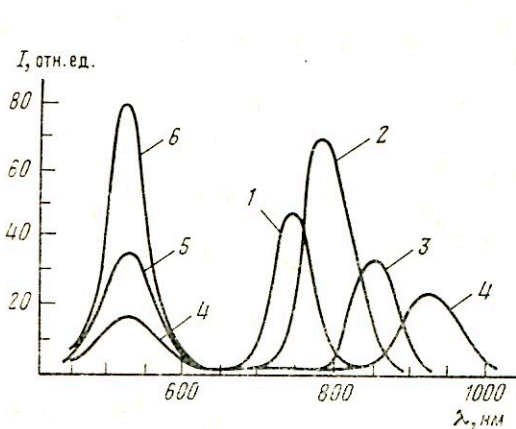


Рис. 1

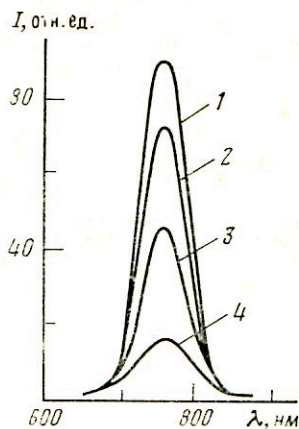


Рис. 2

Рис. 1. Спектры свечения порошка AgNO_3 при разных временах диффузии в него $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ под давлением, с: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40. Для сравнения (кривая 6) приведен спектр свечения растертой смеси порошков AgNO_3 и $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.
Рис. 2. Поведение полосы 760 нм свечения гидрозоля AgBr , подвергнутого созреванию при 50° с добавлением 64 мкг тиосульфата на 1 г AgBr в течение, ч: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 9

Поэтому мы перешли к опытам на МК AgNO_3 и регулированию скорости их реакции с Ag_2S . Особенно подходящими показали себя системы, получаемые взаимодействием между порошками AgNO_3 и кристаллического тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) под давлением 1,5 МПа; содержание тиосульфата чаще всего составляло 1% по весу, но в отдельных случаях доходило до 20%. Состав образующегося продукта реакции установить не удалось: рентгеноструктурные данные выявили образование соединения, которое определено ни α -, ни $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ и характеризуется рядом дополнительных максимумов, не упомянутых в литературе.

В начале реакции между нитратом и тиосульфатом в свечении возникает характерная длинноволновая полоса (кривая 1 на рис. 1), связанная [2] с образованием сульфидных кластеров $(\text{Ag}_2\text{S})_m$. По мере развития реакции эта полоса значительно смещается (кривые 2, 3, 4) в ИК-область, причем на достаточно далекой стадии реакции (кривая 4) появляется зеленая полоса 520 нм, постепенно усиливающаяся (ср. кривые 4 и 5). Так же зеленая полоса обнаружена и для порошков $\text{AgNO}_3 + \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, полученных растиранием смеси МК в ступке (кривая 6). Диффузия тиосульфата в МК AgNO_3 под давлением сопровождается также появлением значительной светочувствительности МК. Так, при выдерживании образцов на расстоянии 15 см от 20-Вт галогенной лампы в течение 150–300 с фотоллиз образцов был практически полным (рост потемнения достигал насыщения), тогда как аналогичные образцы без тиосульфата обнаруживали такое же потемнение за времена порядка недели и более, что соответствует $k \sim 10^2 - 10^4$. Вместе с тем в реакции тиосульфата с AgNO_3 отчетливо видны две

стадии: во-первых, образования и роста кластеров $(Ag_2S)_m$, прослеживаемого по появлению и сдвигу ИК-полосы, и, во-вторых, формирования светочувствительности, идущего со скоростью, пропорциональной скорости роста зеленой полосы свечения.

Для объяснения второй стадии, имеющей прямое отношение к природе фотографической чувствительности, примем во внимание данные [3] о том, что $AgNO_3$ — хороший растворитель Ag_2S , и растворимость Ag_2S в $AgNO_3$ линейно возрастает при убывании pAg системы, а реакцию растворения можно считать образованием катионного комплекса $Ag_2S + nAg^+ \rightleftharpoons [Ag_{n+2}S]^{n+}$. Указанные данные позволяют утверждать, например, что в расплаве $AgNO_3$, содержащем 1% Ag_2S , все МК Ag_2S будут растворены полностью. Это дало нам основания поставить дополнительные опыты на затвердевших расплавах системы $AgNO_3 - Ag_2S$, прогретых до 250° . Светочувствительность их оказалась много выше, чем упомянутых выше порошков с тиосульфатом, и насыщение потемнения достигалось за 10—30 с, что соответствует $k \sim 10^5$. Введение в расплав $AgNO_3$ тиосульфата привело к соизмеримым, хотя и несколько худшим результатам.

При плавлении системы $AgNO_3 - Ag_2S$ возможно разложение добавляемых МК Ag_2S либо на молекулы Ag_2S , способные к образованию катионных комплексов $[Ag_{n+2}S]^{n+}$, либо на нейтральные атомы Ag^0 и S^0 . Для выяснения, какая из двух возможностей реализуется, поставлены опыты по добавлению к $AgNO_3$ заведомо аморфизированного Ag_2S (это проверено рентгенографически), полученного разложением γ - Ag_2S при температуре $> 800^\circ$. Такая добавка не показала никакого влияния на светочувствительность, и, следовательно, атомные фрагменты молекулярного сульфида не эффективны при сенсбилизации $AgNO_3$. Последняя требует участия именно молекул, входящих затем вместе с ионами Ag_i^+ в катионные комплексы указанного выше типа.

Реальность названных комплексов вполне подтверждается экспериментальным обнаружением [4] катионов $[Ag_3S]^+$, образующих кубические МК $[Ag_3S]NO_3$.

Поведение систем $AgNO_3 - Ag_2S$ интересно сопоставить с поведением систем $AgBr - Ag_2S$. Известно (см. [1]), что сернистая сенсбилизация обычно путем введения тиосульфата повышает светочувствительность МК $AgBr$ -эмульсий на несколько порядков. Показано [2], что в результате этого введения образуются кластеры $(Ag_2S)_m$ молекулярной дисперсности, т. е. со значениями m , не превышающими десятков. Вместе с тем не найдено [5] никакой корреляции ни между суммарным накоплением Ag_2S и светочувствительностью, ни между формированием кластеров тех или иных размеров и эффектом сенсбилизации; однако в [5] речь идет о кластерах, наблюдаемых электронно-микроскопически и имеющих размер $\geq 35 \text{ \AA}$, т. е. скорее коллоидных частицах, нежели кластерах. Электронная микроскопия образования и разрушения Ag_2S на напыленных слоях $AgBr$ не выявила [6] частиц Ag_2S менее 15 \AA ; более того, когда сенсбилизация раствором тиосульфата была уже вполне отчетливой, частицы Ag_2S еще не наблюдались вовсе. Отсюда следует, что Ag_2S в виде достаточно крупных частиц действительно не участвует в повышении светочувствительности, но распространять этот вывод на частицы молекулярной дисперсности не следует. Мы располагаем некоторыми люминесцентными данными в пользу такого заключения.

Так, при температурном (химическом) созревании гидрозолей $AgBr$ с добавлением тиосульфата происходит не только повышение светочувствительности, но и одновременное подавление полосы свечения 760 нм (рис. 2), однако без образования и длинноволнового сдвига ИК-полосы (как на рис. 1); напомним, этот сдвиг принято рассматривать [2, 5] как характерный признак образования и роста кластеров $(Ag_2S)_m$. При аналогичном созревании $AgBr$ -эмульсий, полученных диспергированием гидрозолей в желатиновом растворе, ИК-сдвиг наблюдается (рис. 3), но всего на 60 нм ,

что по данным [5] соответствует образованию кластеров размера гораздо меньшего, чем 30–35 Å. Во всяком случае представленные данные больше свидетельствуют о расхождении центров, определяющих ИК-полосу, на формирование центров чувствительности в ходе созревания, чем о росте сульфидных кластеров.

Обратимся теперь к люминесцентным данным о поведении полосы 760 нм, а также и сопряженной с ней полосы 610 нм при фотоллизе гидрозоля AgBr под действием актиничного света. Как следует из рис. 4, формирование фотолитического Ag не влияет на спектральное положение этих полос, но существенно снижает их интенсивность, особенно полосы 760 нм. Последнее означает, что данная полоса не обусловлена Ag₂S, поскольку

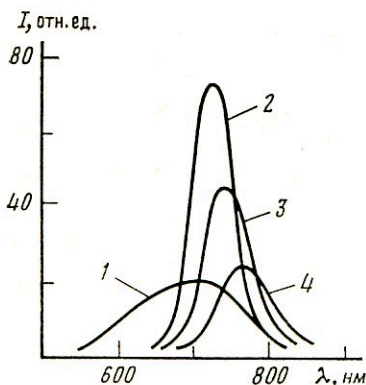


Рис. 3

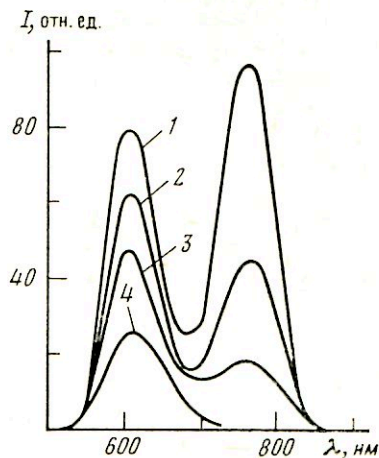


Рис. 4

Рис. 3. Спектры свечения диспергированного в желатине золя AgBr, подвергнутого созреванию при 50° с добавлением 64 мг тиосульфата на 1 г AgBr в течение, ч: 1 – 0, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 6

Рис. 4. Спектры свечения созревшего гидрозоля AgBr, подвергнутого актиничному экспонированию от лампы СВДШ-250. Экспозиция (отн. ед.): 1 – 0, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 5

формирование центров чувствительности уже закончено; правда, не исключено наложение в той же области еще одной полосы, связанной с Ag₂S, например прослеживаемой на кривой 1 рис. 1, но из дальнейшего следует, что в таком качестве данная полоса к фотолизу отношения не имеет. Для центров свечения в полосах 760 и 610 нм предложены [7] структуры Ag_i⁰Ag_i⁰V_c и Ag_i⁰Ag_i⁰Ag_i⁺ соответственно, и тогда подавление этих полос при экспонировании говорит о расхождении их центров свечения на формирование частиц фотолитического Ag.

С точки зрения ресурсов атомного Ag⁰ оба типа центров равноценны, а более сильное подавление полосы 760, нежели 610 нм, говорит, что участие фрагмента (Ag_i⁰)₂ в формировании продукта фотолиза проходит через зарядово-зависимые стадии, для которых отрицательный заряд катионной вакансии V_c более благоприятен, чем положительный заряд френкелевского катиона Ag_i⁺. В целом же центры обоих типов, по-видимому, реализуют механизм и реакции рассмотренной в [8] общей схемы ускоренного достижения частицами Ag_n⁰ стабильности за счет участия содержащихся в AgHal малых (скорее всего двухатомных) кластеров Ag из состава центров свечения.

Некоторые общие соображения о модели [Ag_{n+2}S]ⁿ⁺ для центров фотографической чувствительности мы изложим отдельно. Сейчас ограничимся упоминанием, что в пользу предлагаемой функции центров свечения в эмульсиях с шершистой сенсibilизацией говорят и другие факты. Например, обработка гидрозоля AgBr бромной водой, по нашим данным,

полностью подавляет полосы свечения 610 и 760 нм, а по [9] эта обработка лишает AgBr-эмульсию способности к сернистой сенсibilизации. Из сопоставления двух фактов вытекает, естественно, что Br₂, проникая к Ag-центрам свечения, окисляет их и тем лишает возможности в дальнейшем участвовать в образовании комплексных катионов [Ag_{n+2}S]ⁿ⁺. О роли центров свечения как предшественников центров фотолитиза говорит и обнаруженное в [10] почти полное совпадение их локализации в одних и тех же МК.

Таким образом, вся совокупность представленных результатов свидетельствует в пользу такого механизма сернистой сенсibilизации МК AgBr, при котором локальные дефекты серебряной природы взаимодействуют с анионными продуктами разложения тиосульфата, например с S²⁻, и образуют катионные комплексы, содержащие Ag₂S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980, гл. 5.
2. Белоус В. М., Бреслав Ю. А. и др. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, т. 22, № 6, с. 452.
3. Lieser K. H. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1960, B. 305, № 1, S. 18.
4. Bergerhof G. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1959, B. 299, № 5-6, S. 330.
5. Белоус В. М., Толстобров В. П. и др. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 4, с. 908.
6. Azparez J. A. Photogr. Sci. and Eng., 1981, v. 25, № 6, p. 249.
7. Картужанский А. Л., Кехва Т. Э., Плаченко Б. Т. J. Signal-AM, 1980, B. 8, № 4, S. 265.
8. Картужанский А. Л., Кехва Т. Э., Плаченко Б. Т. Успехи научн. фотогр., 1982, т. 21, с. 58.
9. Чибисов К. В., Трубникова А. А. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, т. 22, № 5, с. 393.
10. Ваганова Е. В., Мейклар П. В., Шварц В. М. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1980, т. 25, № 1, с. 62.

Ленинградский институт
советской торговли
им. Ф. Энгельса

Поступила в редакцию
11.III.1985;
в окончательном варианте
18.X.1985

УДК 773.92

ТРЕУШНИКОВ В. М., ЗУЕВА Т. А.

О ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЕВ ФОТОРЕЗИСТА СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР-ДИАЗИД ОТ ИХ ТОЛЩИНЫ

Методами сенситометрии, парамагнитного зонда и спектрофотометрии исследованы структурно-динамические характеристики слоев циклизованного натурального каучука (ЦНК) с 2,6-ди-(4'-азидобензилиден)-циклогексаноном (ДЦГ) различной толщины (0,1-3,0 мкм). Показано, что выход продуктов фотоокисления ДЦГ в слоях ЦНК и величина светочувствительности слоев зависят от их толщины. Причиной данной зависимости служит более рыхлая упаковка полимера на границе раздела полимер - подложка и, как следствие, большая растворимость молекулярного кислорода в слоях. Высокая чувствительность выхода продуктов фотоокисления ДЦГ в слоях ЦНК к изменению содержания в них молекулярного кислорода объясняется наличием критических явлений в данной реакции.

Неоднократно сообщалось о влиянии толщины слоев (h_0) негативных фоторезистов тип ФН-11 на протекание в них фотохимических превращений ароматических азидов, в частности их фотоокисления [1-3]. Согласно этим работам, молекулярный кислород служит ингибитором реакции сшивания полимеров азидами. Реакция кислорода с продуктами фотолитиза азидов в слоях фоторезиста определяется макродиффузионной стадией. Влияние толщины слоя фоторезиста на его светочувствительность связывается с зависимостью времени задержки (Θ) поступления

кислорода из окружающей среды в слой фоторезиста от величины $h_0(\Theta \sim h_0^2/D)$, где D — коэффициент диффузии кислорода в слое. Многие экспериментальные работы подтверждают данную точку зрения [4]. В предлагаемой работе приведены результаты исследований, которые не могут быть объяснены только на основании указанных выше представлений и свидетельствуют о зависимости структурно-динамических свойств слоя фоторезиста от его толщины.

Объектом исследования выбран циклизованный натуральный каучук (ЦНК) с молекулярной массой 21 800 (неопределенность 48%, остаточное содержание фенола 1,5–2,0%). В качестве ароматического азида исполь-

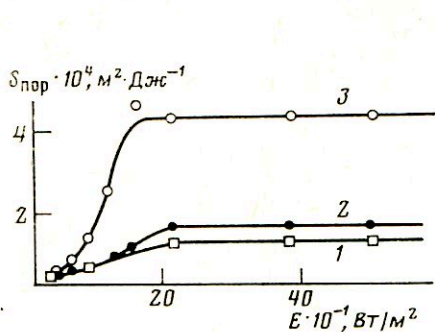


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость пороговой светочувствительности слоев ЦНК с ДЦГ от интенсивности света. Толщины слоев 1,6 (1), 2) и 3,0 мкм (3). Содержание ЦНК в растворе 20 (1, 3) и 15% (2)

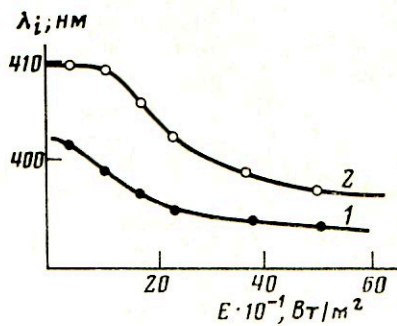


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость положения точки пересечения спектров поглощения слоев ЦНК с ДЦГ до и после облучения от интенсивности света. Толщина слоев 3,0 (1) и 0,9 мкм (2)

зовали 2,6-ди-(4'-азидобензилиден)-циклогексанон (ДЦГ), 3% от веса полимера. Использовали свежеприготовленные 4–30%-ные растворы ЦНК с ДЦГ в толуоле. Слои толщиной 0,1–3,0 мкм наносили центрифугированием на стеклянные подложки и сушили 1 ч при 85–90° или 36 ч при комнатной температуре. Слои экспонировали на воздухе светом лампы ДРК-120 со стороны подложки. Пороговую светочувствительность ($S_{пор}$) определяли, как в [5]. Снимали зависимость $S_{пор}$ и положения точки пересечения (λ_i) спектральных кривых слоев ЦНК с ДЦГ до и после облучения от интенсивности падающего на слой света (E_0). Экспериментально полученные результаты суммированы на рис. 1–5 и в таблице.

Кривые зависимости $S_{пор}(E_0)$ слоев ЦНК с ДЦГ различной толщины имеют типичный S-образный вид (рис. 1). Уменьшение толщины слоя

Времена корреляции вращения ПЗ в слоях ЦНК и пороговая светочувствительность слоев ЦНК с ДЦГ ($E_0 = 250 \text{ Вт/м}^2$)

Содержание ЦНК в растворе, %	Толщина слоя, мкм	$S_{пор} \cdot 10^4, \text{ м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$			$\tau_R \cdot 10^6, \text{ с}$		
		температура сушки слоя					
		85°		20°		85°	
4	0,1	—		6±3		0,8±0,3	
6	0,3	0,1±0,02		6±3		0,8±0,3	
12	1,0	0,4±0,1		7±3		0,9±0,3	
15	1,6	1,5±0,3		6±3		1,3±0,5	
18	2,2	3,5±0,8		—		—	
25	3,0	5,0±1,0		7±3		4,0±1,0	

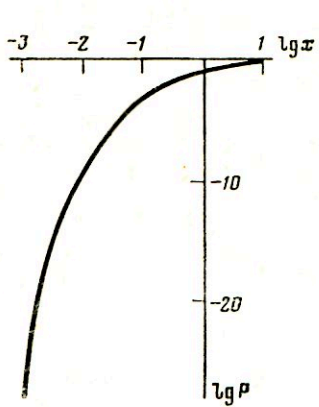


Рис. 3

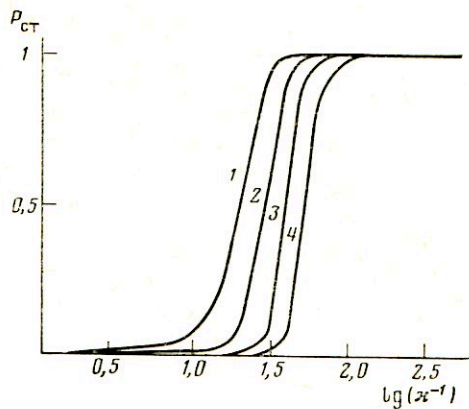


Рис. 4

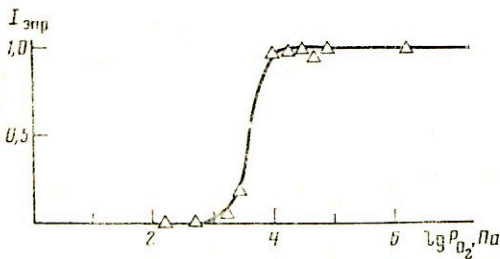


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость $P(x)$, вычисленная на основании уравнения (7)

Рис. 4. Зависимость $P_{ст}$ от x , вычисленная на основании (4) и (7) для различных значений $k_1/k_{ст}$: 1 — 10^4 ; 2 — 10^5 ; 3 — 10^6 ; 4 — 10^7

Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР стабилизированных радикалов ($I_{ЭПР}$), образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях ПФХ, от парциального давления кислорода (P_{O_2})

Фоторезиста приводит к двум эффектам: к смещению точки перегиба кривой зависимости $S_{нор}(E_0)$ в сторону больших значений интенсивности света и резкому падению светочувствительности слоев в области больших интенсивностей света (таблица). Что касается первого эффекта, то он рассмотрен в работах [2, 3] и определяется как раз зависимостью времени задержки Θ в реакции фотоокисления азида от толщины слоя. Теоретически и экспериментально показано, что величина $E_{кр}$, соответствующая значению E_0 , при котором начинается переход от нижнего плато кривой $S_{нор}(E_0)$ к верхнему, равна:

$$E_{кр} = \frac{2(C_0 - C_{кр}) \cdot D}{a \cdot h_0^2} \sim \frac{C_0 - C_{кр}}{a \cdot \Theta}, \quad (1)$$

где C_0 — равновесная концентрация кислорода в слое; $C_{кр}$ — концентрация кислорода в слое, ниже которой не происходит фотоокисления азида; a — константа скорости фотохимической реакции окисления азида.

При $E_0 \rightarrow \infty$ фотоокисление азида в слоях происходит только в течение нестационарного периода протекания реакции. Поскольку длительность его равна [2, 4]

$$t_{кр}(E_0 \rightarrow \infty) = \lim_{E_0 \rightarrow \infty} \frac{h_0}{2D} \ln \left(1 - \frac{2(C_0 - C_{кр}) \cdot D}{a \cdot E_0 \cdot h_0^2} \right) = \frac{C_0 - C_{кр}}{a \cdot E_0}, \quad (2)$$

выход продуктов фотоокисления азида при полном его разложении в слоях может быть определен, как

$$\Phi_{O_2}(E_0 \rightarrow \infty) \approx P_{ст} \frac{C_0 - C_{кр}}{C_0^A}, \quad (3)$$

где $P_{ст}$ — вероятность образования стабилизированных продуктов фотоокисления азида при концентрациях кислорода в слоях, больших $C_{кр}$.

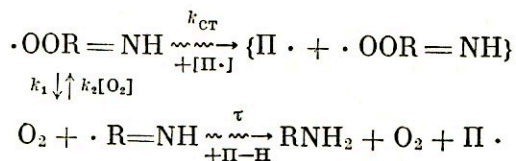
Светочувствительность слоев находится в обратной зависимости от выхода продуктов фотоокисления азида в слоях. Поэтому падение светочув-

ствительности слоев при $E_3 \rightarrow \infty$ свидетельствует об увеличении Φ_{O_2} . Собственно об этом говорят и результаты спектрофотометрического анализа (рис. 2). С уменьшением толщины слоев положение λ_i смещается в сторону длинных волн, что свидетельствует об увеличении выхода продуктов фотоокисления ДЦГ [6]. Согласно результатам работы [7], при меньших температурах сушки слоев ЦНК-ДЦГ образуются слои с большей плотностью упаковки полимера и, следовательно, меньшей подвижностью низкомолекулярных веществ. Зависимость выхода продуктов фотоокисления азидов в полимерных матрицах от подвижности в них нитренов — первичных продуктов фотолиза азидов показана в [7, 8]. Можно было бы предположить, что наблюдаемый эффект падения светочувствительности с уменьшением толщины слоев также есть следствие уменьшения подвижности в них нитренов. Однако это противоречило бы эксперименту.

Одним из критериев, позволяющих оценить изменение подвижности низкомолекулярных веществ в полимерных матрицах, служит метод парамагнитного зонда (ПЗ). В качестве ПЗ нами использован азотокисный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксониперидин-1-оксид, 1% от веса полимера. Измерения показали, что если с уменьшением температуры сушки слоев ЦНК время корреляции вращения ПЗ (τ_k) действительно возрастает, то изменение толщины слоя ЦНК не оказывает заметного эффекта (таблица). Поскольку $C_{кр}$ в (3) также, как и Φ_{O_2} , определяется подвижностью нитренов в слоях, остается считать, что изменение светочувствительности слоев с изменением их толщины есть следствие изменения C_0 — равновесной концентрации растворенного в слое кислорода. Последнее в свою очередь может быть следствием уменьшения плотности упаковки полимера.

Однако следует заметить, что отличие величины C_0 в слоях различной толщины не может быть значительным. В противном случае не понятно было бы, почему а) экспериментально определяемая зависимость $E_{кр}(h_0)$ соответствует (1); б) в пленках различной толщины τ_k ПЗ есть величина, постоянная в пределах ошибки измерения; в) плотность полимера в слоях различной толщины не различима при измерении ее фотометрическим методом. Возникает вопрос: могут ли малые изменения величины C_0 быть причиной значительных изменений выхода продуктов фотоокисления азидов в слое (изменения Φ_{O_2} от 0 до 1)?

Согласно схеме фотоокисления ароматических азидов в полимерных матрицах, предложенной в [3], вероятность образования стабилизированных продуктов фотоокисления азидов определяется превращением перекисного радикала $\cdot OOR=NH$, образующегося в результате присоединения молекулярного кислорода к нитренам:



Выход стабилизированных радикалов равен:

$$P_{ст} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_{ст}} \cdot P(\tau', k_2 [O_2])} \quad (4)$$

Отличительная особенность превращения частицы $\cdot R=NH$ состоит в том, что она гибнет в результате двух конкурирующих реакций, одна из которых проходит в кинетическом режиме, а другая — определяется конфигурационной диффузией в направлении к переходному состоянию. В данном случае вероятность $P(\tau', k_2 [O_2])$ определяется выражением

$$P(\tau', k_2[O_2]) = \int_0^{\infty} f_k(t) \left\{ \int_t^{\infty} k_2 \cdot c_0 \cdot e^{-k_2 c_0 \xi} d\xi \right\} dt, \quad (5)$$

где $f_k(t)$ — плотность распределения вероятности времени жизни частицы $\cdot R = NH$, гибнущей в результате реакции, определяемой конфигурационной диффузией, т. е. реакции $\cdot R = NH \rightsquigarrow RNH_2$. Ниже в качестве $f_k(t)$ используется функция

$$f_k(t) = \sqrt{\frac{\tau'}{\pi t^3}} \cdot e^{-\frac{\tau'}{t}}, \quad (6)$$

являющаяся решением одномерного уравнения Фоккера-Планка. Использование ее оправдано тем, что она достаточно точно описывает кинетику гибели нитренов в полимерных матрицах, изученную в [10] методом флеш-фотолиза. Подстановка (6) в (5) позволяет последнее привести к виду

$$P(\tau', k_2[O_2]) = P(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \xi^{-\frac{3}{2}} e^{-\left(\frac{1}{\xi} + \frac{\xi}{x}\right)} d\xi, \quad (7)$$

$$\text{где } \xi = \frac{t}{\tau'}; \quad x = 1/k_2 \cdot c_0 \cdot \tau'.$$

График зависимости $P(x)$ изображен на рис. 3. На рис. 4 приведен ряд кривых зависимостей $P_{ст}(x)$ в координатах $P_{ст} - \lg \frac{1}{x}$, рассчитанных

с использованием функции $P(x)$, изображенной на рис. 3. Как видно на рис. 4, зависимость $P_{ст}$ от C_0 имеет скачкообразный вид и доказывает наличие критических явлений в реакции фотоокисления азидов в полимерных матрицах — изменение величины $P_{ст}$ от 0 до 1 при сравнительно небольших изменениях C_0 .

Изложенные выше представления о реакции фотоокисления азидов в полимерных матрицах соответствуют эксперименту. На рис. 5 изображена экспериментально наблюдаемая зависимость выхода стабилизированных радикалов, образующихся при фотолизе ДЦГ в слоях полифенилхиноксалинов (ПФХ), от парциального давления кислорода. Легко заметить, что кривые на рис. 4 и 5 качественно соответствуют одна другой. Далее, тот факт, что эмпирически наблюдаемые соотношения, найденные при изучении кинетики образования спитого слоя при облучении системы ЦНК — диазид на воздухе, могут быть получены решением уравнения [3]

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial h^2} - a \cdot E_0 = 0 \quad (8)$$

с граничными условиями

$$C_{h=0} = C_0; \quad \left(\frac{\partial C}{\partial h} \right)_{h=0} = 0; \quad C(h=\omega) = C_{кр}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2(C_0 - C_{кр})D}{a \cdot E_0}},$$

служит также свидетельством в пользу существования критических явлений в реакции фотоокисления ароматических азидов в полимерных матрицах. В самом деле, последнее уравнение (8) утверждает, что при $C \leq C_{кр}$ нет поглощения кислорода в слое ($\Phi_{O_2} = 0$), тогда как при $C > C_{кр}$ фотоокисление азидов является основным процессом ($\Phi_{O_2} \approx 1$).

Таким образом, изложенное выше показывает, что малые изменения величины C_0 могут быть причиной значительных изменений выхода про-

дуктов фотоокисления азида в слое (изменений Φ_{O_2} от 0 до 1). Это в свою очередь делает вполне правдоподобным утверждение, что падение светочувствительности слоев с уменьшением их толщины есть следствие неопределяемого обычными методами уменьшения плотности упаковки полимера (увеличения коэффициента сорбции кислорода в слоях). Теперь мы попытаемся ответить на другой вопрос, связанный с выяснением причины изменения плотности упаковки полимера в слое. В случае рассматриваемых систем возможны три причины, которые могут приводить к изменению плотности упаковки полимера в слое.

1. Влияние подложки по механизму, изложенному в работах [11, 12], согласно которому взаимодействие цепей полимера с подложкой обуславливает рыхлую упаковку макромолекул на ней. Считают, что такое влияние распространяется на глубину 0,5–5,0 мкм.

2. Влияние разбавления на надмолекулярную организацию полимера в растворе.

3. Зависимость времени удаления растворителя при сушке слоев от их толщины.

Влияние разбавления как причина изменения плотности упаковки полимера в слое маловероятно, поскольку: а) при получении слоев одинаковой толщины из одного и того же раствора путем изменения скорости вращения центрифуги эффект падения светочувствительности с уменьшением толщины слоя сохраняется (рис. 1); б) светочувствительность слоев одинаковой толщины, полученных из растворов разных концентраций, отличается не столь значительно (рис. 1).

Полагаем, что маловероятна и третья из возможных причин. Время удаления растворителя может определять плотность упаковки полимера в слое, если процесс формирования слоя при сушке происходит в неравновесных условиях. Применение растворителей с различной летучестью (хлороформ, толуол, ксилол) не приводит к заметному изменению $S_{пор}$ и τ_d . Последнее не подтверждает предположения о неравновесных условиях протекания данного процесса и, следовательно, о значимости третьей причины. Остается только первая причина, против которой мы не можем привести какие-либо опровергающие факты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fröchle E., Bachnus R. Solid-State Electronics, 1971. В. 14, № 2, S. 95.
2. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, т. 22, № 2, с. 84.
3. Треушников В. М., Зуева Т. А., Гусарская Н. Л., Олейник А. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1982, т. 27, № 2, с. 99.
4. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1979, т. 24, № 5, с. 388.
5. Зеленцов С. В., Олейник А. В., Треушников В. М., Зеленцова Н. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 5, с. 359.
6. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Журн. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, вып. 5, с. 879.
7. Зуева Т. А., Треушников В. М., Руббах Ц. Н. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 2, с. 115.
8. Олейник А. В., Зеленцова Н. В., Треушников В. М., Семчиков Ю. Д. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26, № 4, с. 769.
9. Треушников В. М., Теленцева Т. В., Олейник А. В. Высокомолекуляр. соединения В, 1983, т. 25, № 9, с. 638.
10. Reiser A., Willets F. W., Terry G. C., Williams V., Marley R. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, № 12, p. 3265.
11. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наук. думка, 1967.
12. Трусов Р. А., Вуба К. Т., Фрейдли А. С. и др. В сб.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 88.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.III.1985

НЕЧЕПУРЕНКО Ю. В., ОРИШЕВА Р. М., СОКОЛОВ В. Г.,
СВИРИДОВ В. В.

РЕГРЕССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНОЧНЫХ TiO₂-ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЯХ 2. «РАСТЕКАНИЕ» СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Изучены закономерности «растекания» скрытого изображения (СИ) в пленочных TiO₂-слоях, не модифицированных солями благородных металлов. Показано, что для наблюдения эффекта «растекания» СИ необходимо наличие концентрации центров СИ выше некоторой критической, а характер изменения линейных размеров и формы элементов проявленного изображения при хранении экспонированных TiO₂-слоев определяется соотношением скоростей «растекания» и разрушения СИ. Эффективная энергия активации процесса «растекания» СИ при влагосодержании 9,3·10² и 1,4·10³ Па имеет значения 67,4 и 52,9 кДж/моль соответственно. Рассмотрено влияние «растекания» СИ на разрешающую способность TiO₂-слоев и определены пути ее повышения.

При изучении регрессии скрытого изображения (СИ) в пленочных фотоаграфических слоях на основе аморфного TiO₂ показано [1], что процесс разрушения СИ, состоящего из уловленных на мелких ловушках в TiO₂ фотогенерированных электронов, сопровождается их «растеканием», что приводит к изменению размеров и формы проявленного изображения. Данная работа представляет собой продолжение ранее [1, 2] начатого исследования закономерностей разрушения центров СИ в TiO₂-слоях и посвящена изучению особенностей «растекания» СИ в этих слоях.

Фотографические слои готовили и хранили до и после экспонирования так же, как и в [2]. Экспонирование осуществляли полным спектром лампы ДРТ-1000 через кварцевую муру с набором элементов изображения от 2 до 50 мкм, а проявление — в серебряном физическом проявителе [2] в течение 3 мин при 25°. Линейные размеры (l) проявленного изображения измеряли с применением микроскопа МБИ-15 при увеличении 600×. Цена деления 0,56 мкм. Значения l усредняли по результатам измерений 20–30 образцов, а их различие в параллельных опытах не превышало 5%.

При изучении эффекта «растекания» СИ в экспонированных TiO₂-слоях ограничимся рассмотрением одномерного случая и в качестве количественной характеристики выберем величину смещения края проявленного изображения за время хранения экспонированных фотографических слоев до проявления (t_{xp}) относительно его положения при проявлении их сразу же после экспонирования ($t_{xp}=0$), что соответствует половине изменения линейных размеров проявленного изображения за $t_{xp}(1/2\Delta l)$.

Величина «растекания» СИ в значительной степени зависит от размера элемента изображения (рис. 1). С повышенным l до ~30 мкм предельные значения $1/2\Delta l$ увеличиваются, а максимум на кривых $1/2\Delta l-t_{xp}$ сдвигается в область больших значений t_{xp} . Сильное влияние размера элемента изображения на характер наблюдаемой зависимости, особенно в области малых l , связано, по-видимому, с ростом относительного вклада эффекта «растекания» СИ в уменьшение концентрации центров СИ на участках пленки TiO₂, подвергшихся экспонированию. При $l \geq 30$ мкм, когда $1/2\Delta l \ll l$, кривые зависимости $1/2\Delta l-t_{xp}$ совпадают для любых l , поэтому в дальнейшем при исследовании закономерностей «растекания» СИ размеры элементов изображения выбирали равными 30–50 мкм.

Показано, что величина и скорость «растекания» СИ существенно зависят от экспозиции (рис. 2). При малых H , близких к пороговым значениям, размеры проявленного изображения быстро уменьшаются в процессе хранения экспонированных TiO₂-слоев. С увеличением H зависимость $1/2\Delta l-t_{xp}$ приобретает экстремальный характер, при этом наблюдается за-

дуктов фотоокисления азида в слое (изменений Φ_{O_2} от 0 до 1). Это в свою очередь делает вполне правдоподобным утверждение, что падение светочувствительности слоев с уменьшением их толщины есть следствие неопределяемого обычными методами уменьшения плотности упаковки полимера (увеличения коэффициента сорбции кислорода в слоях). Теперь мы попытаемся ответить на другой вопрос, связанный с выяснением причины изменения плотности упаковки полимера в слое. В случае рассматриваемых систем возможны три причины, которые могут приводить к изменению плотности упаковки полимера в слое.

1. Влияние подложки по механизму, изложенному в работах [11, 12], согласно которому взаимодействие цепей полимера с подложкой обуславливает рыхлую упаковку макромолекул на ней. Считают, что такое влияние распространяется на глубину 0,5–5,0 мкм.

2. Влияние разбавления на надмолекулярную организацию полимера в растворе.

3. Зависимость времени удаления растворителя при сушке слоев от их толщины.

Влияние разбавления как причина изменения плотности упаковки полимера в слое маловероятно, поскольку: а) при получении слоев одинаковой толщины из одного и того же раствора путем изменения скорости вращения центрифуги эффект падения светочувствительности с уменьшением толщины слоя сохраняется (рис. 1); б) светочувствительность слоев одинаковой толщины, полученных из растворов разных концентраций, отличается не столь значительно (рис. 1).

Полагаем, что маловероятна и третья из возможных причин. Время удаления растворителя может определять плотность упаковки полимера в слое, если процесс формирования слоя при сушке происходит в неравновесных условиях. Применение растворителей с различной летучестью (хлороформ, толуол, ксилол) не приводит к заметному изменению $S_{пор}$ и τ_s . Последнее не подтверждает предположения о неравновесных условиях протекания данного процесса и, следовательно, о значимости третьей причины. Остается только первая причина, против которой мы не можем привести какие-либо опровергающие факты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fröchle E., Bachnus R. Solid-State Electronics, 1971, В. 14, № 2, S. 95.
2. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, т. 22, № 2, с. 84.
3. Треушников В. М., Зуева Т. А., Гусарская Н. Л., Олейник А. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1982, т. 27, № 2, с. 99.
4. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1979, т. 24, № 5, с. 388.
5. Зеленцов С. В., Олейник А. В., Треушников В. М., Зеленцова П. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 5, с. 359.
6. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Журн. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, вып. 5, с. 879.
7. Зуева Т. А., Треушников В. М., Руббах Ц. Н. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 2, с. 115.
8. Олейник А. В., Зеленцова П. В., Треушников В. М., Семчиков Ю. Д. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26, № 4, с. 769.
9. Треушников В. М., Теленева Т. В., Олейник А. В. Высокомолекуляр. соединения Б, 1983, т. 25, № 9, с. 638.
10. Reiser A., Willets F. W., Terry G. C., Villiams V., Marley R. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, № 12, p. 3265.
11. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наук. думка, 1967.
12. Трусов Р. А., Вуба К. Т., Фрейдли А. С. и др. В сб.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 88.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.III.1985

НЕЧЕПУРЕНКО Ю. В., ОРИШЕВА Р. М., СОКОЛОВ В. Г.,
СВИРИДОВ В. В.

РЕГРЕССИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЕНОЧНЫХ TiO₂-ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЯХ 2. «РАСТЕКАНИЕ» СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Изучены закономерности «растекания» скрытого изображения (СИ) в пленочных TiO₂-слоях, не модифицированных солями благородных металлов. Показано, что для наблюдения эффекта «растекания» СИ необходимо наличие концентрации центров СИ выше некоторой критической, а характер изменения линейных размеров и формы элементов проявленного изображения при хранении экспонированных TiO₂-слоев определяется соотношением скоростей «растекания» и разрушения СИ. Эффективная энергия активации процесса «растекания» СИ при влажностерождении 9,3·10² и 1,4·10³ Па имеет значения 67,4 и 52,9 кДж/моль соответственно. Рассмотрено влияние «растекания» СИ на разрешающую способность TiO₂-слоев и определены пути ее повышения.

При изучении регрессии скрытого изображения (СИ) в пленочных фотографиях слоев на основе аморфного TiO₂ показано [1], что процесс разрушения СИ, состоящего из уловленных на мелких ловушках в TiO₂ фотогенерированных электронов, сопровождается их «растеканием», что приводит к изменению размеров и формы проявленного изображения. Данная работа представляет собой продолжение ранее [1, 2] начатого исследования закономерностей разрушения центров СИ в TiO₂-слоях и посвящена изучению особенностей «растекания» СИ в этих слоях.

Фотографические слои готовили и хранили до и после экспонирования так же, как и в [2]. Экспонирование осуществляли полным спектром лампы ДРТ-1000 через кварцевую мишу с набором элементов изображения от 2 до 50 мкм, а проявление — в серебряном физическом проявителе [2] в течение 3 мин при 25°. Линейные размеры (l) проявленного изображения измеряли с применением микроскопа МБИ-15 при увеличении 600×. Цена деления 0,56 мкм. Значения l усредняли по результатам измерений 20–30 образцов, а их различие в параллельных опытах не превышало 5%.

При изучении эффекта «растекания» СИ в экспонированных TiO₂-слоях ограничимся рассмотрением одномерного случая и в качестве количественной характеристики выберем величину смещения края проявленного изображения за время хранения экспонированных фотографических слоев до проявления (t_{xp}) относительно его положения при проявлении их сразу же после экспонирования ($t_{xp}=0$), что соответствует половине изменения линейных размеров проявленного изображения за t_{xp} ($1/2\Delta l$).

Величина «растекания» СИ в значительной степени зависит от размера элемента изображения (рис. 1). С повышением l до ~30 мкм предельные значения $1/2\Delta l$ увеличиваются, а максимум на кривых $1/2\Delta l-t_{xp}$ сдвигается в область больших значений t_{xp} . Сильное влияние размера элемента изображения на характер наблюдаемой зависимости, особенно в области малых l , связано, по-видимому, с ростом относительного вклада эффекта «растекания» СИ в уменьшение концентрации центров СИ на участках пленки TiO₂, подвергшихся экспонированию. При $l \geq 30$ мкм, когда $1/2\Delta l \ll l$, кривые зависимости $1/2\Delta l-t_{xp}$ совпадают для любых l , поэтому в дальнейшем при исследовании закономерностей «растекания» СИ размеры элементов изображения выбирали равными 30–50 мкм.

Показано, что величина и скорость «растекания» СИ существенно зависят от экспозиции (рис. 2). При малых H , близких к пороговым значениям, размеры проявленного изображения быстро уменьшаются в процессе хранения экспонированных TiO₂-слоев. С увеличением H зависимость $1/2\Delta l-t_{xp}$ приобретает экстремальный характер, при этом наблюдается за-

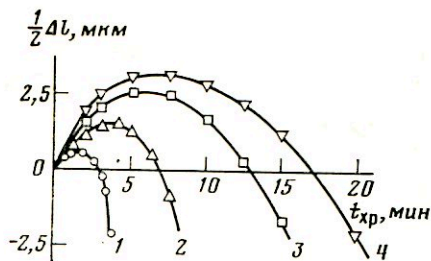


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость «растекания» СИ от размера элемента проявленного изображения, мкм: 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 30 (4). Экспозиция 10^{-3} Дж/см²

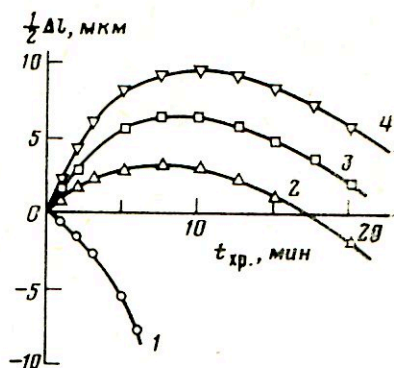


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость «растекания» СИ от экспозиции, Дж/см²: $3 \cdot 10^{-4}$ (1), 10^{-3} (2), $3 \cdot 10^{-3}$ (3) и 10^{-2} (4)

Рис. 3. Зависимость «растекания» СИ от толщины светочувствительной пленки TiO₂, мкм: 0,01 (1), 0,02 (2), 0,05 (3) и 0,1 (4)

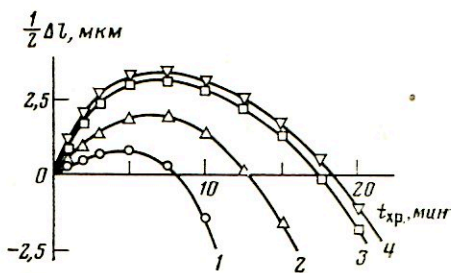


Рис. 3

кономерное увеличение максимальных значений $\frac{1}{2}\Delta l$ и времени жизни СИ.

Полученные результаты показывают, что вследствие достаточно высокой подвижности фотогенерированных носителей, участвующих в образовании СИ, «растекание» СИ при невысоких освещенностях ($E < 10^{-3}$ Дж/см²·с) может происходить уже в процессе экспонирования, приводя к значительному уменьшению разрешающей способности TiO₂-материалов. Кроме этого, скорость «растекания» СИ в сильной степени зависит от концентрации центров СИ.

Среди факторов, определяющих размерные параметры фотографического слоя, наиболее сильное влияние на «растекание» СИ оказывают толщина светочувствительной пленки TiO₂ (h_{TiO_2}) и толщина защитной пленки полимера — поливинилового спирта ($h_{ПВС}$). При малых h_{TiO_2} (~100 Å) эффект «растекания» СИ выражен слабо (рис. 3). Относительно низкая подвижность фотогенерированных носителей, участвующих в образовании СИ, обусловлена, по-видимому, влиянием подложки, поскольку при $h_{TiO_2} \approx 50-100$ Å ее значение становится сопоставимо с дебаевской длиной экранирования для аморфных пленок TiO₂ [3].

На основании результатов исследования, проведенного в [1], согласно которым скорость регрессии СИ заметно тормозится при увеличении $h_{ПВС}$, можно предположить, что характер зависимости $\frac{1}{2}\Delta l - t_{xp}$ при различных $h_{ПВС}$ (рис. 4) определяется скоростью разрушения СИ. При малых $h_{ПВС}$ (0,1 мкм), когда скорость окисления центров СИ велика [1], даже незначительное изменение их концентрации на краю участков пленки TiO₂, подвергшихся облучению, приводит к потере способности этих участков проявляться в физических проявителях, и значения $\frac{1}{2}\Delta l$ уменьшаются со временем хранения экспонированных TiO₂-слоев. С увеличением $h_{ПВС}$ в интервале 0,3—1,0 мкм устойчивость СИ возрастает [1] и «растекание» СИ приводит к появлению максимума на кривых $\frac{1}{2}\Delta l - t_{xp}$.

Таким образом, для наблюдения эффекта «растекания» СИ в экспо-

шированных TiO_2 -слоях необходимо наличие концентрации центров СИ выше некоторой критической, а вид зависимости $1/2\Delta l - t_{xp}$ определяется соотношением скоростей «растекания» и разрушения СИ. Как видно по полученным результатам, при хранении экспонированных TiO_2 -слоев в условиях, при которых скорость окисления центров СИ невелика [1, 2], разрушение фотографического изображения происходит по краю, т. е. основной вклад в регрессию вносит «растекание» СИ. Следовательно, сохранность СИ в облученных TiO_2 -слоях определяется не только условиями их экспонирования и хранения, но и размерами элементов фотографического изображения.

Анализ полученных результатов, а также характер разрушения изображения на краю, выражающийся в наличии резкой границы между прояв-

Рис. 4. Зависимость «растекания» СИ от толщины защитной пленки ПВС, мкм: 0,1 (1), 0,4 (2) и 1,0 (3). Экспозиция 10^{-3} Дж/см²

Рис. 5. Кинетика «растекания» СИ при влажосодержании $1,4 \cdot 10^3$ (а), $9,3 \cdot 10^2$ (б) и $53,2$ Па (в) и различных температурах, °С: 20 (1), 30 (2) и 40 (3). Экспозиция 10^{-3} Дж/см²

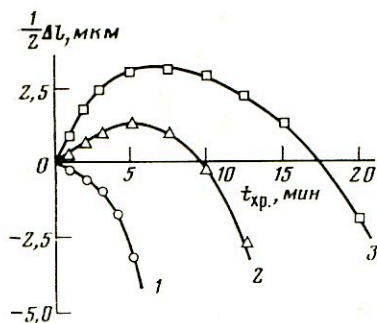


Рис. 4

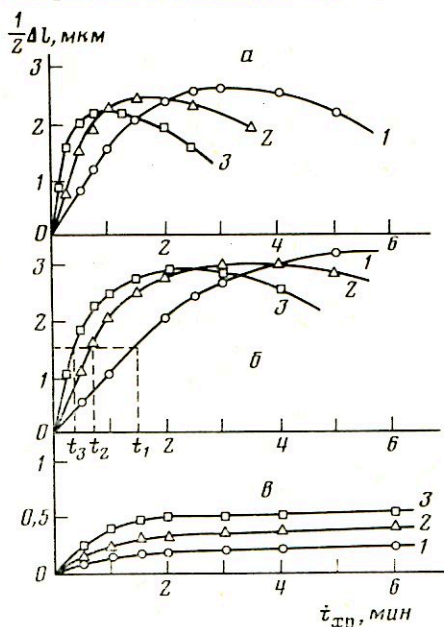


Рис. 5

ленными и непроявленными участками пленки TiO_2 на различных стадиях регрессии СИ [1], позволяет заключить о существовании порога проявляемости TiO_2 -слоев, определяемого как критическая концентрация центров СИ (или центров проявления), выше которой начинается физическое проявление. При больших H , когда концентрация центров СИ значительно выше критической, переход части центров СИ с краевых участков пленки TiO_2 , подвергшихся экспонированию, на близлежащие неэкспонированные участки может создать и на них концентрацию центров СИ выше некоторой критической. В этом случае будет наблюдаться увеличение размеров проявленного изображения. Однако одновременно с «растеканием» СИ в экспонированных TiO_2 -слоях происходит разрушение СИ продуктами фотохимических реакций, образованными при участии фотодырок (ОН-радикалы и т. п.), а также в результате протекания окислительных процессов с участием компонентов окружающей среды, прежде всего кислорода и влаги [2]. Совокупность этих процессов приводит к тому, что через определенное время хранения экспонированных TiO_2 -слоев концентрация центров СИ уменьшится до критической величины, прежде всего на краевых участках, и, начиная с этого момента, размеры элементов проявленного изображения быстро уменьшаются. При этом скорость уменьшения l симбатно возрастает с уменьшением $h_{ПВС}$ (рис. 4), а также с увеличением влажосодержания и повышением температуры окружающей среды (рис. 5),

влияющими на скорость разрушения СИ, что хорошо согласуется с результатами работ [1, 2].

Скорость «растекания» СИ увеличивается при повышении влагосодержания ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) и температуры окружающей среды (рис. 5). Начальный участок кинетических кривых $1/2\Delta l - t_{\text{кр}}$, на котором $dl/dt \approx \text{const}$, использован для оценки эффективной энергии активации ($\Delta E_{\text{эф}}$) этого процесса. Скорость определяли как величину, обратную времени, за которое значения $1/2\Delta l$ достигали заданной величины, например 1,5 мкм (рис. 5). Значения $\Delta E_{\text{эф}}$ оказались равными порядка 67,4 кДж/моль для $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9,3 \cdot 10^2$ Па и 52,9 кДж/моль — для $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,4 \cdot 10^3$ Па. При более низких и высоких значениях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ величины $\Delta E_{\text{эф}}$ оценить не удалось, так как в сухой атмосфере ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 53,2$ Па) «растекание» СИ незначительно (рис. 5) и разница в значениях $1/2\Delta l$ лежит в пределах ошибки эксперимента, а при $P_{\text{H}_2\text{O}} > 1,4 \cdot 10^3$ Па происходит быстрое разрушение СИ при температурах выше 20° [2].

Следует отметить, что в условиях проведенных опытов варьирование значений $P_{\text{H}_2\text{O}}$ сопровождается изменением содержания в пленке TiO_2 только физически адсорбированной воды; поэтому именно она определяет наблюдаемые закономерности «растекания» СИ. Заметим, что увеличение содержания воды в пленке TiO_2 приводит, по-видимому, как и в случае поликристаллических образцов TiO_2 [4], к увеличению ее проводимости.

В общем виде процесс «растекания» СИ можно описать диффузионно-кинетическим уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 n - k \cdot n,$$

где n — концентрация центров СИ, t — время хранения экспонированных фотографических слоев, D — коэффициент поверхностной диффузии («растекания») СИ, ∇^2 — оператор Лапласа, k — величина, характеризующая скорость гибели центров СИ. Первый член в правой части уравнения характеризует скорость «растекания» СИ по поверхности пленки TiO_2 , второй — скорость гибели центров СИ, причем значения k не постоянны, а зависят от условий проведения опытов, определяющих поверхностную концентрацию кислорода и воды, участвующих в разрушении СИ [2]. В работе [5] предложено общее решение уравнения такого типа для одномерного случая. Однако построение строгой математической модели, адекватно описывающей экспериментальные результаты, в настоящее время затруднительно из-за неопределенности ряда членов в диффузионно-кинетическом уравнении.

Как следует из результатов проведенного в [1] и в данной работе исследования, «растекание» СИ накладывает значительные ограничения на реальную разрешающую способность (РС) TiO_2 -фотоматериалов, которая становится функцией условий экспонирования и хранения облученных TiO_2 -слоев. Поэтому на практике для повышения РС необходимо создание условий, при которых процесс «растекания» СИ заторможен. Этого можно достичь высушиванием TiO_2 -слоев перед экспонированием, увеличением мощности источника УФ-облучения и уменьшением времени между экспонированием TiO_2 -слоев и их проявлением. Соблюдение этих условий позволило при контактном способе экспонирования достичь на TiO_2 -слоях, не модифицированных ионами благородных металлов, значений РС до 400–500 лин/мм. Достижение более высоких значений РС возможно только при модифицировании поверхности пленки TiO_2 электроноакцепторными примесями, например ионами Ag^+ [1], а предельные значения РС в этом случае будут определяться особенностями формирования и роста металлического изображения на пленке TiO_2 из растворов физических проявителей. В частности, запись голограмм на TiO_2 -слоях, модифицированных ионами Ag^+ , может быть осуществлена на пространственных частотах до 2000 мм^{-1} [6, 7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В. Г., Нечепуренко Ю. В., Браницкий Г. А. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1984, т. 29, № 1, с. 59.
2. Нечепуренко Ю. В., Свиридов В. В., Соколов В. Г. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1986, т. 31, № 6, с. 444.
3. Кулак А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Минск: Изд-во БГУ, 1980. 20 с.
4. Корсунковский Г. А. Журн. физ. химии, 1960, т. 34, № 3, с. 510.
5. Березин О. Ю., Богданов Г. В., Леонтьев Г. В. В кн.: Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тез. докл. IV Всесоюз. конф., Суздаль, 1984, т. 2, с. 61.
6. Соколов В. Г., Рахманов А. К., Михайлов В. П. и др. В кн.: Пределные свойства фотографических материалов. Тез. докл., Черноголовка, 1979, с. 75.
7. Нечепуренко Ю. В., Поликанин А. М., Соколов В. Г. и др. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1984, т. 29, № 1, с. 70.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
им. В. И. Ленина,
Минск

Поступила в редакцию
22.IV.1985

УДК 535.37 : 77.024.137

ПЕШКНИ А. Ф., УВАРОВА И. В., КАРМАНОВ В. В., СУВОРИН В. В.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ИОДСЕРЕБРЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.

III. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

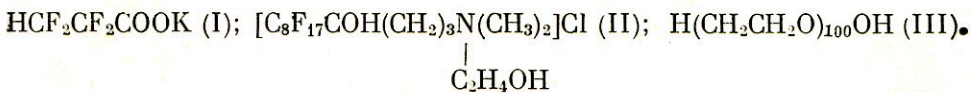
На стадии физического созревания изучено влияние ПАВ на люминесцентные и гранулометрические свойства МК подида серебра. Показана взаимосвязь между изменениями этих свойств.

Ранее обнаружено [1, 2], что спектр свечения микрокристаллов (МК) подида серебра в желатине отличается от спектров свечения поликристаллических порошков и монокристаллов AgJ. Дефекты, определяющие люминесценцию в различных полосах спектра, появляются на определенных стадиях роста кристаллов и различаются локализацией. Состав дефектов зависит от условий эмульсификации, размера образующихся кристаллов и других факторов [2].

Для дальнейшего исследования свойств дефектов в эмульсионных МК подида серебра необходимо выявить не только факторы, влияющие на состав центров свечения, но и факторы, которые могут определять их излучательные свойства. Принимая во внимание рекомбинационную природу люминесценции подида серебра и наличие в МК как объемных, так и поверхностных центров свечения, к таким факторам следует отнести параметры приповерхностной области кристаллической решетки: заряд поверхности, определяющий величину поверхностного потенциала (изгиб зон у поверхности), толщину области пространственного заряда, концентрацию и заполнение центров рекомбинации и ловушек у поверхности и на ней самой. Один из методов контролируемого изменения параметров приповерхностной области кристаллической решетки — метод адсорбции молекул, примененный при исследовании рекомбинационной люминесценции ряда полупроводников [3].

В связи с изложенным большой интерес представляет изучение влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процесс кристаллизации и спектрально-люминесцентные свойства МК подида серебра. В литературе нет сведений о влиянии ПАВ на люминесценцию эмульсионных МК галогенидов серебра, хотя влияние ПАВ на процесс кристаллизации (коалесценцию МК, их огранку, форму) обсуждается давно [4].

В данной работе исследовано влияние анионного (I), катионного (II) и неионогенного (III) ПАВ на гранулометрические и люминесцентные свойства МК подсербряных эмульсий, полученных в избытке Ag^+ или J^- :



Эмульсии получали следующим способом: в 500 мл 3%-ного раствора желатины при 50° и постоянном перемешивании вливали в течение 20 мин одновременно 1 М растворы KJ и AgNO_3 со скоростью 20 мл/мин при $\text{pAg}=13,6$ (избыток J^-) и $\text{pAg}=3,0$ (избыток Ag^+). Затем проводили физическое созревание (10 мин, 70°). ПАВ вводили перед физическим созреванием. Изучали образцы эмульсий после физического созревания как в

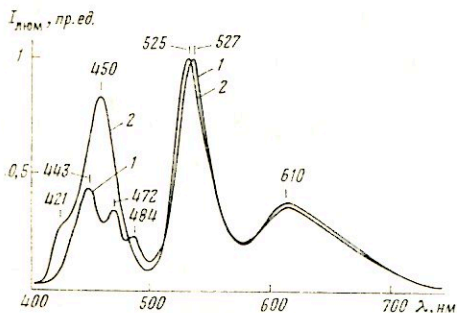


Рис. 1. Спектры люминесценции эмульсий в избытке 1 — Ag^+ ($\text{pAg}=3,0$), 2 — J^- ($\text{pJ}=2,5$) после физического созревания. $\lambda_{\text{возб}}=337$ нм

отсутствии, так и в присутствии ПАВ. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции измеряли при температуре 77 К на спектрофлуориметре МРФ-4. Средний размер, форму и распределение МК по размерам определяли по электронно-микроскопическим фотографиям, полученным на электронном микроскопе JSM25SII.

Влияние условий кристаллизации (избытка ионов Ag^+ или J^-) на состав излучательных дефектов в МК подида серебра в отсутствие ПАВ (контрольные эмульсии) иллюстрирует рис. 1. Сравнение спектров возбуждения люминес-

ценции эмульсий (рис. 2) указывает на различие в локализации дефектов. Так, эффективное возбуждение люминесценции L450, L525, L527, L610 из широкой области основного поглощения (250—410 нм) указывает на сравнительно равномерное распределение этих центров в МК. В отличие от этого L427, 484 наиболее эффективно возбуждается в области 200—250 нм, а свечение L443 — в полосе с максимумом 436 нм, лежащей за краем полосы интенсивного поглощения иодида серебра. Отсюда следует, что центры L 472, 484 локализованы в приповерхностной области МК на глубине, определяемой величиной, обратной значению коэффициента погло-

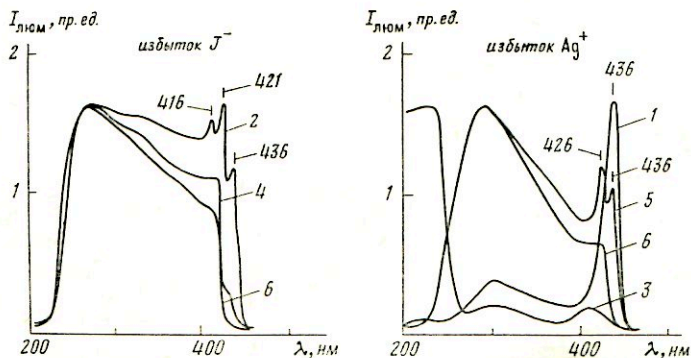


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции эмульсий (тех же, что на рис. 1) в максимумах, нм: 443 — 1, 450 — 2, 473 — 3, 525 — 4, 527 — 5 и 610 — 6

Влияние ПАВ на гранулометрические свойства эмульсий при физическом созревании в избытке Ag^+

ПАВ	Форма МК		Содержание основной формы, %		Размер МК, мкм		Влияние на дисперсность МК	
	начало	конец	начало	конец	начало	конец	начало	конец
I	Сферическая	Сферическая	95	90	0,20	0,30	—	Увеличение
	—	Неправильная кубическая	—	90	0,20	0,23	—	Уменьшение
II	Сферическая	Сферическая	90	95	0,20	0,20	—	»
III	—	Неправильная сферическая	—	90	0,20	0,21	—	»

Таблица 2

Влияние ПАВ на гранулометрические свойства эмульсий при физическом созревании в избытке J^-

ПАВ	Форма МК		Содержание основной формы, %		Размер МК, мкм		Влияние на дисперсность МК	
	начало	конец	начало	конец	начало	конец	начало	конец
I	Гексагональная	Неправильная бипирамид	60	70	0,25	0,35	—	Увеличение
	»	Неправильная бипирамид	70	80	0,25	0,25	—	—
II	Сферическая	Сферическая	100	100	0,25	0,65	—	Увеличение
II	»	»	95	100	0,1–0,5	0,05	—	Уменьшение

щения $K_{250} \approx 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, а свечение L 443 принадлежит, по-видимому, примесным центрам, имеющим собственное поглощение.

В спектре возбуждения L 450 обнаруживаются максимумы экситонного поглощения 416 и 421 нм, характерные для $\beta - AgJ$, а в спектре L 527 максимум экситонного поглощения 426 нм $\gamma - AgJ$. Это означает, что центры L 450 принадлежат участкам МК, содержащим фазу $\beta - AgJ$, тогда как L 527 локализованы в фазе $\gamma - AgJ$. Кроме того, можно заключить, что возбуждение этих центров в отличие от центров L 525 и L 610 может осуществляться в результате распада экситонных состояний на дефектах решетки.

Наличие максимума 436 нм в спектре возбуждения полосы L 450 указывает на ее сложный состав. По-видимому, эта полоса обусловлена наложением люминесценции объемных легко возбуждаемых дефектов из области основного поглощения и люминесценции примесного центра L 443.

Из данных, представленных на рис. 1 и 2, в табл. 1 и 2 (верхняя строка) можно заключить, что МК иодида серебра, полученные в идентичных условиях эмульсификации, но при разных r_{Ag} различаются не только составом излучательных центров, но и средним размером и габитусом. Это указывает на связь между наличием и излучательными свойствами дефектов и размерами и огранкой МК, что частично обсуждено ранее [1, 2].

Рассмотрим теперь, как изменяются спектры свечения (табл. 3), и гранулометрические характеристики МК (табл. 1 и 2) при физическом созревании эмульсий в присутствии ПАВ.

Из рассмотрения рис. 1 и содержания табл. 3 следует, что ПАВ существенно изменяет спектры свечения эмульсий. Обнаруживается закономерность: спектры свечения эмульсий в избытке Ag^+ изменяет анионное, но не катионное ПАВ, а эмульсий в избытке J^- — катионное, но не

Изменение спектров люминесценции эмульсий при физическом созревании в присутствии ПАВ

ПАВ	Избыток Ag ⁺					Избыток J ⁻			
	максимумы люминесценции, нм								
I	443 +*	472 +*	484 +*	527 -	610 +	421 -	450 -	525 -	610 -
III	+	446 +*	+*	-	-	-	+*	-	-
II	-	-	-	-	-	Появляются максимумы 443, 472 и 484		+	+*

Примечание. Знак (-) означает, что ПАВ не влияет, а (+) — влияет на относительную интенсивность спектра люминесценции в отмеченной полосе. Знак * указывает на исчезновение максимума. Изменение интенсивности полосы отмечали знаком (+), если оно превышало 5% интенсивности соответствующей полосы контрольной эмульсии (см. рис. 1).

апионное ПАВ. Неионогенное ПАВ влияет на люминесценцию как тех, так и других эмульсий, но слабее.

Между влиянием ПАВ на люминесценцию и гранулометрические характеристики МК наблюдается корреляция: средний размер, огранку и распределение МК по размерам изменяет ПАВ, обязательно изменяющий и спектр свечения эмульсий (табл. 1, 2 и 3). Это наводит на мысль о существовании единого механизма, обуславливающего взаимосвязанное изменение как люминесцентных свойств, так и гранулометрических характеристик МК в процессе перекристаллизации.

Возможны пять механизмов влияния ПАВ на спектры свечения МК иодида серебра:

1. Адсорбция молекул ПАВ изменяет величину или (и) знак заряда поверхности, изменяя тем самым рекомбинационные потоки через поверхностные и объемные центры свечения.

2. Адсорбция молекул ПАВ изменяет огранку и размер МК.

3. Кристаллизация в присутствии ПАВ сопровождается изменением соотношения $\gamma - AgJ/\beta - AgJ$, имеющих различные спектры свечения.

4. Взаимодействие адсорбированных молекул ПАВ с примесным центром изменяет его зарядовое состояние и приводит к тушению рекомбинационной люминесценции центра.

5. Адсорбированные молекулы ПАВ создают собственные центры излучательной рекомбинации.

Влияния по последнему механизму не происходит, так как в спектрах эмульсий в присутствии ПАВ не обнаружено новых полос свечения, не наблюдаемых на эмульсиях в отсутствие ПАВ.

Влиянием ПАВ на зарядовое состояние примесных центров, которое трудно выделить на фоне изменения заряда самой поверхности, можно пренебречь на том основании, что заметные изменения спектров МК обнаруживаются только при достаточно высоких концентрациях ПАВ, когда до 75% поверхности МК может быть занята молекулами детергента [5, 6].

Соотношение между $\gamma - AgJ$ и $\beta - AgJ$ в процессе физического созревания в присутствии ПАВ остается практически тем же, что и при созревании без ПАВ. Об этом свидетельствует анализ спектров возбуждения полос люминесценции, характерных для $\gamma - AgJ$ и $\beta - AgJ$, выполненный по методу, описанному ранее [7].

Таким образом, влияние ПАВ на люминесценцию МК иодида серебра объясняется прежде всего изменением величины, а возможно, и знака

заряда поверхности, который определяет также размер и огранку кристаллов. Действительно, поверхность эмульсионных МК, полученных в избытке ионов серебра, заряжена положительно, а полученных в избытке ионов галогена — отрицательно [8]. Поэтому понятие сильное влияние ПАВ, молекулы которых имеют заряд, противоположный по знаку поверхности (табл. 3). В этих условиях протекает эффективная адсорбция молекул ПАВ в результате их кулоновского взаимодействия с поверхностью МК (соответственно десорбция желатины). Десорбция желатины, которая связывает межузельные ионы Ag^+ у поверхности [9], сама по себе приводит к уменьшению величины положительного заряда поверхности МК в избытке ионов Ag^+ или увеличению отрицательного заряда поверхности в избытке ионов J^- . Изменение заряда поверхности приводит в свою очередь к изменению изгиба зон у поверхности, влияя тем самым на потоки электронно-дырочной (дырочно-электронной) рекомбинации через поверхностные и объемные центры свечения МК. Именно так можно объяснить тот факт, что адсорбция ПАВ влияет на люминесценцию поверхностных L 472, 484 и сравнительно объемных L 450 центров, меньше изменяя свечения равномерно распределенных центров L 525 и L 610. Полоса люминесценции с максимумом 446 нм обусловлена положением свечения L 443 и L 450. Обращает внимание то, что люминесценция объемных центров L 450 доминирует при отрицательном заряде поверхности МК (рис. 1, спектр 2), а поверхностных центров L 472, 484 — при положительном (рис. 1, спектр 1). Это свидетельствует о конкуренции объемных и поверхностных центров за фотогенерированные носители заряда. Наглядно в этом отношении действие неионогенного ПАВ III. На эмульсии в избытке Ag^+ это ПАВ приводит к тушению свечения поверхностных L 72, 484 и примесных L 443 центров (появлению полосы L 446, табл. 3), тогда как на эмульсии в избытке J^- наоборот — к тушению объемных L 450 и разгоранию свечения поверхностных L 472, 484 центров (табл. 3). Следует заметить, что тушение люминесценции при изменении величины или знака заряда поверхности МК может быть связано с изменением механизма рекомбинации, если положение уровня центра, локализованного в области пространственного заряда, изменится относительно уровня Ферми. Подобные эффекты наблюдались на полупроводниках и достаточно хорошо изучены [3]. Известны также данные о влиянии адсорбции фотографически активных соединений на механизм излучательной рекомбинации подных центров в эмульсионных $AgBr(J)$ -МК [10].

Анализ спектров возбуждения примесного центра L 443 показывает, что введение анионного ПАВ I в эмульсию в избытке Ag^+ приводит к росту полосы возбуждения центра, а добавление катионного ПАВ II в эмульсию при избытке J^- — к ее исчезновению. Этот результат указывает на локализацию примесных центров L 443 в области пространственного заряда МК.

Сравнение размеров МК до и после физического созревания (табл. 1 и 2) показывает, что средний размер кристаллов изменяется мало, поэтому предположение отсутствия заметного вклада в наблюдаемые эффекты (табл. 3) второго механизма влияния ПАВ вполне оправдано. Однако в одном случае (табл. 2) размер МК изменяется от 0,2 до 0,65 мкм и влиянием размера пренебречь нельзя. В этом случае изменение спектра люминесценции крупных МК в области 400–460 нм обусловлено изменением заряда поверхности в результате адсорбции молекул ПАВ, а относительно малая интенсивность свечения центров L 525 и 610 объясняется недостаточным эффективным возбуждением объема крупных МК излучением 336 нм.

Отсутствие заметных изменений в спектрах свечения МК подида серебра в случаях, показанных в табл. 3, обусловлено неизменностью зарядового состояния поверхности при адсорбции ПАВ. На адсорбцию ПАВ, которая в этих случаях может осуществляться за счет дисперсионных

взаимодействий или образования ковалентных связей с ионами серебра на поверхности МК [6], указывает незначительное изменение размеров МК в присутствии ПАВ, тогда как при физическом созревании без ПАВ размеры микрокристаллов изменяются в 1,5 раза (табл. 1 и 2). Это наблюдение хорошо согласуется с данными о торможении скорости роста МК галогенидов серебра в процессе физического созревания в результате адсорбции веществ, изменяющих заряд поверхности кристалла [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пешкин А. Ф., Жуков В. В., Карманов В. В., Суворин В. В.* Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фотографические процессы на основе галогенидов серебра». Черноголовка, 1983, с. 200.
2. *Пешков А. Ф., Жуков В. В., Карманов В. В., Суворин В. В.* Тез. докл. Междунар. симпоз. «Актуальные вопросы физики и химии фотографических процессов», Тбилиси, 1984, с. 66.
3. *Пека Г. П.* Роль электронных явлений на поверхности в фотолюминесценции полупроводников. Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 12, с. 3987.
4. *Кода К.* Применение поверхностно-активных веществ в фотоматериалах. Юкагаку, 1969, т. 18, с. 582.
5. *Уварова Н. В., Ключевич В. Ф., Зимкин Е. А.* Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1982, т. 27, № 5, с. 375.
6. *Зимкин Е. А. и др.* Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1976, т. 21, № 1, с. 50.
7. *Пешкин А. Ф. и др.* Тр. Госнихимфотопроекта. М., 1984, с. 3.
8. *Тан У. Т., Лат В., Ред К. J.* Appl. Phys., 1982, v. 53, № 6, p. 4289.
9. *Джеймс Т. X.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980, с. 30, 23.
10. *Белоус В. М., Жуков С. А., Орловская Н. А.* Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1982, т. 27, № 3, с. 218.
11. *Szűcs M.* Tértöltés szerepe erüst-halogenid Kristalyok növekedésében fotografiai emulziók fizikai érlelésekor. II. resz. Kap-és Hangtechnika, 1982, 28, № 2, p. 49.

Всесоюзный государственный
научно-исследовательский
и проектный институт
химико-фотографической
промышленности, Москва

Поступила в редакцию
14.V.1985;
в окончательном варианте
24.XI.1985

УДК 541.64:772.932.43

**ГРАЖУЛЯВИЧЮС Ю. А., КАВАЛЮНАС Р. И., УНДЗЕНАС А. И.,
УСС В. Г., КРЕЙВЕНЕНЕ Н. Б.**

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОЧИЩЕННОГО ПОЛИ-N-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА

Исследована очистка промышленно синтезированного олигомерного поли-N-эпоксипропилкарбазола (ПЭПК) разными методами: адсорбционным, хроматографическим, ионообменным. Показано, что наибольшее понижение остаточного потенциала электрофотографических слоев ПЭПК достигается при обработке раствора ПЭПК в полярных растворителях активированным углем или пропусканием его растворов через слой Al_2O_3 или силикагеля.

Карбазолилсодержащие полимерные фотополупроводники, такие как поли-N-винилкарбазол (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) [1], в настоящее время широко применяют для изготовления электрофотографических и фототермопластических слоев. Изучению фотогенерации и транспорта дырок в таких системах посвящено немало работ [2-5]. Значительно меньше внимания уделяется изучению способности этих полимеров захватывать глубокими центрами прилипания фотогенерированные или инжектированные носители заряда [6-8]. Вопрос о природе таких центров прилипания в полимерных фотополупроводниках остается

открытым. Известно, что незначительные количества некоторых низкомолекулярных соединений оказывают существенное влияние на фотополупроводниковые свойства как несенсибилизированных, так и сенсибилизированных слоев ПЭПК. Следы анионных катализаторов и веществ с меньшим потенциалом ионизации, чем у карбазолильного хромофора, создают центры глубокого прилипания фотогенерированных подвижных носителей заряда (дырок) в слоях ПЭПК [9].

Наличие ряда примесей в ПЭПК обусловлено самим технологическим процессом его синтеза. Промышленно изготавливаемый ПЭПК имеет один весьма существенный недостаток — высокий остаточный потенциал слоев. В качестве глубоких центров захвата подвижных дырок в карбазолилсо-

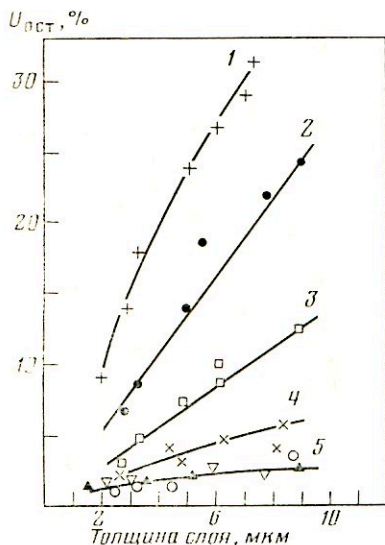


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость условного остаточного потенциала от толщины слоев ПЭПК, подвергнутого очистке различными методами. 1 — исходный олигомер, 2 — пересаживание в гексан, 3 — пересаживание в этанол, 4 — методика 3, 5 — общая кривая для методов: ▲ — методика 1, Δ — методика 2, силикагель, ○ — методика 2, Al_2O_3

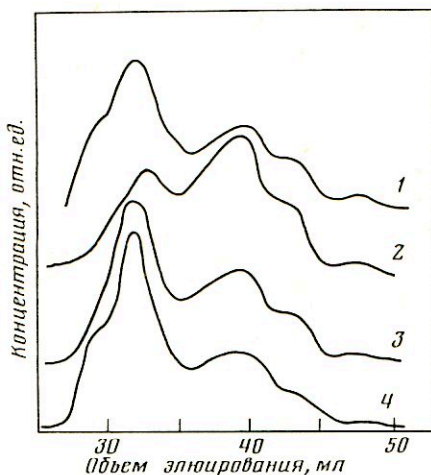


Рис. 2

Рис. 2. Кривые элюирования ПЭПК: 1 — исходный олигомер, 2 — пересаживание в этанол, 3 — методика 2, Al_2O_3 , 4 — методика 1

державших фотополупроводниках могут выступать многие факторы, такие как низкомолекулярные примеси, кислород, концевые группы полимера, продукты окисления и фотоокисления полимера, локальные конформации молекул, приводящие к образованию областей сжатия в слое. Указанные факторы обсуждены в работе [10], где показано, что основной причиной высокого остаточного потенциала в слоях ПЭПК служат следы остаточного анионного катализатора. В настоящее время ПЭПК в промышленности получают анионной олигомеризацией N-(2,3-эпоксипропил)карбазола с использованием едкого кали. В заключительных стадиях технологического процесса полученный олигомер обрабатывают ледяной уксусной кислотой и выделяют осаждением из кислотного раствора в этанол. Однако нейтрализация анионного катализатора органической кислотой, по-видимому, не протекает полностью и это служит основной причиной повышенного остаточного потенциала слоев ПЭПК. Кроме этого, в процессе синтеза олигомерного фотополупроводника могут попадать ничтожные количества и других веществ, создающих в электрофотографических слоях на основе ПЭПК локальные центры захвата дырок.

С целью снижения остаточного потенциала слоев на основе ПЭПК в данной работе исследовали различные способы очистки полимера: пере-

осаждение, адсорбционный, хроматографический, ионообменный. В качестве исходного олигомера использовали несколько партий ПЭПК, изготовленных в научно-производственном объединении «Биолар» (г. Олайне, Латв. ССР).

Одним из наиболее простых и информативных параметров, характеризующих наличие глубоких центров прилипания в электрофотографических слоях, — остаточный потенциал. Условный остаточный потенциал слоев $U_{ост}$ оценивали при освещении заряженных в положительной короне слоев сильнопоглощаемым светом с длиной волны $\lambda=295$ нм при напряженности электрического поля $E=5 \cdot 10^7$ В/м. Экспозицию выбирали такой, чтобы она десятикратно превышала экспозицию, необходимую для достижения половины начального поверхностного потенциала слоев при той же длине волны света. Толщину слоев варьировали от 2 до 10 мкм.

Для полива слоев готовили 20%-ный раствор ПЭПК в толуоле марки «ч.д.а.» или в 1,2-дихлорэтаноле. Дихлорэтан перед применением выдерживали над P_2O_5 и перегоняли. Полученный раствор олигомера наносили на стекло с электропроводным слоем SnO_2 и высушивали при $60-70^\circ$ в течение 8–10 ч. Толщину слоев измеряли микроинтерферометром Линника МИИ-4. Электрофотографические измерения проводили при комнатной температуре, перед измерениями слои адаптировали к темноте не менее 1 сут.

Очистку ПЭПК проводили следующими способами.

1. Обработка активированным углем. Готовили 10%-ный раствор ПЭПК в дихлорэтаноле и добавляли гранулированный активированный уголь. Соотношение ПЭПК : уголь 2 : 1 (по массе). Перемешивали при комнатной температуре 4–6 ч. После этого раствор фильтровали через бумажный фильтр средней плотности. ПЭПК выделяли осаждением в гексан.

2. Фильтрование через слой Al_2O_3 или силикагеля. Готовили 12,5%-ный раствор ПЭПК в толуоле или ксилоле и пропускали его через предварительно приготовленный на стеклянном фильтре слой адсорбента. Толщина слоя в зависимости от объема очищаемого ПЭПК составляла 2–4 см. По окончании фильтрации адсорбент промывали растворителем и фильтрат добавляли к очищенному раствору. Олигомер выделяли осаждением в гексан.

3. Ионообменный метод очистки. Готовили 10%-ный раствор ПЭПК в толуоле или ксилоле и пропускали через колонку с катионитом КУ-2. Катионит предварительно переводили в Н-форму. Высота столбика катионита 25–30 см. ПЭПК выделяли осаждением в гексан.

Кроме указанных методов очистку ПЭПК еще осуществляли осаждением олигомера из толуольного раствора в этанол и гексан.

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение ПЭПК оценивали методом гель-проникающей хроматографии по методике, описанной в работе [11].

Для сенсibilизации слоев ПЭПК использовали электроноакцепторное соединение 2,4,7-тринитрофлуоренон, которое с карбазолильным хромофором образует КНЗ, и представитель пирилиевых солей — 2,6-динафтил-4-анизилпириллитетрафторборат. Фотографическую чувствительность слоев оценивали по полуспаду положительного поверхностного потенциала. Напряженность электрического поля составляла $5 \cdot 10^7$ В/м.

Сначала оценивали влияние типа растворителя на значение условного $U_{ост}$ изготовленных слоев. Показано, что значение $U_{ост}$ практически не зависит от типа растворителя и поэтому в дальнейшем приведены результаты, полученные со слоями ПЭПК, для изготовления которых применяли 1,2-дихлорэтан.

В табл. 1 приведены результаты измерений некоторых электрофотографических параметров разными способами очищенных образцов одной партии ПЭПК. Приведенные в таблице значения условного $U_{ост}$, определенные при приблизительно одинаковых толщинах слоев, показывают, что

Фотографическая чувствительность слоев ПЭПК, содержащих 3 мол.%
2,4,7-тринитрофлуоренона

ПЭПК	Толщина слоя, мкм	$U_{ост}$, %	Чувствительность, м ² /Дж при λ , нм			
			295	345	400	450
Исходный	4,2	13,5	5,0	6,4	2,3	1,6
Обработанный активирован- ным углем	4,1	5	8,5	9,2	2,7	2,2
Обработанный Al ₂ O ₃	4,3	5	7,5	8,9	2,7	2,4

Таблица 3

Фотографическая чувствительность слоев ПЭПК, содержащих 0,5 мол.%
2,6-динафтил-4-анизилпирилийтетрафторбората

ПЭПК	Толщина слоя, мкм	$U_{ост}$, %	Чувствительность, м ² /Дж при λ , нм		
			295	345	450
Исходный	4,4	1	56,5	57,5	29,5
Обработанный активированным углем	4,2	1	60	61	32,5
Обработанный Al ₂ O ₃	4,5	1	60	59,5	32

поглощения олигомерного фотополупроводника (295 и 345 нм), в первой полосе поглощения пирилиевого сенсибилизатора (450 нм) и в полосе переноса заряда в комплексе между карбазолильным хромофором и тринитрофлуореноном (400 и 450 нм). Как следует из табл. 2, в случае сенсибилизации тринитрофлуореноном фотографическая чувствительность слоев очищенных ПЭПК заметно выше, чем у исходного ПЭПК, однако в случае пирилиевой соли (табл. 3) разница в чувствительности слоев незначительна. Это, по-видимому, можно объяснить способностью пирилиевого катиона разрушать центры глубокого прилипания дырок в слоях ПЭПК [12].

Таким образом, полученные в данной работе результаты по очистке ПЭПК показывают, что обработка его растворов активированным углем, пропусканием через слой силикагеля или Al₂O₃ приводит к существенному понижению остаточного потенциала слоев. С целью улучшения электрофотографических характеристик этого олигомерного фотополупроводника, по-видимому, целесообразно один из способов очистки включить в технологическую схему изготовления ПЭПК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ундзенас А. И., Гайдялис В. И., Сидаравичюс И. Б. и др. А. с. 503200 (СССР). Оубл. в Б. И., 1976, № 6, с. 110.
2. Gill W. D. J. Appl. Phys., 1972, v. 43, № 12, p. 5033.
3. Gaidelis V., Kriščiūnas V., Montrimas E. Thin Solid Films, 1976, v. 38, p. 9.
4. Pfister G., Williams D. J. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 6, p. 2416.
5. Гайдялис В. И., Монтримас Э. И., Пажера А. А. Литов. физ. сб., 1979, т. 19, № 3, с. 383.
6. Patora J. Electron. Technology, 1971, v. 4, p. 3.
7. Reicroft P. J., Takahashi K. Thin Solid Films, 1977, v. 46, p. 321.
8. Reicroft P. J., Takahashi K. J. Non-Cryst. Solids, 1975, v. 17, p. 71.
9. Ундзенас А. И. Литов. физ. сб., 1983, т. 23, № 2, с. 76.
10. Ундзенас А. И., Урбонавичене Я. И., Сидаравичюс И. Б. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1984, т. 29, № 6, с. 438.
11. Cražulevičius J. V., Duobinis N. K., Kavaliūnas R. J. J. Liquid Chromatogr., 1984, v. 7, № 9, p. 1823.
12. Ундзенас А. И. Литов. физ. сб., 1983, т. 23, № 3, с. 106.

Поступила в редакцию
3.VII.1985

МАСЛЮК А. Ф., БЕРЕЗНИЦКИЙ Г. К., СОПИНА И. М.,
КЕРЧА С. Ф., ХРАНОВСКИЙ В. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОСЛОЙНОЙ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАТИОНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОУРЕТАНОВ

Данные сенситометрических и кинетических исследований фотоиницированной послойной полимеризации олигоуретанаакрилатов (ОУА), олигоуретанаминоакрилатов (ОУАА) и катионсодержащих полимеризационноспособных олигоуретанов (КПОУ) показали, что с увеличением содержания концевых метакрилатных групп в системе наблюдается уменьшение скорости послойной фотополимеризации. Эта особенность объяснена с точки зрения структурных изменений в сетчатом полимере. Увеличение концентрации третичных аминов в реакционной системе ОУАА и катионных центров в КПОУ обуславливает понижение скорости послойной полимеризации по причине замедляющего действия этих функциональных групп на полимеризацию. Показано, что по увеличению скорости фотополимеризации исследованные олигоуретаны при равных условиях можно расположить в ряд $\text{КПОУ} < \text{ОУАА} < \text{ОУА}$.

В последние годы значительный интерес вызывают нонсодержащие полимерные, олигомерные и мономерные соединения вследствие их способности улучшать механические, термические, эмульгирующие и иные свойства светочувствительных композиций [1, 2]. Отличительная особенность уретановых иономеров состоит в том, что наряду с ценными свойствами, присущими классу полиуретанов, они имеют все свойства нонсодержащих полимеров [3]. В связи с этим особый интерес представляют созданные новые катионоактивные полимеризационноспособные олигоуретаны (КПОУ) и жидкие фотополимеризующиеся композиции (ЖФПК) на их основе, отверждаемые в полимерный материал при термо- и фотоиницированной полимеризации и имеющие способность к самоэмульгированию в нейтральной или слабокислой водных средах [4], что особенно ценно при изготовлении фотополимерных печатающих форм.

Цель данной работы — выяснение влияния природы и содержания концевых функциональных групп ионогенных олигоуретанов (КПОУ) на фотографические и кинетические параметры фотополимеризации.

Сенситометрические и кинетические исследования фотоиницированной полимеризации олигоуретанаминоакрилатов (ОУАА) и КПОУ в массе проводили при температуре 298 К по методике, описанной в работе [5]. Из характеристических кривых, выражающих зависимость толщины образованного полимера d (мм) от поглощенной энергии H_i (Дж/м²) (рис. 1), находили светочувствительности пороговую $S_{d=0} = \lim_{d \rightarrow 0} 1/H_{d=0}$

и критерциальную $S_{d=1} = 1/H_{d=1}$ при толщине образованного полимера, равной 1 мм (рис. 1).

Скорость послойной фотополимеризации $W_{p,d}$ (мм/с) рассчитывали из спектральной (365 нм) сенситометрической кривой $d_i = f(H_i)$ в области ее фотографической широты [6]. Исследовали ОУАА и полученные на их основе КПОУ. Олигоуретанаминоакрилаты синтезировали на основе олигооксипропиленгликоля с молек. массой 2000 (ОПГ-2000), 2,4-толуиленидиэтилендицианата и монофункциональных соединений, которые представляют собой смесь монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ), β-диэтил-аминоэтанола (ДАЭ) и пропилового спирта (ПС) в различном мольном соотношении (табл. 1, 2). При обработке ОУАА солеобразующими реагентами (уксусной кислотой или галогеналкилом — CH_3J) получали КПОУ. В качестве фотоинициатора полимеризации применяли изобутиловый

Кинетические и фотографические параметры полимеризации ОУАА — 2000Т при изменении в олигомерной цепи концентрации метакрилатных групп

№ образца	Соотношение в ОУАА — 2000Т конечных функциональных компонентов МЭГ : ДАЭ : ПС, моль	Концентрация в системе ОУАА — 2000Т метакрилатных групп, $1 \cdot 10^{-2}$, моль/л	Индукционный период, τ_0 , с	Скорость фотополимеризации, $W_p, d \cdot 10^{-4}$, мм·м ² /Дж	Светочувствительность $S \cdot 10^{-1}$, м ² /Дж	
					$S_{d=0}$	$S_{d=1}$
1	1,0 : 0 : 1,0	38,0	30	9,8	15	5,9
2	2,0 : 0 : 0	75,0	30	2,5	14,7	2,0
3	1,75 : 0,25 : 0	65,0	40	3,0	13,5	2,1
4	1,50 : 0,25 : 0,25	56,0	40	3,1	13,5	2,3
5	1,25 : 0,25 : 0,50	47,5	40	3,2	13,5	2,5
6	1,0 : 0,25 : 0,75	38,3	42	3,4	11,7	2,7
7	0,75 : 0,25 : 1,00	28,5	42	3,7	11,0	3,0

Примечание. Концентрация третичных аминогрупп — $9,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л; концентрация БЭБ — $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Таблица 2

Кинетические и фотографические параметры полимеризации ОУАА — 2000Т и КПОУ — 2000Т при изменении в системе концентрации третичных аминогрупп

№ образца	Соотношение в ОУАА — 2000Т конечных функциональных компонентов МЭГ : ДАЭ : ПС, моль	Концентрация в системе ОУАА — 2000Т третичных аминогрупп, $1 \cdot 10^{-2}$, моль/л	Концентрация солеобразующего реагента (уксусная к-та) в системе КПОУ — 2000Т, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л	Индукционный период, τ_0 , с	Скорость фотополимеризации $W_p, d \cdot 10^{-4}$, мм·м ² /Дж	Светочувствительность $S \cdot 10^{-1}$, м ² /Дж	
						$S_{d=0}$	$S_{d=1}$
1	1,0 : 1,0 : 0	37,3	74,6	35/50	5,3/3,3	15/10,8	3,8/2,6
2	1,0 : 0,75 : 0,25	27,7	55,4	30/50	6,2/3,6	18/10,8	4,2/2,7
3	1,0 : 0,5 : 0,5	18,7	39,4	35/50	7,5/3,8	15/10,8	4,5/2,8
4	1,0 : 0,15 : 0,85	5,5	11,0	30/55	9,1/4,2	18/10,0	5,6/3,0
5	1,0 : 0 : 1,0	0	0	30	9,80	15	5,9
6	1,25 : 0,25 : 0,5 CH ₃ I	9,5	9,5	135	0,6	4,0	0,50

Примечание. Концентрация в системе ОУАА — 2000Т метакрилатных групп — $37,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Концентрация БЭБ — $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В числителе данные для ОУАА — 2000Т, в знаменателе для КПОУ — 2000Т.

эфир бензона (БЭБ). Источником УФ-излучения служила УФ-лампа ДРУФЗ-125 с монохроматической длиной волны $\lambda=365$ нм, энергетическая освещенность которой в приемной плоскости сенситометра, измеренная термоэлементом ЛЭТИ, равна $17,3$ Вт/м². Применение пропильного спирта обусловлено регулированием в реакционной системе статистического постоянства содержания метакрилатных и третичных аминогрупп при сохранении практически неизменной средней молекулярной массы олигомера.

На рис. 1 приведены типичные характеристические кривые, выражающие зависимость $d_i=f(I_i)$ процесса послойной фотополимеризации ОУАА при изменении концентрации концевых метакрилатных и постоянстве третичных аминогрупп ($9,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Рассчитанные по этим кривым кинетические и фотографические параметры полимеризации (табл. 1) свидетельствуют о том, что с уменьшением концентрации метакрилатных групп в единице объема реакционной массы скорость послойной фотополимеризации и критериальная светочувствительность $S_{d=1}$ возрастают, в то время как пороговая светочувствительность $S_{d=0}$ уменьшается незначительно при довольно высоком абсолютном значении. Индукционный период практически остается без изменения 40–42 с (образцы 3–7).

При сравнительном рассмотрении процесса фотополимеризации трех типов олигоуретанов, а именно, олигоуретанакирлата (ОУАА-2000Т) (табл. 1, образец 1), олигоуретанаминоакрилата (ОУАА-2000Т) и катион-содержащего полимеризационноспособного олигоуретана (КПОУ-2000Т)

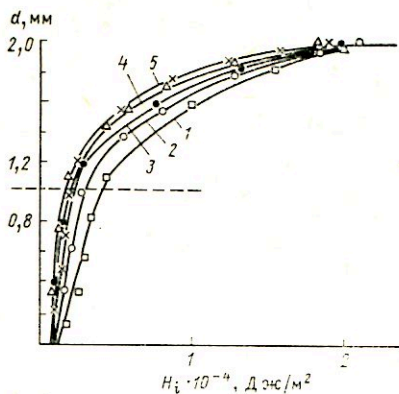


Рис. 1

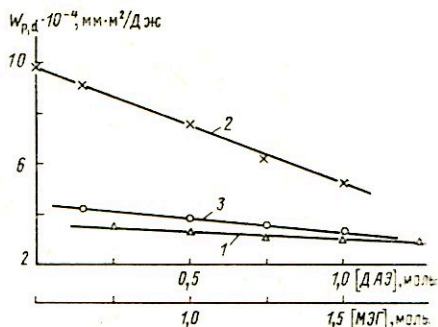


Рис. 2

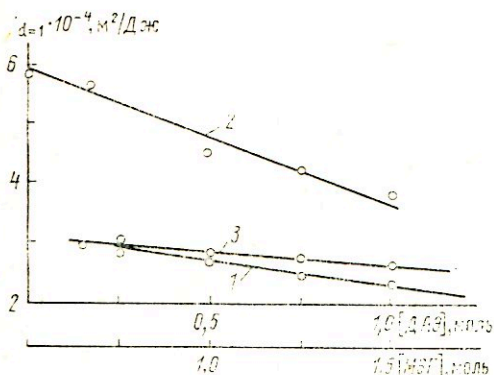


Рис. 3

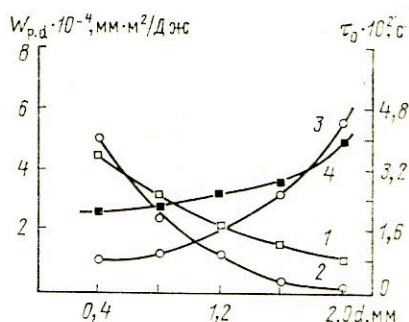


Рис. 4

Рис. 1. Спектральные характеристические кривые послойной фотополимеризации ОУАА — 2000Г, выражающие зависимость толщины образуемого полимера d от поглощенной энергии при изменении концентрации конечных метакрилатных групп (моль): 1,72 (1), 1,5 (2), 1,25 (3), 1,0 (4), 0,75 (5)

Рис. 2. Зависимость $W_{p,d}$ от изменения в олигомерной цепи (моль) концентрации конечных метакрилатных групп [МЭГ] (1), третичных аминогрупп [ДАЭ] (2) и катионных центров [ДАЭ]⁺ (3)

Рис. 3. Зависимость $S_{d=1}$ от изменения в олигоуретановой цепи концентрации конечных метакрилатных групп (моль) [МЭГ] (1), третичных аминогрупп [ДАЭ] (2) и катионных центров [ДАЭ]⁺ (3)

Рис. 4. Изменение $W_{p,d}$ (1, 2) и τ_0 (3, 4) от $d \lambda = 365$ нм: ОУА — 2000Г — (1, 3), ОУАА — 2000Г (МЭГ/ДАЭ=1,4/0,6 моль) (2, 4)

(табл. 2, образец 1) наблюдается уменьшение $W_{p,d}$ и $S_{d=1}$ соответственно 9,8 и 5,9; 5,3 и 3,8; 3,3 и 2,6 мм/с (мм²/Дж) при постоянстве концентрации метакрилатных групп (38 моль/л). Значительное увеличение $W_{p,d}$ и $S_{d=1}$ в ряду олигоуретанов КПОУ < ОУАА < ОУА обусловлено повышением пропускающей способности УФ-излучения системой в области ее светочувствительности, т. е. в области поглощения фотоинициатора (БЭБ) (340—350 нм) [5].

Вызывает интерес экспериментальный факт увеличения скорости послойной фотополимеризации при уменьшении концентрации метакрилатных групп в единице объема реакционной массы (табл. 1, образцы 2—7). Это кажущееся аномальное явление можно объяснить, если предположить, что при последовательном уменьшении концентрации конечных метакрилатных групп в ОУАА происходит уменьшение эффективной плотности шивок (узлов) в единице объема трехмерного полимера, полученного на их основе. Уменьшение густоты шивок полимера обуславливает повыше-

ние подвижности (эластичности) трехмерной структуры сетки. В результате повышенной гибкости элементов каркаса сетки увеличивается подвижность олигомерных цепей ОУАА. Следовательно, совокупность этих причин и обуславливает рост реакционной способности концевых метакрилатных групп ОУАА — 2000Т при уменьшении их концентрации. Аналогичная зависимость увеличения скорости терминирующей полимеризации от концентрации метакрилатных групп наблюдалась ранее для олигоэфиракрилатов [7] и олигоуретанакрилатов [8].

С другой стороны, увеличение в олигоуретановой цепи ОУАА — 2000Т содержания третичных аминогрупп от 0 до 1,0 моля (в реакционной массе от 0 до $37,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при сохранении постоянства концентрации метакрилатных групп в олигомерной цепи 1,0 моль (в реакционной массе $37,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) приводит к значительному уменьшению скорости фотополимеризации от 9,8 до 5,3 мм·м²/Дж (табл. 2, рис. 2). Таким же образом уменьшается $S_{d=1}$ (табл. 2, рис. 3). Характер изменения $S_{d=0}$ и τ_0 остается при этом практически постоянным (табл. 2).

Исследование полимеризационноспособных катионсодержащих олигоуретанов, полученных на основе тех же ОУАА — 2000Т, показывает, что с увеличением содержания ионных (катионных) центров от 0,15 до 1,0 моля на одну молекулу КПОУ — 2000Т происходит также уменьшение $W_{p,d}$ и $S_{d=1}$, хотя эта зависимость и выражена менее существенно. Об этом свидетельствует наклон кривых β на рис. 2 и 3.

Снижение скорости фотополимеризации и критериальной светочувствительности при отверждении ОУАА — 2000Т с увеличением концентрации третичного амма в его цепи, по-видимому, обусловлено способностью данного олигоуретана к оказанию слабого ингибирующего (замедляющего) влияния при УФ-облучении [9]. Замедление процесса фотополимеризации может осуществляться вследствие наличия подвижного атома водорода у α -углеродного атома этиленовой группы третичного азота [10]. При фотоллизе изобутилового эфира бензоина происходит образование двух активных радикалов (акцепторов протонов), дезактивация которых может происходить за счет протоно-донорной способности α -углеродного атома любой этиленовой группы третичного атома азота. Образованные таким образом радикалы малоактивны и практически не участвуют в полимеризации. Поэтому с повышением концентрации третичных аминогрупп увеличивается дезактивация БЭБ, приводящая к снижению $W_{p,d}$ и $S_{d=1}$. В случае КПОУ — 2000Т наблюдается еще более сильное проявление замедляющего действия фотополимеризации. Следует также отметить, что во всех случаях $W_{p,d}$ и $S_{d=1}$ носит четко выраженный линейный характер.

В то же время обращает внимание тот факт, что фотографические и

Таблица 3

Влияние концентрации фотоинициатора (БЭБ) на кинетические и фотографические параметры фотополимеризации ОУАА — 2000Т (МЭГ : ДАЭ = 1,25 : 0,75)

№ образца	Концентрация БЭБ $1 \cdot 10^{-2}$, моль/л	Индукционный период, τ_0 , с	Скорость фотополимеризации $W_{p,d} \cdot 10^{-4}$, мм·м ² /Дж	Светочувствительность $S \cdot 10^{-4}$ м ² /Дж	
				$S_{d=0}$	$S_{d=1}$
1	0,40	220	0,56	0,6	0,3
2	1,20	195	0,85	1,2	0,6
3	2,80	75	2,50	6,3	2,6
4	9,90	25	1,80	10,7	2,4
5	19,80	15	0,95	12,0	1,8
6	2,80*	30	2,50	14,7	2,0

* Фотополимеризация ОУА — 2000Т.

кинетические параметры КПОУ, полученного по реакции кватернизации (солеобразующего реагента CH_3J), как это видно из данных табл. 2 (образец 6), во много раз ниже таковых для ОУАА (табл. 1, образец 5) и КПОУ, полученного по реакции протонизации (солеобразующий реагент CH_3COOH).

Сенситометрические и кинетические исследования системы ОУАА — 2000Т (МЭГ : ДАЭ = 1,25 : 0,75 молей) в широком диапазоне концентраций фотоинициатора БЭБ показали (табл. 3), что с увеличением концентрации БЭБ происходит уменьшение τ_0 и увеличение $S_{d=0}$. Однако скорость реакции фотополимеризации и критериальная светочувствительность носят экстремальную зависимость от содержания БЭБ с максимумом $W_{p,d} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ мм \cdot м 2 /Дж и $S_{d=1} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ м 2 /Дж, для которых концентрация БЭБ равна $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Резкое падение $W_{p,d}$ при концентрации БЭБ, равной $9,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, обусловлено, как это следует из УФ-спектров, которые здесь не приведены, значительным увеличением поглощающей УФ-излучение способности (уменьшением пропускания) последним в области максимума светочувствительности реакционной массы ($\lambda_{\text{max}} = 350$ нм).

Фотоиницированная полимеризация ОУА и ОУАА имеет послойный характер [5], как это следует из рис. 4, на котором приведены сравнительные кинетические кривые скорости послойной фотополимеризации этих олигоуретанов. Данные рис. 4 показывают, что скорость послойной полимеризации ОУАА с увеличением толщины слоя олигомера падает значительно быстрее, чем ОУА. Это указывает на то, что при полимеризации ОУА можно достичь больших толщин по сравнению с ОУАА. В то же время индукционный период для ОУАА, начиная с толщины 1,7 мм, резко возрастает, хотя при толщине 0,4 мм τ_0 при фотополимеризации ОУА составляет 210 с, а для ОУАА — 80 с. Из этих данных можно заключить, что на основе олигоуретанамиоакрилатов целесообразно формировать с большой скоростью полимерный пленочный материал небольших толщин. Напротив, использование ОУА позволяет получать полимерный материал сравнительно большой толщины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Ноевко В. Г. Синтез и физико-химия полимеров, 1977, № 21, с. 83–90.
2. Dieterich D. *Angew. Macromol. Chemil*, 1981, v. 98, № 1568, s. 133–165.
3. Греков А. П. Синтез и физико-химия полимеров, 1977, № 21, с. 48–55.
4. Липатов Ю. С., Маслюк А. Ф., Сопина И. М. и др. А. с. 895999 (СССР). Способ получения полимеризационноспособных олигоуретанов. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 1.
5. Маслюк А. Ф., Храновский В. А., Сопина И. М. и др. *Высокомолекуляр. соединения*, Сер. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2586.
6. Маслюк А. Ф., Микулин Э. В., Сопина И. М., Антонов А. И. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, 1981, т. 26, № 5, с. 344.
7. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. *Полиэфиракрилаты*. М.: Наука, 1967. 372 с.
8. Спириц Ю. Л., Маслюк А. Ф., Магдинец В. В. *Высокомолекуляр. соединения*, Сер. А, 1972, т. 14, № 2, с. 317.
9. Леплялин Г. В. Синтез и свойства полимеров. Уфа: Башк. кн. изд-во, 1974, с. 49.
10. Ghosh P., Chowdhury D. K., *Vanduyopadhyay A. R. J. Macromol. Sci. Chem.*, 1983, v. 20A, № 5–6, p. 549–555.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
6.VII.1985

кинетические параметры КПОУ, полученного по реакции кватернизации (солеобразующего реагента CH_3J), как это видно из данных табл. 2 (образец 6), во много раз ниже таковых для ОУАА (табл. 1, образец 5) и КПОУ, полученного по реакции протонизации (солеобразующий реагент CH_3COOH).

Сенситометрические и кинетические исследования системы ОУАА — 2000Т (МЭГ : ДАЭ = 1,25 : 0,75 молей) в широком диапазоне концентраций фотоинициатора БЭБ показали (табл. 3), что с увеличением концентрации БЭБ происходит уменьшение τ_0 и увеличение $S_{d=0}$. Однако скорость реакции фотополимеризации и критериальная светочувствительность носят экстремальную зависимость от содержания БЭБ с максимумом $W_{p,d} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ мм \cdot м 2 /Дж и $S_{d=1} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ м 2 /Дж, для которых концентрация БЭБ равна $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Резкое падение $W_{p,d}$ при концентрации БЭБ, равной $9,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л, обусловлено, как это следует из УФ-спектров, которые здесь не приведены, значительным увеличением поглощающей УФ-излучение способности (уменьшением пропускания) последним в области максимума светочувствительности реакционной массы ($\lambda_{\text{max}} = 350$ нм).

Фотоиницированная полимеризация ОУА и ОУАА имеет послышной характер [5], как это следует из рис. 4, на котором приведены сравнительные кинетические кривые скорости послышной фотополимеризации этих олигоуретанов. Данные рис. 4 показывают, что скорость послышной полимеризации ОУАА с увеличением толщины слоя олигомера падает значительно быстрее, чем ОУА. Это указывает на то, что при полимеризации ОУА можно достичь больших толщин по сравнению с ОУАА. В то же время индукционный период для ОУАА, начиная с толщины 1,7 мм, резко возрастает, хотя при толщине 0,4 мм τ_0 при фотополимеризации ОУА составляет 210 с, а для ОУАА — 80 с. Из этих данных можно заключить, что на основе олигоуретанамипоакрилатов целесообразно формировать с большой скоростью полимерный пленочный материал небольших толщин. Напротив, использование ОУА позволяет получать полимерный материал сравнительно большой толщины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Ноевко В. Г. Синтез и физико-химия полимеров, 1977, № 21, с. 83–90.
2. Dieterich D. *Angew. Macromol. Chem.*, 1981, v. 98, № 1568, s. 133–165.
3. Греков А. П. Синтез и физико-химия полимеров, 1977, № 21, с. 48–55.
4. Липатов Ю. С., Маслюк А. Ф., Сопина И. М. и др. А. с. 895999 (СССР). Способ получения полимеризационноспособных олигоуретанов. — Оpubл. в Б. И., 1982, № 1.
5. Маслюк А. Ф., Храновский В. А., Сопина И. М. и др. Высокомолекуляр. соединения, Сер. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2586.
6. Маслюк А. Ф., Микулин Э. В., Сопина И. М., Антонов А. И. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1981, т. 26, № 5, с. 344.
7. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
8. Спириг Ю. Л., Маслюк А. Ф., Магдинец В. В. Высокомолекуляр. соединения, Сер. А, 1972, т. 14, № 2, с. 317.
9. Леплялин Г. В. Синтез и свойства полимеров. Уфа: Башк. кн. изд-во, 1974, с. 49.
10. Ghosh P., Chowdhury D. K., Vandyopadhyay A. R. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1983, v. 20A, № 5–6, p. 549–555.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
6.VII.1985

ДУГЛАВ Л. Н., МИТРОФАНОВ Ю. Ф., МЕЙКЛЯР П. В.

ОТНОСИТЕЛЬНЫЙ КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОЭФФЕКТА И ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕКТРАЛЬНО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СЛОЕВ

Исследована эффективность использования поглощенной красителем световой энергии на разных стадиях фотографического процесса. Показано, что для исследованных красителей относительный квантовый выход фотоэффекта выше относительного квантового выхода фотографической чувствительности. Изучено влияние вакуума, газовой среды и температуры на эффективность спектральной сенсibilизации фотоэффекта и фотографической чувствительности.

При обсуждении механизма спектральной сенсibilизации в рамках переноса электрона от молекулы красителя к галогениду серебра значительное место отводят величинам полярографических потенциалов красителя [1], которые связывают с положениями его основного и возбужденного уровней. Так, в работах [2, 3] показано, что краситель сенсibilизирует только в том случае, если его возбужденный уровень расположен вблизи или выше дна зоны проводимости AgHal .

Вместе с тем имеются предположения [4–6], согласно которым фотоэлектрон от возбужденной молекулы красителя переходит не в зону проводимости AgHal , а непосредственно на ближайший поверхностный подвижный ион серебра, и, таким образом, принимает участие в процессе образования скрытого фотографического изображения. В этом случае, с одной стороны, становится несущественным относительное расположение энергетических уровней AgHal и красителя, а с другой, при наличии сенсibilизирующего действия красителя может не наблюдаться сенсibilизированный фотоэффект.

Известно также, что на процесс спектральной сенсibilизации значительное влияние оказывают природа газовой среды и температура [7].

Для выяснения зависимости эффекта спектральной сенсibilизации от величины окислительно-восстановительных потенциалов красителей на стадии генерации фотоэлектронов и на стадии образования центров проявления нами сопоставлены данные по фотоэлектрической и фотографической чувствительностям эмульсионных слоев, спектрально сенсibilизированных 32 цианиновыми красителями с различными значениями полярографических потенциалов полуволн окисления и восстановления ($E_{1/2}^{\text{ox}}$

и $E_{1/2}^{\text{red}}$). В таблице приведены данные о некоторых из примененных красителей. Высокочувствительную аммиачную $\text{AgBr}(\text{J})$ -эмульсию (4 мол% AgJ), содержащую микрокристаллы со средним линейным размером $d = 0.8$ мкм, подвергали химическому созреванию в присутствии тиосульфата натрия и роданистого золота. Исследования проводили в диапазоне температур 20–80° при нормальном и пониженном давлении, а также в атмосфере кислорода и водорода.

Фотоэлектрическую чувствительность определяли методом конденсаторной фото-э. д. с. при импульсном освещении ($\sim 10^{-6}$ с) образца либо в области собственного поглощения AgHal ($\lambda = 430$ нм), либо в области спектральной сенсibilизации (λ_{max} красителя) [8]. Измеряли амплитудное значение фото-э. д. с. (V) и время ее релаксации (τ). Температуру образца варьировали путем изменения температуры заднего электрода измерительного конденсатора и контролировали медьконстантановой тер-

мопарой. Конструкция измерительной ячейки позволяла проводить исследования в вакууме ($133 \cdot 10^{-4}$ Па) и газовых средах [9].

В обычных условиях спектральную чувствительность (S_λ) и коэффициент поглощения (A_λ) определяли по стандартной методике соответственно на спектросенситометре ИСП-73 и спектрофотометре с интегрирующим шаром СФ-10. В условиях вакуума, газовой среды и при повышенных температурах для нахождения S_λ и A_λ экспонирование образцов проводили на установке для измерений фото-э. д. с. При определении S_λ передний электрод конденсатора заменяли ступенчатым оптическим микроклином. Величину A_λ оценивали, измеряя коэффициент отражения фотографического слоя, помещенного вместе с конденсатором в специально изготовленный интегрирующий шар, и коэффициент пропускания. Последний определяли по фотографической чувствительности эмульсионного слоя, перед которым помещали исследуемый образец. Экспонирование проводили импульсом света ($\sim 10^{-6}$ с) или светом лампы накаливания, проходящим через механический затвор с выдержкой $1/20$ с.

Число квантов света, падающих на 1 см^2 образца в течение одного импульса, составляло $7 \cdot 10^{10}$ для $\lambda=430$ нм, $2 \cdot 10^{11}$ для $\lambda=550$ нм и $3 \cdot 10^{11}$ для $\lambda=680$ нм, что соответствовало линейным участкам характеристической кривой.

Эффективность использования поглощенной красителем световой энергии определена на разных стадиях фотографического процесса измерением относительного квантового выхода спектральной сенсбилизации фотоэффекта (φ_2) и фотографической чувствительности (φ_1). Относительный квантовый выход фотографической чувствительности находили в соответствии с выражением [10]:

$$\varphi_1 = \frac{S_{\lambda \max} 430 A_{430}}{S_{430} \lambda_{\max} A_{\lambda \max}} \quad (1)$$

Для относительного квантового выхода фотоэлектрической чувствительности использовали аналогичное выражение

$$\varphi_2 = \frac{V_{\lambda \max} 430 A_{430} K_{430}}{V_{430} \lambda_{\max} A_{\lambda \max} K_{\lambda \max}} \quad (2)$$

Здесь $S_{\lambda \max}$ и S_{430} — фотографические чувствительности, $A_{\lambda \max}$ и A_{430} — коэффициенты поглощения, $V_{\lambda \max}$ и V_{430} — амплитудные значения фото-э. д. с., $K_{\lambda \max}$ и K_{430} — относительные значения световой энергии, падающей на образец в течение импульса света с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения красителя в адсорбированном состоянии или области поглощения галогенида серебра.



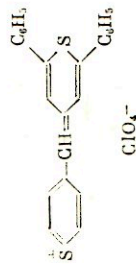
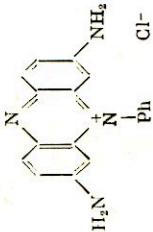
На рис. 1 представлено соотношение φ_1 и φ_2 , из которого следует полное соответствие между способностью красителей к спектральной сенсбилизации фотоэффекта и фотографической чувствительностью. При этом значения φ_1 и φ_2 связаны с положением возбужденного уровня красителя, т. е. с его $E_{1/2}^{\text{Red}}$. При $|E_{1/2}^{\text{Red}}| \leq 0,87$ В спектральная фотографическая чувствительность была пренебрежимо мала, а фото-э. д. с. не регистрировалась из-за малой величины сигнала, находящейся за пределами чувствительности установки (таблица). Полученные результаты позволяют сделать заключение, что для изученной группы красителей процесс спектральной сенсбилизации происходит с переходом электронов в зону проводимости галогенида серебра.

Кроме того, на рис. 1 видно, что тангенс угла наклона графика больше единицы. Это значит, что для красителей, у которых эффективность спектральной сенсбилизации достаточно высока, выполнялось соотношение $\varphi_2 > \varphi_1$. Такое соотношение указывает на более высокую эффективность процесса генерации фотоэлектронов при действии света в области погло-

Физико-химические характеристики красителей

Номер красителя	Структурная формула	Концентрация, моль/моль AgHal	λ_{max} сенсibilизации, нм	$E_{1/2}^{\text{Ox}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Red}}$, В	Φ_1	Φ_2
1		$1,0 \cdot 10^{-4}$	560	0,70	-1,50	1,45	2,50
2		$1,0 \cdot 10^{-4}$	580	0,64	-1,53	0,90	1,56
3		$1,4 \cdot 10^{-4}$	540	0,71	-1,48	0,85	1,12
4		$1,4 \cdot 10^{-4}$	500	0,69	-1,58	0,80	1,20

Номер красителя	Структурная формула	Концентрация, моль/моль AgHal	λ_{max} сенсификации, нм	$E_{1/2}^{\text{Ox}}$, В	$E_{1/2}^{\text{Red}}$, В	Φ_1	Φ_2
5	<p>CF₃O₂S</p> <p>N-C₂H₅</p> <p>H₃C₂-N</p> <p>J-</p>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	560	0,76	-1,39	0,69	1,66
6	<p>N-CH₃</p> <p>O</p> <p>J-</p>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	510	0,93	-1,23	0,60	0,80
7	<p>OC₂H₅</p> <p>S</p> <p>CH₃O</p> <p>N-C₂H₅</p> <p>CH₂=CH-CH₂-</p> <p>SO₂C₂H₅-</p> <p>C₂H₅</p>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	680	0,49	-0,97	0,36	1,03
8	<p>N-C₂H₅</p> <p>O</p> <p>CNS-</p>	$1,4 \cdot 10^{-4}$	525	0,94	-1,25	0,22	0,63

Номер красителя	Структурная формула	Концентрация, моль/моль AgHal	λ_{max} сенсбилизации, нм	$E_{1/2}^{\text{ox}}$, В	$E_{1/2}^{\text{red}}$, В	Φ_1	Φ_2
9	 <p style="text-align: center;">J⁻</p>	$4,0 \cdot 10^{-4}$	750	0,19	-0,99	0,19	0,40
10	 <p style="text-align: center;">Br⁻</p>	$4,0 \cdot 10^{-4}$	610	0,99	-0,87	0,08	-
11	 <p style="text-align: center;">ClO₄⁻</p>	$2,0 \cdot 10^{-6}$	630	1,08	-0,46	0,05	-
12	 <p style="text-align: center;">Cl⁻</p>	$4,2 \cdot 10^{-4}$	550	1,28	-0,69	0,05	-

щения красителя по сравнению с эффективностью всего процесса образования центров проявления в этой области спектра. Это свидетельствует о том, что при поглощении света красителем доля фотоэлектронов, расходуемых неэффективно, больше, чем при поглощении света галогенидом серебра. Полученные данные согласуются с результатами нашей работы [11], в которой показано, что центры светочувствительности, образующиеся при химическом созревании с тиосульфатом натрия, приводят к более сильному падению фото-э.д.с. в области поглощения AgHal , чем в области спектральной сенсibilизации.

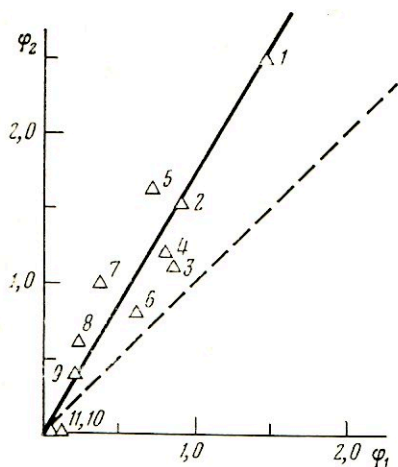


Рис. 1

Рис. 1. Соотношение относительных квантовых выходов фотоэффекта и фотографической чувствительности в эмульсионных слоях с красителями 1–11. Пунктирная прямая проведена под углом 45° к оси абсцисс

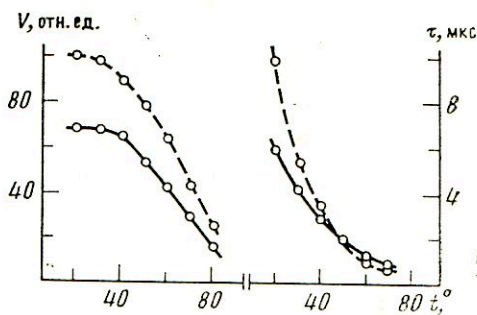


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости амплитуды фото-э.д.с. и времени ее релаксации при действии света с $\lambda=430$ нм (—) и $\lambda=560$ нм (---) на эмульсионный слой с красителем 1

Потеря фотоэлектронов для процесса образования скрытого изображения связана с их участием в конкурентных вторичных реакциях с адсорбированными на поверхности микрокристаллов молекулами O_2 и H_2O , на что указано в работах [5, 7, 12]. Наши исследования, проведенные в вакууме и атмосфере O_2 , подтвердили это. Экспонирование слоев после выдерживания в вакууме в течение 15 ч показало, что по мере уменьшения давления фотографическая чувствительность непрерывно росла и особенно интенсивно в области спектральной сенсibilизации, а степень десенсibilизирующего действия красителей уменьшалась. Такая закономерность наблюдалась и для эффективных сенсibilизаторов, и для типичного десенсibilизатора феносафранина (краситель 12). При экспонировании слоев в атмосфере O_2 , а также после выдерживания экспонированных в вакууме слоев в атмосфере O_2 , фотографическая чувствительность снижалась. Особенно отчетливо действие O_2 выявлялось также в области поглощения красителей. В то же время амплитудное значение и время релаксации фото-э.д.с. практически не изменялись ни при вакуумировании слоев, ни при выдерживании их в атмосфере O_2 , хотя в работе [13] отмечено небольшое увеличение фото-э.д.с. в слоях, находящихся в вакууме. В результате этого при удалении кислорода и влаги ϕ_1 увеличивался, приближаясь к ϕ_2 . Однако при вакуумировании порошков AgBr амплитуда фото-э.д.с. возрастала более чем в 3 раза, а в атмосфере O_2 фото-э.д.с. возвращалась к исходному значению. На фото-э.д.с. в порошке, диспергированном в растворе желатини, так же как и в фотографическом слое, окружающая среда влияния не оказывала. Следовательно, молекулы O_2

и H_2O в большей степени влияют на вторичные процессы в слоях, способствуя участию электронов в реакциях, конкурирующих с образованием скрытого изображения, чем на первичные. При этом действие окружающей среды на первичную стадию фотографического процесса нейтрализуется присутствием желатины.

Экспонирование предварительно вакуумированных фотографических слоев в атмосфере H_2 в течение 15 ч давало прирост фотографической чувствительности, что соответствует литературным данным [7], но не изменяло фотоэлектрических свойств. Это вполне согласуется с гипотезой о восстановительном характере сенсibilизации водородом.

Сравнительное исследование ϕ_1 и ϕ_2 проведено также в области повышенных температур. С ростом температуры до 80° фотографическая чувствительность монотонно повышалась, а амплитуда и время релаксации фото-э.д.с. уменьшались (рис. 2). Спектры поглощения слоев не изменялись при повышении температуры. Значения ϕ_1 и ϕ_2 , а следовательно, и их соотношение оставались постоянными во всем температурном диапазоне. Близкие величины энергий активации ионной проводимости, найденные нами из температурной зависимости τ в области высоких и низких [8] температур, равные $\sim 0,3$ эВ, позволили заключить, что во всем исследованном диапазоне температур процесс релаксации фото-э.д.с. определяется нейтрализацией фотоэлектронов подвижными ионами серебра, концентрация и подвижность которых повышаются с ростом температуры.

Таким образом, из данной работы следует, что имеется корреляция между относительным квантовым выходом фотоэффекта и фотографической чувствительностью, т. е. чем легче осуществляется переход электрона от молекулы красителя в зону проводимости $AgHal$, тем выше относительная фотографическая чувствительность слоя в области спектральной сенсibilизации. Эта закономерность наблюдается независимо от температуры, при которой проводят экспонирование. Внешняя среда в присутствии желатины влияет не на первичный процесс спектральной сенсibilизации, а на вторичные процессы, происходящие в галогениде серебра после захвата электронов.

Авторы признательны Б. И. Шапиро за предоставление красителей и значений их полярографических потенциалов и Т. А. Козеевой за помощь при изготовлении фотографических слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шапиро Б. И. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1977, т. 22, № 2, с. 143.
2. Collier S. S., Gilman P. B. Phot. Sci. Eng., 1972, v. 16, № 6, p. 413.
3. Gilman P. B. Phot. Sci. Eng., 1974, v. 18, № 5, p. 475.
4. Gilman P. B., Evans F. J., Koszelak T. D. Phot. Sci. Eng., 1977, v. 21, № 6, p. 296.
5. Шапиро Б. И. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1981, т. 26, № 3, с. 208.
6. Gilman P. B., Penner T. L. Phot. Sci. Eng., 1984, v. 28, № 6, p. 238.
7. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. с. 162.
8. Дуглав Л. Н., Логинов В. Г., Митрофанов Ю. Ф., Мейкляр П. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1980, т. 25, № 2, с. 120.
9. Дуглав Л. Н., Митрофанов Ю. Ф. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1986, т. 31, № 4, с. 304.
10. Sprence J., Carroll B. H. J. Colloid Chem., 1948, v. 52, № 6, p. 1090.
11. Дуглав Л. Н., Митрофанов Ю. Ф., Мейкляр П. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1981, т. 26, № 3, с. 185.
12. James T. H. Phot. Sci. Eng., 1974, v. 18, № 1, p. 100.
13. Saito M. J. Phot. Sci., 1976, v. 24, № 5-6, p. 205.

Казанский научно-исследовательский
технологический и проектный институт
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию
15.VIII.1985

БУТЕНКО А. Д., ЗРАЖЕВСКИЙ В. А., СОКОЛ В. Ф.

ВЛИЯНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТОВ НА РАЗВИТИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЗАРЯЖЕННОГО ТЕРМОПЛАСТИКА

Развита нелинейная теория развития неустойчивости возмущенной свободной поверхности заряженного термопластика, учитывающая нелинейный характер электрических и гидродинамических натяжений на указанной поверхности термопластика. Исследованы амплитудные и пространственно-частотные характеристики деформации. Для малых амплитуд деформаций выводы нелинейной теории близки к результатам линейной. Показано, что нелинейная теория приводит к ограничению амплитуды возмущенной свободной поверхности термопластика. Наблюдается ряд характерных особенностей пространственных спектров деформации в области амплитуд, для которых линейная теория становится непригодной.

Работы, посвященные исследованию развития неустойчивости свободной поверхности заряженного термопластика [1–6], обычно ограничены рассмотрением линейной задачи. При таком подходе развитие деформации правильно описано только при малых величинах плотности заряда. Для значений плотности, обычно применяемых на практике, выводы линейной теории удовлетворительно описывают только частотные характеристики деформации, чрезмерно завышая величины деформации до неразумных значений. Этот недостаток может быть устранен только в рамках нелинейной теории. Работы, посвященные анализу нелинейности, либо рассматривают статическую задачу ограничения амплитуды деформации [5], либо описывают взаимодействие отдельных гармонических составляющих рельефа, приводящее к нелинейности [7].

В данной работе предпринята попытка учета некоторых нелинейных эффектов, возникающих при развитии деформации свободной поверхности термопластика, имеющей гармонический характер.

Согласно феноменологической теории Ландау [8], существует некоторый пороговый уровень амплитуды возмущений, начиная с которого развитие неустойчивости физической системы становится существенно нелинейным. Если в дифференциальном уравнении, описывающем развитие возмущения, первый нелинейный член, следующий за отрицательным линейным, положителен, то амплитуда возмущения ограничивается и наблюдается «мягкая» неустойчивость, характеризующаяся отсутствием гистерезиса [9]. Для определения динамики развития гармонического возмущения поверхности заряженного термопластика решали систему уравнений Навье — Стокса для несжимаемой ньютоновской жидкости в приближении ползучего течения [10–11]. Для простоты вводили двухмерную систему координат XOZ , где ось OZ перпендикулярна, а ось OX принадлежит невозмущенной свободной поверхности. Динамические граничные условия на возмущенной свободной поверхности $z = \eta(x, t)$ имеют вид [12]

$$\sigma_{im}^{(2)} \cdot n_m - \sigma_{im}^{(1)} \cdot n_m = -T2Hn_i + R_i. \quad (1)$$

Здесь $\sigma_{em} = \mu \left(\frac{\partial v_e}{\partial x_m} + \frac{\partial v_m}{\partial x_e} \right) - p\delta_{em}$ — тензор натяжений, $2H$ — средняя кри-

визна, v — скорость жидкости, p — давление, T — поверхностное натяжение, n — внешняя нормаль к свободной поверхности, R — вектор электрических натяжений на свободной поверхности, μ — вязкость. Кинематическое условие на свободной поверхности

$$\eta_t' + v_x \eta_x' = v_z. \quad (2)$$

Нелинейность обусловлена нелинейными гидродинамическими граничными условиями и нелинейными условиями для компонент электрических полей на возмущенной свободной поверхности. Как будет показано ниже, задача развития возмущения большой амплитуды равномерно заряженной поверхности сводится к решению обыкновенного нелинейного дифференциального уравнения первого порядка

$$\frac{d\eta}{dt} + [K_0 - a_0(\xi) \rho_0^2(t)] \eta + c(\xi) \rho_0^2(t) \eta^3 = 0, \quad (3)$$

где

$$K_0 = \frac{\xi T \left(\frac{1}{2} \operatorname{sh} 2\xi - \xi \right)}{2\mu h (\operatorname{ch}^2 \xi + \xi^2)};$$

$$a_0(\xi) = \frac{4\pi \left[\left(\frac{1}{2} \operatorname{sh} 2\xi - \xi \right) - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \xi^2 \right]}{\varepsilon_2 \left(\operatorname{th} \xi + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) 2\mu (\operatorname{ch}^2 \xi + \xi^2)}.$$

$$c(\xi) = \frac{5\pi}{4} \frac{\left[\xi^2 \left(\frac{1}{2} \operatorname{sh} 2\xi - \xi \right) - \frac{3}{5} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \xi^2 \right]}{\varepsilon_2 \mu \left(\operatorname{th} \xi + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) (\operatorname{ch}^2 \xi + \xi^2)}$$

Здесь h — толщина слоя термопластика, $\xi = \omega h$, ω — пространственная частота, ε — диэлектрическая постоянная. Начальное условие для уравнения (3): $\eta(0) = \eta_n$, где η_n — начальная деформация.

При выводе уравнения (3) ограничиваемся третьей степенью возмущения свободной поверхности, так как это первый положительный нелинейный член уравнения, следующий за отрицательным линейным.

При выводе уравнения (3) развитие электрических и гидродинамических натяжений исследовали с использованием принципов эквивалентной линеаризации Крылова и Боголюбова и приемов квазигармонического анализа [13–14]. Предполагалось, что нелинейная система (термопластический носитель) подвержена действию «нормального» возмущения (т. е. возмущения, экспоненциально зависящего от времени и периодического в плоскости свободной поверхности [9]). В качестве отклика системы принимался компонент действительного отклика, имеющий ту же пространственную форму, что и «нормальное» возмущение.

Возмущение свободной поверхности термопластика развивается под действием нагрузок, самосогласованных с этим возмущением. В свою очередь нагрузки, действующие на свободной границе, определяются напряжениями электрических полей, возникающих при «нормальном» возмущении поверхности:

$$\eta_\omega(t) = \eta_0(t) \cos \omega x. \quad (4)$$

Пусть, как и в [2], компоненты поля определяются выражением для потенциала

$$\varphi = A_i(\omega) + B_i(\omega) z + \{C_{i_1}(\omega) e^{\omega z} + C_{i_2}(\omega) e^{-\omega z}\} \cos \omega x, \quad (5)$$

а следовательно

$$E_{x_i} = \omega \{C_{i_1} e^{\omega z} + C_{i_2} e^{-\omega z}\} \sin \omega x,$$

$$E_{z_i} = -B_i - \omega \{C_{i_1} e^{\omega z} - C_{i_2} e^{-\omega z}\} \cos \omega x \quad (6)$$

($i=1$ для внешней среды и $i=2$ для слоя термопластика, а B_i и C_{ij} — коэффициенты, подлежащие определению). Плотность заряда на невозмущен-

ной свободной поверхности

$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos \omega x. \quad (7)$$

При возмущении поверхности площадь указанной поверхности увеличивается, в результате чего изменяется и плотность заряда. Так как $\rho_s(x) ds = \rho(x) dx$, ds — длина элемента поверхности, то

$$\rho_s(x) = \rho(x) \frac{dx}{ds} = \frac{\rho(x)}{\sqrt{1 + (\eta_x')^2}}. \quad (8)$$

На свободной поверхности $\eta(x, t)$ выполняются граничные условия

$$\begin{aligned} E_{\tau_i}(h + \eta + 0) &= E_{\tau_i}(h + \eta - 0), \\ \epsilon_1 E_{n_i}(h + \eta + 0) - \epsilon_2 E_{n_i}(h + \eta - 0) &= 4\pi \rho_s(x). \end{aligned} \quad (9)$$

Преобразования компонент поля E_{x_i} и E_{z_i} к нормальным E_{n_i} и тангенциальным E_{τ_i} составляющим имеют вид

$$E_{\tau_i} = \frac{E_{x_i} + E_{z_i} \eta_x'}{\sqrt{1 + (\eta_x')^2}}; \quad E_{n_i} = \frac{E_{z_i} - E_{x_i} \eta_x'}{\sqrt{1 + (\eta_x')^2}}. \quad (10)$$

Из условия ограниченности потенциала при $z \rightarrow \infty$ вытекает, что $B_1 = 0$, $C_1 = 0$, $C_2 = -C_2 \exp(-2\xi)$. Для определения коэффициентов C_1 , B_2 и C_2 воспользуемся граничными условиями (9) и преобразованием (10). При этом вводим обозначения $\theta = \omega \eta$ и $\theta_0 = \omega \eta_0$. Отметим, что при разложении экспоненциальных множителей $\exp \theta$ и $\exp(-\theta)$ (в выражениях для компонент электрического поля и компонент гидродинамических натяжений на свободной возмущенной поверхности) присутствуют только нечетные степени величины θ_0 (θ_0 — амплитуда основной гармоник «нормального» возмущения). В дальнейшем, при решении задачи ограничимся третьими степенями величины θ_0 . Это допустимо при выполнении условия $\theta_0^2 \ll 20$, эквивалентного

$$\left(\frac{\eta}{h} \right)_{\max} \ll \frac{5}{\xi_{\text{opt}}} \quad (11)$$

для амплитуды деформации свободной поверхности (ξ_{opt} — безразмерная оптимальная пространственная частота). Справедливость оценки (11) будет показана ниже.

Окончательно для компонент поля получаем выражения

$$E_x = \frac{4\pi \left[\rho_0 \theta_0 + \rho_1 \operatorname{th} \xi \left(1 + \frac{1}{4} \theta_0^2 \right) \right]}{\epsilon_1 \left(\operatorname{th} \xi + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) \sqrt{1 + (\eta_x')^2}} \sin \omega x, \quad (12)$$

$$E_{n_1} = \frac{4\pi \left[\rho_0 \theta_0 \left(1 - \frac{3}{8} \theta_0^2 \right) + \rho_1 \operatorname{th} \xi \left(1 - \frac{1}{8} \theta_0^2 \right) \right]}{\epsilon_1 \left(\operatorname{th} \xi + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) \sqrt{1 + (\eta_x')^2}} \cos \omega x, \quad (13)$$

$$E_{n_2} = -\frac{4\pi \rho_0}{\sqrt{1 + (\eta_x')^2}} + \frac{4\pi \left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \rho_0 \theta_0 \left(1 - \frac{1}{4} \theta_0^2 \right) - \rho_1 \right]}{\epsilon_1 \left(\operatorname{th} \xi + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) \sqrt{1 + (\eta_x')^2}} \cos \omega x. \quad (14)$$

С применением (12–14) определим электрические натяжения R_τ и R_n [2], действующие на свободной возмущенной поверхности, и преобразуем их в

натяжения R_x и R_z в соответствии с формулами

$$R_x = \frac{R_\tau - R_n \eta_x'}{\sqrt{1 + (\eta_x')^2}}, \quad R_z = \frac{R_\tau \eta_x' + R_n}{\sqrt{1 + (\eta_x')^2}}. \quad (15)$$

В дальнейшем ограничимся задачей развития неустойчивости равномерно заряженного термопластика, т. е. положим в (12–14) $\rho_1 = 0$. Натяжения R_x и R_z принимают следующий вид:

$$R_x = \frac{4\pi\rho_0^2\theta_0\left(1 - \frac{3}{8}\theta_0^2\right)}{\varepsilon_1\left(\operatorname{th}\xi + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)} \sin \omega x; \quad (16)$$

$$R_z = \frac{4\pi\rho_0^2\theta_0\left(1 - \frac{5}{8}\theta_0^2\right)}{\varepsilon_2\left(\operatorname{th}\xi + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)} \cos \omega x.$$

По сравнению с линеаризованной задачей [2] в натяжениях R_x и R_z учтена нелинейность до третьего порядка включительно. Подстановка натяжений (16) в динамические и кинематические граничные условия на возмущенной свободной поверхности $z = \eta(x, t)$ и использование методики анализа развития неустойчивости, описанной в [11], приводит к уравнению (3).

Уравнение (3) позволяет оценить максимальную величину деформации свободной поверхности термопластика. Для оптимального времени развития деформации t_m выполняется условие

$$c(\xi)\rho_0^2(t_m)\eta_{\max}^3 = [a_0(\xi)\rho_0^2(t_m) - K_0]\eta_{\max},$$

из которого получаем

$$\eta_{\max}^2 = \frac{a_0(\xi)}{c(\xi)} - \frac{K_0}{c(\xi)\rho_0^2(t_m)} < \frac{A_0(\xi)}{c(\xi)}.$$

Это приводит к следующей оценке

$$\left(\frac{\eta}{h}\right)_{\max} < \frac{2}{\sqrt{3}\xi_{\text{opt}}} \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_2}{3\varepsilon_1} \frac{\xi_{\text{opt}}^2}{\left(\frac{1}{2}\operatorname{sh} 2\xi_{\text{opt}} - \xi_{\text{opt}}\right) - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}} \ll \frac{1}{\xi_{\text{opt}}}. \quad (17)$$

Посредством (17) принятое выше ограничение третьими степенями разложения экспонент приводит к очевидному соотношению

$$\frac{1}{\xi_{\text{opt}}} \ll \frac{5}{\xi_{\text{opt}}},$$

что и доказывает справедливость степенных разложений.

Уравнение (3) есть уравнение Бернулли, решение которого находится в квадратурах [15]:

$$\eta(t) = \frac{\eta_n \exp[-F(t)]}{\sqrt{1 + 2\eta_n^2 c(\xi) \int_0^t \rho_0^2(\tau) \exp[-2F(\tau)] d\tau}}, \quad (18)$$

где

$$F(t) = \int_0^t [K_0 - a_0(\xi)\rho_0^2(\tau)] d\tau. \quad (19)$$

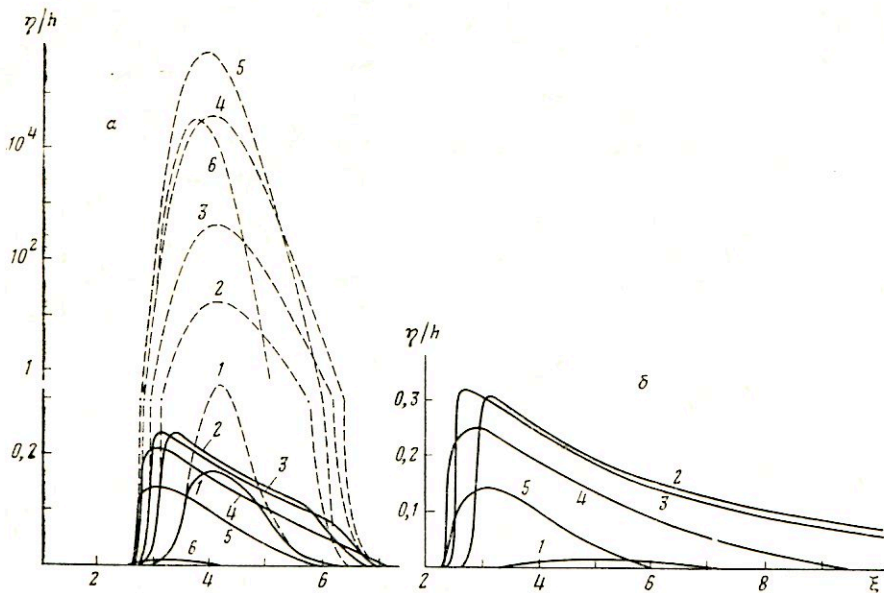


Рис. 1. Зависимость амплитуды развития неустойчивости от безразмерной пространственной частоты для следующих значений параметров: $h=10^{-4}$ см, $\tau_0=2$ с, $A = \frac{T\tau_0}{4\mu h} = 10$. Для рис. 1, а $V/V_0=7$ и $\frac{2t}{\tau_0}$ равно (1) 0,3; (2) 0,4; (3) 0,5; (4) 0,7;

(5) 1; (6) 1,5. Для рис. 1, б $V/V_0=9$ и $\frac{2t}{\tau_0}$ равно (1) 0,1; (2) 0,2; (3) 0,4; (4) 1; (5)

1,5. Сплошные линии — нелинейная теория, пунктирные — линейная теория

При малых плотностях заряда ρ_0 решение (18) асимптотически переходит в решение задачи линейной неустойчивости свободной поверхности [3]. При больших плотностях заряда максимальная амплитуда деформации перестает зависеть от начального возмущения поверхности и определяется поведением коэффициента $c(\xi)$, характеризующего нелинейность. По мере роста деформации нелинейный член в (3) начинает доминировать и ограничивает развитие $\eta(t)$.

При исследовании кинетики развития деформации необходимо знать зависимость $\rho(t)$, определяемую способом записи. При последовательном способе записи заряд ведет себя как (в рамках однорелаксационного механизма поведения заряда)

$$\rho_0(t) = \rho_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (20)$$

где τ_0 — время электрической релаксации заряда. Тогда из (19) следует

$$F(t) = K_0 t - \frac{1}{2} a_0(\xi) \rho_0^2 \tau_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{2t}{\tau_0}\right) \right] \quad (21)$$

и после вычисления интеграла в (18) получаем окончательное выражение для временного развития деформации

$$\eta(t) = \frac{\eta_H \exp\left[-K_0 t + \frac{1}{2} a_0 \rho_0^2 \tau_0 \left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau_0}}\right)\right]}{\sqrt{1 + \eta_H^2 \frac{c(\xi)}{a_0(\xi)} (a_0 \rho_0^2 \tau_0)^{-K_0 \tau_0} e^{a_0 \rho_0^2 \tau_0} M(t)}}; \quad (22)$$

где

$$M(t) = \gamma(1 + K_0\tau_0; a_0\rho_0^2\tau_0) - \gamma\left(1 + K_0\tau_0; a_0\rho_0^2\tau_0 e^{-\frac{2t}{\tau_0}}\right) -$$

разность неполных гамма-функций, протабулированных в [16].

Нелинейный член в уравнении развития деформации свободной поверхности приводит к ограничению расчетов значений амплитуды деформации. Для модельного термопластического слоя толщиной $h=10^{-4}$ см

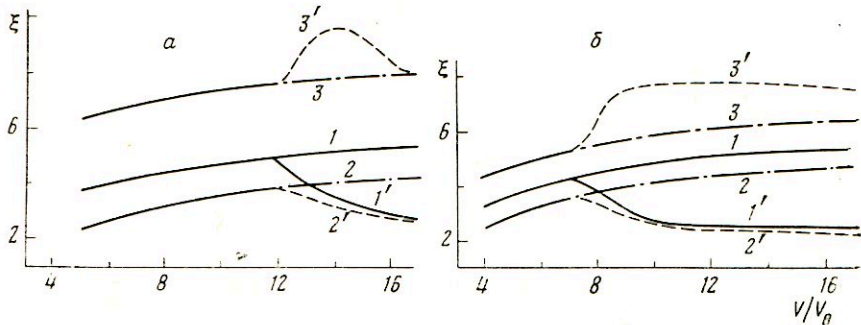


Рис. 2. Зависимость характерных безразмерных пространственных частот неустойчивости от безразмерного потенциала поверхности для параметра $\frac{2t}{\tau_0} = 0,05$ (а)

и 0,2 (б). Позиции без штрихов — линейная теория, позиции со штрихами — нелинейная. 1 и 1' — оптимальные частоты, 2 и 2' — нижние граничные частоты, 3 и 3' — верхние граничные частоты. Параметры h , τ_0 и A те же, что для рис. 1

(при вязкости $\mu=10^4$ пуаз и поверхностном натяжении $T=20$ мН/м) нелинейный член ограничивает максимальную амплитуду деформации на уровне порядка 0,4 толщины слоя. По порядку величины это близко к амплитудам деформации, регистрируемым на практике.

При описании основных результатов нелинейной теории удобно от поверхностной плотности заряда ρ_0 перейти к безразмерному Баддовскому потенциалу поверхности V/V_0 в соответствии с $\rho_0^2 = \frac{\epsilon_2 T}{4\pi h} (V/V_0)^2$ (как

в работах о «морозной» неустойчивости [1—3, 4—6].

На рис. 1 показаны зависимости амплитуды деформации от безразмерной пространственной частоты ξ для некоторых значений потенциала V/V_0 . На рис. 1, а в качестве примера приведено семейство амплитуд, полученное в рамках линейной теории. Видно, что формы спектров линейной и нелинейной теории значительно различаются. При малых временах проявления (нелинейный член еще мал) их спектры близки и примерно симметричны относительно оптимальной частоты. При возрастании времени проявления спектр нелинейной деформации резко смещается в область меньших частот, близких к критической частоте возникновения неустойчивости, и становится несимметричным. Различия формы спектров наиболее проявляются для промежуточных пространственных частот. В областях малых и больших частот нелинейные эффекты малы и соответствующие участки спектров близки.

Различия форм спектров линейной и нелинейной деформации увеличиваются при возрастании потенциала поверхности V/V_0 (рис. 2). Сравнение спектров линейной и нелинейной деформации в зависимости от потенциала поверхности V/V_0 для нескольких значений безразмерного времени проявления $\frac{2t}{\tau_0}$ представлены на рис. 2, а, б.

Значения нижней и верхней частот вычисляли по уровню $\frac{1}{e}$ амплитуды

ды оптимальной деформации. Из графиков следует, что при небольших значениях потенциала V/V_0 характеристики линейной и нелинейной деформации совпадают. Затем, начиная с определенного значения V/V_0 , происходит расщепление характеристик. Характеристики линейной неустойчивости по мере роста потенциала сохраняют тенденцию монотонного возрастания. Поведение же нелинейной деформации существенно изменяется. После области расщепления, которой соответствует величина деформации порядка нескольких процентов толщины слоя, оптимальная и нижняя частоты деформации заметно отклоняются в область низких пространственных частот и по мере роста потенциала сближаются между собой, стремясь к критической пространственной частоте возникновения деформации неустойчивости. После расщепления верхняя частота нелинейной деформации возрастает, достигает плавного максимума, а затем с ростом потенциала начинает убывать. Соответственно изменяется и полоса пространственных частот. Если для линейной теории она практически не изменяется в зависимости от потенциала (определяется в основном продолжительностью проявления), то для нелинейной после расщепления характерно резкое расширение полосы пространственных частот. Полоса расширяется в несколько раз, а затем по мере возрастания потенциала плавно сужается. Положение области расщепления характеристик деформации существенно зависит от времени проявления, по мере которого значения потенциалов расщепления уменьшаются.

На рис. 3 приведено семейство максимальных значений амплитуд деформации, полученных для оптимальных пространственных частот, в зависимости от величины потенциала V/V_0 для различных значений безразмерной продолжительности проявления. Из графиков видно, что при росте потенциала каждая из зависимостей сначала резко возрастает, а затем плавно стремится к уровню насыщения, величина которого зависит от времени проявления и достигает наибольшего значения (порядка $0,37h$) для времен $\frac{2t}{\tau_0}$ ($0,1-0,4$).

Интересно, что при увеличении продолжительности проявления амплитуды $\left(\frac{\eta}{h}\right)_{\max}$ сначала смещаются в область малых потенциалов, а затем возвращаются в область больших значения V/V_0 , причем по мере роста продолжительности проявления зависимости становятся все более пологими.

Характеристики линейной и нелинейной деформации в зависимости от безразмерного времени $\frac{2t}{\tau_0}$ представлены на рис. 4. В общих чертах вид

зависимостей рис. 5 аналогичен зависимостям рис. 2. В области малых продолжительностей проявления характеристики линейных и нелинейных деформаций близки. Далее с ростом $\frac{2t}{\tau_0}$ следует расщепление характе-

стик, после которого характеристики нелинейной деформации резко изменяются по сравнению с линейной: оптимальная частота уменьшается, а полоса пространственных частот расширяется. Характеристики же линейной деформации сохраняют прежние тенденции. При больших $\frac{2t}{\tau_0}$ значения

оптимальной частоты и ширины полос для линейной и нелинейной деформации снова сближаются, что показывает уменьшение влияния нелинейности при больших временах.

Аналогичные расчеты, приведенные для более толстых термопластических слоев, показали, что характер рассмотренных зависимостей сохраня-

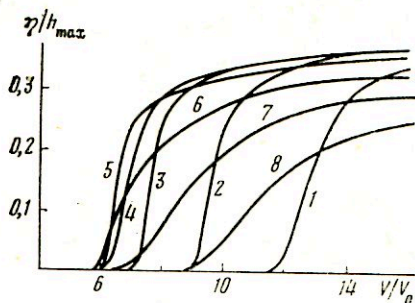


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость максимальной амплитуды развития неустойчивости от безразмерного потенциала поверхности для параметра $\frac{2t}{\tau_0}$ (1) 0,05; (2) 0,1; (3) 0,2;

(4) 0,3; (5) 0,5; (6) 1; (7) 1,5; (8) 2. Параметры h , τ_0 и A те же, что для рис. 1

Рис. 4. Зависимость безразмерных пространственных частот от безразмерной продолжительности проявления для $V/V_0=7$ (а) и 9 (б). h , τ_0 и A те же, что и для рис. 1

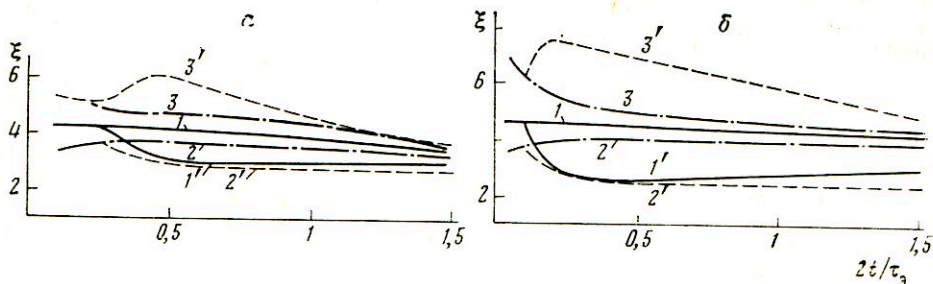


Рис. 4

ется, но их типичные особенности смещаются в сторону больших значений потенциала V/V_0 , а максимальные значения относительной деформации уменьшаются.

В заключение можно сделать вывод, что введение нелинейностей в уравнение, описывающее развитие деформации свободной поверхности термопластического слоя, приводит к реальным значениям амплитуды развития неустойчивости свободной поверхности. Это позволяет правильно описать особенности спектров пространственных частот развития неустойчивости поверхности заряженного термопластика для больших значений плотности заряда. Более полное описание характера развития неустойчивости возможно при учете последующих нелинейных членов в уравнении развития деформации. Однако новые качественные особенности развития неустойчивости заряженного термопластика не будут наблюдаться.

Описанные эффекты необходимо учитывать при создании последовательной теории развития как хаотической, так и регулярной деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутенко А. Д. В сб.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1979, вып. 10, с. 23.
2. Бутенко А. Д., Новоселец М. К. В сб.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1977, вып. 8, с. 108.
3. Бутенко А. Д., Новоселец М. К. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, т. 22, № 3, с. 168.
4. Budd H. F. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 5, p. 1613.
5. Handojo A. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 2, p. 886.
6. Killat U. J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 12, p. 5169.
7. Находкин Н. Г., Новоселец М. К. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1979, т. 24, с. 279.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1953, с. 788.
9. Гершуни Г. З., Жуховицкий Е. М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972, с. 392.
10. Бутенко А. Д., Шевляков Ю. А. В сб.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1973, вып. 4, с. 95.
11. Снеддон И. Преобразование Фурье. М.: ИЛ, 1955, с. 668.

12. Бетчер Дж. Введение в динамику жидкости. М.: Мир, 1973, с. 101.
13. Блэкьер О. Анализ нелинейных систем. М.: Мир, 1969, с. 400.
14. Скотт Э. Волны в активных и нелинейных средах в приложении к электронике. М.: Сов. радио, 1977, с. 368.
15. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1965, с. 41.
16. Справочник по специальным функциям/Под ред. Абрамовица М. и Стигана И. М.: Наука, 1979, с. 333.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
4.XI.1985

УДК 771.026:77.024

ХАРИТОНОВА А. И., ГРАШИНА Н. А., МАЛЕЕВ А. М.,
ПОСТЕЛЬ Л. А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА АДсорБИРОВАННОЙ НА МИКРОКРИСТАЛЛАХ БРОМИДА СЕРЕБРА ЦВЕТНОЙ КОМПОНЕНТЫ ИЗМЕРЕНИЕМ ВЯЗКОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

Исследована зависимость вязкости эмульсии от содержания желатины, цветной компоненты и серебра. Показано, что вязкость эмульсии при заданном содержании желатины и компоненты не зависит от содержания галогенида серебра, а определяется суммарной поверхностью микрокристаллов. Проведенные исследования позволили предложить простой способ определения количества адсорбированной цветной компоненты измерением вязкости эмульсии.

Фотографические и физико-механические свойства цветных светочувствительных материалов существенно зависят от соотношений количеств галогенида серебра, желатины и цветной компоненты в эмульсии. Известно, что для улучшения фотографических показателей необходимо такое содержание цветной компоненты, чтобы на каждые 2—4 иона серебра приходилось по одной молекуле компоненты. Однако увеличение содержания компоненты в эмульсии ведет к резкому повышению вязкости, что затрудняет нанесение слоя эмульсии на подложку. Обычно при изготовлении слоя вязкость эмульсии не должна превышать величину порядка 30 сП. Кроме того, в настоящее время нет удобных методов определения количества компоненты, адсорбированной на поверхности микрокристаллов (МК) галогенида серебра эмульсии [1]. В данной работе показано, что количество цветной компоненты, адсорбированной на поверхности МК галогенидов серебра, можно определять измерением вязкости эмульсии. В основу этого метода принято предположение, что вязкость эмульсии зависит только от количества цветной компоненты, которое связано желатиной. Компонента, которая адсорбирована на МК, влияния на вязкость эмульсии не оказывает.

Опыты проводили с инертной желатиной и цветной недиффундирующей компонентой 1-(4-фенокси-3-сульфофенил)-3-стеароиламинопиразолоном-5. Галогенсеребряные эмульсии готовили способом двухструйной контролируемой эмульсификации. Содержание серебра в эмульсиях 40 г/л; средний диаметр МК бромида серебра в разных эмульсиях от 0,35 до 0,65 мкм. Вязкость определяли на вискозиметре типа Уббелюде. Методика определения вязкости дана в [2]. На рис. 1 показано влияние концентрации желатины на вязкость водно-желатинового раствора без компоненты (кривая 4), с содержанием компоненты 0,02 моль/л (кривая 1); эмульсии с содержанием серебра 15 г/л и диаметром МК $d=0,63$ мкм без цветной компоненты (кривая 3) и эмульсии с теми же параметрами, содержащей цветную компоненту в количестве 0,02 моль/л (кривая 2). Как следует из

этого рисунка, в отсутствие компоненты зависимость вязкости раствора желатины и эмульсии от концентрации желатины практически одинакова (кривые 3 и 4), причем вязкость не превышает 10 сП при концентрации желатины до 7%. Введение компоненты как в раствор желатины, так и в эмульсию, приводит к резкому, но не одинаковому повышению их вязкости и тем большему, чем выше концентрация желатины (кривые 1 и 2). Вязкость эмульсии с компонентой при концентрации желатины 7% более чем в 10 раз превышает вязкость эмульсии без компоненты. Раствор желатины с компонентой имеет вязкость 100 сП уже при концентрации желатины 3,6%.

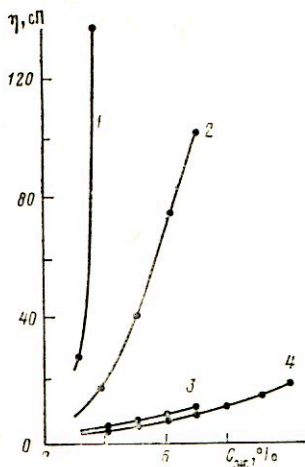


Рис. 1

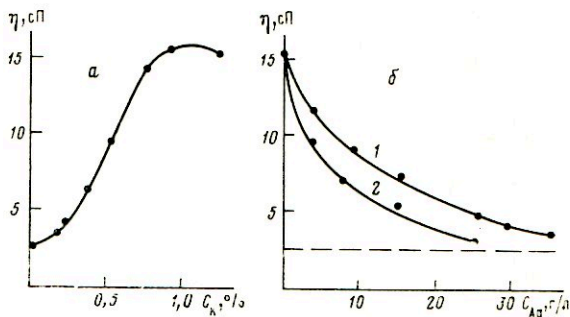


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации желатины на вязкость желатинового раствора с цветной компонентой (1) и без компоненты (4), эмульсии с компонентой (2) и без компоненты (3)

Рис. 2. Зависимость вязкости желатинового раствора от концентрации цветной компоненты при $C_{ж}=2,7\%$ (а); б — зависимость вязкости эмульсии от содержания серебра при $C_{комп}=1,27\%$, $C_{ж}=2,7\%$, диаметре МК 0,65 мкм (кривая 1) и 0,35 мкм (кривая 2)

Сравнение кривых 1 и 2, и, в частности, тот факт, что вязкость эмульсии с компонентой меньше, чем вязкость желатинового раствора с той же компонентой, позволяет сделать вывод, что вязкость эмульсии определяется в основном той частью компоненты, которая связана желатиной, а не адсорбирована на поверхности МК. Следовательно, зная зависимость вязкости желатинового раствора от содержания в нем цветной компоненты, можно определить количество цветной компоненты, связанной желатиной в эмульсии, если известна вязкость эмульсии. Вычитая таким образом полученное количество компоненты из полного ее содержания, можно определить количество адсорбированной компоненты.

На рис. 2, а показана зависимость вязкости желатинового раствора от содержания в нем цветной компоненты при концентрации желатины 2,7%. Вязкость раствора быстро растет с увеличением содержания компоненты и достигает максимума приблизительно при $C_{комп} \approx 1\%$. На рис. 2, б показана зависимость вязкости эмульсии с размерами зерен 0,35 и 0,65 мкм от содержания серебра. Все точки на рис. 2, б получены при одинаковых концентрациях желатины $C_{ж}=2,7\%$ и цветной компоненты $C_k=1,27\%$. Как следует из этого рисунка, вязкость эмульсий уменьшается с увеличением содержания бромида серебра и тем быстрее, чем меньше средний размер МК. Поскольку при одинаковом содержании серебра суммарная поверхность микрокристаллов больше в эмульсиях с меньшим размером МК, то

из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 2, б следует, что кривой 2 соответствуют бóльшие количества адсорбированной компоненты вследствие бóльшей поверхности МК. Данные рис. 2, б приведены на рис. 3 в виде зависимости вязкости эмульсии от удельной поверхности МК ($\text{м}^2/\text{л}$), которую рассчитывали по формуле

$$S_{\text{AgBr}} = \frac{6 \cdot C_{\text{AgBr}}}{\rho d (1 + C_v^2)^{1/2}}, \quad (1)$$

где C_{AgBr} — содержание бромида серебра в эмульсии, $\text{кг}/\text{л}$; d — средний диаметр МК, м ; ρ — плотность бромида серебра ($6500 \text{ кг}/\text{м}^3$); C_v — коэффициент вариации размеров МК.

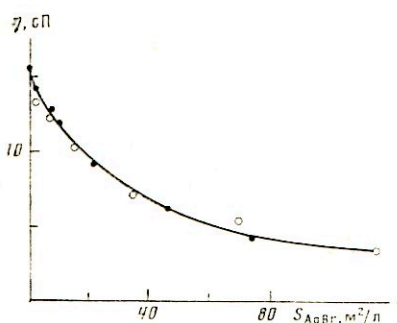


Рис. 3

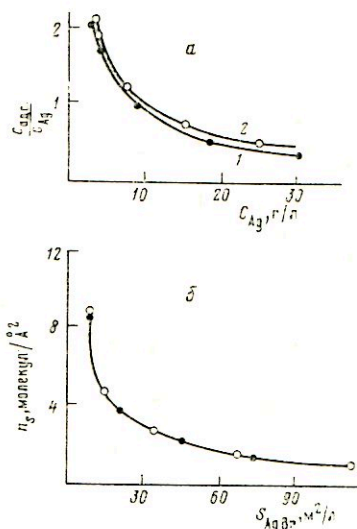


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости эмульсий от удельной поверхности МК при $C_{\text{ж}}=2,7\%$, $C_{\text{комп}}=1,27$, среднем диаметре МК $0,65 \text{ мкм}$ (●) и $0,35 \text{ мкм}$ (○)

Рис. 4. Эффективность адсорбции цветной компоненты на МК при $C_{\text{комп}}=1,27\%$, $C_{\text{ж}}=2,7\%$, среднем диаметре МК $0,65 \text{ мкм}$ (1) и $0,35 \text{ мкм}$ (2): а — зависимость относительного количества адсорбированной компоненты от содержания серебра в эмульсии; б — зависимость поверхностной плотности адсорбированной компоненты от удельной поверхности МК

Из (1) следует, что удельная поверхность МК в монодисперсной эмульсии ($C_v=0$) больше, чем в полидисперсной ($C_v>0$), но эта разница не превышает 8% при $C_v<0,2$ (20%).

Тот факт, что все точки в координатах $\eta-S_{\text{AgBr}}$ укладываются на одну кривую, свидетельствует о том, что количество адсорбированной компоненты и вязкость эмульсий зависят не от содержания серебра, а от суммарной поверхности МК (при заданной концентрации желатин и определенном количестве цветной компоненты, введенной в эмульсию).

Пользуясь данными рис. 2, а, б, можно определить количество компоненты, связанной желатиной в эмульсии, и затем количество адсорбированной на МК компоненты. Результаты этого расчета представлены на рис. 4. На рис. 4, а показана зависимость количества адсорбированной компоненты в расчете на единицу массы серебра в эмульсии. Как следует из рис. 4, а, независимо от размера МК данные почти укладываются на одну кривую, причем эффективность адсорбции цветной компоненты уменьшается с увеличением содержания серебра в эмульсии. Для эффективного цветного проявления данной эмульсии необходимо на каждые четыре иона серебра иметь одну молекулу адсорбированной компоненты или приблизительно $1,4 \text{ г}$ компоненты на грамм серебра. Такое стехиометрическое

соотношение достигается в исследованных эмульсиях при содержании серебра около 5 г/л.

На рис. 4, б приведены значения поверхностной плотности адсорбированной компоненты в молекулах на квадратный ангстрем поверхности МК. Поверхностную плотность рассчитывали по формуле

$$n = \frac{C_{\text{адс}}}{\mu S_{\text{AgBr}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{адс}}$ — масса адсорбированной компоненты в единице объема эмульсии, μ — масса молекулы компоненты.

Из рис. 4, б следует, что адсорбция компоненты на МК эмульсии достаточно велика (до восьми молекул на квадратный ангстрем), т. е. значительно больше, чем по оценкам для мономолекулярного слоя.

Уменьшение эффективности адсорбции цветной компоненты (т. е. уменьшение $C_{\text{адс}}/C_{\text{Ag}}$) с ростом C_{Ag} можно объяснить конкуренцией двух процессов: адсорбцией компоненты на МК и связыванием ее желатиной с образованием агрегатов, которые в процессе выдерживания эмульсии подвергаются старению, т. е. в них происходит ряд конфигурационных превращений [3].

Таким образом, при исследовании зависимости вязкости эмульсий от содержания в них серебра, желатины и цветной компоненты показано, что вязкость эмульсий при заданном содержании желатины и компоненты зависит не от содержания серебра, а от суммарной поверхности МК. Предложен простой способ определения количества адсорбированной цветной компоненты измерением вязкости эмульсии. Эффективность адсорбции цветной компоненты на поверхности МК уменьшается с ростом содержания серебра в эмульсии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Столярова Е. В., Чельцов В. С. Журн. физ. химии, 1953, т. 27, № 3, с. 640.
2. Панич Р. М., Воюцкий С. С., Иванова И. Н. и др. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С. и Панич Р. М. М.: Химия, 1974, с. 140.
3. Pasini G., Beggiate G., Muzzucato U., Falamini G. J. Photogr. Sci., 1976, v. 24, № 5, p. 184.

Всесоюзный государственный
научно-исследовательский
и проектный институт
химико-фотографической
промышленности, Москва

Поступила в редакцию
3.IX.1985;
в окончательном варианте
5.V.1986

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 77.01:53

СМИРНОВ Ю. П.

**ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
 НА ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ
 ГАЛОГЕНИДА СЕРЕБРА В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**

Микрористаллы (МК) AgHal в процессе изготовления фотографического материала обычно находятся в жидкой среде. Поэтому изучение влияния жидкости, в которой диспергированы исследуемые МК, на их физические свойства представляется важным.

Ранее в работах [1, 2] исследовано влияние импульсного электрического поля на модельные МК AgBr , находящиеся в сухом слое и экспонируемые импульсами света в конденсаторе, в котором создавалось электрическое поле напряженностью $(1,5-2,0) \cdot 10^4$ В/см. Показано, что время релаксации внутреннего электрического поля в этих МК составляет 2—

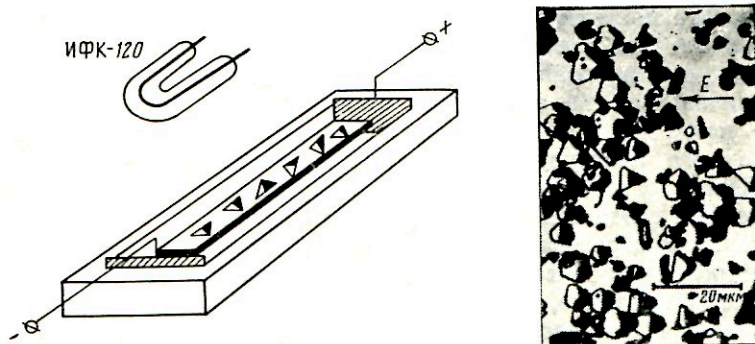


Рис. 1

5 мкс, а время жизни электронов (τ_e) 1—3 мкс. Генерируемые фотодырки окисляли предварительно образованные центры скрытого изображения. Чтобы выяснить влияние жидкой среды на происходящие в МК электронные и ионные процессы, МК (средним размером 5—7 мкм), нанесенные одноярусным слоем на подложку, помещали в жидкость, в которой укреплены электроды (рис. 1). Расстояние между электродами равно 70 мм и на них подавали импульсное напряжение $(1-5) \cdot 10^3$ В длительностью 100 мкс и частотой следования 2 Гц. При экспонировании в этих условиях в МК возникала асимметрия в расположении центров проявления, которая указывала на то, что в электрическом поле происходит направленный дрейф фотоэлектронов. Время релаксации внутреннего электрического поля в МК при этом удлинялось, например, τ_p для МК в обессоленной воде составляло 60 мкс, в этиловом спирте 16 мкс (рис. 2). Время жизни электронов τ_e существенно не изменялось в сравнении с сухим слоем на воздухе. Например, τ_e для МК в воде составляло $\approx 2,5$ мкс, в эти-

ловом спирте 1,5 мкс. Окисления предварительно образованных центров скрытого изображения фотодырками в слоях, помещенных в воду, не происходило, а при помещении в этиловый спирт фотоокисление наблюдалось. По-видимому, это вызвано тем, что вода связывает атомы брома на поверхности МК. Если образец поместить в неполярную жидкость, например в четыреххлористый углерод, то в МК не наблюдалось смещения центров проявления. Таким образом, обязательное условие для наблюдения описанных эффектов — наличие у жидкостей дипольного момента. Экспонирование спектрально сенсibilизированных образцов, помещенных в воду, как в области поглощения галогенида серебра, так и в области

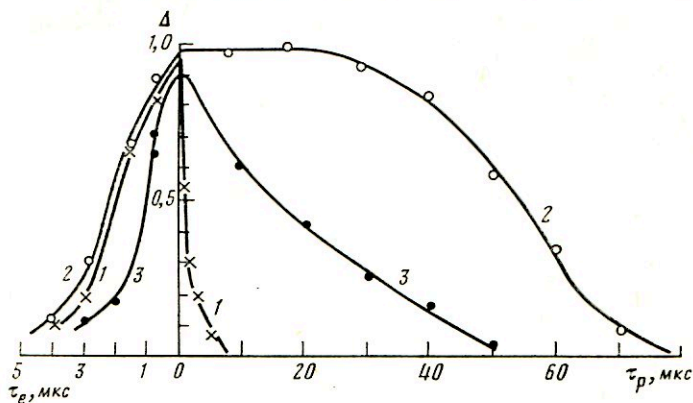


Рис. 2

поглощения сенсibilизированного красителя также приводит к возникновению асимметрии центров проявления. Величина относительной асимметрии центров проявления МК, находящихся в воде, зависит от напряжения, подаваемого на электроды. Максимальная величина асимметрии $\Delta=1$, т. е. когда все МК имеют центры проявления, смещенные в сторону положительного электрода, достигается при напряжении на электродах $3 \cdot 10^3$ В. Если образец в этих условиях экспонировать на воздухе, то между электродами создается напряженность электрического поля $5 \cdot 10^2$ В/см и асимметрии в образовании центров проявления наблюдаться не будет, так как максимальную величину асимметрии центров проявления в МК, находящихся на воздухе, мы наблюдаем только при напряженности электрического поля в конденсаторе не менее $2 \cdot 10^3$ В/см [1]. Поэтому предполагаем, что в МК, помещенных в жидкую среду, при наложении на них импульсного напряжения $2 \cdot 10^3$ В вблизи МК возникает электрическое поле не менее $2 \cdot 10^3$ В/см. Создание в МК, находящихся в жидкой полярной среде, такого электрического поля происходит за счет образования вокруг них локального электрического микрополя, образованного поляризованными диполями молекул жидкости [3].

Автор выражает признательность профессору П. В. Мейкляру за постоянный интерес к работе и за ценное обсуждение результатов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smirnov J. P., Meikljar P. V. Papers, International Congress of Photogr. Sci., Rochester, 1978, с. 272.
2. Смирнов Ю. П., Мейкляр П. В., Мусина А. Н. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 1, с. 50.
3. Богородицкий П. П., Волокобинский Ю. М. и др. Теория диэлектриков. М.: Энергия, 1965, с. 143.

Казанский научно-исследовательский технологический и проектный институт химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию 30.IV.1985

ГРАЖУЛЯВИЧЮС Ю. И., СТАНИШАУСКАЙТЕ А. А., УНДЗЕНАС А. И.,
УСС С. И.

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(3,6-ДИБРОМКАРБАЗОЛИЛЭТИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

Один из способов улучшения физико-механических свойств электрофотографических слоев на основе карбазолилсодержащих фотополупроводников — создание полимеров с удаленной от главной цепи карбазолилной группой. Ранее проведенные исследования показали, что поли-N-эпоксипропил-3,6-дибромкарбазол (дибром-ПЭПК) [1, 2] и монобром-ПЭПК [3] исключительно хорошо сенсibilизируются пирилевыми солями, однако их соли характеризуются неудовлетворительными физико-механическими свойствами. Цель данной работы — синтез и исследование свойств аналога дибром-ПЭПК, в котором 3,6-дибромкарбазолилный радикал на оксиэтиленовую группу дальше отодвинут от главной полиэфирной цепи.

Синтез мономера и олигомера. Глицидиловый эфир 3,6-дибром-9-(2-оксиэтил)карбазола получали конденсацией 3,6-дибром-9-(2-оксиэтил)карбазола с эпихлоргидрином в присутствии едкого кали и обезвоживающего реакционную среду вещества (K_2CO_3) при температуре 20–25°.

Пример. 36,9 г (0,1 моля) 3,6-дибром-9-(2-оксиэтил)карбазола, 92,5 г (1 моль) эпихлоргидрина, 13,2 г (0,2 моля) 85%-ного порошкообразного едкого кали и 5 г углекислого калия интенсивно перемешивают при температуре 20–25° до отсутствия исходного вещества (силуфол UV-254,

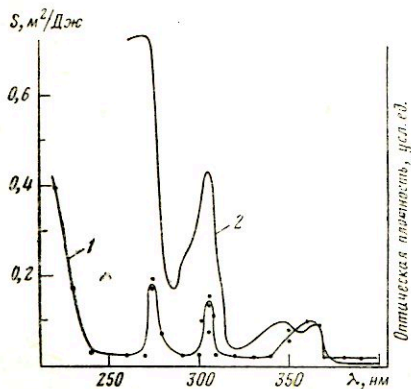


Рис. 1

Рис. 1. Спектр светочувствительности слоя дибром — ПКЭГЭ при положительном заряде (1); $E=5 \cdot 10^7$ В·м⁻¹; спектр поглощения дихлорэтанового раствора дибром — ПКЭГЭ (2)

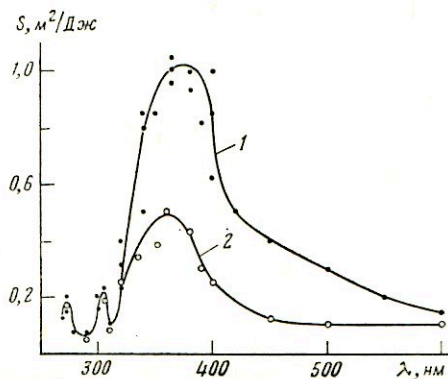


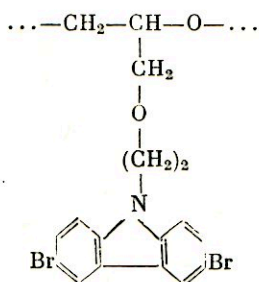
Рис. 2

Рис. 2. Спектры светочувствительности слоев дибром — ПКЭГЭ, сенсibilизированных 2,4,7-тринитрофлуореноном (1), 2,4,5,7-тетранитрофлуореноном (2); содержание сенсibilизатора 3 мол.%, $E=5 \cdot 10^7$ В·м⁻¹, положительное заряде

смесь эфира и гексана 3 : 1). По окончании реакции смесь отфильтровывают, осадок промывают эпихлоргидрином и избыток эпихлоргидрина отгоняют. Получают маслообразное вещество, которое при стоянии закристаллизовывается. Кристаллы промывают смесью эфира и бензола (1 : 1). Выход 82,2%. Перекристаллизовывают из смеси эфира и бензола (2 : 1). Т. пл. 138–139° Найдено, %: С 48,0; Н 3,7; Вг 38,0; N 3,4. Эпоксидное число 0,2360 экв./100 г. $C_{17}H_{15}Br_2N_2O_2$. Вычислено, %: С 48,0; Н 3,6;

Br 37,6; N 3,3. Эпоксидное число 0,2355 экв./100 г. ПМР-спектр (CDCl_3): $\delta=2,18\div 5,1$ (9H, сложный мультиплет), $\delta=7,2-8,25$ (6H, аром., сложный мультиплет).

Олигомер глицидилового эфира 3,6-дибром-9-(2-оксиптил) карбазола синтезировали анионной полимеризацией мономера в ксилоле при температуре 130° в присутствии KOH и дибензо-18-крауна-6. Исходная концентрация мономера 25%. Мольное соотношение мономера и крауна 10:1. Продолжительность полимеризации 4 ч. По окончании полимеризации и нейтрализации остатков катализатора ледяной уксусной кислотой олигомер выделяли осаждением в этанол. Выход 68%; $\bar{M}_n=1720$, $\bar{M}_w=1770$. Температура стеклования $T_g=79^\circ$. Удаление дибромкарбазольного радикала на этиленоксигруппу от полиэфирной главной цепи в олигомерном поли(3,6-дибромкарбазолилэтилглицидиловом эфире) (дибром-ПКЭГЭ) существенно снижает его T_g . T_g -дибром-ПЭПК такой же степени полимеризации составляет 125° . Структурная формула полученного олигомерного фотополупроводника следующая:



Олигомер представляет собой белый порошок, хорошо растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, ацетоне, диоксане, тетрагидрофуране. Рентгеноструктурный анализ показывает, что дибром-ПКЭГЭ — полностью аморфное вещество.

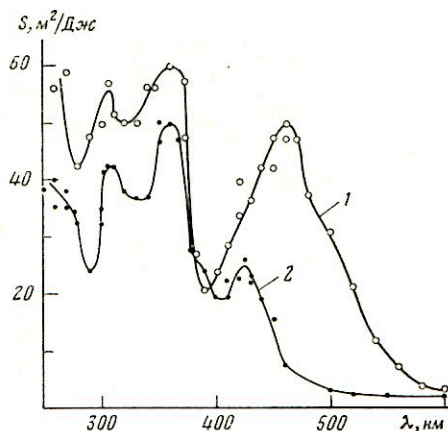
Для исследования электрофотографических свойств дибром-ПКЭГЭ готовили его дихлорэтановый раствор и наносили на стеклянные пластины с электропроводящим подслоем SnO_2 . Слои высушивали в сушильном шкафу при температуре $60-70^\circ$ в течение 7-8 ч. Толщина слоев — 4-5 мкм. В качестве сенсibilизаторов в слой вводили полинитрофлуореноны, пирилиевые соли и органические красители ксантенового и трифенилметанового ряда. Из полинитрофлуоренонов использовали 2,4,7-тринитрофлуоренон (ТНФ) и 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон (ТеНФ), из пирилиевых солей — 2,4,6-трифенилпирилийперхлорат (ТФПП) и 2,6-динафтил-4-анизил-пирилийтетрафторборат (ДАПФ), из органических красителей — Родамин 6Ж, Родамин С и Кристаллический фиолетовый. Методика измерения электрофотографических параметров описана в [1, 2].

На рис. 1 приведен спектр светочувствительности несенсибилизированного слоя дибром-ПКЭГЭ при положительном заряде, а также спектр поглощения его дихлорэтанового раствора. Форма кривой спектра светочувствительности повторяет форму спектра поглощения раствора олигомера. Олигомер имеет незначительную светочувствительность в первых трех полосах собственного поглощения (360, 305, 270 нм). Более низкая светочувствительность бромированных ПЭПК по сравнению с ПЭПК наблюдалась и в работах [1, 2]. При отрицательном заряде слоев светочувствительность, как и в слоях ПЭПК и дибром-ПЭПК, не обнаруживается, что указывает на иммобилизацию фотогенерированных электронов. Темновой спад потенциала слоев дибром-ПКЭГЭ как при положительном, так и при отрицательном заряде не превышает 1-2% за 1 мин.

На рис. 2 приведено спектральное распределение светочувствительности слоев дибром-ПКЭГЭ, сенсибилизированных 3 мол.% ТНФ (кри-

вая 1) и 3 мол. % ТеНФ (кривая 2). Аналогичные результаты получены и с дибром — ПЭПК [1, 2]. Низкий уровень сенсбилизации слоев дибром — ПКЭГЭ полинитрофлуоренонами, по-видимому, можно объяснить стерическими факторами при образовании ЭДА-комплексов и низкой эффективностью фотогенерации свободных носителей зарядов из возбужденного состояния комплекса. Как видно на рис. 2, ТеНФ по сравнению с ТНФ значительно слабее сенсбилизует слой дибром — ПКЭГЭ. Органические красители, такие как Родамин 6Ж, Родамин С, Кристаллический фиолетовый — также малоэффективные сенсбилизаторы, так как наличие в молекулах этих соединений электронодонорных алкилированных

Рис. 3. Спектры светочувствительности слоев дибром — ПКЭГЭ, сенсбилизированных тетрафторборатом 2,6-динафтил-4-анилилпиррилия (1) и перхлоратом 2,4,6-трифенилпиррилия (2); содержание сенсбилизатора 1 мол. %, $E = 5 \cdot 10^7$ В·м⁻¹, положительное зарядение



аминогрупп приводит к образованию в дибром — ПКЭГЭ глубоких центров прилипания дырок, что существенно замедляет фотозарядение слоев и приводит к значительным остаточным потенциалам. Ранее установлено, что бромированные ПЭПК эффективно сенсбилизуются солями пиррилия [1, 2]. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае дибром — ПКЭГЭ. На рис. 3 приведены спектры светочувствительности слоев дибром — ПКЭГЭ, содержащих 1 мол. % ДАПФ и ТФПП. Высокий уровень сенсбилизации наблюдается как в УФ-, так и в видимой области спектра. По-видимому, рыхлый ЭДА-комплекс между дибромкарбазолилльным радикалом и пироксониевым катионом в возбужденном состоянии способствует эффективному образованию электронно-дырочных пар и эффективной их диссоциации в электрическом поле. Полученные результаты по синтезу и электрофотографическим свойствам, а также существенное понижение температуры стеклования дибром — ПКЭГЭ по сравнению с дибром — ПЭПК, позволяют сделать вывод о возможности применения этого олигомерного фотополупроводника для изготовления органических ЭФС. Кроме того, дибром — ПКЭГЭ можно использовать для изучения влияния первичной структуры бромированных карбазолилсодержащих фотополупроводниковых олигомеров на их фотополупроводниковые свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ундзенас А. И., Рушкис Д. Д. Высокомолекуляр. соединения, А, 1983, т. 25, № 12, с. 2506.
2. Ундзенас А. И., Перельман Л. А., Рушкис Д. Д., Попов А. Ф. Литов. физ. сб., 1984, т. 24, № 1, с. 92.
3. Ундзенас А., Кадзаяускас П., Бугкис Э., Каплюнова Л. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1981, т. 26, № 1, с. 63.

Поступила в редакцию
30.VIII.1985

АНИЗОТРОПНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ ПРИ ОДНОМЕРНОЙ ДИСКРЕТИЗАЦИИ ИЗОБРАЖЕНИЯ В ФОТОТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Искажения записываемого изображения фототермопластическим (ФТП) материалом заключаются в ограничении его спектра за счет полюсового вида пространственно-частотной характеристики (ПЧХ) фототермопластика (рис. 1, кривая 1), а также в нелинейных искажениях на отдельных стадиях ФТП-процесса. Дискретизация оптического изображения при ФТП-записи — один из эффективных способов повышения качества зарегистрированного изображения [1].

В работе на основе анализа развитого ранее подхода к оптической обработке ФТП-изображения с дискретизацией [2] исследовано, как одномерность дискретизации влияет на вид эффективных частотно-контрастных характеристик (ЧКХ) ФТП-процесса.

Системы с одномерной дискретизацией имеют анизотропную разрешающую способность: разрешающая способность R_{\parallel} системы в направлении, совпадающем с направлением линий раstra, не совпадает с разрешающей способностью R_{\perp} , определяемой в направлении, перпендикулярном линиям раstra [3].

Оптическая ЧКХ ФТП-материала связана со светорассеянием в слое, которое в свою очередь зависит от толщины ФТП-пленки, доли поглощенной в ней энергии, коэффициентов преломления и отражения, а также от толщины основы. Для ФТП-материалов оптическая ЧКХ в области рабочих частот лежит достаточно высоко, составляя $\sim 0,9$ на 100 мм^{-1} (рис. 1, кривая 2) [1].

ПЧХ процесса проявления ФТП-материала связывает Фурье-образы распределения деформации на свободной поверхности ФТП-материала и распределение глубины модуляции поверхностного заряда. Расчет модельных систем [4–6] привел к выводу, что эта функция имеет полюсовый квазирезонансный вид и характеризуется оптимальной пространственной частотой ν_p и полосой пропускания $\Delta\nu$. Величина ν_p связана с толщиной ФТП-слоя d полуэмпирическим соотношением $\nu_p d = \text{const}$.

В ФТП-процессе, основанном на одномерной дискретизации оптического изображения, появляется возможность передачи низких частот регистрируемого изображения на частоте дискретизации, причем частоту дискретизации выбирают вблизи максимума ПЧХ материала [2].

Разрешающая способность ФТП-процесса с дискретизацией, определенная по 5-шпальной мере, обычно применяемой в фотографической структурометрии, зависит от взаимной ориентации дискретизирующего раstra и миры. Для миры, ориентированной вдоль линий раstra, без искажения будут передаваться все пространственные частоты изображения миры ν , меньшие $\nu_g/2$, где ν_g — основная частота дискретизирующего раstra. Для ν изображения миры, которые удовлетворяют условию $\nu_g/2 < \nu < \nu_g$, будет ложное разрешение (рис. 2, а), поскольку в этой области частот регистрируемый сигнал исходного изображения нелинейно взаимодействует с сигналом изображения дискретизирующего раstra, т. е. спектры исходного изображения миры и ее дискретизованного изображения будут налагаться один на другой. Разрешающая способность процесса в этой области частот может быть измерена лишь в определенных точках, а именно, на частотах, кратных основной частоте миры. Частоты изображения миры, большие ν_g , будут переданы на собственной частоте фототермопластика; поэтому эффективная ЧКХ T_{ν}^{\perp} в направлении, перпендикулярном линиям раstra, имеет вид, показанный на рис. 1, кривая 3. Для данного направления можно говорить о разрешающей способности процесса R_{\perp}

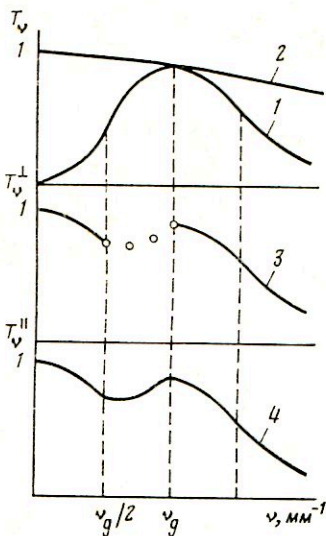


Рис. 1

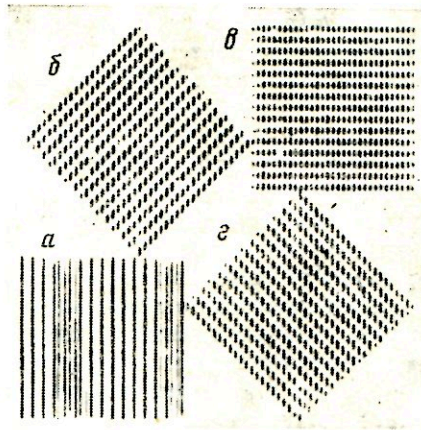


Рис. 2

Рис. 1. Эффективная ЧКХ ФТП-процесса с одномерной дискретизацией оптического изображения: 1 — ПЧХ ФТП-материала; 2 — оптическая ЧКХ; 3 — эффективная ЧКХ процесса в направлении, перпендикулярном линиям раstra; 4 — эффективная ЧКХ в направлении, совпадающем с направлением линий раstra

Рис. 2. Изображение фрагмента дискретизованной шпальной миры, расположенной: а — параллельно раstrу; б — перпендикулярно раstrу; в, г — под углом 45° и 135°, соответственно, к раstrу

лишь до $\nu < \nu_g/2$, а для $\nu > \nu_g/2$ R_{\perp} процесса по 5-шпальной мире не может быть определена и следует говорить лишь о коэффициенте передачи контрраста для $\nu > \nu_g/2$.

Для миры, ориентированной поперек раstra (рис. 2, в), передаются все пространственные частоты ее изображения на частоте раstra, так что изображение миры будет представлено в дискретной форме, а эффективная ЧКХ T_v^{\parallel} ФТП-процесса с дискретизацией в направлении, совпадающем с направлением линий раstra, будет иметь вид, показанный на рис. 1, кривая 4. Разрешающая способность в данном направлении R_{\parallel} соответствует разрешению материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черкасов Ю. А. В кн.: Несеребряные фотографические процессы/Под ред. Картужанского А. Л. Л.: Химия, 1984, с. 3.
2. Ефимова С. П., Черкасов Ю. А. Исследование особенности оптической обработки ФТП-изображений методом дискретизации. В кн.: Оптическая обработка информации. Л.: Наука, 1985, с. 119.
3. Гуревич С. Б. Эффективность и чувствительность телевизионных систем. М.: Энергия, 1964. 344 с.
4. Гуцко Ю. П. Фазовая рельефография. М.: Энергия, 1974. 176 с.
5. Freyer R., Henz W. J. Signal A. M., 1977, v. 5, p. 355.
6. Находкин Н. Г., Кувшинский Н. Г. В кн.: III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Секц. II. Вильнюс: Изд-во ВГУ, с. 117.

Поступила в редакцию
22.XI.1985

УДК 772.93.01

ДАНЬКО В. А., КОСТЫШИН М. Т., СЕВЕРИН В. С., ШЕПЕЛЯВЫЙ П. Е.

О ПРОЦЕССАХ «СТАРЕНИЯ» В СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ПОЛУПРОВОДНИК — МЕТАЛЛ

В последнее время много внимания уделяют поискам новых фотографических материалов, которые могли бы заменить или дополнить классические галогенсеребряные. Одни из перспективных в этом плане мате-

риалы — системы полупроводник — металл [1—3]. Известно [4, 5], что фотографические свойства таких систем зависят от условий их приготовления и от времени, прошедшего с момента приготовления (имеется в виду так называемое «старение» систем). Поэтому представляется важным исследовать процессы, происходящие во время приготовления систем, а также процессы, происходящие в них позднее без воздействия облучения.

Такие исследования уже частично проводили на системе $As_2S_3 - Ag$ [6]. Оказалось, что уже в процессе приготовления системы последовательным напылением в вакууме слоев Ag и As_2S_3 на диэлектрическую подложку металл проникает в полупроводник, легируя его.

Авторы данной работы исследовали систему $SnJ_2 - Ag$, которую готовили термическим напылением в вакууме слоев серебра и двуокисного олова на диэлектрическую подложку.

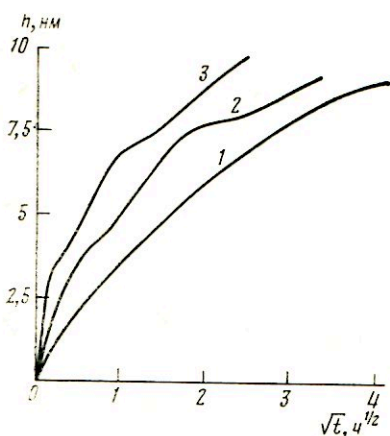
Изменения, происходящие в системе, контролировали по изменению сопротивления слоя металла, толщина которого (порядка 100 нм) такова, что удельная проводимость металлического слоя близка к удельной проводимости массивных образцов серебра. Сопротивление слоя металла пересчитывали в его толщину. Проводимость слоя чистого полупроводника и слоя полупроводника, легированного серебром, мала и ее не принимали во внимание.

В результате проведенных исследований показано, что в системе $SnJ_2 - Ag$, как и в ранее исследованной [6] системе $As_2S_3 - Ag$, уход серебра в полупроводник начинается практически одновременно с началом его напыления. Но в отличие от [6] этот процесс не прекращается и после окончания напыления. Экспериментально полученные результаты по уменьшению толщины слоя металла $\Delta h(t)$, первоначально имевшего толщину h , вызванному уходом металла в полупроводник за время t , представлены на рисунке.

Измерения проводили на системах с одинаковыми толщинами слоев металла и различными толщинами слоев полупроводника. Независимо от толщины слоя SnJ_2 эксперимент на малых временах (несколько минут) дает зависимость, близкую к параболической $\Delta h(t) \sim \sqrt{t}$, но с коэффициентом пропорциональности, разным для различных толщин слоя полупроводника.

Для больших значений времени Δh зависит от t , как это можно видеть на рисунке, различным образом при разных толщинах слоя полупроводника. При толщинах слоя SnJ_2 в интервале 30—70 нм зависимость Δh от t с ростом t плавно отходит от параболической и выходит на насыщение при больших временах (кривая 1, рисунок). При более толстых слоях SnJ_2 на зависимости Δh от t появляются особенности, из монотонной она превращается в волнообразную. Этому случаю соответствуют кривые 2 и 3 на рисунке, полученные для системы с толщинами слоя SnJ_2 , равными 120 нм (кривая 2) и 200 нм (кривая 3). При дальнейшем росте времени t все три эти кривые плавно выходят на насыщение, и этот участок на рисунке не приводится.

Полученные экспериментальные результаты можно понять, если рассматривать уход вещества из металлического



Изменение во времени толщины слоя металла при различных толщинах слоя полупроводника. Толщина слоя полупроводника L , нм: 1 — 50, 2 — 120, 3 — 200

слоя в слой полупроводника как диффузионный процесс. Действительно, зависимость $\Delta h(t) \sim \sqrt{t}$ характерна для диффузии в достаточно толстый слой полупроводника, а отклонение от этой зависимости может быть обусловлено конечностью толщины этого слоя [7-9].

Обозначим через L толщину слоя полупроводника, x — координату по оси, перпендикулярной слоям, $n(x, t)$ — концентрацию металла в точке x в момент времени t , N — концентрацию металла в металлическом слое, D — коэффициент диффузии металла в слое полупроводника, n_0 — максимально достижимую концентрацию металла в полупроводнике ($n_0 < N$ из-за ограниченной «растворимости» металла в полупроводнике). Очевидно, что при $t \rightarrow \infty$ $n_0 - n(x, t) \rightarrow 0$ во всем объеме слоя полупроводника.

Мы не будем из-за математической сложности рассматривать процесс диффузии с момента $t=0$, когда начинается проникновение металла в полупроводник. Для объяснения отклонения от зависимости $\Delta h(t) \sim \sqrt{t}$ достаточно рассмотреть диффузию металла в слое полупроводника на временах $t > t_0 > 0$, когда в слое полупроводника уже имеется определенное количество металла, имеющего концентрацию $n(x, t_0)$. Положим $t = t_0 + \tau$, где $\tau \geq 0$. Рассмотрим отклонение $p(x, \tau) = n_0 - n(x, t_0 + \tau)$ концентрации металла в слое полупроводника от максимально достижимой, описываемое уравнением диффузии

$$\frac{\partial}{\partial \tau} p(x, \tau) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, \tau) \quad (1)$$

с начальным условием

$$p(x, 0) = n_0 - n(x, t_0). \quad (2)$$

Решение уравнения (1), удовлетворяющее начальному условию (2), имеет вид [7-9]

$$p(x, \tau) = \sum_{k=0}^{\infty} [a_k \sin(b_k x) + c_k \cos(b_k x)] e^{-\tau D b_k^2}, \quad (3)$$

где $b_k = k\pi/L$.

Конкретный вид коэффициентов a_k , c_k определяется из граничных условий.

Поток металла в полупроводнике дается выражением

$$j(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} n(x, t) \quad (4)$$

или при $t > t_0$

$$j(x, t_0 + \tau) = D \frac{\partial}{\partial x} p(x, \tau). \quad (5)$$

За время t через границу полупроводник — металл ($x=0$) пройдет количество металла, эквивалентное уменьшению толщины его слоя на величину

$$\Delta h(t) = \frac{1}{N_0} \int_0^t j(0, t_1) dt_1. \quad (6)$$

На временах $t > t_0$ эта величина имеет вид $\Delta h(t_0 + \tau) = \Delta h(t_0) + m(\tau)$, где

$$m(\tau) = \frac{1}{N} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} j(0, t_1) dt_1 = \frac{D}{N} \int_0^{\tau} \left(\frac{\partial}{\partial x} p(x, t_1) \right)_{x=0} dt_1 \quad (7)$$

— изменение толщины слоя металла за промежуток времени $t_0 \leq t \leq t_0 + \tau$.

Из (3)–(7) получаем

$$m(\tau) = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau D k^2 \pi^2}{L^2}\right) \right], \quad (8)$$

где $A_k = a_k L / (k \pi N)$.

При $\tau \rightarrow \infty$ (большие времена) или $L \rightarrow 0$ (тонкий слой полупроводника) в правой части (8) актуально только слагаемое с $k=1$, а $m(\tau)$ имеет вид

$$m(\tau) = m(\infty) - A_1 e^{-\alpha \tau}, \quad (9)$$

где $\alpha = D \pi^2 / L^2$. При меньших временах τ в правую часть (8) будут давать вклад слагаемые с $k=2, 3, \dots$. Так, учитывая члены с $k=1, 2, 3$ в (8), имеем

$$m(\tau) = A_1(1 - e^{-\alpha \tau}) + A_2(1 - e^{-4\alpha \tau}) + A_3(1 - e^{-9\alpha \tau}) + m(\infty) - (A_1 + A_2 + A_3). \quad (10)$$

Видно, что формулы (9), (10) дают качественно разные временные зависимости. Так, формула (9) дает плавный выход на насыщение при возрастании времени. Этот случай соответствует экспериментальной кривой 1 на рисунке. А формула (10), как это легко заметить, дает на зависимости $m(\tau)$ от $\sqrt{\tau}$ два волнообразных участка (изломы), что соответствует экспериментальным кривым 2, 3 на рисунке.

Таким образом, при небольших толщинах слоя полупроводника теория, учитывающая первое слагаемое в (8), дает плавный выход изменения толщины слоя металла $\Delta h(t)$ на насыщение (см. (9)), что и подтверждается экспериментальной кривой 1 на рисунке. При более толстых слоях полупроводника необходимо учитывать последующие слагаемые в сумме (8), а на зависимости Δh от \sqrt{t} возникают волнообразные участки (изломы). Этот случай отображается экспериментальными кривыми 2, 3 на рисунке.

С применением асимптотического выражения (9), используя экспериментальные результаты, можно определить величину коэффициента диффузии. Оказалось, что D порядка 10^{-10} м²/с.

Проведенные исследования показывают, что «старение», которое ведет к понижению светочувствительности, а, следовательно, и к ухудшению фотографических свойств системы SnJ₂ – Ag обусловлено диффузией металла в полупроводник.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костышин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф. ФТТ, 1966, т. 8, № 2, с. 571.
2. Костышин М. Т., Минько В. И. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, т. 22, № 4, с. 294.
3. Болтакс Б. И., Дидик В. А., Малкович Р. Ш. В кн.: Проблемы современной физики. Л.: Наука, 1980, с. 81.
4. Костышин М. Т., Красноженов Е. П. Укр. физ. журн., 1972, т. 17, № 9, с. 1455.
5. Костышин М. Т., Романенко П. Ф. Укр. физ. журн., 1972, т. 17, № 2, с. 230.
6. Костышин М. Т., Завада В. П., Коломейко А. В. Укр. физ. журн., 1977, т. 22, № 8, с. 1380.
7. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1961. 462 с.
8. Кошляков И. С., Глинер Э. Б., Смирнов М. М. Основные дифференциальные уравнения математической физики. М.: Физматгиз, 1962. 767 с.
9. Бронштейн И. Н., Семендяев К. С. Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов. М.: Наука, 1980. 976 с.

Институт полупроводников
АН УССР, Киев

Поступила в редакцию
22.XI.1985

О ЛОКАЛЬНЫХ УРОВНЯХ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ АДсорБЦИИ АТОМА СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТНОМ КАТИОНЕ AgCl

Электронная структура кристалла AgHal с адсорбированным атомом серебра дает важную информацию о самых ранних стадиях образования поверхностных центров чувствительности и центров проявления [1, 2]. Расчеты электронной структуры адсорбированных атомов серебра предприняты в целом ряде работ, краткий обзор которых дан в [2]. Отличительная черта всех этих работ — пренебрежение зонной структурой кристалла.

В данном сообщении предпринята попытка преодолеть этот недостаток, используя гамильтониан Андерсона — Ньюенса [3–5]. В рамках этого подхода энергии локальных уровней $\epsilon_{l\sigma}$ определяются из уравнения

$$\epsilon_{l\sigma} - \epsilon_a - U \langle n_{a-\sigma} \rangle - \Lambda(\epsilon_{l\sigma}) = 0, \quad (1)$$

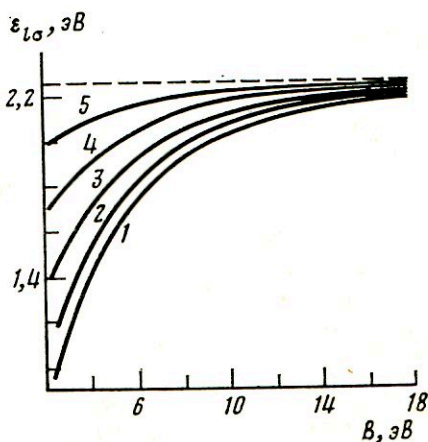
где σ обозначает спин; ϵ_a — уровень $5s$ -электрона адсорбированного атома в отсутствие перекрытия с подложкой, сдвинутый кристаллическим полем; U — постоянная Хаббарда, $U = U_0 - 2V_{вз}$, $U_0 = I - A$, I — потенциал ионизации, A — сродство к электрону, $V_{вз}$ — энергия взаимодействия заряда на адсорбированном атоме с электронами кристалла; $n_{a\sigma} = c_{a\sigma}^+ c_{a\sigma}$, $c_{a\sigma}^+$, $c_{a\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения, связанные с $5s$ -орбиталью адсорбированного атома; $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по основному состоянию в приближении Хартри — Фока,

$$\Lambda(\epsilon) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta(\epsilon') d\epsilon'}{\epsilon - \epsilon'}.$$

Для функции $\Delta(\epsilon)$ использовали приближение [5]

$$\Delta(\epsilon) \approx \pi \beta^2 \rho_{эф}(\epsilon),$$

где $\rho_{эф}(\epsilon)$ аппроксимируют локальной плотностью состояний, приходящейся на одну атомную орбиталь; β — параметр, имеющий смысл эффективного резонансного интеграла. Параметры β и $V_{вз}$ обычно определяют из сравнения теоретического значения энергии связи с экспериментом. Так как в нашем случае отсутствуют такие экспериментальные результаты, предпринят качественный анализ решений уравнения (1), варьируя параметры β , U , $q = \langle n_{a\sigma} \rangle + \langle n_{a-\sigma} \rangle$. Функция $\rho_{эф}(\epsilon)$ рассчитана, используя данные о зонной структуре кристаллической пленки AgCl, ограниченной поверхностями (100) [6, 7]. Для удобства нуль энергетической шкалы совмещали с потолком валентной зоны. Тогда $\epsilon_a = -I + \phi + V_M$, где ϕ — работа выхода; V_M — энергия взаимодействия электрона на адсорбированном атоме с ионами полубесконечного кристалла, исключая центр адсорбции. По фотоэлектронным данным $\phi = 4,0 - 5,28$ эВ [8]. Для определенности принималось



Зависимость $\epsilon_{l\sigma}$ от β : 1 — $q=0,2$, $U=1$ эВ; 2 — $q=0,8$, $U=1$ эВ; 3 — $q=0,4$, $U=4,17$ эВ; 4 — $q=0,6$, $U=4,17$ эВ; 5 — $q=0,8$, $U=4,17$ эВ

$\varphi=5$ эВ. Величина V_M определена в работе [9] и равна 2,82 эВ. Следовательно, $\epsilon_a=0,244$ эВ.

На рисунке приведены кривые $\epsilon_{10}=\epsilon_{10}(\beta)$ для $U=4,17$ и 1 эВ (значение $U=4,17$ эВ получается, если принять, что $V_{вз}$ представляет собой классическую энергию взаимодействия точечного элементарного заряда около поверхности с зарядом зеркального изображения [6]) и $q=0,4-0,8$. Как следует из рисунка, при довольно широких вариациях параметров β , U и q положение локального уровня в фундаментальной щели относительно потолка валентной зоны колеблется в пределах 1–2 эВ. Заметим, что, если принять $q<1$, то локальные уровни, соответствующие «магнитным» решениям [3–5], также расположатся в этом энергетическом интервале.

Таким образом, полученная здесь оценка ϵ_{10} независимым образом подтверждает вывод о возникновении глубоких уровней при хемосорбции атомов серебра, содержащийся, в частности, в работах [10–12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейклар П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972.
2. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980.
3. Anderson P. W. Phys. Rev., 1961, v. 124, № 1, p. 41.
4. News D. M. Phys. Rev., 1969, v. 178, № 3, p. 1123.
5. Волокигин А. И. В кн.: Проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск: Наука, 1978, с. 44.
6. Тимошенко Ю. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГУ, 1983.
7. Тимошенко Ю. К., Домашевская Э. П., Лагышев А. В. В кн.: Квантовая химия твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984, с. 49.
8. Фоменко В. С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981.
9. Лагышев А. Н., Шестакова Ю. Н., Шулпина В. А. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. по квантовой химии твердого тела. Л., 1982, с. 101.
10. Молоцкий М. П., Лагышев А. Н., Чибисов К. В. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 2, с. 383.
11. Кушнир М. А., Лагышев А. Н., Чибисов К. В., Ефимова М. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 2, с. 364.
12. Лагышев А. Н. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ГОИ, 1985.

Воронежский государственный
университет им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
30.XII.1985

УДК 681.327.6

ДЕНИСЮК И. Ю.

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ГИДРИДЕ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Предложен метод импульсной электропроводности, основанный на измерении нестационарных электрических токов, в полупроводнике при действии на него импульсного электрического поля и позволяющий определять изменение концентрации и измерять глубину в запрещенной зоне мелких электронных ловушек. С применением метода импульсной электропроводности измерены времена жизни первичных продуктов фотолиза, образующихся в гидриде алюминия под действием импульсов света длительностью $\tau_n=10$ нс, и глубина в запрещенной зоне соответствующих им мелких электронных ловушек.

Как показано ранее, кристаллический гидрид алюминия — светочувствительная система, фотохимический процесс в которой происходит под действием света с длиной волны $\lambda=337$ нм и носит топохимический характер [1, 2]. Обнаружено [3], что в результате фотолиза образуются

коллоидные частицы алюминия и водород, частично выделяющийся из решетки. Показано, что центры скрытого изображения, появляющиеся при фотоллизе гидрида алюминия, служат мелкими ловушками электронов с глубиной 0,7 эВ.

Однако во всех работах исследовали только конечные продукты фотоллиза, образующиеся в результате длительного (в течение нескольких секунд) экспонирования непрерывным светом.

В данной работе благодаря применению нового метода импульсной электропроводности измерено время жизни первичных продуктов фотоллиза и определена глубина соответствующих им электронных ловушек, образующихся в гидриде алюминия под действием импульсов света ультракороткой длительности.

Измерения проводили на порошкообразном гидриде алюминия в сэндвич-ячейке, описанной в [4], которая состояла из двух половин полупрозрачного платинового электрода, через который проводили облучение, и непрозрачного электрода-поршня.

Фотоллиз осуществляли под действием одного или серии импульсов азотного лазера ($P_n=1,5$ кВт, $\tau_n=10$ нс, $\lambda=337$ нм), которым облучали одну половину образца 2 с — 30 мин. Через заданное время после фотоллиза $T_s=2$ с ÷ 30 мин на образец подавали импульс напряжения $E=20$ В/мм; $\tau_n=50$ мкс и измеряли разность импульсных токов, текущих с двух половин образца. Перед фотоллизом образец заполяризовывали в постоянном поле в течение 2 ч.

Поскольку, как показано ранее [5], импульс фототока заканчивается только через 0,5 с после фотоллиза, измерения импульсов разностного тока проводили через 2 с — 30 мин после фотоллиза.

Обнаружено, что импульс разностного тока появляется только в одном случае: после предварительной поляризации образца в постоянном поле $E=30$ В/мм с полярностью (—) на полупрозрачном электроде в течение не менее 1 ч и при полярности импульсного анализирующего поля (—) на полупрозрачном электроде.

Далее обнаружено, что после снятия постоянного поляризирующего поля результат его действия исчезает медленно, уменьшаясь в 2 раза за 1 ч. В то же время облучение образца даже несколькими одиночными импульсами света вызывает полное исчезновение чувствительности. Для определения стабильности образовавшихся продуктов фотоллиза измерено изменение амплитуды импульсов разностного тока, вызванного несколькими импульсами напряжения, подаваемыми на образец в течение 30 мин после его облучения импульсами света. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Путем измерения крутизны спада разностного импульса по формуле

$$E_i = (\ln 10^{12} \tau) kT,$$

где τ — постоянная времени спада сигнала, определена глубина мелких ловушек, образующихся после фотоллиза, которая составила $E_i = 0,52-0,54$ эВ.

Для понимания сущности метода и результатов измерения необходимо рассмотреть зонную схему гидрида алюминия в месте его контакта с полупрозрачным электродом (рис. 2).

Поскольку, как это показано ранее [2], гидрид алюминия — полупроводник *n*-типа с большой концентрацией различных уровней в запрещенной зоне, то изгиб зон возле его контакта с металлом определяется зарядом поверхностных состояний [6].

Ранее [2] обнаружено, что в приповерхностной области гидрида алюминия существует положительный заряд, т. е. зоны изогнуты вверх, как это показано на рис. 2.

При предварительной поляризации образца в постоянном поле (—)

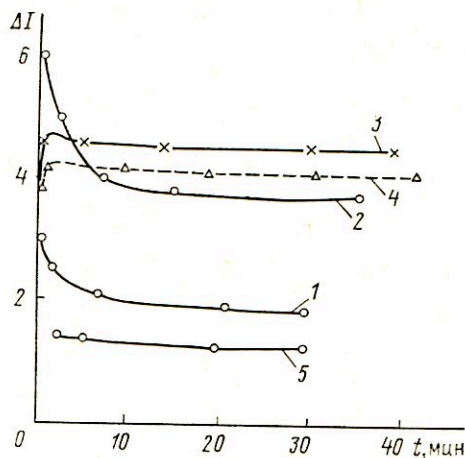


Рис. 1. Зависимость амплитуды импульсного тока от запаздывания импульса напряжения относительно светового импульса. Число импульсов света — n , их период следования — τ , 1 — $n=1$; 2 — $n=5$, $\tau=4$ Мс; 3 — $n=10$, $\tau=4$ Мс; 4 — $n=40$, $\tau=4$ Мс; 5 — $n=40$, $\tau=1$ с

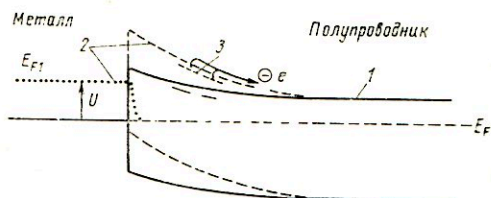


Рис. 2. Зонная схема контакта гидрида алюминия с полупрозрачным платиновым электродом: без внешнего электрического поля (1), с внешним электрическим полем (2) и мелкая ловушка (3)

на полупрозрачном электроде к его поверхности могут подтягиваться положительно заряженные моновакансии водорода, находящиеся в кристаллической решетке.

В результате этого ширина обедненной области полупроводника около его контакта с полупрозрачным металлическим электродом уменьшается, а вероятность туннелирования электронов через обедненную область увеличивается. С другой стороны известно [7], что моновакансии водорода уменьшают прочность кристаллической решетки гидрида алюминия и могут способствовать его фотолизу. При фотолизе гидрида алюминия образуются центры скрытого изображения, которым соответствуют в зонной схеме мелкие уровни прилипания, имеющие глубину $E=0,7$ эВ от дна зоны проводимости. Через некоторое время после фотолиза эти уровни приходят в равновесное состояние и оказываются частично заполненными электронами.

При подаче импульса напряжения на образец зоны около отрицательно заряженного электрода изгибаются вверх, как это показано на рис. 2, и мелкие ловушки начинают выбрасывать электроны, что вызывает появление импульса тока, спадающего по мере их опустошения. После прекращения действия импульса напряжения появляется обратный импульс тока, связанный с заполнением мелких ловушек.

Таким образом, измеряя величину протекающего импульсного тока в прямом или обратном направлении, можно определить глубину и концентрацию мелких ловушек, а с применением дифференциального метода — только вновь образованных в результате фотолиза ловушек, центров скрытого изображения.

Поэтому рис. 1, показывающий изменение амплитуды импульсов тока в зависимости от их запаздывания относительно фотолнза, соответственно показывает и изменение концентрации центров скрытого изображения, т. е. их регрессию.

На рисунке видно, что центры скрытого изображения, образующиеся в результате воздействия на образец 10 или 40 импульсов света, следующие с периодом 4,5 мс, значительно более стабильны, чем центры, образованные после воздействия на него 1 или 5 импульсов. Это явление может быть объяснено, если предположить, что в гидриде алюминия стабильны только центры скрытого изображения, которые образовались в результате 10-кратного повторения элементарного фотохимического процесса, протекающего при воздействии одного импульса света.

Если первичные продукты фотолнза имеют малое время жизни, то даже при больших числах импульсов света, следующих один за другим с малой частотой, центры скрытого изображения будут образовываться менее эффективно, чем при том же числе импульсов, следующих с большой частотой, так как при большом периоде следования импульсов света первичные продукты, созданные первым импульсом, будут исчезать ко времени прихода следующего.

Описанная ситуация наблюдалась при облучении гидрида алюминия с частотой 1 Гц, как это видно из сравнения кривых 4 и 5. Поэтому можно предположить, что первичные продукты фотолнза в гидриде алюминия не стабильны и имеют время жизни 2 с.

В результате проведенной работы предложен метод импульсной электропроводности, позволяющий определять параметры центров скрытого изображения в фотохимически чувствительных полупроводниковых материалах. Обнаружено, что стабильные центры скрытого изображения образуются в гидриде алюминия только в результате действия не менее, чем 10 импульсов света ультракороткой длительности. Первичные центры скрытого изображения, образованные действием на образец гидрида алюминия одного импульса света длительностью $\tau_n=10$ нс, не стабильны и имеют время жизни менее 1 с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Ю. И., Галицин Ю. Г., Болдырев В. В., Пименов Ю. Д. Оптика и спектроскопия, 1975, т. 39, с. 1136.
2. Михайлов Ю. И., Галицин Ю. Г., Болдырев В. В. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы, 1977, т. 13, № 5, с. 830.
3. Горьев М. А., Пименов Ю. Д. Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, с. 1102.
4. Повхан Т. И., Демидов К. Б., Акимов И. А. ПТЭ, 1974, № 3, с. 217.
5. Денисюк И. Ю., Пименов Ю. Д. Оптика и спектроскопия, № 2, т. 48, с. 283.
6. Родерик Э. Х. Контакты металл — полупроводник. М.: 1982, с. 40.
7. Горьев М. А., Пименов Ю. Д. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1977, т. 22, № 1, с. 14.

Поступила в редакцию
25.XII.1985

БРАДНОВА В., КУЛИКОВА С. И., ЛОМОВА Л. А.,
НЕВЗОРОВА Н. М., ЮКЛ Ф.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ХЛОРСЕРЕБРЯНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ К РЕЛЯТИВИСТСКИМ ЯДРАМ

В последние два десятилетия среди трековых детекторов заряженных частиц на твердотельной основе применяют тонкие кристаллы из хлорида серебра, легированные кадмием до содержания 0,5 мол.%. Механизм возникновения следов в этих кристаллах и в ядерных эмульсиях аналогичен, т. е. при прохождении заряженной частицы возникает скрытое изображение, однако скорость регрессии скрытого изображения в кристаллах много более, чем в ядерной эмульсии. Известно [1], что облучение кристалла светом с длиной волны >430 нм в момент или непосредственно после прохождения заряженной частицы стабилизирует скрытое изображение на время до нескольких месяцев. По данным Хаазе [2] таким способом можно регистрировать протоны с энергией около 30 МэВ, α -частицы около 400 МэВ и релятивистские тяжелые ядра, начиная с углерода.

В Лаборатории высоких энергий ОИЯИ в Дубне в течение нескольких лет разрабатывают технологию получения таких кристаллов [3, 4]. Листовые кристаллы с содержанием легирующей примеси кадмия 0,05 мол.%, размером около 1×1 см и толщиной от 50 до 150 мкм облучали на синхротроне ОИЯИ в Дубне следующими тяжелыми ядрами: ${}^3\text{He}$ (4,67); ${}^{12}\text{C}$ (4,50); ${}^{16}\text{O}$ (1,68); ${}^{24}\text{Mg}$ (4,50); ${}^{28}\text{Si}$ (4,50). В скобках указаны импульсы налетающих ядер в ГэВ/с/нуклон. При этом угол наклона к плоскости кристалла не превышал 1° . Чтобы стабилизировать скрытое изображение,

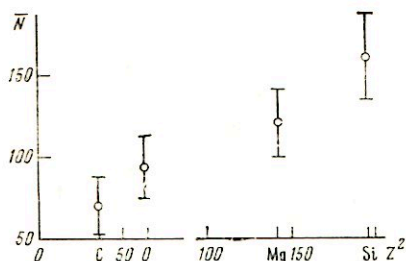


Рис. 1

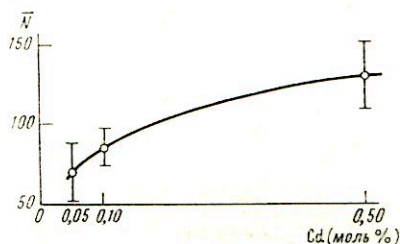


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ионизации от квадрата заряда (z^2) налетающего ядра при содержании легирующей примеси кадмия в AgCl — 0,05 мол.%. По оси абсцисс — плотность зерен N на 100 мкм трека, по оси ординат — квадрат заряда ядер

Рис. 2. Зависимость ионизации углерода от содержания кадмия. По оси абсцисс — плотность зерен N на 100 мкм трека от углерода (${}^{12}\text{C}$); по оси ординат — концентрация легирующей примеси кадмия в мол.%

образцы подвергали облучению светом с длиной волны >430 нм. После облучения детекторов светом с длиной волны 405 нм (визуализация следов) все ядра, кроме ${}^3\text{He}$, дали видимое изображение.

На рис. 1 приведена зависимость ионизации (число зерен на 100 мкм трека) от z^2 налетающего ядра. Отклонение ионизации от средней в зависимости от глубины залегания следа не превышало 15%. Из сравнения с данными Пауэлла и сотр. [5] можно сделать вывод, что исследуемые кристаллы по чувствительности аналогичны малочувствительным ядерным эмульсиям типа Илфорд С2.

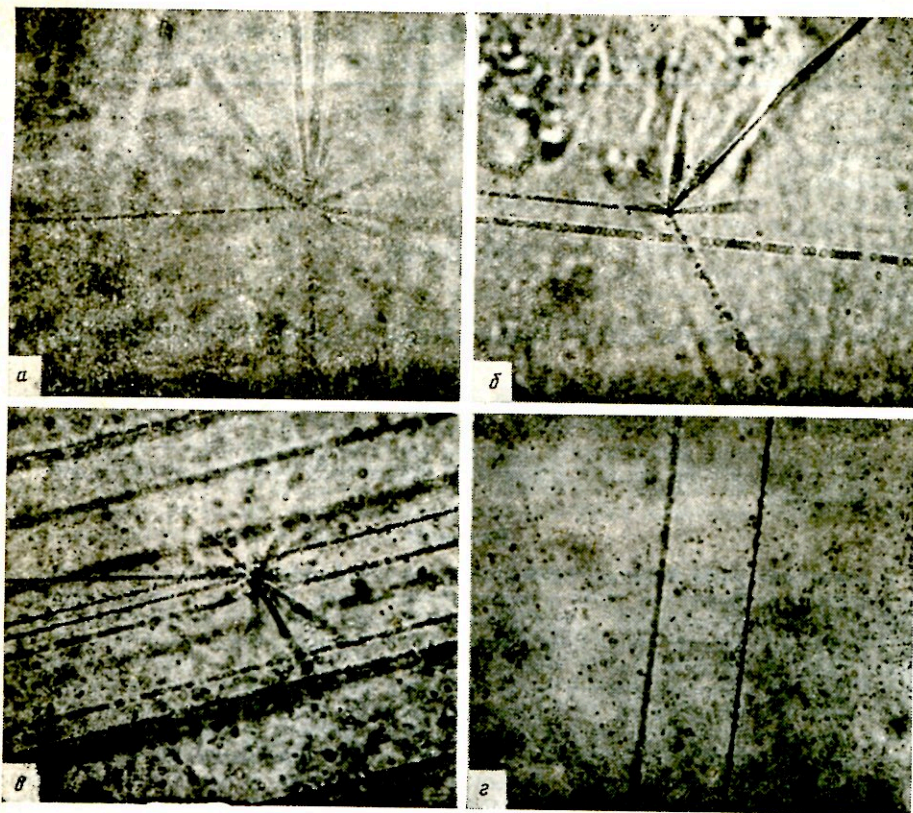


Рис. 3. Фотография следов и взаимодействий ^{12}C (а), ^{16}O (б), ^{24}Mg (в), ^{28}Si (г) в кристаллах AgCl

Для исследования зависимости ионизации от содержания легирующей примеси кадмия ядрами углерода облучали образцы с содержанием кадмия 0,05, 0,10 и 0,50 мол. % соответственно. Результаты показаны на рис. 2. Видно, что с повышением концентрации кадмия в 10 раз чувствительность возрастает почти в 2 раза.

На рис. 3 приведены фотографии следов и взаимодействий тяжелых ядер ^{12}C , ^{16}O , ^{24}Mg и ^{28}Si в кристаллах AgCl .

Авторы выражают благодарность коллективу синхрофазотрона, А. И. Голохвастову, С. А. Хорозову за проведение облучений. Авторы признательны А. В. Никитину за полезные советы и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schopper E. et al. In: XII Intern. Conf. on Cosmic Rays, Hobart, Australia, 1974, Conf. pap., v. 6, TESH-30, p. 2511.
2. Naase G. et al. Phot. Sci. Eng., 1973, v. 17, № 4, p. 409.
3. Бродна Ф. и др. Препринт ОИЯИ, P13-83-419, Дубна, 1983.
4. Бродна Ф. и др. Препринт ОИЯИ, 12-84-276, Дубна, 1984.
5. Пауэлл С., Фаулер П., Перкинс Д. Исследование элементарных частиц фотографическим методом. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 358.

Объединенный институт
ядерных исследований

Поступила в редакцию
16.IX.1985

ОБЗОРЫ

УДК 77.01—54

ОБРАЗОВАНИЕ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Систематизированы обширные экспериментальные данные о влиянии электрических полей на эффективность образования скрытого изображения. Дан критический анализ существующих точек зрения на механизм процесса. Предпринята попытка более последовательного обсуждения проблемы на основе положений нелинейной неравновесной термодинамики.

Введение

В последние годы большое внимание уделяют изучению особенностей образования скрытого изображения (СИ) в электрическом поле. Интерес к этой проблеме не случаен. Уже высказывалось предположение о возможности электрического управления фотографическим процессом, например светочувствительностью (СЧ) по программе типа ее «включения» и «выключения» [1]. Экспериментально подтвержден рост СЧ при синхронизированном воздействии на фотографический слой импульсного поля и световых вспышек [2, 3]. Эффект образования СИ без засвечивания в неоднородном электрическом поле нашел широкое применение при дефектоскопии тонких пленочных покрытий [4]. В связи с этим выяснение механизма образования СИ в электрическом поле представляет большой теоретический и практический интерес.

Фотографическая эмульсия представляет собой систему с триггерными свойствами. Исходное и проявляемое состояние эмульсионных зерен разделены термодинамическим барьером [5]. Чем ниже барьер, тем выше СЧ. Но с уменьшением барьера повышается вероятность его флуктуационного преодоления. Возникают ограничения в повышении СЧ. Дальнейший рост СЧ может быть достигнут путем сокращения времени пребывания эмульсии во «взведенном» состоянии. Для этого необходимо «включать» СЧ только на время экспонирования. Решение этой задачи можно обеспечить с применением электрического управления фотографическим процессом.

Цель данного обзора — рассмотрение современного состояния проблемы. В обзоре приведены необходимые сведения по термодинамике фотографического процесса и на этой основе обсуждены экспериментальные результаты, вероятный механизм образования СИ и повышения СЧ в электрическом поле.

1. Термодинамический подход в теории фотографического процесса

Фотографическая эмульсия представляет собой термодинамически открытую систему, т. е. систему, в которой происходит обмен энергией и веществом с окружением. В процессе деградации химической и поглощенной лучистой энергии в эмульсионных зернах возникает новая структурная упорядоченность. Полная совокупность экспериментальных результатов позволяет утверждать, что образующиеся структуры отвечают всем признакам фазовой упорядоченности [6].

В рамках термодинамического подхода предполагается, что на ранних стадиях фотографического процесса образуются молекулярные кластеры [6, 7]. Начиная с некоторой критической их концентрации, в эмульсионных зернах возникают частицы квазиметаллической природы [8]. Речь может идти об образовании частиц диэлектрической фазы металла типа молекулярного кристалла или металла в аморфном состоянии [9]. При экспонировании происходит фазовый переход типа диэлектрик — металл с возникновением полных центров СИ, т. е. центров проявления, которые представляют собой коллоидные частицы металла. Нельзя исключить возможность существования нескольких промежуточных состояний, которые обнаружены, например, для фотоиндуцированных фазовых переходов мышьяка [10]. Способствовать этому переходу может ионизация атомов молекулярной или аморфной фазы подобно тому, как это происходит в тонких пленках многих металлов [11, 12].

Термодинамические свойства галогенидов серебра рассмотрены в работах Вагнера [13], Матеэка и Мойзара [14, 15]. Матеэк [16] обратил особое внимание на реак-

цию электронов и подвижных ионов серебра



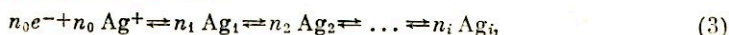
где Ag^{\times} — нейтральный атом серебра¹. Из уравнения (1) следует, что важным параметром фотографического процесса — термодинамическая активность серебра a_{Ag} , которая определяется произведением концентраций ионов серебра и электронов.

Развитие восстановительного процесса во время химической сенсibilизации, при экспонировании и проявлении надежно доказано экспериментально [17]. На стадии химической сенсibilизации донорами электронов служат сульфит и другие микрокомпоненты желатины, водород и специально вводимые химические и спектральные сенсibilизаторы и гиперсенсibilизаторы. При сернистой сенсibilизации ионы двухвалентной серы могут замещать ионы брома в узлах решетки. Вследствие некомпенсированного отрицательного заряда эти точечные дефекты также служат донорами электронов:



Кроме твердого раствора замещения сернистое серебро может образовывать молекулярные кластеры, ответственные за эффект концентрирования фотолитически освобождающихся атомов серебра [18, 19]

Основные акцепторы электронов — междуузельные и другие подвижные ионы серебра и благородных металлов. Термодинамической теорией фотографической СЧ предсказано образование непроявляемых молекулярных кластеров серебра или кластеров смешанного состава по схеме [20]



где Ag_i — кластеры, состоящие из i атомов металла. Функция распределения кластеров по размерам может быть уточнена на основании энергии их образования и доступного конфигурационного объема [22]. Ассоциация весьма неустойчивых атомов серебра и образование кластеров с постепенно возрастающей молекулярной массой уменьшает обратимость этой реакции. На поздних стадиях ассоциации соответствующие электронные уровни этих частиц монотонно понижаются.

При поглощении фотона образуется электронно-дырочная пара



С химической точки зрения при этом в одинаковой концентрации возникает восстановитель и окислитель.

Квантовый выход фотолиза фотографических эмульсий близок к единице и не коррелирует с их СЧ [23]. Из этого экспериментального факта следует, что при комнатной температуре и обычных освещенностях выраженные восстановительные свойства желатины и химических сенсibilизаторов делают практически необратимым процесс по схеме (4) вследствие локализации фотодырок и восстановления возникающих атомов брома.

Ассоциация атомов и молекул по схеме (3) завершается образованием малых частиц серебра, которые по своим свойствам существенно отличаются от протяженного металла. При уменьшении размеров частиц все возрастающее число атомов или молекул оказывается на поверхности, а химические связи между ними — разорванными. В энергетике этих частиц резко возрастает роль свободной поверхностной энергии.

Свободная энергия любой малой частицы складывается из ее поверхностной и объемной энергий Гиббса [24]:

$$G_r = G_s + G_v = \sigma s + g_v v, \quad (5)$$

где σ и g_v — удельные свободные поверхностная и объемная энергии. Для заданных условий ассоциации существуют определенные размеры частиц, при которых весьма малые приращения поверхностной и объемной энергии взаимно компенсируются:

$$\sigma ds + g_v dv = 0. \quad (6)$$

Условие (6) выполняется при достижении частицей критического размера зародыша новой фазы, т. е. в нашем случае зародыша металлического серебра. Решение дифференциального уравнения (6) для частиц сферической формы позволяет получить значение критического радиуса:

$$r_c = - \frac{2\sigma}{g_v}. \quad (7)$$

¹ Номенклатура точечных дефектов приведена по Крёгеру [21].

Из (5)–(7) следует общее выражение для свободной энергии частиц в зависимости от их радиуса [20]:

$$G_r = 4\pi r^2 \sigma \left(1 - \frac{2}{3} \frac{r}{r_c} \right). \quad (8)$$

Максимальное значение энергии Гиббса достигается при $r=r_c$ и определяет термодинамический барьер зарождения фазы металлического серебра $\Delta G_{r_c}^2$. Раз возникнув, зародыш способен к неограниченному росту, поскольку энергия Гиббса системы при этом уменьшается. Напротив, незначительное уменьшение зародыша в размере вызывает необратимый процесс его разрушения².

Рост или распад критических зародышей – равновероятные процессы. Но в точке экстремума приращение энергии Гиббса обращается в нуль в условиях максимума,

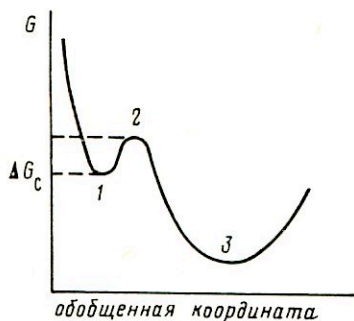


Рис. 1

Рис. 1. Равновесие в метастабильных системах: 1 – метастабильное равновесие $\Delta G \geq 0$; 2 – квазиравновесное состояние $\Delta G \leq 0$; 3 – устойчивое равновесное состояние $\Delta G \geq 0$

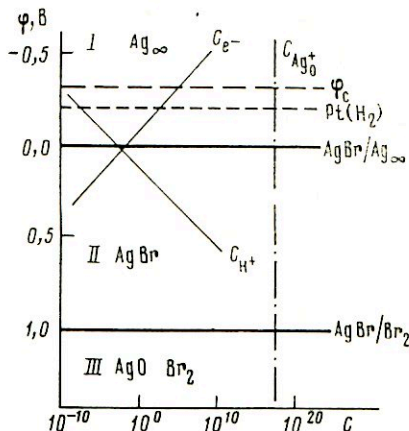


Рис. 2

Рис. 2. Фазовые состояния эмульсионных зерен в зависимости от электрического потенциала. Области устойчивых состояний: I – металлическое серебро, II – бромистое серебро, III – оксиды серебра, молекулярный бром. Пунктиром показано примерное положение границы метастабильной устойчивости твердого раствора серебра φ_c

а не минимума этой функции. Поэтому система, содержащая зародыши критического размера, квазиравновесна. На пути выхода системы из квазиравновесного состояния какие-либо энергетические препятствия отсутствуют. В этом состоянии система особенно неустойчива (рис. 1). Для зарождения центров СИ этот вывод отчетливо сформулирован в работе [26] и позже нашел экспериментальное подтверждение [7, 27]. Показано, что зародыши критического размера быстро исчезают из полного распределения частиц на самых ранних стадиях проявления или обработки в окислительно-восстановительных буферных растворах.

В силу сказанного, малые частицы серебра нельзя относить к термодинамически равновесным образованиям и, тем более, приписывать им стандартный потенциал. При этом могут быть получены некорректные значения окислительно-восстановительных потенциалов центров СИ [28].

В целом термодинамический подход позволил обосновать ряд прогнозов, которые подтверждены экспериментально [25, 29, 30]. Открытие неравновесных фазовых переходов [31] также стимулировано термодинамической теорией фотографической СЧ. Возможная роль этого нового типа фазовых переходов в дальнейшем развитии фотографических процессов регистрации информации рассмотрена в работах [32–34].

² Причиной многих недоразумений служит смешение понятий термодинамического и потенциального барьеров. Как правило, при зарождении новой фазы потенциальный барьер отсутствует.

³ Игнорирование этого свойства зародышей затрудняет, например, понимание механизма явления Гершеля (см. обзор [25]).

2. Фазовые состояния эмульсионных кристаллов

При анализе состояний бромистого серебра рассматривают реакцию образования этого соединения в нормальных условиях [13–16]:



Из закона действующих масс для этой реакции следует

$$p_{\text{Br}_2} a_{\text{Ag}} = \exp \left[\frac{\Delta G_1^0}{kT} \right], \quad (10)$$

где p_{Br_2} — парциальное давление паров брома и ΔG_1^0 — стандартная свободная энергия Гиббса образования бромида серебра. Согласно (10), заданному давлению p_{Br_2} отвечает определенное значение активности серебра a_{Ag} , которая служит мерой концентрации твердого раствора серебра в матрице эмульсионных зерен.

Кристаллы бромида серебра могут находиться в равновесии с окружающей водной фазой при определенном ее окислительно-восстановительном потенциале Φ_{Redox} . Электродный потенциал массивного серебра, погруженного в раствор собственной соли, определяется уравнением Нернста

$$\Phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = \Phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{Ag}^+}, \quad (11)$$

где $\Phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0$ — стандартный потенциал бромсеребряного электрода и C_{Ag^+} — концентрация ионов серебра в растворе. В работах [14–16] показано существование зависимости

$$\Phi_{\text{Redox}} - \Phi_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}}, \quad (12)$$

определяющей область устойчивых состояний бромида серебра.

Большое число ионов в узлах решетки эмульсионных зерен (10^8 – 10^{10}) определяет примерное постоянство концентрации дефектов по Френкелю, которые возникают согласно схеме



где $\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}$ — ион серебра в узле решетки. Из (9) можно определить «произведение растворимости» этих дефектов:

$$C_{\text{Ag}_0^{+}} C_{V_{\text{Ag}}^{-}} = \exp \left[\frac{\Delta G_2^0}{RT} \right], \quad (14)$$

где ΔG_2^0 — свободная энергия образования пары дефектов.

Квазисвободные электрон и дырка могут возникнуть по схеме (4) и при термической диссоциации ионов брома. Равновесную концентрацию электронов и дырок можно определить по уравнению

$$C_e C_{h^+} = \exp \left[\frac{\Delta G_3^0}{RT} \right]. \quad (15)$$

С применением закона действующих масс и схемы (3) можно установить взаимосвязь концентраций подвижных ионов серебра и электронов с активностью серебра

$$\frac{C_e C_{\text{Ag}_0^{+}}}{a_{\text{Ag}}} = \exp \left[\frac{\Delta G_4^0}{RT} \right], \quad (16)$$

где свободная энергия ΔG_4^0 может иметь различные значения в зависимости от природы возникающих продуктов реакции.

Уравнения (9)–(16) свидетельствуют о наличии тесной взаимосвязи между концентрациями электронных и ионных носителей заряда и молекулярных кластеров, возникающих в эмульсионных зернах. К сожалению, наличие этой взаимосвязи не всегда учитывали при построении конкретных моделей образования СИ.

Результаты термодинамического анализа можно иллюстрировать фазовой диаграммой, представленной на рис. 2. Область устойчивых состояний бромида серебра ограничена значениями электрических потенциалов от 0 до +975 мВ и логарифма активности серебра от 0 до –16,8 соответственно (область II). При $\lg a_{\text{Ag}} = 0$ и $\Phi = 0$ в устойчивом термодинамическом равновесии могут находиться одновременно кристаллы бромида серебра и протяженная фаза металла. При $\lg a_{\text{Ag}} = -16,8$ и $\Phi = +975$ мВ проходит вторая граница этой области, которой соответствует равновесие бромида серебра с жидким бромом при упругости пара 133 Па.

При переходе из области II в область III происходит окисление бромида серебра с образованием молекулярного брома и оксида серебра. В области III кристаллы бромида серебра существовать не могут. В силу затруднений при образовании фазы металлического серебра при движении из области II в область I сначала возникает

термодинамически неравновесное, но метастабильно устойчивое состояние бромида серебра с нарушенной стехиометрией. Метастабильная устойчивость пересыщенного раствора серебра в матрице бромида серебра простирается примерно до $\lg a_{Ag} = 5$ и $\varphi = -300$ мВ [16]. При пересечении границы метастабильной устойчивости резко возрастает вероятность спонтанного зарождения фазы коллоидного серебра. В области I в термодинамически устойчивом состоянии может находиться только металлическое серебро. На фазовой диаграмме показаны также зависимости равновесных концентраций электронных и ионных носителей заряда от активности серебра и электрического потенциала зерен.

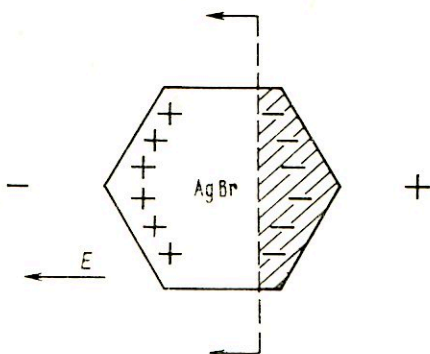


Рис. 3. Схема возникновения локального пересыщения зерен эмульсионных зерен в постоянном электрическом поле. Импульсы скрытого изображения возникают в заштрихованной области кристаллов, для которой $C_r \geq C_c = \gamma C_e - C_{Ag^+}$. Стрелками показано направление перемещения этой границы при повышении интенсивности света

Изменение фазовых состояний кристаллов бромида серебра происходит в сравнительно узком интервале электрических потенциалов. Восстановительный процесс можно заменить на окислительный и обратно путем простого изменения электрического потенциала. Таким образом, электрический потенциал эмульсионных зерен есть параметр, управление которым может обеспечить работу фотографического слоя по замкнутому циклу, включающему запись информации, отбеливание полученного изображения и восстановление исходной светочувствительности.

3. Закономерности образования скрытого изображения в электрическом поле

В соответствии с (3) поле может воздействовать на три группы носителей заряда и нейтральных частиц: а) свободные электроны, б) подвижные ионы серебра, в) серебряные кластеры или кластеры смешанного состава.

Для повышения СЧ необходимо повысить активность серебра. Для этого достаточно увеличить содержание темновых электронов и подвижных ионов серебра хотя бы в части объема эмульсионных зерен. Локальное пересыщение можно создать также перемещением нейтральных молекул или кластеров серебра на ограниченную часть поверхности зерен.

Для управления преимущественно ионной стадией образования СИ используют постоянное электрическое поле. Поляризация зерен повышает концентрацию подвижных ионов серебра в прикатодной и катионных вакансий в прианодной части кристалла соответственно. Поле поляризации компенсирует внешнее электрическое поле. Не испытывая действия поля, фотоэлектроны распределяются равномерно по объему кристалла. Активность серебра возрастает в прикатодной части зерен благодаря повышенной здесь концентрации подвижных ионов серебра. В этой области происходит образование центров СИ.

В работах Клайна, Матеека и Мойзара [14—16, 35] показано, что с повышением интенсивности света происходит постепенное смещение области локализации центров СИ по направлению от катода к аноду. Границе области соответствует критическая величина произведения концентраций электронов и подвижных ионов серебра. Смещение этой границы происходит в результате повышения стационарной концентрации фотоэлектронов с ростом интенсивности света. Эти эксперименты свидетельствуют о решающей роли активности серебра в формировании СЧ эмульсии и о возможности образования в эмульсионных зернах локального пересыщения.

Для преимущественного воздействия на электронные носители заряда применяют импульсные поля, синхронизированные со световой вспышкой. Достаточно короткие импульсы поля не оказывают влияния на исходное распределение подвижных ионов серебра в объеме зерен. Напротив, электроны и дырки успевают следовать за полем. Поэтому максимальное «обогащение» электронами при неизменной концентрации подвижных ионов серебра, т. е. повышение активности серебра, происходит в прианодной части зерен. Опыт показывает, что именно здесь наблюдается зарождение центров СИ и выделение фотолитически освобожденного серебра [36]. Молекулярный бром освобождается в прикатодной области. Полное разделение электронных носителей заряда достигается при сравнительно небольших напряженностях поля (до 10^4 В/см). Различная локализация металлического серебра и моле-

кулярного брома обнаруживалась с применением оптического микроскопа после достаточного числа синхронизированных импульсов. Факт преимущественного образования центров СИ в приаодной части микрокристаллов подтвержден путем частичного проявления эмульсионных зерен с последующим электрономикроскопическим исследованием картины локализации центров проявления.

В работах Гамильтона, Брэди, Хемма и других авторов эффект исследован весьма детально [36—39]. Путем введения запаздывания поля относительно засвечивания определено время жизни неравновесных носителей заряда, генерируемых светом в микрокристаллах бромида серебра. Оказалось, что время жизни электронов достигает 1 мкс. Время жизни дырок существенно больше. Концентрация подвижных ионов серебра на поверхности зерен оказалась выше предполагаемой. Ее вполне достаточно для построения центров СИ. Введение в эмульсию 1-фенил-5-меркапто-тетразола резко снижает концентрацию поверхностных ионов серебра и затрудняет образование СИ.

Применение СВЧ-техники в более поздних работах (см., например, [40]) позволило установить, что основная часть фотоэлектронов «гибнет» за время короче 100 пс и что рекомбинация носителей не служит причиной затухания фотопроводимости с короткой постоянной времени.

В работе Смирнова, Мейклара и Мусиной [41] показано, что при задержках светового импульса по отношению к импульсу поля СИ на поверхности больших кристаллов образуется преимущественно у катода. При обратной последовательности приложенных импульсов центры СИ возникают у анодной части кристалла.

В цитируемых работах эффекты импульсного поля традиционно объясняются разделением носителей заряда и уменьшением вероятности их рекомбинации. Но в этом случае оптимальный эффект можно наблюдать при любом характере синхронизации поля и световой вспышки, когда поле действительно разделяет пространственно носители заряда и препятствует их рекомбинации. Для этого достаточно поля с напряженностью порядка $10^4 - 10^5$ В/см. Ниже будет показано, что при этом часто наблюдается не повышение, а понижение СЧ. Таким образом, предотвращение рекомбинации не есть основное условие эффективного образования СИ.

Образование центров СИ в неоднородном поле локализованного электрона предсказано теоретически в 1971 г. [20] и обнаружено при действии внешнего неоднородного электрического поля экспериментально в 1972 г. («электротопографический эффект» [4]). Полевая природа электротопографического эффекта доказана многочисленными контрольными экспериментами, исключающими воздействие разрядного свечения, электролиза и ускоренных полей электронов или ионов. Наиболее убедительным доказательством существования эффекта, не связанного с электролизом или перемещением носителей заряда, служит распределение плотности почернения на электротопограмме металлического шарика. Если бы эффект был обусловлен токами проводимости или смещением зарядов, то наибольшее почернение возникло бы всегда в месте контакта электрода с эмульсией. На опыте изображение шарика достаточно большого размера получается всегда в виде черного кольца, т. е. в точке касания возникает минимум, а не максимум почернения [5]. Наибольшее почернение образуется в той части слоя, где возникает максимальная неоднородность поля. В работе [4] предполагается, что механизм эффекта заключается в «стягивании» неоднородным полем молекулярных кластеров со всей поверхности кристалла на небольшую ее часть. Здесь возникает локальное критическое пересыщение по серебру, а флуктуационный распад этого пересыщения завершается образованием проявляемых центров.

Эмульсионные слои имеют сравнительно большую проводимость, которая быстро возрастает с повышением влажности. В связи с этим нельзя не учитывать возможность перемещения носителей в объеме эмульсионного слоя и их инжекцию в зерла бромида серебра и обратно, что может быть причиной значительных изменений светочувствительности.

4. Повышение светочувствительности в импульсном поле

После известных работ Ротштейна [42] эффект повышения СЧ в импульсном электрическом поле детально исследовали в Московском инженерно-физическом институте [43—48]. Импульсы поля с напряжением до 100—200 кВ получали обычно с применением генератора Аркадьева — Маркса. Применяли искровые и лазерные источники света. В роли прозрачных электродов нередко использовали мелкие металлические сетки, которые располагали возле поверхности светочувствительного слоя. Фотографический слой и электроды погружали в диэлектрик, в качестве которого часто применяли водно-спиртовые или глицериновые смеси. Обычно по своим размерам задний электрод был меньше кадрового окна системы и поле формировалось преимущественно в центральной части кадра. Предполагалось, что за пределами поверхности заднего электрода поле не возникает и эту часть слоя использовали в качестве контрольной.

Зависимость эффекта поля от напряженности оказалась нелинейной. Рост СЧ начинается после достижения некоторого порогового значения амплитуды напряженности. Повышение СЧ сопровождается падением контрастности и значительным

увеличением области недодержек. Характер деформации характеристической кривой свидетельствует о существенном возрастании квантовой СЧ [49]. Напротив, при недостаточной напряженности поля наблюдается падение СЧ.

В работах Уланова и Картужанского [2, 43] показана зависимость эффекта от исходной СЧ слоя и максимально возможное повышение СЧ достигается в случае песенсибилизированных эмульсий. Применение химической сенсibilизации снижает эффект поля. Как правило, чем выше исходная СЧ, тем меньше эффект поля. В работах этих и других авторов обнаружена линейная зависимость логарифма относительной СЧ от напряженности поля и обратная зависимость пороговой напряженности от размера зерен бромида серебра. Однако при больших деформационных формы кривых почернения полностью теряют свой смысл определения СЧ по критериям 0,85 и особенно 0,1 или 0,2 над вуалью. Поэтому существование указанных зависимостей может быть поставлено под сомнение. В связи с этим, по-видимому, для пленки РМ-1 авторы работы [44] получили нереальное относительное повышение СЧ на четыре порядка величины (т. е. до 5 000 000 ед. ГОСТа!).

В более ранних работах [45, 46] предполагалось существование зависимости эффекта поля от коэффициента контрастности слоя. При полях порядка 0,1 МВ/см рост СЧ наблюдался только для особоконтрастных эмульсий типа «Кодалит» или «ФТ-СК». Но эти слои отличаются малой СЧ и мелким зерном. Возможно, эти параметры эмульсионного слоя оказывают определяющее влияние на эффект поля. Важно отметить, что для малочувствительных эмульсий также отмечена возможность как повышения, так и снижения СЧ под воздействием поля.

Наибольший эффект повышения СЧ наблюдается при экспонировании в момент достижения максимальной напряженности поля [47, 48]. Как при запаздывании световой вспышки, так и ее совмещении с началом импульса поля СЧ падает вплоть до изменения знака эффекта поля [48]. При задержках импульса поля в интервале $10^{-7} - 10^{-5}$ с СЧ сохраняется примерно на постоянном уровне, а при запаздывании импульса поля по отношению к импульсу излучения от 10^{-4} до 10^{-3} с эффект поля постепенно уменьшается и при 10^{-2} с практически исчезает [3, 49]. При понижении температуры слоя величина «допустимого» запаздывания поля возрастает, а значение пороговой напряженности понижается [50].

Эффект поля возрастает при уменьшении длительности световой вспышки. Однако трудно понять причины влияния выдержки в очень коротком временном интервале от 6,0 до 0,09 мкс [51]. Этот эффект не согласуется с наблюдением в этом временном интервале закона взаимозаместимости и с наличием «памяти» слоя. Если запаздывание поля от 10^{-7} до 10^{-5} с не оказывает влияния на эффект повышения СЧ, то непонятны причины дальнейшего роста СЧ при выдержках короче 10^{-6} с. Возможно, отмеченный эффект вызван изменением не длительности, а спектрального состава действующего излучения.

Дальнейшее повышение напряженности поля или длительности его воздействия сопровождается быстрым ростом вуали [2, 52]. Но вряд ли можно считать доказанным фактом влияние кислорода на вуалирование. Сопутствующее изменение влажности эмульсионного слоя может оказать более существенное влияние на термодинамические и электрические параметры системы. Вместе с тем зависимость вуалирующего действия поля от исходной СЧ слоя представляется несомненной. При прочих равных условиях чем ниже исходная СЧ, тем меньше склонность эмульсии к вуалированию. Поэтому в случае примитивных эмульсий вуаль не возникает даже в полях с повышенной напряженностью.

5. Механизм воздействия импульсного поля

Наиболее распространенные представления о механизме повышения СЧ в импульсном поле можно разделить на три основные группы: а) внешнее поле мешает рекомбинации носителей — фотоэлектронов и фотодырок [38]; б) поле способствует локализации электронов в области расположения центров СЧ [45]; в) в результате ударной ионизации происходит размножение («мультипликация») электронных носителей заряда [2].

Предположение о уменьшении вероятности рекомбинации отражает традиционные воззрения на природу малой эффективности начальной стадии образования СИ [53]. Эта точка зрения не позволяет понять причины нелинейности эффектов поля и другие его особенности и в настоящее время практически не привлекается к обсуждению проблемы.

В ряде работ развивалась точка зрения, согласно которой если в прианодной части кристалла присутствуют центры СЧ, то создаются более благоприятные условия для концентрирования атомов серебра и СЧ эмульсии повышается. Напротив, если в этой области кристалла центры СЧ отсутствуют, то СЧ слоя падает. Авторы полагают, что эти представления позволяют объяснить причины возрастания или падения СЧ в полях с напряженностью до 0,1 МВ/см, т. е. в отсутствие мультипликации [46].

Обсуждаемые взгляды весьма противоречивы. Во-первых, центры СЧ не представляют собой глубокие ловушки электронов. В противном случае они инициировали бы процесс фотографического проявления. Доводы Митчелла [19] в этом отно-

шени безупречны. Но если представить, что глубокие ловушки все же присутствуют, то располагаются они на гранях зерен по закону случая. Воздействие поля может способствовать образованию центров СИ только у той части зерен, у которых эти ловушки располагаются точно в прианодной области. Для основной массы зерен условия образования скрытого изображения будут неблагоприятными и СЧ может только уменьшиться. Авторами этих работ постулировано «изобилие» глубоких ловушек для особоконтрастных эмульсий типа «Кодалит» или «ФТ-СК», при котором в прианодной части зерен обязательно расположен хотя бы один центр СЧ. Но для этого предположения отсутствуют веские экспериментальные или теоретические предпосылки.

В обсуждаемой теории следует отметить рациональное начало, которое заключается в признании важной роли ограничения размеров области эмульсионных зерен, где при воздействии поля могут возникать центры СИ. По существу здесь идет речь о концепции локального пересыщения, но в рамках термодинамического подхода эти представления развиты более строго и последовательно [14–16].

Гипотеза о мультипликации электронов как основной причине эффекта сильных полей позволяет объяснить природу пороговых явлений. Однако надежные экспериментальные подтверждения этой гипотезы в литературе отсутствуют, например данные о резком увеличении квантового выхода фотолиза бромида серебра при переходе к режиму мультипликации. Исходя из этой гипотезы, трудно также предложить детальный механизм процесса образования СИ. Постулируя равенство коэффициентов мультипликации и повышения СЧ, авторы работ избегают конкретизации механизма процесса [2, 49]. Однако при этом возникают следующие трудности. При ударной ионизации в зерне в одинаковой концентрации и одновременно возникают квазисвободные электроны и дырки, т. е. с химической точки зрения — восстановитель и окислитель. Почему в этой ситуации развивается только восстановительный процесс и отсутствует рекомбинация носителей — на этот простой вопрос ответ отсутствует. Кроме того, согласно «атомистической» теории, разделяемой авторами цитируемых работ, наиболее благоприятные условия для образования центров СИ возникают при оптимальной освещенности, т. е. при появлении электронов в зоне проводимости через промежутки времени, достаточные для их последовательной локализации и нейтрализации заряда подвижными ионами серебра. В условиях одновременного появления большого числа (100 и более) электронов значительная часть их не может быть использована для построения одного или даже нескольких центров СИ в силу инерционности ионной стадии процесса. Поэтому относительно повышение СЧ не может быть равным коэффициенту мультипликации. Причину нелинейности эффектов поля также трудно понять в рамках гипотезы о размножении электронов. СЧ быстро возрастает, начиная с пороговой амплитуды напряженности поля. Почему при этом происходит переход от падения к росту СЧ в пределах, по-видимому, одной и той же нелинейной зависимости [48] — не понятно.

Выше показано, что использование диаграммы фазовых состояний эмульсионных зерен позволяет понять многие особенности образования СИ в электрическом поле. Оправданы поэтому дальнейшие попытки объяснения эффектов импульсных полей с позиций термодинамики. Особое положение занимает здесь быстро развивающаяся в последнее время нелинейная неравновесная термодинамика [54–56]. Большое значение нелинейной термодинамики для теории фотографического процесса справедливо отмечено в работе Журавлева [57].

При анализе механизма отдельных стадий фотографического процесса недооценивались роль и значение кооперативных явлений. Например, фотографическое проявление — это явно кооперативный процесс, при котором происходит одновременное и самосогласованное перемещение большого числа электронов и ионов серебра, взаимная нейтрализация зарядов и возникновение новой структурной упорядоченности в виде нитевидных кристаллов серебра. Было бы абсурдным объяснять этот процесс с приложением любой из предложенных схем образования и роста частиц серебра в рамках атомистических моделей, т. е. путем поочередного присоединения к растущей нити одиночных электронов и ионов серебра. Но образование СИ также может быть кооперативным процессом. Эта возможность предсказана еще в 1966 г. [58].

Мощное импульсное поле может быть дополнительным источником возникновения структурной упорядоченности. Тогда пороговые явления и нелинейность эффектов получают естественное объяснение в свете основных положений неравновесной термодинамики.

Известно, что для открытых систем изменения экстенсивных величин — полной энергии U и энтропии S — за время dt могут быть представлены в виде двух вкладов, обусловленных внешними факторами (e) и внутренними свойствами системы (i) [55, 56]:

$$dU = d_e U + d_i U \quad \text{и} \quad dS = d_e S + d_i S. \quad (17)$$

На внутренние вклады законы термодинамики накладывают определенные ограничения. Согласно первому закону, $d_i U = 0$. Из второго закона следует $d_i S \geq 0$.

В стационарном состоянии dU и $dS = 0$. Отсюда вытекает, что $d_e U = -d_i U = 0$.

Иными словами, энергия внутри системы может деградировать, но не накапливаться. Поэтому $d_e S = -d_i S \leq 0$. Таким образом, для поддержания устойчивого стационарного состояния в систему должен быть обеспечен приток отрицательной энтропии, т. е. негэнтропии, компенсирующий производство энтропии внутри системы.

Различают два типа неравновесных процессов. 1. При небольших отклонениях от состояния термодинамического равновесия (линейная область) система будет стремиться вернуться в стационарное состояние, которое характеризуется минимумом производства энтропии $P = \frac{d_i S}{dt} = \min \geq 0$. Необратимые процессы приведут к

разрушению возникшей структурной упорядоченности. 2. При больших отклонениях от равновесия (нелинейная область) поток негэнтропии извне может превысить производство энтропии внутри системы. Когда параметры системы превысят некоторые критические значения, появляется возможность образования новых структур. Диссипация энергии становится причиной развития упорядоченности. Эти процессы характеризуются отрицательными значениями производства энтропии $P < 0$.

Таким образом, в отличие от изолированных в открытых системах могут возникать и стабилизироваться упорядоченные состояния без нарушения второго закона термодинамики.

Полученные к настоящему времени экспериментальные результаты не позволяют в полной мере представить механизм эффектов электрического поля на молекулярном уровне. К тому же на постановку и направленность экспериментов несомненно оказывали влияние исходные посылы распространенной атомистической теории, сводящей процесс образования СИ к поочередному присоединению к растущему малоатомному центру фотоэлектронов и ионов серебра.

Согласно термодинамической теории фотографической чувствительности [20, 59], СИ представляет собой новую структурную упорядоченность, возникающую вследствие поглощения и диссипации чистой энергии. В свете этой теории и с учетом экспериментально надежно обоснованной концепции о центрах концентрации [18, 19] схема образования СИ в электрических импульсных полях выглядит следующим образом.

В результате химической сенсбилизации и под воздействием энергии поглощенных квантов актиничного излучения в эмульсионных зернах возникает новая фазовая упорядоченность. Иными словами, центры СИ представляют собой частицы новой фазы, которые образуются в результате развития кооперативного процесса перегруппировки продуктов химического созревания и фотолиза.

На ранних стадиях восстановительного процесса могут возникать нейтральные атомы серебра. Однако эти состояния весьма нестойки вследствие наличия электронов с нескомпенсированными спинами на $5s$ орбиталях атомов серебра. Объединение атомов в молекулы протекает со сравнительно большим выигрышем энергии, который компенсирует убыль энтропии системы и является поэтому весьма вероятным процессом. По этой причине в кристаллах бромида серебра не удалось обнаружить сигнал ЭПР от одиночных атомов серебра [60].

Легкая подвижность молекул серебра и наличие глубокой структурной аналогии решеток бромида серебра и металлического серебра служат причиной делокализации этих состояний. Увеличение содержания восстановленного серебра способствует объединению молекул в молекулярные кластеры. Но их дальнейший рост затруднен из-за постепенного усиления влияния энтропийного члена в выражении для свободной энергии рассматриваемой системы [5]. Поэтому молекулярные кластеры любого состава, обсуждаемые в атомистических моделях образования СИ, представляют собой непрозрачные частицы. Их перемещение по внешним и внутренним поверхностям зерен бромида серебра, потеря или приобретение заряда — простое отражение статистического равновесия. Однако эти частицы не способны к дальнейшему росту до достижения критической их концентрации в объеме зерен. Переход границы метастабильной стойкости при созревании эмульсии или проявлении слоя вызывает вуалеобразование. Спонтанное зарождение центров СИ происходит также при действии света повышенной интенсивности [16]. В условиях оптимальной интенсивности возникают одиночные зародыши СИ на центрах кристаллизации, т. е. на центрах концентрации. Во всяком случае, образование СИ — это кооперативный процесс объединения многих составляющих «строительных» единиц в частицы новой фазы.

В первом приближении можно представить образование центров СИ как согласованное перемещение и концентрирование молекулярных кластеров в сильном неоднородном поле локализованного фотоэлектрона под действием поперечных сил [5]. Освобождающаяся при этом избыточная теплота ассоциации будет передаваться от зерен окружению. С точки зрения неравновесной термодинамики это и означает приток негэнтропии от среды к зернам, обеспечивающий возможность образования нового порядка — частиц новой фазы критических размеров.

Нельзя исключить возможность возникновения примесных частиц в различных фазовых состояниях. Здесь речь может идти о частицах аморфного металла, диэлектрических частицах серебра типа молекулярного кристалла с различной упаковкой молекул и, наконец, о металлическом состоянии, т. е. о коллоидных частицах серебра. Центры проявления — частицы, обладающие электронной проводимо-

стью, т. е. коллоидные частицы. Центры полного СИ по Митчеллу следует также отнести к частицам коллоидного распределения по размерам. Только при наличии электронной проводимости частиц достигается пространственное разделение катодного и анодного частичных процессов восстановления бромида серебра, необходимость которого принимается в электрохимических теориях фотографического проявления [61, 62].

Детальных исследований фазовых состояний примесных частиц в эмульсионных зернах и, тем более, совместного влияния света и электрического поля на фазовые переходы этих частиц не проводили. Конкретизация эффектов поля на этой основе поэтому затруднена. Можно высказать лишь следующие предположения.

Эффект понижения СЧ в полях недостаточной напряженности. В эмульсионных зернах доминирует первый тип необратимых процессов. Наблюдается разрушение структуры, образующейся под влиянием энергии поглощенных квантов света. Возможно, что в согласии с работами [45, 46], воздействие импульсного поля затрудняет образование центров СИ на центрах концентрирования и СЧ падает.

Повышение светочувствительности в полях сверхкритической напряженности. В результате локального превышения критического значения активности серебра доминирующим процессом становится «спонтанное» зарождение фазы коллоидного серебра в анодной части эмульсионных зерен.

Центры концентрирования утрачивают свое значение в качестве центров кристаллизации молекулярного серебра. Увеличению локального пересыщения способствует разрушение молекул и малоатомных кластеров серебра под воздействием поля, поскольку они представляют собой сравнительно неглубокие ловушки электронов. Однако этот процесс перераспределения серебра не имеет отношения к размножению электронов в смысле работ [2, 42, 43] и не повышает квантовый выход фотолиза. Вследствие малой длительности импульсов поле не оказывает заметного влияния на концентрацию подвижных ионов серебра в этой части кристалла. Темновое развитие необратимого процесса завершается образованием более крупных частиц металла в результате коагуляции всего избытка молекулярного серебра и золота, образованных на стадии химической сенсibilизации.

Образование вуали происходит вследствие ионизации более крупных по размеру кластеров серебра и перемещения освобожденных электронов в анодную часть эмульсионных зерен. Возникает критическое пересыщение без участия фотоэлектронов. Вероятность флуктуационного процесса зарождения центров вуали естественно повышается с увеличением длительности импульсов поля и исходного уровня химической сенсibilизации.

Эффект памяти связан, по-видимому, с процессом перераспределения серебра между полной совокупностью молекулярных кластеров в соответствии со схемой (2). После завершения перераспределения электроны оказываются на существенно более глубоких уровнях и выходят из «игры». До завершения процесса перераспределения электроны могут освобождаться сильным полем и участвовать в построении центров СИ, как это предполагалось в работах [2, 42]. Поэтому длительность допустимой задержки поля соответствует примерно положению минимума на изопоке. Понижение температуры замедляет процесс перераспределения и «память» увеличивается.

При обсуждении механизма образования СИ в импульсных полях должны учитываться эффекты, связанные с их неоднородностью, поскольку поле в объеме гетерогенной системы всегда неоднородно. Следует принимать также во внимание возможность перемещения носителей по всему объему эмульсионного слоя с переходом границы раздела защитный коллоид — зерно. Детальному обсуждению этой проблемы мешает отсутствие соответствующих экспериментальных результатов. Можно лишь отметить, что применение мелких металлических сеток может значительно усиливать неоднородность поля и соответственно роль неоднородности в образовании СИ, а водно-спиртовые и глицериновые смеси могут служить эффективным средством поддержания влажности слоя на заданном уровне, что может быть косвенным признаком участия токов проводимости в наблюдаемых эффектах.

Заключение

Особенности образования СИ в постоянном и импульсном электрическом полях рассмотрены в свете термодинамического подхода, основы которого заложены в работах Вагнера, Матеека, Мойзара и других авторов. Для обсуждения механизма воздействия импульсных полей повышенной напряженности привлекаются основные положения нелинейной неравновесной термодинамики.

Показанные закономерности образования СИ подтверждают решающую роль отклонения зерен от состояния термодинамического равновесия и термодинамической активности серебра как меры этого отклонения. В электрических полях отклонения от устойчивого равновесия усиливаются и приобретают локальный характер. Локальное отклонение от термодинамически устойчивого равновесного состояния или «пересыщение» имеет границу метастабильной устойчивости, положение которой зависит от длительности пребывания в этом состоянии. При импульсных воздействиях поля и излучения длительность пребывания в метастабильной области резко сокращается, что служит решающей причиной возможности дальнейшего по-

вышняя СЧ. Нелинейные эффекты импульсных полей можно рассматривать как частный случай эволюции в физических системах, обусловленный притоком негэнтропии.

Многочисленные экспериментальные результаты последних лет и в том числе обнаруженные особенности образования СИ в электрических полях свидетельствуют о кризисе так называемых «атомистических» теорий. Разумной альтернативой этим представлениям будет рассмотрение механизма образования СИ как кооперативного процесса возникновения в эмульсионных зернах новой структурной упорядоченности, качественно изменяющей их состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргужанский А. Л. Успехи физ. наук, 1961, т. 73, № 3, с. 471.
2. Kartuzhanskii A. L., Ulanov U. M., Yurchenko A. F. Phys. stat. sol. (a), 1983, v. 75, p. 669.
3. Диденко А. Я., Калашникова В. И., Крылов А. В. и др. Процессы усиления в фототрафических системах регистрации информации. Тез. докл. Всесоюз. конф., Минск, 1981, с. 106.
4. Крацов А. Е., Пина В. А., Резников М. В., Фок М. В. Тр. ФИАН, 1981, т. 129, с. 106.
5. Chibisov K. V., Fok M. B., Galashin E. A. J. Photogr. Sci., 1973, v. 21, № 3, p. 125.
6. Галашин Е. А., Чернов С. Ф., Сенченко Е. П. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1980, т. 25, № 2, с. 152.
7. Senchenko E. P., Galashin E. A., Fedorov U. V., Chibisov K. V. J. Signal. aufz. Mater., 1982, V. 10, № 1, S. 3.
8. Глауберман А. Е. Тр. Междунар. конгр. по фотогр. науке. М., 1970, А25, с. 167.
9. Кузьменко В. М., Мельников В. И. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1982, т. 82, № 3, с. 802.
10. Сазонов А. И., Календарев Р. И., Эйдус Я. А. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 5, с. 334.
11. Kramer J. Ann. d. Phys. (5), 1934, B. 19, S. 37.
12. Kramer J. Z. f. Phys., 1937, B. 106, S. 675.
13. Wagner C. Z. f. Elektrochem., 1959, B. 83, № 9/10, S. 1027.
14. Matejec R. Photogr. Korr., 1971, B. 107, № 7, S. 115.
15. Matejec R., Moisar E. Agfa Mitteilungen, 1964, B. 4, S. 157.
16. Matejec R. Agfa Mitteilungen, 1964, B. 4, S. 1.
17. Чибисов К. В. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980.
18. Sheppard S. E., Trivelli A. P. H., Loveland R. P. J. Frankl. Inst., 1925, v. 200, p. 51.
19. Mitchell J. W. Photogr. Sci. Eng., 1978, v. 22, № 5, p. 249; 1979, v. 23, № 1, p. 1.
20. Галашин Е. А. Термодинамическая теория фотографической чувствительности. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1971.
21. Крёгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969, с. 634.
22. Галашин Е. А. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1974, т. 19, № 2, с. 99.
23. Meidinger W. Hauss Handbuch d. Photogr., 1927, B. 5, S. 124, 134.
24. Volmer M. Kinetik d. Phasenbildung, Verl. v. Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1939.
25. Moisar E., Granzner F. Photogr. Sci. Eng., 1982, v. 26, № 1, p. 1.
26. Латышев А. И., Галашин Е. А., Чибисов К. В. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1972, т. 17, № 2, с. 144.
27. Konstantinov J., Malinowski J. J. Photogr. Sci., 1975, v. 23, p. 1, 145.
28. Schmidt J. Z. Wiss. Photogr., 1967, B. 60, № 1, S. 1.
29. Галашин Е. А., Сенченко Е. П. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1971, т. 16, № 5, с. 339.
30. Malinowski J. Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, № 2, p. 99.
31. Галашин Е. А. В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск: Наука и техника, 1969, с. 483.
32. Алфимов М. В., Аптекарь И. Л., Галашин А. Е., Галашин Е. А. и др. Докл. АН СССР, 1984, т. 276, № 2, с. 360.
33. Галашин Е. А., Галашин А. Е., Низовцев В. В. и др. Успехи науч. фотогр., 1978, т. 19, с. 239.
34. Разумов В. Ф., Алфимов М. В. Успехи науч. фотогр., 1982, т. 21, с. 88.
35. Klein E., Matejec R. Naturwissenschaften, 1959, B. 46, S. 225; Z. f. Elektrochem., 1959, B. 63, № 8, S. 833.
36. Haynes J. R., Shockley W. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 935.
37. Webb J. H. J. Appl. Phys., 1955, v. 26, p. 1309.
38. Hamilton J. F., Hamm F. A., Brady L. E. J. Appl. Phys., 1956, v. 27, p. 874.
39. Hamilton J. F., Brady L. E. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 12, p. 1893. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2384.
40. Deri R. J., Spoonhower J. P. Photogr. Sci. Eng., 1984, v. 28, № 3, p. 92.
41. Смирнов Ю. П., Мейкляр П. В., Мусина А. Н. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 1, с. 50.

42. Rothstein J. *Photogr. Sci. Eng.*, 1959, v. 3, p. 255; 1960, v. 4, № 1, p. 5.
43. Каргужанский А. Л., Уланов В. М. Тез. докл. Всесоюз. конф., Минск, 1981, с. 100; Физика и техника полупроводников, 1982, т. 16, № 2, с. 337.
44. Беляев Г. К., Ковтун А. Д., Макаров Ю. М. и др. Тез. докл. Всесоюз. конф., Минск, 1981, с. 103.
45. Певчев Ю. Ф., Калашникова В. И., Коновалова Л. П. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1970, т. 15, № 4, с. 250.
46. Калашникова В. И., Певчев Ю. Ф., Колубин А. А. Тез. докл. Всесоюз. конф., Минск, 1981, с. 103.
47. Диденко А. Я., Лемешко Б. Д., Островский В. А. Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., М., 1983, с. 87.
48. Гуцин Е. М., Жуков В. В., Лебедев А. И. и др. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1984, т. 29, № 4, с. 285.
49. Уланов В. М. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1982, т. 27, № 3, с. 223; Журн. техн. физики, 1980, т. 50, № 5, с. 1044.
50. Тарасов В. И., Уланов В. М. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1983, т. 28, № 1, с. 61.
51. Беляев Г. К., Ковтун А. Д., Макаров Ю. М. и др. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1982, т. 27, № 5, с. 373.
52. Кожанов Е. В., Уланов В. М. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1979, т. 24, № 4, с. 292.
53. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980, с. 115.
54. Эйген М. Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973.
55. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
56. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
57. Журавлев В. К. Успехи науч. фотогр., 1980, т. 20, с. 413.
58. Галашин Е. А. Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 2, с. 366.
59. Галашин Е. А. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1968, т. 13, № 3, с. 203; № 4, с. 292; 1969, т. 14, № 1, с. 12; 1972, т. 17, № 5, с. 359.
60. Müssig J., Granzer F. ICPS, Cambridge, 1982, p. 28.
61. Фаерман Г. П. Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1966, т. 11, № 2, с. 145.
62. Jaenicke W. J. *Photogr. Sci.*, 1972, v. 20, № 1, p. 2.

Галашин Е. А.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Лиев А. Х., Каргужанский А. Л., Азизов И. К.</i> Фотолюминесценция и фотолит в смешанных системах нитрата или бромида серебра с его сульфидом	3
<i>Треушников В. М., Зуева Т. А.</i> О зависимости структурно-динамических свойств слоев фоторезиста системы полимер-диазид от их толщины	7
<i>Неченуренко Ю. В., Оришева Р. М., Соколов В. Г., Свиридов В. В.</i> Регрессионные процессы в пленочных TiO ₂ -фотографических слоях. 2.	13
<i>Пешкин А. Ф., Уварова Н. В., Карманов В. В., Суворин В. В.</i> Люминесценция микрокристаллов подсеребряных эмульсий. III.	17
<i>Гражулявичюс Ю. А., Кавалюнас Р. П., Ундзенас А. Ш., Усс В. Г., Крейвенене Н. Б.</i> Исследование электрофотографических свойств очищенного поли-N-эпоксипропилкарбазола	22
<i>Маслюк А. Ф., Березницкий Г. К., Сопина И. М., Керча С. Ф., Храповский В. А.</i> Исследование кинетики послойной фотополимеризации катионсодержащих полимеризационноспособных олигоуретанов	27
<i>Дуглаев Л. Н., Митрофанов Ю. Ф., Мейкляр П. В.</i> Относительный квантовый выход фотоэффекта и фотографической чувствительности спектрально сенсibilизированных эмульсионных слоев	32
<i>Бутенко А. Д., Зражевский В. А., Сокол В. Ф.</i> Влияние нелинейных эффектов на развитие неустойчивости свободной поверхности заряженного термопластика	39
<i>Харитонова А. П., Грашина Н. А., Малеев А. М., Постель Л. А.</i> Определение количества адсорбированной на микрокристаллах бромида серебра цветной компоненты измерением вязкости фотографической эмульсии	47

Краткие сообщения

<i>Смирнов Ю. П.</i> Влияние импульсного электрического поля на физические процессы в микрокристаллах галогенида серебра в жидкой среде	51
<i>Гражулявичюс Ю. П., Станишаускайте А. А., Ундзенас А. И., Усс С. Н.</i> Получение и электрофотографические свойства поли(3,6-дибромкарбазолил-этилглицидилового эфира)	53
<i>Ефимова С. П., Черкасов Ю. А.</i> Анизотропное разрешение при одномерной дискретизации изображения в фототермопластическом процессе	56
<i>Данько В. А., Костышин М. Т., Северин В. С., Шенеляев П. Е.</i> О процессах «старения» в светочувствительных системах полупроводник — металл	57
<i>Тимошенко Ю. К., Латышев А. Н., Домашевская Э. П.</i> О локальных уровнях, возникающих при адсорбции атома серебра на поверхностном катионе AgCl	61
<i>Денисюк И. Ю.</i> Измерение параметров центров скрытого изображения в гидриде алюминия методом импульсной электропроводности	62
<i>Брабцова В., Куликова С. П., Ломова Л. А., Невзорова П. М., Юкл Ф.</i> Определение чувствительности хлорсеребряных кристаллических детекторов к релятивистским ядрам	66

Обзоры

<i>Галашин Е. А.</i> Образование скрытого изображения в электрическом поле	68
--	----

Технический редактор *Е. С. Кузьмишкина*

Сдано в набор 11.11.83	Подписано к печати 24.12.86	Т-21459	Формат бумаги 70×108 ^{1/16}
Высокая печать	Усл. печ. л. 7,0	Усл. кр.-отг. 35,2 тыс.	Уч.-изд. л. 7,9
Бум. л. 2,5			
Тираж 4789 экз. Зак. 3122			

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»,
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6