

18. VIII .87

ЛВЭ

ISSN 0044-4561

Академия наук СССР

ЖУРНАЛ
НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ФОТОГРАФИИ
И
КИНЕМАТОГРАФИИ

Т О М

32

№ 4



Издательство «Наука»

1987

ЖУРНАЛ НАУЧНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ФОТОГРАФИИ И КИНЕМАТОГРАФИИ

ТОМ 32, № 1
ИЮЛЬ — АВГУСТ
1987 г.

ОСНОВАН В 1956 г.
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД

МОСКВА

БЕЛОУСОВ Б. И., ЯЦКОВА Г. И.

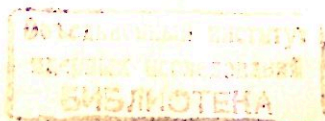
О НОВОМ ЭФФЕКТЕ ФОРМИРОВАНИЯ РЕЛЬЕФА НА ОТНОСИТЕЛЬНО ТОЛСТЫХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Рассмотрены вопросы формирования рельефа на относительно толстых фотополимерных пленках (ФПП). Показано, что при экспонировании через полупрозрачный фототранспарант образуется рельеф, распределение по глубине которого соответствует оптическим плотностям фототранспаранта, что не может быть объяснено ныне принятым механизмом образования рельефа на ФПП. Выяснено малое влияние степени поглощения света в единичном слое ФПП на степень структурирования внутри слоя. Предложена модель образования рельефа на ФПП, которая подтверждается впервые обнаруженным эффектом образования двухстороннего рельефа на ФПП при одностороннем экспонировании.

Фотополимерные материалы (ФПМ) занимают важное место в технике регистрации, отображения и воспроизведения информации [1]. Широкий класс ФПМ находит применение в полиграфии для изготовления рельефных печатных форм [2]. Обычно толщина пленки из ФПМ составляет 300–800 мкм, что на 2–3 порядка превышает толщину светочувствительных копировальных слоев и несеребряных носителей записи. Поэтому такие пленки будем называть относительно толстыми (ОТ). Глубина рельефа на них достигает сотен микрометров. Полезная часть рельефа печатной формы носит бинарный характер, что отражает двухуровневое распределение оптической плотности в растровом фототранспаранте, с которого проводят конкретное копирование.

В работе [3] проведены исследования, направленные на изыскание возможностей применения ОТ фотополимерных пленок (ФПП) в технологии изготовления растровых экранов с функциональной ориентацией элементов. Отличительная черта этого процесса в отношении применения ФПП — воспроизведение на них рельефа с полупрозрачных фототранспарантов.

Данная работа посвящена вопросу формирования рельефа на ОТ фотополимерных пленках и некоторым экспериментальным результатам нового эффекта на ФПП — получения двухстороннего рельефа при одностороннем экспонировании [4].



Методика исследований

Все экспериментальные работы проведены на пластинах «Целлофот», изготовленных на основе ацетосульфата целлюлозы или пленках с этих пластин (ФПП).

ФПП экспонировали контактным способом через полутоновой фототранспарант коллимированным актиничным светом. Источник света — лампа ДРШ-500. Коллиматором служило сферическое вогнутое зеркало с внешним напылением (алюминий). Полутоновой фототранспарант выполнен в виде оптического ступенчатого клина с интервалом оптических плотностей от 0,06 до 1,56.

Для проявления рельефа экспонированные образцы пластин (или пленок) обрабатывали 0,2%-ным раствором NaOH при 30°.

Толщины полученного рельефа измеряли на профилографе-профилометре.

При исследовании процесса двухстороннего образования рельефа образец ФПП после экспонирования разрезали на две части, каждую из которых проявляли в обычных условиях, но при этом одну проявляли со стороны, обращенной во время экспонирования к источнику света (прямая сторона), а другую — с противоположной стороны (обратная сторона).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В результате экспонирования ФПП через полутоновой фототранспарант и последующего проявления на ФПП образуется рельеф, распределение по глубине которого соответствует оптическим плотностям фототранспаранта (рис. 1). Проявление при этом проводили с прямой стороны ФПП, т. е. со стороны, обращенной во время экспонирования к источнику света. Очевидно, что полученный результат не может быть объяснен ныне принятым механизмом образования рельефа на ФПМ [2], согласно которому степень фотоструктурирования максимальна в верхних слоях светочувствительного слоя и закономерно уменьшается в направлении от облучаемой поверхности в глубь материала. Малое влияние степени поглощения света в единичном слое ФПП на степень структурирования подтвердилось также экспериментом со стопкой ФПП. Шесть фотополимерных пленок, сложенных в стопку, экспонировали коллимированным пучком света (рис. 2, а). Затем, после их разделения, каждую из пленок проявляли с прямой стороны. На рис. 2, б (кривая 1) приведена зависимость толщины пленки, получаемой после проявления, от ее расположения в стопке во время экспонирования относительно свободной поверхности, обращенной к источнику света. Как следует из кривой, градиент спада толщины составляет 0,1, что показывает низкую эффективность поглощения света ФПП.

Наряду с экспонированием ФПП на процесс формирования рельефа существенное влияние оказывает процесс проявления. Как показали эксперименты, процесс проявления имеет ограниченный характер. Об этом свидетельствует кривая кинетики проявления (рис. 3, кривая 1). После экспоненциального нарастания скорости проявления происходит замедление и процесс заканчивается примерно через 5 мин.

Из анализа полученных результатов можно предположить в первом приближении следующую механизм образования рельефа на ФПП. Под действием актиничного света по всей толщине пленки происходит образование пространственной сетки, частоту которой определяют плотность энергии и степень поглощения материала. Чем больше энергия экспонирования, тем выше частота сетки.

При проявлении происходит диффузия растворителя и его взаимодействие с ФПП. В связи с ограниченным набуханием ФПП и образованием геля скорость диффузии растворителя резко снижается в толщине пленки.

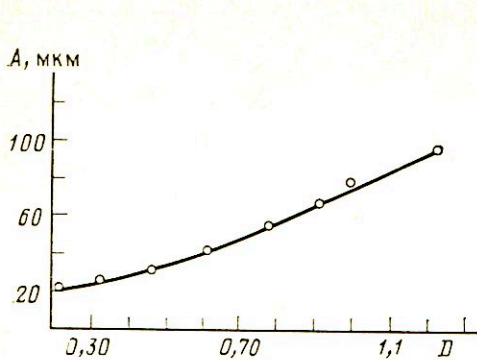


Рис. 1

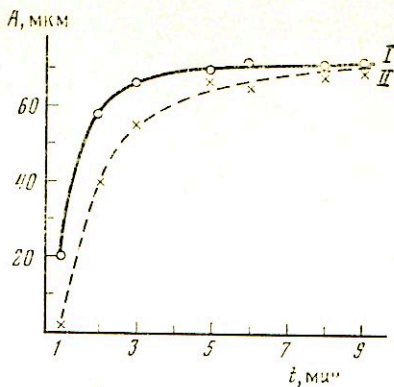


Рис. 3

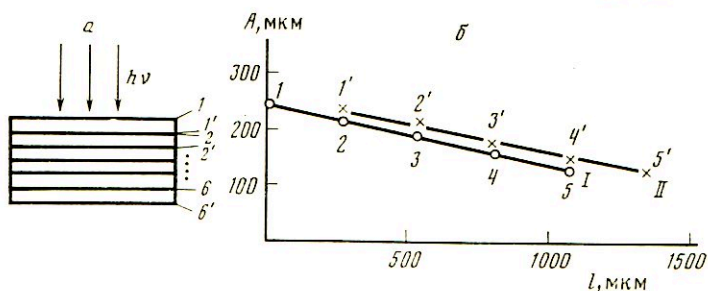


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины вымывного рельефа ФПП (A) от оптической плотности фототранспаранта (D)

Рис. 2. Зависимость глубины вымывного рельефа от расположения ФПП в стопе при экспонировании: a — схема экспонирования стопы пленок 1, 1'; — 2, 2'; ... 6, 6' — соответственно прямая (обращенная к источнику экспонирования) и обратная стороны пленок; b — зависимость глубины вымывного рельефа от положения пленки в стопе при экспонировании для прямой (I) и обратной стороны (II)

Рис. 3. Зависимость глубины вымывного рельефа ФПП от продолжительности проявления прямой (I) и обратной стороны (II)

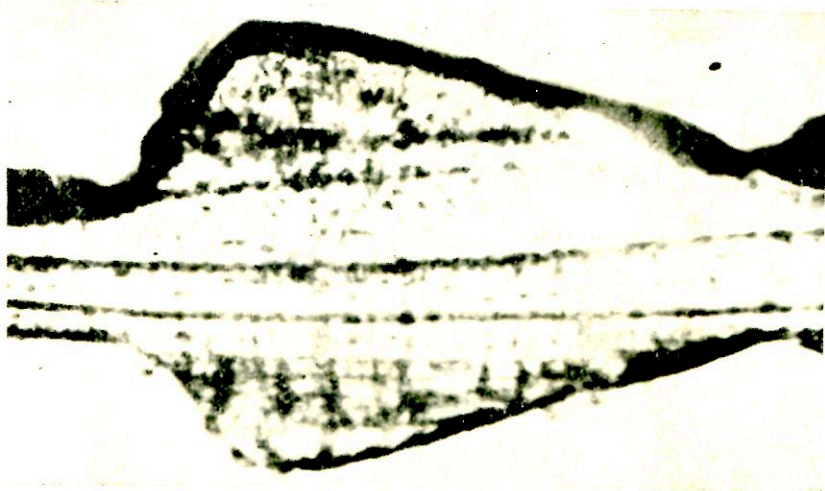


Рис. 4. Фотография обработанной ФПП с двухсторонним рельефом (увеличение 300 \times)

Процесс гелеобразования сопровождается процессом экстрагирования той части низкомолекулярной фракции ФПП, которая способна продиффундировать через ячейки пространственной сетки. Образование геля ограничивает скорость диффузии в глубь ФПП и затрудняет процесс экстрагирования. Увеличение объема ФПП за счет набухания приводит к вспучиванию рельефа свободной поверхности, а это обуславливает сжатие пространственной сетки в глубине полимерной пленки, что также ограничивает процессы диффузии и экстрагирования. Глубину проникновения растворителя и количество удаленного раствора полимера определяют активность растворителя, частота пространственной сетки и другие факторы.

Предложенный механизм объясняет обнаруженный нами эффект образования двухстороннего рельефа. ФПП после экспонирования через фототранспарант проявлена с прямой и обратной стороны. На обеих сторонах получен рельеф (рис. 4). Кривая кинетики проявления обратной стороны ФПП приведена на рис. 3 (кривая II). Ход этой кривой тот же, что и у кривой для прямой стороны, но время проявления увеличено до 7 мин, что может быть связано с отличием в пространственных сетках разных сторон пленки. На рис. 2 (кривая II) показана зависимость толщины пленки, получаемой после проявления от ее расположения в стопе во время экспонирования обратной стороны ФПП. Практическое совпадение кривых I и II подтверждает идентичность процессов формирования рельефа на обеих сторонах ФПП.

В заключение необходимо отметить, что предложенный механизм формирования рельефа можно рассматривать в самом первом приближении. Надеемся, что новый эффект образования двухстороннего рельефа на ФПП будет иметь практическое значение и позволит глубже понять физико-химические процессы в фотополимерах в отношении действия света и растворителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеберстов В. И. // Успехи науч. фотогр. 1977. Т. 18. С. 18.
2. Шибанов В. В., Костенко Т. А. Обзорная информация. Вып. 1. М.: Книга, 1980. С. 50.
3. Крейн В. Е., Ашуева И. А., Белоусов Б. И. // Тр. НИИФФИ. М., 1980. Вып. 99. С. 116.
4. Ашуева И. А., Белоусов Б. И., Яцкова Г. И. // Техника кино и телевидения. 1980. № 11. С. 41.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут, Москва

Поступила в редакцию
27.III.1985

ЗАХАРОВ Ю. А., ШУСТОВ М. А.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТО- И ТЕРМОРЕГИСТРИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Предложена классификация фото- и терморегистрирующих материалов прямого действия на основе галогенидов тяжелых металлов, а также материалов с сухой усиливающей обработкой. Определены значения минимальных регистрируемых энергетических экспозиций для: I — а) фотографических материалов прямого действия $4 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² — расчетное значение (и 0.1 Дж/см² на практике); б) неизотермических фото- и терморегистрирующих материалов $2 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² (70 Дж/см²); в) изотермических термографических материалов $3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см² (5 Дж/см²); II — фотографических материалов с термическим проявлением $4 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² ($3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см²).

Фото- и терморегистрирующие материалы, работающие как в режиме прямого действия (прямого почернения), так и с использованием сухой усиливающей обработки изображения постобработкой теплом или светом, не имея высокого уровня чувствительности, выгодно отличаются простотой процесса регистрации. Изображение на этих материалах может быть получено непосредственно в результате актиничного воздействия на приемный слой, а при необходимости — усилено неселективной фото- или термообработкой [1—11].

Для регистрации информации фото- или термочувствительный слой материала подвергают одновременному, разделенному, либо последовательному действию света и/или тепла, в связи с чем в приемном слое протекают фото- и термостимулированные реакции (фотохимическое (ФХР) и термическое (ТР) разложение), скорость которых $V_{\text{ФХР}}$ и $V_{\text{ТР}}$ определяются условиями экспонирования [12, 13].

В зависимости от того, какой из видов актиничного воздействия промодулирован в соответствии с объектом копирования и определяет величину (степень) трансформации приемного слоя, целесообразно разделить неорганические фото- и терморегистрирующие среды на следующие классы (табл. 1).

Выделение (усиление, проявление) информации регистрирующими материалами с применением сухой постобработки, включающей последовательное (дополнительное) воздействие на приемный слой а) света (оптическое проявление), б) тепла (термическое проявление), основано на неравенстве скоростей фото- и термостимулированных превращений

Таблица 1

**Классификация регистрирующих материалов прямого действия
($\Delta X \sim$ — параметр промодулирован)**

Тип регистрирующего материала	Соотношение скоростей реакций ФХР и ТР	Интенсивность светового потока	Температура приемного слоя
Фотографические	$V_{\text{ФХР}} \gg V_{\text{ТР}}$	$\Delta I \sim$	$T = \text{const}$
Изотермические фототермографические	$V_{\text{ФХР}} \approx V_{\text{ТР}}$	$\Delta I \sim$	$\Delta T = \text{const}$
Неизотермические фототермографические	$V_{\text{ФХР}} \leq V_{\text{ТР}}$	$\Delta I \sim$	$\Delta T \sim$
Термофотографические	$V_{\text{ФХР}} \approx V_{\text{ТР}}$	$I = \text{const}$	$\Delta T \sim$
Термографические неизотермические	$V_{\text{ФХР}} \ll V_{\text{ТР}}$	$I \approx 0$	$\Delta T \sim$
Термографические изотермические	$V_{\text{ФХР}} \ll V_{\text{ТР}}$	$I \approx 0$	$\Delta T = \text{const}$

в преактивированных в соответствии с объектом копирования приемных слоях [13] (табл. 2).

В результате активизирующего воздействия на фото- или термочувствительный слой регистрирующего материала происходит разложение исходных веществ и накопление продуктов распада (а также продуктов их взаимодействия с атмосферой). Поскольку спектральное распределение коэффициентов поглощения исходной и превращенной форм каждого соединения индивидуально, а участки фото- или термочувствительного слоя подвергают различному по интенсивности или продолжительности воздействию, на приемном слое в итоге формируется изображение.

Таблица 2

Регистрирующие материалы с процессами сухой неселективной постобработки

Процесс постобработки	Соотношение скоростей ФХР и ТР на преэкспонированных (эксп) и неэкспонированных (н/э) участках приемного слоя	Интенсивность светового потока	Температура приемного слоя
Оптическое проявление	$V_{\text{ФХР}}^{\text{эксп}} \neq V_{\text{ФХР}}^{\text{н/э}}$	$I = \text{const}$	$T = \text{const}$
Термическое проявление	$V_{\text{ТР}}^{\text{эксп}} \neq V_{\text{ТР}}^{\text{н/э}}$	$I \approx 0$	$\Delta T = \text{const}$

В негативных материалах коэффициент экстинкции индуцированной формы $\epsilon_{\text{пр}}$ в спектральной области считывания информации выше коэффициента экстинкции исходной формы $\epsilon_{\text{исх}}$: $\epsilon_{\text{пр}} > \epsilon_{\text{исх}}$.

В позитивных материалах выполняется обратное соотношение: $\epsilon_{\text{исх}} > \epsilon_{\text{пр}}$.

Если задать выходной параметр фото- или термопреобразователя (материала) через ΔD , а входной через ΔI или ΔT соответственно, то передаточная функция преобразователя может быть определена как $\Delta D = f(\Delta I, \Delta T, \tau)$.

Для изохронного сечения экспонирования (τ_i) чувствительность преобразователя $F(\tau_i) = \Delta D(\tau_i) / \Delta I$; (ΔT).

Поскольку для фоторегистрирующих сред $\Delta D \sim H \varphi_{\text{ф}}$ [13, 14], где H — энергетическая экспозиция, $\varphi_{\text{ф}}$ — квантовый выход фотолиза ($\varphi_{\text{ф}} \sim I^n$), то передаточная функция преобразователя (фотохимического приемника) будет линейна при $n=1$, тогда $\Delta D \sim F \cdot \Delta I$. Ввиду того что для неизотермических фототермо- и термографических материалов скорость термоактивируемых реакций (термораспада) экспоненциально зависит от температуры, эти среды — не линейные преобразователи, или могут быть условно причислены к ним при малой глубине модуляции теплового потока.

Информация о конкретных видах передаточных функций регистрирующих материалов на основе некоторых галогенидов тяжелых металлов (ГТМ) приведена в ранее опубликованных работах [14–17].

1. Предельная светочувствительность фотографических материалов прямого действия

Оценки предельной светочувствительности фотоматериалов прямого действия приведены в [1, 18–22]. Не вдаваясь в подробный анализ этих и ряда других работ, отметим, что численные оценки минимальных энергетических экспозиций для достижения равного уровня фоторегистрации составляют от $\sim 10^{-3}$ до 10^{-1} Дж/см².

Ранее [14] нами показано, что произведение энергетической экспозиции, приводящей к определенному фотографическому эффекту, на вели-

чину квантового выхода фотолитиза — постоянная величина:

$$H_{\text{ф}} = \text{const} = \frac{\Delta D}{\varepsilon \lambda} \text{const},$$

где λ — длина волны облучения.

Для идеального фотографического материала $(H_{\text{ф}})_{\text{min}} \approx 4 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² ($\Delta D = 0,2$; $\varepsilon = 10^{-17}$ см²/мол; $\lambda = 1$ мкм), или при $\varphi_{\text{ф}} = 1$ $H_{\text{min}} = 4 \cdot 10^{-4}$ Дж/см²; при $\varphi_{\text{ф}} = 10^{-2}$ $H_{\text{min}} = 4 \cdot 10^{-2}$ Дж/см² и т. д.

Для реальных фотослоев ГТМ минимальные величины произведения $H_{\text{ф}}$ составляют, например, для ViJ_3 $4 \cdot 10^{-3}$ при $\lambda_{\text{опт}} = 465$ нм, для PbJ_2 $5 \cdot 10^{-3}$ при 375 нм, для PbCl_2 $7 \cdot 10^{-3}$ при 270 нм. Можно отметить тот факт, что в области интенсивного поглощения для изокатионных (изоанионных) соединений, свойства которых определяются рядами Периодической таблицы, таких, как ГТМ (висмута, свинца), произведение

$$(H_{\text{ф}})_{\text{min}} (\lambda_{\text{обл}})_{\text{опт}} \approx \text{const} \approx 1,87 \cdot 10^{-3}$$

(λ в мкм), а для галогенидов серебра $1,26 \cdot 10^{-3}$. Эта феноменологически установленная зависимость объясняется тем, что при энергии квантов света, соответствующих ширине запрещенной зоны E_g светочувствительного соединения, начинают осуществляться междузонные переходы; коэффициент экстинкции с ростом энергии квантов стремится при этом к максимальному и постоянному значению. Поскольку $\varepsilon(\lambda) \rightarrow \text{const}$, минимум произведения $H_{\text{ф}}$ индивидуальных соединений будет наблюдаться при энергиях, близких ширине запрещенной зоны этих соединений.

Иными словами, минимум произведения $H_{\text{ф}}$ определяется шириной запрещенной зоны индивидуального соединения [23, 24]:

$$\frac{(H_{\text{ф}})_{\text{min}}}{E_g} \approx \text{const}.$$

Действительно, например, $(H_{\text{ф}})_{\text{min}}/E_g$ для ViJ_3 ($E_g = 2,04$ эВ [25]) $1,96 \cdot 10^{-3}$, для PbJ_2 ($E_g = 2,52$ эВ [26]) $1,98 \cdot 10^{-3}$.

Одновременно заметим, что ширину запрещенной зоны ГТМ можно оценить из полученного нами эмпирического выражения [23]:

$$E_g = A \cdot 1,2^B - 0,36,$$

где $A = 2$ для J; 3 для Вг; 4 для Cl, а $B = 1$ для Vi и, вероятно, Hg; 2 для Pb и, видимо, Tl.

Для конкретных соединений расчетные и фактические значения (величины в числителе и знаменателе соответственно) даны в табл. 3.

Таким образом, для фотоматериалов прямого действия на основе ГТМ

$$(H_{\text{ф}})_{\text{min}} \approx 2 \cdot 10^{-3} \cdot E_g.$$

2. Предельная энергетическая чувствительность неизотермических фото- и термографических материалов

Величины энергетической чувствительности термографических систем регистрации информации, оцененные в работах [2, 29], составляют $H \sim c \cdot \Delta T = 3 \cdot 10^{-2}$ Дж/см² (при $\Delta T = 3^\circ$) [29] и $6,5 \cdot 10^{-8}$ Дж/см² (при $\Delta T \approx \approx 1,78 \cdot 10^{-5}$ К) [2]; в целом, сводится к значениям $\approx 3 \cdot 10^{-2} - 10^{-2}$ Дж/см² · град.

Поскольку в материалах подобного рода информацию о копируемом объекте несет промодулированный в соответствии с этим объектом тепловой поток, глубина модуляции которого является определяющей в развитии термостимулированных превращений в приемном слое, отношение

скоростей термораспада в изохронном сечении составит:

$$\frac{V_1}{V_2} = \exp\left(-\frac{E_a}{kT_1} + \frac{E_a}{kT_2}\right),$$

где E_a — энергия активации реакции термораспада; $T_1 \approx T_2$, а $E_a \Delta T / kT^2 < 1$. После элементарных упрощений получим

$$\frac{V_1}{V_2} = 1 + \frac{E_a \Delta T}{kT^2};$$

тогда, полагая достаточным для достижения поставленной задачи отли-

Таблица 3

Значения ширины запрещенной зоны (E_g , эВ) ряда ГТМ

Анион	Катион			
	Bi	Pb	Tl	Hg
J	$\frac{2,04}{2,04 [25]}$	$\frac{2,52}{2,52 [26]}$	$\frac{2,52}{2,5 [27]}$	$\frac{2,04}{2,1 [27]}$
Br	$\frac{3,24}{*}$	$\frac{3,96}{4,34 [28]}$	*	*
Cl	$\frac{4,44}{*}$	$\frac{5,40}{5,38 [28]}$	*	*

* — Данные отсутствуют.

чия скоростей реакции на 20%,

$$E_a \Delta T = 0,2kT^2,$$

где T — оптимальная температура реализации процесса регистрации.

Определим ΔT при условии, что $T=400$ К, а $E_a=1$ эВ — $\Delta T=3^\circ$. При термоллизе пленок ГТМ $E_a \approx E_g$ (в ряде случаев $E_a \approx E_g/2$) [15, 16, 30].

В адиабатических условиях экспонирования и без учета тепловых эффектов химических реакций энергетическая экспозиция, достаточная для изменения температуры приемного слоя на величину ΔT , составит [24]:

$$H = 0,2k \frac{mc_p T^2}{E_a}$$

где $m = \gamma l$ — удельный вес и толщина материала приемного слоя, c_p — его теплоемкость.

Для типичных значений $m = \gamma l \approx 6 \cdot 10^{-5}$ г/см² (при $\gamma = 6$ г/см³ и $l = 10^{-5}$ см), $c_p = 1$ Дж/г·град, $T = 400$ К и $E_a = 1$ эВ получим

$$H = 2 \cdot 10^{-4}.$$

С учетом энергетических затрат на нагревание подложки — неотъемлемой составной части регистрирующего материала можно полагать (так как $(mc_p)_{\text{пленки}} \ll (mc_p)_{\text{подл}}$)

$$H \approx 0,2k \frac{(mc_p)_{\text{подл}} T^2}{E_a}.$$

3. Предельная энергетическая чувствительность изотермических термографических материалов

Изотермические термографические материалы на основе ГТМ, систем металл — ГТМ, окисел — ГТМ [31—33] представляет качественно новый вид регистрирующих материалов. Копировальный процесс в материалах такого рода происходит при совместной контактной термообработке оригинала, несущего запись красящим веществом произвольного химического состава (органического происхождения) и чувствительного приемного (неорганического) слоя [12, 33].

Энергетические затраты, отнесенные к единице площади (энергетическая экспозиция), для осуществления подобного процесса в адиабатическом приближении и при пренебрежении тепловыми эффектами химических реакций можно определить как [24]

$$H = \sum_{i=1}^n H_i + H_{\text{ФП}} = \Delta T \sum_{i=1}^n m_i c_p^i + L m_{\text{нгр}},$$

где $\sum_{i=1}^n H_i$ — энергетические затраты на нагревание системы термографический материал (подложка и приемный слой) — оригинал (подложка и красящее вещество), $H_{\text{ФП}}$ — энергетические затраты на совершение фазового перехода, m_i и c_p^i — масса и теплоемкость i -го компонента нагреваемой системы, L — скрытая теплота фазового перехода, $m_{\text{нгр}}$ — масса отделяемых летучих ингредиентов.

Энергетические затраты для реализации процесса записи при условии эквимолекулярного взаимодействия органических (о) и неорганических (н) веществ составит [24]:

$$H = \gamma^n l^n \left[c_p^n \Delta T + \frac{M^o}{M^n} (c_p^o \Delta T + L) \right].$$

При $\gamma^n = 6$ г/см³, $l^n = 10^{-5}$ см, $c_p^n \approx c_p^o = 1$ Дж/г·град, $M^o/M^n \approx 0,5$, $\Delta T = 180^\circ$, $L = 500$ Дж/г получим

$$H_{\text{мин}} = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Отметим, что как и в предыдущем случае (см. разд. 2), основные производительные потери энергии выпадают на нагревание массивной подложки; так для бумажной подложки толщиной 0,1 мм $H \approx 2,7$ Дж/см² в тех же условиях, а для стеклянной подложки толщиной 1,5 мм $H \approx 70$ Дж/см², что хорошо согласуется с экспериментом.

4. Предельная светочувствительность фотографических материалов с термической постобработкой (термическим проявлением)

Для неорганических фоторегистрирующих сред с термической постобработкой оценки предельной светочувствительности ранее не приводились. Не останавливаясь на выкладках, приведем полученные нами значения предельных коэффициентов усиления и минимальные значения энергетических экспозиций, достаточных для реализации термопроявления:

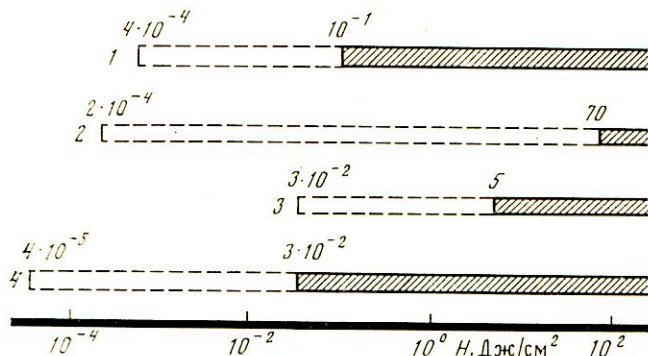
$$а) K_{\text{ус. пред}} = 0,1 \sqrt[3]{\frac{c_0}{\delta^2}} l \quad [8],$$

где c_0 — начальная концентрация фотоактивных молекул, δ — доля моле-

кул (атомов) примеси. Для $c_0 \approx 10^{22}$ мол/см³, $\delta = 10^{-2}$, $l = 10^{-5}$ см, $K_{\text{ус. пред}} = 5 \cdot 10^2$, а $H \geq \frac{(c_0 \delta)^{3/2}}{5 \cdot 10^{17} + \varphi_{\text{ф}} \lambda} = 4 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² (при $\varphi_{\text{ф}} = 1$; $\lambda = 1$ мкм).

Для ГТМ при $\varphi_{\text{ф}} = 10^{-3} - 10^{-5}$ $H_{\text{мин}} \geq 10^{-2}$ Дж/см²;

б) $K_{\text{ус. пред}} = \frac{c_0 l}{(c_{\text{КАЦ}})_{\text{оптим}}}$ [10], где $(c_{\text{КАЦ}})_{\text{оптим}}$ — оптимальная концентрация каталитически активных центров; в тех же условиях (см. выше) и при $(c_{\text{КАЦ}})_{\text{оптим}} = 10^{13} - 10^{14}$ атомов/см² $K_{\text{ус. пред}} = (5 - 50) \cdot 10^2$.



Предельные характеристики регистрирующих материалов на основе ГТМ (минимальные регистрируемые энергетические экспозиции). — — — — — расчетные, - - - - - практические значения; 1 — фотографические материалы прямого действия; 2 — неизотермические фото- и терморегистрирующие материалы; 3 — изотермические терморегистрирующие материалы; 4 — фотографические материалы с термическим проявлением

Поскольку $(H\varphi_{\text{ф}})_{\text{мин}} \approx 4 \cdot 10^{-4}$ Дж/см², а при использовании усиления общий квантовый выход процесса определится: $\varphi = K_{\text{ус}} \varphi_{\text{ф}}$, то при $\varphi_{\text{ф}} = 1$ $H_{\text{мин}} = 10^{-6} - 10^{-7}$ Дж/см².

Для реальных фотографических слоев ГТМ из-за низкого уровня $\varphi_{\text{ф}}$ минимально проявляемые энергетические экспозиции составят $0,02 - 0,2$ Дж/см² [4-11];

в) $K_{\text{ус. пред}} = 10^{E_{\text{атр}} - E_{\text{афхр}}}$ [9], тогда для фотослоя ViJ_3 $E_{\text{атр}} \approx 2,5$ эВ и $E_{\text{афхр}} \approx 0,19$ эВ [15]; $K_{\text{ус. пред}} \approx (1,5 - 2) \cdot 10^2$, что соответствует приведенным выше оценкам.

Количественные (расчетные и экспериментальные) значения предельных энергетических уровней регистрации фото- и терморегистрирующих сред показаны для сравнения на рисунке. Из сопоставления приведенных значений следует, что существует достаточный резерв в плане совершенствования сред регистрации оптической и тепловой информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tubbs M. R. // Phys. Stat. Sol. (B). 1972. V. 49. № 11. 1975. V. 67. № 1. P. 11; J. Photogr. Sci. 1969. V 17. P. 162.
2. Песеребряные фотографические процессы/Под ред. Картужанского А. Л. Л.: Химия, 1984. 376 с.
3. Слущкин А. А., Шеберстов В. П., Бородкина М. С. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. № 4. С. 304.
4. Журавлев В. Г., Шустов М. А., Булагин Д. Г. А. с. 638913 СССР // Б. И. 1978. № 47.
5. Журавлев В. Г., Булагин Д. Г., Шустов М. А. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1980. Т. 25. № 2. С. 132.

6. *Шустов М. А., Суровой Э. П.* // Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. «Регистрирующие среды, методы и аппаратура голографии». Секц. I. Кипшинев: КГУ, 20–22 мая 1980. С. 17.
7. *Шустов М. А., Захаров Ю. А., Кулагин Д. Г.* // Химия твердого состояния. Кемерово: Кем. гос. ун-т, 1981. С. 181.
8. *Шустов М. А.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Процессы усиления в фотографических системах регистрации информации». Минск: Изд-во БГУ, 28–30 сент. 1981. С. 187.
9. *Шустов М. А., Журавлев В. К.* // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 28 февр.–2 марта 1984. Т. II. Черноголовка, 1984. С. 166; Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по фотохимии. Суздаль, 18–22 февр. 1985. Ч. II. Москва; Черноголовка, 1985. С. 240.
10. *Шустов М. А., Журавлев В. К.* Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы, 25 июня 1984 г. № 599 ХП-Д84.
11. *Шустов М. А., Суровой Э. П.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 2. С. 144.
12. *Шустов М. А., Суровой Э. П., Кравцов А. В.* // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс – Рига, 4–6 окт. 1983. С. 221; Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 28 февр.–2 марта 1984. Т. II. Черноголовка, 1984. С. 164.
13. *Шустов М. А., Захаров Ю. А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 5. С. 1224.
14. *Шустов М. А., Захаров Ю. А.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1979. Т. 24. № 4. С. 299; № 6. С. 450; 1985. Т. 30. № 1. С. 24.
15. *Захаров Ю. А., Журавлев В. К., Шустов М. А.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1980. Т. 25. № 3. С. 187.
16. *Шустов М. А., Журавлев В. К., Суровой Э. П. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1980. Т. 25. № 4. С. 255.
17. *Шустов М. А., Захаров Ю. А.* // Химия твердого состояния. Кемерово: Кем. гос. ун-т. 1981. С. 172; Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 4. С. 251; 1983. Т. 28. № 5. С. 374.
18. *Барачевский В. А., Лашков Г. П., Цехомский В. А.* Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. 280 с.
19. *Белый В. П., Гудаев О. А.* // Автометрия 1976. № 4. С. 80.
20. *Алфимов М. В., Назаров В. Б., Якушева О. Б.* // Успехи науч. фотогр. 1978. Т. 19. С. 229.
21. *Kokado H. A.* // J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan. 1978. V. 41. № 1. P. 34.
22. *Шеберстов В. П., Бородкина М. С., Вейдровский К. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1980. Т. 25. № 3. С. 212; Успехи науч. фотогр. 1982. Т. 21. С. 10.
23. *Шустов М. А., Устинова Л. Н., Суровой Э. П.* // Тез. докл. Респ. конф. молодых ученых «Актуальные вопросы прикл. физики». Ташкент, 13–15 мая 1985. Ташкент: ФАН, 1985. С. 53.
24. *Шустов М. А.* // Материалы науч.-практ. конф., посвященной 85-летию ХТФ ТПИ. Секция фото- и радиац. химии твердых веществ. Томск, 21–23 мая 1985. Деп. в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы. 20.03.1985 г. № 169 ХП-Д85.
25. *Белоцкий Д. П., Тимофеев В. Б., Антипов П. П.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 6. С. 1421.
26. *Yao T., Imai I.* // Sol. Stat. Comm. 1971. V. 9. № 3. P. 205.
27. *Minder R., Ottaviani G., Canaly C.* // J. Phys. Chem. Sol. 1976. V. 37. № 4. P. 417.
28. *Лийдья Г., Плеханов В., Малышева А.* // Изв. АН ЭССР. Физика, математика. 1970. Т. 19. № 3. С. 328.
29. *Гласс А. М.* // Фотоника/Под ред. Баклински М., Лалемана П. М.: Мир, 1978. С. 174.
30. *Шустов М. А., Суровой Э. П., Серков Н. В.* // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. «Воздействие понижающего излучения на гетерогенные системы». Кемерово: Кем. гос. ун-т, 28–30 ноября 1979. С. 129.
31. *Шустов М. А. и др.* А. с. 622695 СССР // Б. И. 1978. № 33; А. с. 956314 СССР // Б. И. 1982. № 33; А. с. 1057313 СССР // Б. И. 1983. № 44.
32. *Шустов М. А., Суровой Э. П., Зингер Г. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 6. С. 447.
33. *Шустов М. А., Суровой Э. П., Кравцов А. В.* // Полиграфия. 1984. № 1. С. 34.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10.VII.1985

где $\sigma_0 \cong \text{const}$, W — энергия активации, T — температура, k — постоянная Больцмана. Находя из $E_b = f(T)$ (рис. 2) зависимость $\ln \alpha = f\left(-\frac{1}{kT}\right)$, которая носит линейный характер, можно оценить энергию активации $W = \frac{\Delta \ln \alpha}{\frac{1}{kT}} = 0,43 \pm 0,05$ эВ. Для данной энергии активации соответ-

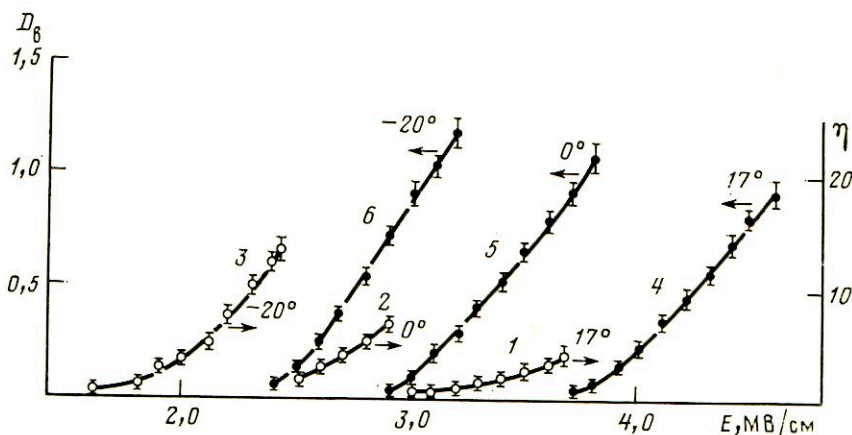


Рис. 3. Зависимость изменения чувствительности $\lg \eta$ (1, 2, 3) и плотности электроиндуцированной вуали D_6 (4, 5, 6) от напряженности импульса поля при различных температурах; эмульсия тип-25

вующая расчетная кривая

$$\frac{E_b}{\varepsilon E^*} = \alpha^{\alpha-1}, \quad \alpha = \frac{\tau}{\varepsilon \varepsilon_0} \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

изображена на рис. 2 пунктиром. Полученное значение энергии активации согласуется с известными данными по активации ионной проводимости галогенидов серебра [11], поэтому можно предположить, что именно проводимость микрористаллов, а не желатин, определяющая в процессе релаксации внутреннего поля. На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости плотности электроиндуцированной вуали D_6 и величины изменения чувствительности η от амплитуды прикладываемой напряженности поля E для различных температур $-20, 0, +17^\circ$. Собственная светочувствительность фотопленки с температурой изменяется; поэтому на рис. 3 приведены значения η по отношению к светочувствительности при 20° . С понижением температуры абсолютная достигаемая светочувствительность эмульсионного слоя в поле возрастает, как следствие термического перераспределения неравновесных электронов по локальным уровням [2].

Понижение температуры снмает ограничение на длительность внутреннего размножающего поля, которое накладывается проводимостью эмульсионных микрористаллов. При $t=20^\circ$ размножающее действие поля длится 10^{-7} с [7], а при $t=-20^\circ$ 10^{-6} с.

Эксперименты проводили также на фотографических эмульсиях тип 15, РМ-1, А-2, РФ-3, Фото-130, где наблюдались аналогичные температурные зависимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. Гл. 4.
2. Диденко А. Я., Лемешко Б. Д., Островский В. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по фотогр. процессам на основе галогенидов серебра. Черногоровка, 1983. С. 184.
3. Тарасов В. И., Уланов В. М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. № 1. С. 61.
4. Диденко А. Я., Лемешко Б. Д., Островский В. А. // ПТЭ. 1985. № 2. С. 189.
5. Картужанский А. Л., Уланов В. М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 3. С. 205.
6. Диденко А. Я., Лемешко Б. Д., Островский В. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 3. С. 226.
7. Гуцин Е. М., Жуков В. В., Лебедев А. И. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 4. С. 285.
8. Мейклар П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 56.
9. Диденко А. Я., Лемешко Б. Д., Островский В. А., Тужиков М. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 4. С. 291.
10. Диденко А. Я. // Журн. техн. физики. 1985. Т. 55. № 4. С. 714.
11. Hamilton J. F., Brady L. E. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 12. P. 1893.

Московский инженерно-физический институт

Поступила в редакцию
24.IX.1985;
в окончательном варианте
16.X.1986

ЧУРБАКОВ А. И.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ ФОТОРЕГИСТРАТОРОВ

Рассмотрены соотношения, связывающие основные характеристики высокоскоростных фоторегистраторов с зеркальной разверткой изображения, с учетом конструктивных особенностей камер и показана их связь с предельными значениями временного разрешения и относительного отверстия.

Высокоскоростные фоторегистраторы с зеркальной разверткой изображения широко применяют при исследовании быстропротекающих процессов. Конструирование аппаратуры для высокоскоростной регистрации потребовало развития отдельных вопросов теории зеркальной развертки. Эти вопросы применительно к фоторегистраторам и практике их создания рассмотрены в трудах ряда авторов [1—4], что позволило разработать рациональные методы расчета приборов этого типа.

В частности, для фоторегистраторов с непрерывной разверткой изображения по пленке нами [4] установлена зависимость, позволяющая определить предельно возможное временное разрешение фоторегистратора, в котором развертывающее зеркало имеет форму правильного многогранника, в виде

$$\tau = \frac{0,305\lambda}{\sin \alpha \cdot \sin 180^\circ/n \cdot V_3}, \quad (1)$$

где λ — длина волны света, м, τ — временное разрешение, с, n — число граней зеркала, V_3 — периферическая скорость зеркала, м/с, α — минимальный угол между зеркалом и оптической осью ввода в процессе развертки. Его величина может быть определена как

$$\alpha = 90^\circ - (360^\circ/n + \gamma_1/2), \quad (2)$$

где γ_1 — начальный угол записи (рисунки).

Тогда

$$\tau = \frac{0,305\lambda}{\cos(\gamma_1/2 + 360^\circ/n) \sin 180^\circ/n \cdot V_3}. \quad (3)$$

Исследование уравнения (3) показывает, что каждому значению числа граней n соответствует определенное значение угла γ_1 , которому соответствует наибольшее временное разрешение, т. е. данная функция при постоянных значениях λ и V_3 минимальна [5]. Учитывая это, а также предельно допустимую периферическую скорость для зеркала из стали 500 м/с, а для зеркала из титана 1000 м/с [1], и принимая $\lambda = 0,55 \cdot 10^{-6}$ м, можно получить значения предельно возможного временного разрешения для фоторегистраторов ждущего типа с зеркальной разверткой при одном

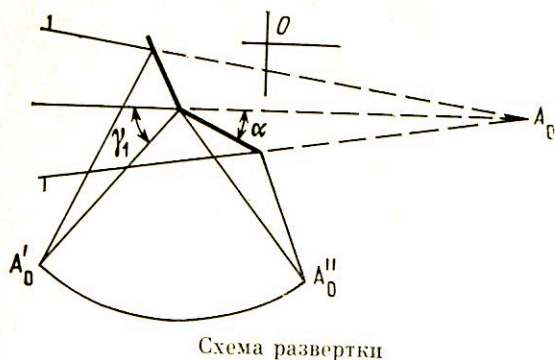


Схема развертки

прямом вводе в зависимости от числа граней развертывающего зеркала. Эти значения для стали и титана соответственно равны $(1,4-2,7) \cdot 10^{-9}$ и $(0,7-1,3) \cdot 10^{-9}$ с при $n=7-12$. Наибольшее временное разрешение получают при восьмигранном зеркале.

Некоторые отечественные фоторегистраторы имеют временное разрешение, близкое к предельному. Например, фоторегистратор ФР-30 [1], разработанный при участии автора,

имеет реальное разрешение $2 \cdot 10^{-9}$ с при предельно возможном для него значении $1,4 \cdot 10^{-9}$ с.

Важность оптимального построения и расчета зеркальной развертки можно продемонстрировать на примере фоторегистрирующей камеры ЖЛВ-2 [6]. Расчеты показали [4], что при сохранении размера развертывающего зеркала относительное отверстие можно увеличить с $1/20$ до $1/15$, что существенно для приборов подобного типа.

Известно, что светосила фоторегистраторов с зеркальной разверткой изображения определяется размером зеркала и радиусом развертки. При оптимальном построении схемы развертки условие получения максимального временного разрешения одновременно и условие достижения максимального относительного отверстия в направлении развертки, так как при таком построении схемы полностью используется отражающая поверхность зеркала в направлении развертки. Поэтому повышение светосилы при сохранении временного разрешения возможно только за счет увеличения относительного отверстия в направлении, перпендикулярном направлению развертки, т. е. за счет увеличения длины зеркальной грани.

В ряде случаев при создании скоростных фоторегистраторов требуется повысить их светосилу без достижения предельных временных разрешений. На один путь ее увеличения уже указано — использование длинных зеркал. Светосилу фоторегистратора можно повысить увеличением размера зеркального многогранника в поперечном направлении, сохраняя постоянным или уменьшая радиус развертки при постоянном размере зеркала. Увеличению размера зеркала ставят предел прочностные свойства материала вращающегося зеркала (величина предельной периферической скорости), так что более рациональным путем следует считать уменьшение радиуса развертки. Но здесь также существуют ограничения, одно из которых — снижение пространственного разрешения из-за остаточной дефокусировки, возникающей вследствие замены улитки Паскаля окружностью и возрастающей с уменьшением радиуса развертки при сохранении размера зеркала.

Применяя в качестве исходных известные соотношения [4, 7]

$$\frac{D}{f'} = \frac{1}{N\Delta f}; \quad \tau = \frac{1}{4\pi N\psi R}$$

где $\frac{D}{f'}$ — относительное отверстие системы, N — пространственное разрешение, л/мм, Δf — остаточная дефокусировка, ψ — угловая скорость вращения зеркала, об/с, R — радиус развертки, мм, легко получить, что

$$\frac{D}{f'} = \frac{2\pi\psi}{NV_3 \cos 180^\circ/n} \left(\frac{m}{\Delta \bar{f}_{\max}} \right). \quad (4)$$

Здесь V_3 — периферическая скорость зеркала, m — коэффициент деформации места изображения при зеркальной развертке [1], $\Delta \bar{f}_{\max} \approx \Delta f/R$ — максимальная приведенная остаточная дефокусировка [4].

Значения $\Delta \bar{f}_{\max}$ в зависимости от m для большинства возможных схем фоторегистраторов с зеркальной разверткой приведены в работах [4, 7]. Анализ этих данных для оптимальной схемы с восьмигранным зеркалом показывает, что при изменении m в широком диапазоне значений от 0,005

до 0,30 величина отношения $\left(\frac{m}{\Delta \bar{f}_{\max}} \right)$ изменяется от 100 до 157, т. е. изменение небольшое, и можно принять, что $\left(\frac{m}{\Delta \bar{f}_{\max}} \right) = 130$.

Полагая, что максимально требуемое временное разрешение обеспечивается при $V_3 = 500$ м/с (для стального зеркала) и $\psi = 1500$ об/с, несложно получаемой с электроприводом, получим предельно возможное относительное отверстие

$$\left(\frac{D}{f'} \right)_{\max} = \frac{2,65}{N}.$$

Учитывая, что обычно $N = 20 - 30$ л/мм, получим

$$\left(\frac{D}{f'} \right)_{\max} = \text{от } \frac{1}{7,5} \text{ до } \frac{1}{11}.$$

Таким образом для высокоскоростных фоторегистраторов с зеркальной разверткой изображения ждущего типа с одним прямым вводом получены уравнение (3) для расчета предельно возможного временного разрешения, показывающее, что на современном этапе это разрешение составляет величину $(0,7 - 1,3) \cdot 10^{-9}$ с, и уравнение (4) для расчета предельно возможной величины относительного отверстия в зависимости от пространственного разрешения. При $N = 20$ л/мм оно составляет величину $\sim 1/7,5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовик А. С. Фотографическая регистрация быстропротекающих процессов. М.: Наука, 1975.
2. Шнирман Г. Л. Успехи научной фотографии. 1959. Вып. VI. С. 93.
3. Гранигг А. Б. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИИГАиК, 1963. 26 с.
4. Чурбаков А. И. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИИГАиК, 1967. 22 с.
5. Чурбаков А. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1968. Т. 13. № 6. С. 406.
6. Шнирман Г. Л., Дубовик А. С., Кевелишвили П. В. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1963. Т. 8. № 1. С. 50.
7. Чурбаков А. И. // Измерительная техника. 1970. № 11. С. 36.

Московский институт
инженеров геодезии,
аэрофотосъемки
и картографии

Поступила в редакцию
16.IX.1985
в окончательном варианте
24.X.1986

ЗАПИСЬ РАДУЖНЫХ ГОЛОГРАММ, ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ МНОГОЦВЕТНЫЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ

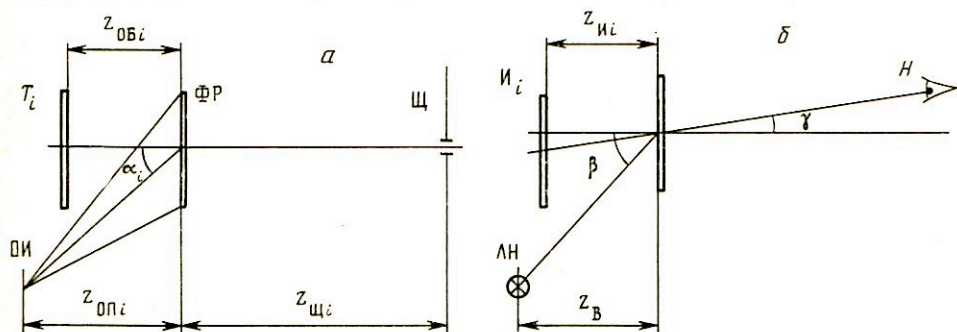
В работе рассмотрен способ одноступенчатой записи одноцветным лазером радужных голограмм, восстанавливающих многоцветные двумерные изображения. Приведен анализ проблемы совмещения изображений и выходных зрчков для каждой из первичных составляющих цветности и предложен вариант решения этой проблемы. Кроме того, описан метод коррекции цветового баланса путем согласованного смещения цветности всех первичных составляющих по спектральному допуску. Сообщается об использовании результатов анализа при получении радужных голограмм, восстанавливающих цветные изображения, удаленные от плоскости голограммы.

Одна из основных задач техники голографического отображения — получение голограмм, обеспечивающих наблюдение изображений с заданным или соответствующим объекту записи распределением цветности. Предложены различные способы решения данной задачи, в том числе в рамках радужной голографии, которая представляется наиболее перспективным направлением с позиции формирования изображений для визуального наблюдения. По первоначально предложенному способу каждая из первичных составляющих цветности в изображении записывается монохроматическим излучением с соответствующей данной составляющей цветности длиной волны [1, 2]. В результате в процессе записи голограммы необходимо использовать несколько лазеров (минимально, два лазера) и регистрирующие среды, чувствительные к излучению практически всего видимого диапазона. Обе указанные проблемы исключаются при записи всех первичных составляющих цветности в изображении монохроматическим излучением с постоянной на всех этапах процесса записи длиной волны [3]. Автор работы [3] предложил данный способ для изготовления «псевдоцветных» радужных голограмм, а на возможность записи монохроматическим излучением с неизменной длиной волны радужных голограмм, которые позволяли бы наблюдать в натуральных цветах изображения, впервые указано в работе [4]. В статье [5] описано изготовление таких голограмм двухступенчатым способом, при котором изображение формируется вблизи плоскости вторичной голограммы, и, по-видимому, поэтому в данной статье не рассматривается проблема совмещения изображений для каждой из первичных составляющих цветности, т. е. неявно предполагается, что данная проблема обходится для квазифокусированных изображений. Однако выполненный в работе [3] анализ показывает, что такое предположение может оказаться не верным при записи удаленных от плоскости голограммы изображений, особенно если не учитывается (на что не указано в работах [1—5]) изменение размеров и удаления от плоскости голограмм спектрального изображения выходного зрчка («щели»). При этом, если изменение размера спектрального изображения выходного зрчка незначительно влияет на распределение цвета по изображению, то неучтенное изменение удаления зрчка от плоскости голограммы, очевидно, должно исказить цветопередачу. Кроме того, следует указать на необходимость параллельно добиваться увеличения до максимально возможного значения площади треугольника передаваемых цветов и наиболее выгодного положения этого треугольника на цветовой диаграмме МКО. Последнее, как будет показано далее, усложняет задачу получения многоцветных радужных голограмм в случае использования для записи He — Ne-лазера.

Цель данной работы состояла в исследовании особенностей способа записи многоцветных радужных голограмм транспарантов монохрома-

тическим излучением с неизменной на всех стадиях процесса записи длиной волны по предложенной в работе [4] одноступенчатой схеме с учетом приведенных выше замечаний.

На рисунке представлена принципиальная схема записи радужной голограммы (а) и схема восстановления и наблюдения многоцветного изображения (б). Показаны только те части схемы, геометрия которых принципиально влияет на запись и воспроизведение цветности в изображении. На схеме записи (а) введены следующие обозначения: T_i — i -й транспарант (где $i=1, 2, 3$ или при необходимости более) обозначает номер цветоделенного транспаранта и соответствующей ему составля-



щей цветности. ФР — фоторегистратор, Щ_{*i*} — i -й выходной зрачок схемы записи (изображение узкой освещенной на диффузоре полосы или «щели» в соответствии со схемой в работе [4]), ОИ_{*i*} — i -й опорный источник. На схеме восстановления и наблюдения обозначены: Г — голограмма, И_{*i*} — изображение i -го транспаранта (объекта), Н — наблюдатель (или наблюдательный прибор), и ЛН — лампа накаливания.

Цветоделенные транспаранты записывают последовательно на один ФР, изменяя между экспозициями угол падения на ФР опорного пучка. При такой записи каждая первичная составляющая цветности на объекте кодируется в плоскости голограммы решеткой с соответствующей пространственной частотой. Как показано на рисунке, б, изображение наблюдается под отличающимся от угла падения на ФР предметного пучка углом γ . Такая геометрия восстановления и наблюдения определяется необходимостью введения суммарной поправки на угловую селективность реальных пропускающих голограмм и на сдвиг до заданных первичных составляющих цветности.

Используя приведенные в работе [3] выражения с учетом условия наблюдения под углом γ , определяем угол падения опорного пучка для i -той экспозиции:

$$\sin \alpha_i = \frac{\lambda (\sin \beta - \sin \gamma)}{\lambda_i}, \quad (1)$$

где λ — длина волны монохроматического излучения, использованного для записи голограммы, λ_i — длина волны спектрально чистой составляющей излучения, соответствующей заданной первичной составляющей цветности; β — угол падения на голограмму восстанавливающего пучка. Удаление $z_{иi}$ изображения i -го цветоделенного транспаранта И_{*i*} от плоскости голограммы и его увеличение M_i с удовлетворительной точностью можно получить из уравнений Мейера для мнимых изображений [6]

$$\frac{1}{z_{иi}} = \left(\frac{1}{z_{в}} + \frac{\mu}{z_{опi}} - \frac{\mu}{z_{обi}} \right), \quad (2)$$

$$M_i = \left| 1 - \frac{z_{обi}}{z_{опi}} - \frac{z_{обi}}{\mu z_{в}} \right|^{-1}, \quad (3)$$

где μ — равно λ_i/λ , а остальные параметры обозначены на рисунке. Из уравнений (2) и (3) следует, что требование $z_{иi}=\text{const}$, $M_i=\text{const}$ и $z_{иi}=\text{const}$, где $z_{иi}$ — удаление выходного зрачка для i -той первичной спектральной составляющей в схеме восстановления, выражающее условие совмещения всех изображений в первичных спектральных составляющих, удовлетворяется при соблюдении следующих условий:

$$z_{опi} = \mu z_{оп}, \quad (4)$$

$$z_{обi} = \frac{\mu M}{M \pm 1} \left(\frac{1}{z_{оп}} + \frac{1}{z_B} \right)^{-1} = \mu z_{об}, \quad (5)$$

$$z_{иi} = \mu z_{и}, \quad (6)$$

где $z_{оп}$, $z_{об}$ и $z_{и}$ — соответственно удаление опорного источника, транспаранта и выходного зрачка при записи транспаранта, изображение которого наблюдалось бы на длине волны, использованной в процессе записи.

Соблюдение на практике условий, выраженных уравнениями (4), (5) и (6), с учетом уравнения (1) предполагает изменение всех основных параметров схемы записи между последовательно выполняемыми экспозициями. Поскольку практическое воплощение такого процесса представляется технически трудновыполнимой задачей, особенно в части одновременного изменения угла падения опорного пучка и удаления опорного источника, то имеет смысл несколько упростить схему записи. Руководствуясь выводами работы [6] и полагая $z_{оп}=z_B=\infty$, можно оставить неизменным и равным бесконечности удаление опорного источника $z_{опi}$ для каждой экспозиции, обеспечивая при этом $M_i=M=1$, а $z_{об}$ можно выбирать произвольно, исходя лишь из соображений удобства построения схемы и не ограничиваясь условиями уравнения (5).

Кроме использования одноступенчатой схемы записи радужных голограмм в отличие от [3, 5] предполагалось применить более доступный He — Ne-лазер и приблизить наблюдателя к плоскости голограммы. В таком случае, чтобы обеспечить достаточный для визуального наблюдения размер по вертикали выходного зрачка (спектрального изображения «щели», который на рисунке, б не показан), необходимо добиваться увеличения несущей пространственной частоты голограммы, т. е. необходимо увеличивать углы падения опорных пучков. Соответственно возрастают и разности этих углов для последовательных экспозиций в процессе записи. Для реальных просветных голограмм с заметной угловой селективностью это приводит к уменьшению дифракционной эффективности в одном или двух изображениях, окрашенных в соответствующие первичные цвета (обычно зеленый и синий). С целью ослабления данного вредного эффекта можно оптимизировать схемы записи и наблюдения. Восстанавливающий пучок можно направить на голограмму под углом β , который больше, чем угол падения опорного пучка при записи красной составляющей цветности α_1 , а изображение можно наблюдать под углом γ , синус которого в первом приближении превышает разность $(\sin \beta - \sin \alpha_1)$ за счет поправки на сдвиг до заданных составляющих цветности. Такая поправка вводится для того, чтобы несколько уменьшить разность углов падения опорных пучков при соответствующих экспозициях и ослабить тем самым вредный эффект уменьшения дифракционной эффективности для отдельных составляющих цветности. Кроме того, выбирая надлежащее значение угла γ , можно сдвинуть все составляющие по спектральному локусу на цветовом треугольнике МКО, как это следует из уравнения (1), таким образом, что, записав по обычной схеме (имея в виду наблюдение под углом $\gamma=0$) красную и две разнесенные по спектральному локусу зеленые или желтую и зеленую составляющие цветности, удерживая первую составляю-

щую еще в красной зоне цветового треугольника МКО, вторую — в желтой или в зеленой зоне, третью перевести в голубую зону. Использование достаточно тонкослойных эмульсий исключает необходимость столь сложного подбора углов α_1 , β и γ .

На основе результатов изложенного выше анализа получены радужные голограммы многоцветных транспарантов на эмульсиях ПАЭ и Алфа-Геверт. Параметры схемы записи $z_{оп} = z_{оп} = \infty$, $z_B = \infty$, $z_{щ} = 55$, $z_{об} = 13$ см ($z_{щ}$ и $z_{об}$ изменяются между последовательными экспозициями в соответствии с уравнениями (5) и (6)), $\alpha_1 = 45$, $\alpha_2 = 53$, $\alpha_3 = 60^\circ$ в обычной схеме наблюдения ($\gamma = 0$ и $\beta = 45^\circ$) обеспечивают окрашивание изображения первичными составляющими цветности, соответствующими длинам волн $\lambda_1 = 633$, $\lambda_2 = 560$, $\lambda_3 = 515$ нм, т. е. красной и двумя зелеными, отличающимися лишь оттенками составляющих, причем яркость третьей составляющей заметно ослаблена. Фактически, несколько увеличивая β и вводя поправку в γ на сдвиг цветности по locusу спектральных цветов, удалось сдвинуть третью составляющую в голубую зону цветового треугольника и усилить ее яркость при незначительном ослаблении яркости красной составляющей. Одновременно при этом возросла площадь треугольника передаваемых цветов.

Восстановленное изображение, составленное из трех цветоделенных изображений, визуально воспринималось как одно целое, ошибок смещения не отмечалось. Следует отметить, что расчетное (по цветопередаче) восстановленное изображение наблюдается только при заданном по высоте положении глаза или системы наблюдения, смещение глаза наблюдателя по высоте в пределах некоторого угла вдоль спектрального изображения выходного зрачка («щели») приводит к искажению цветопередачи, однако при этом возникают красивые цветовые эффекты, которые также можно использовать, например в тренажерах.

В итоге можно утверждать, что описанный метод обеспечивает получение радужных голограмм, восстанавливающих удаленные от плоскости голограммы многоцветные изображения транспарантов, с использованием He — Ne-лазера и несомненно должен найти применение как в изобразительной голографии, так и в технике голографического отображения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hariharan P., Steel W. H., Hegedus Z. S. // Opt. Lett. 1977. V. 1. № 1. P. 8.
2. Hariharan P., Hegedus Z. S., Steel W. H. // Optica Acta. 1979. V. 26. № 3. P. 289.
3. Tamura P. N. // Appl. Opt. 1978. V. 17. № 16. P. 2532.
4. Власов Н. Г., Рабова Р. В., Семенов С. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинофотографии. 1977. Т. 22. № 5. С. 384.
5. Bebing R. // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. 1980. V. 236. P. 73–76.
6. Meier R. W. // JOSA. 1965. V. 55. № 8. P. 987.

Всесоюзный научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,
Москва

Поступила в редакцию
4.X.1985

АНИКИН В. И., БАРЛАДИН А. В., ПАНАСЮК Л. М.
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
 СРЕДНЕКВАДРАТИЧНОЙ ГРАНУЛЯРНОСТИ
 ФОТОТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ
 С НЕРЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Экспериментально изучена среднеквадратичная гранулярность фототермопластических изображений при луночном характере деформации. Показано выполнение закона Селвина на достаточно больших сканирующих апертурах. На основе экспериментального фактора гранулярности оценены информационные характеристики фототермопластических носителей с нерегулярным микрорельефом.

Структурометрические исследования и проводимые на их основе оценки информационных характеристик фотографических слоев характеризуются наибольшей объективностью и находят широкое применение в галогенсеребряной фотографии [1]. В то же время подобные исследования на фототермопластических (ФТП) регистрирующих средах отсутствуют, хотя в литературе и отмечалась необходимость их проведения [2].

Цель данной работы — экспериментальное исследование гранулярной структуры ФТП-изображений с луночным характером деформации.

Ранее показано [3], что гранулярная структура ФТП-изображений обусловлена флуктуациями числа и профиля микронеровностей на апертуре считывания, причем на достаточно больших сканирующих отверстиях теория предсказывает выполнение закона Селвина [4]. Это открывает возможность экспериментального определения фактора гранулярности G и проведения на его основе объективного сравнения фототермопластических носителей (ФТПН) с галогенсеребряными материалами.

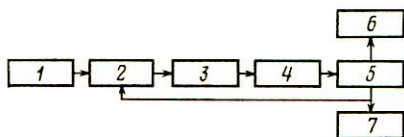


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — схема визуализации рельефно-фазовой записи; 2 — блок сканирования; 3 — ФЭУ; 4 — цифровой прибор Ц4310; 5 — ЭВМ «Искра 226»; 6 — графопостроитель; 7 — принтер

В настоящее время отсутствует единая методика измерения структурометрических характеристик рельефно-фазовых носителей. При считывании информации с таких носителей модулируется главным образом фаза световой волны, в связи с чем структура полученного изображения зависит не только от характеристик регистрирующего материала, но и от способа визуализации рельефно-фазового изображения.

С целью получения наиболее объективной информации о структурометрических характеристиках ФТПН использовали согласованную темнопольную систему визуализации рельефно-фазовых изображений в сходящемся считывающем пучке, формируемом конической линзой [5]. Угол схождения лучей и апертуру считывающего микрообъектива оптимизировали с учетом резонансных свойств ФТПН по значениям серой шкалы [6]. Для исключения технологических шумов подложки и слоев ФТПН визуализацию проводили в отраженном свете (рис. 1).

Блок сканирования представлял собой высокоточную механическую систему, обеспечивающую линейное сканирование по десятикратно увеличенному изображению различными по размерам квадратными апертурами (от 5×5 до 40×40 $\mu\text{м}^2$ в плоскости ФТПН).

Электрический сигнал с ФЭУ регистрировали цифровым прибором Щ-4310 и через приборный интерфейс вводили в ЭВМ «Искра 226». Цифровая обработка эксперимента позволяла получать полную информацию о флуктуациях интенсивности восстановленного изображения в рамках корреляционной теории. Сглаживание процесса осуществляли посредством сплайн-функций.

Исследования проводили на двухслойном ФТПН со светочувствительным слоем халькогенида мышьяка и термопластическим (ТП) слоем сополимера бутилметакрилата со стиролом толщиной 1,5 мкм, на котором в одновременном ФТПН-процессе регистрировали клин освещенностей с диапа-

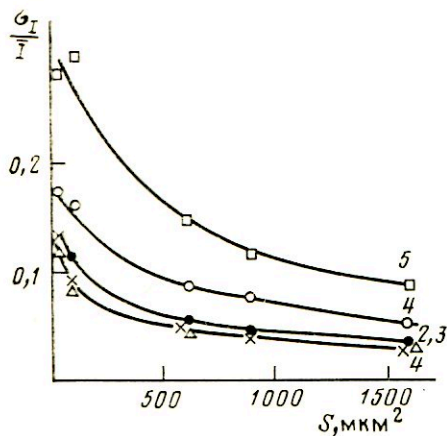


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной флуктуации σ_I/I интенсивности восстановленного изображения от I_c/I_T , мкм²: 1 — $S=1600$, 2 — $S=1000$, 3 — $S=400$; I_T , I_c — интенсивности самой темной и других градаций соответственно

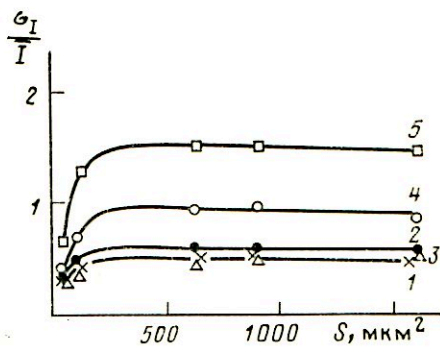


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость фактора гранулярности от площади сканирующей апертуры для различных градаций клина 1-5; $G=0,43 \cdot \frac{\sigma_I}{I} \sqrt{S}$, мкм

зоном воспроизводимых яркостей 0,7. Резонансная частота ТП-слоя составляла $\nu_m=270$ мм⁻¹.

Выбор трассы сканирования и точность фокусировки контролировали по минимуму ширины корреляционной функции исследуемого случайного процесса. Результаты исследований показали, что относительные флуктуации интенсивности восстановленного изображения уменьшаются с ростом площади сканирующего отверстия (рис. 2). Численное значение σ_I/I зависит от яркости градации оптического клина и изменяется в пределах 0,30—0,09 для темной (5) и 0,13—0,03 для светлой (1) градаций при соответствующем изменении среднего числа лунок \bar{N} на апертуре считывания в диапазоне $\bar{N} \approx 2-120$. Наблюдаемая зависимость σ_I/I от S связана с увеличением числа элементарных событий, по которым ведется усреднение в пределах каждой сканирующей апертуры.

Если для черно-белых галогенсеребряных материалов почти без исключения соблюдается соотношение $\sigma_D = \text{const} \sqrt{D}$ [1], то для ФТПН флуктуации оптической плотности убывают с ростом D (рис. 2). Это означает, что статистика луночной деформации зависит от яркости проецируемого на ФТПН изображения. Действительно, если считать, что средняя плотность лунок удовлетворяет эмпирическому соотношению $n \approx \nu_m^2$ [6], то относительная флуктуация σ_I/I на темной градации (5) равна $\bar{N}^{-1/2}$, что свидетельствует о пуассоновской статистике лунок и постоянстве их плотности при использованных режимах записи. С ростом плотности градаций лунок

пространственно упорядочиваются, что приводит к уменьшению отношения σ_I/I .

Из приведенной на рис. 3 экспериментальной зависимости фактора гранулярности G от площади сканирующего отверстия следует, что при сканирующих апертурах, больших 300 мкм^2 ($\bar{N} > 20$), с хорошей степенью точности выполняется закон Селвина. Фактор гранулярности также зависит от яркости градаций и составляет $0,5-1,5 \text{ мкм}$, что сравнимо с величиной G для галогенсеребряных пленок средней и высокой светочувствительности. Численная величина фактора гранулярности для светлых градаций клина совпадает с полученной в [3] оценкой.

Принимая во внимание отмеченное в работе [7] подобие в структуре луночной деформации на ТП-слоях различной толщины, можно заключить, что фактор G обратно пропорционален резонансной частоте ТП-слоя $G = G'/v_m$, где параметр $G' = 0,43 \frac{\sigma_I}{I} \sqrt{\bar{N}}$ зависит от степени упорядоченно-

сти лунок и служит характеристикой используемого ФТПН.

Для оценки разрешающей способности использовали соотношение [3]

$$R \leq \frac{0,43}{\sqrt{2} G q} \frac{K}{\sqrt{1+K^2}},$$

где $K = D'/m$ — разность плотностей смежных градаций клина; D' — диапазон воспроизводимых яркостей; m — число передаваемых градаций; q — отношение сигнал/шум, характеризующее качество восстановленного изображения. При этом значение $q=1$ можно считать критерием визуального разрешения [1].

Полагая $D'=1$, $m=10$ и $q=1$, $G=0,5 \text{ мкм}$, получим $R \leq 60 \text{ мм}^{-1}$. Разрешающая способность повышается обратно пропорционально числу передаваемых градаций и приближается к v_m при регистрации бинарной информации.

Нетрудно оценить и квантовую эффективность детектирования [8] (КЭД) ФТПН. Так как коэффициенты контрастности ФТПН и галогенсеребряных фотографических материалов примерно равны, а светочувствительность ФТПН на 1–2 порядка ниже светочувствительности фотографических слоев с $G \approx 0,5-1,5 \text{ мкм}$, то КЭД ФТПН по порядку величины составляет $0,01-0,1\%$. Очевидно, что кардинальным способом улучшения КЭД ФТПН следует считать повышение их чувствительности.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показывают плодотворность структурометрического подхода к анализу информационных характеристик ФТПН с нерегулярным микрорельефом. При этом выявляется определенная аналогия между ФТП- и галогенсеребряными регистрирующими средами.

В заключение следует отметить, что проводимые на основе фактора гранулярности оценки информационных характеристик ФТПН оказываются неадекватными при записи высокочастотных изображений, когда тонкие детали объекта передаются упорядоченным микрорельефом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1978. С. 323.
2. Несеребряные фотографические процессы/Под ред. Картужанского А. Л. Л.: Химия, 1984. С. 307.
3. Аникин В. П., Барладин А. В., Панасюк Л. М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 3. С. 184.
4. Selwyn E. W. H. // Phot. J. 1935. V. 75. P. 571.
5. Аникин В. П., Барладин А. В., Панасюк Л. М. Устройство визуализации фазово-рельефной записи. А. с. 1190339 СССР // Б. И. 1985. № 41.
6. Аникин В. П., Панасюк Л. М., Сухачев Ю. М. // Тез. докл. 1-й Всесоюз. конф. по радиооптике. Фрунзе: Изд-во Фрунз. политехн. ин-та, 1981. С. 56.

7. Аникин В. И., Наседкина Н. В., Панасюк Л. М. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 4. С. 281.
 8. Вендровский Г. В., Вейцман А. И. Фотографическая структурометрия, М.: Искусство, 1982. С. 226.

Кишиневский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
 22.XI.1985;
 в окончательном варианте
 26.III.1986

УДК 772.99.01

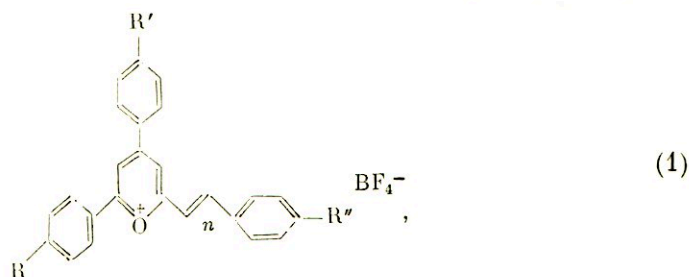
КОШЕЛЕВ К. К., ФРОЛОВА Г. И., ЛУЦИК В. П.,
 КРУТИКОВ Н. А., ОРЛОВ И. Г.

СВОЙСТВА ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Исследованы оптические, термодинамические и электрохимические характеристики тетрафторборатов триарилпирилия и полиметинных красителей пирилиевого ряда с числом звеньев до 5, а также светочувствительные композиции на основе этих красителей с поли-N-эпокси-пропилкарбазолом. Показано образование в растворах комплексов с переносом заряда между мономерным звеном полимера и молекулой пирилиевой соли. Оценены константы устойчивости и энтальпии комплексообразования. Полярографически определены потенциалы окисления и восстановления пирилиевых солей в растворе ацетонитрила. Отмечено влияние строения пирилиевой соли на прочность донорно-акцепторной связи в комплексе, что может оказывать влияние на эффективность сенсibilизации.

В работах [1–3] на основании результатов исследования характеристик системы пирилиевая соль — полимерный фотопроводник показано образование в этой системе комплексов с переносом заряда (КПЗ), причем в качестве электроноакцепторного компонента участвует пирилиевая соль (ПС). Однако исследование влияния структуры пирилиевых солей на свойства светочувствительных композиций на их основе, а также на характеристики процессов взаимодействия этих солей с поли-N-(2,3-эпокси-пропил)карбазолом (ПЭПК), показало необходимость проведения дальнейших исследований.

В данной работе исследовали спектроскопические, термодинамические и электрохимические свойства пирилиевых солей общей формулы (1)



где R, R', R'' = H, OCH₃, n = 0–5, а также светочувствительные композиции на их основе. Полимерный фотопроводник — ПЭПК марки «ч» (ТУ 6-09-10-1041-75). Электронные спектры поглощения измеряли при 298 К в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) на спектрофотометре СФ-4А. Теплоты взаимодействия ПС с ПЭПК определяли микрокалориметрически (ДАК-1-1А, 298 К, ДХЭ). Погрешность определения теплоты — не более 10%. Полярографическое исследование ПС проводили на полярографе ПНТ-1 в 0,1 н. растворе (Bu)₄NBF₄ в ацетонитриле при 298 К на ртутном каплющем электроде и на стационарном платиновом электроде (относительно

насыщенного каломельного электрода). Погрешность определения напряжения $\pm 0,005$ В, тока — 2,5%.

ДХЭ и ацетонитрил очищали и сушили по обычной методике. ПС и ПЭПК сушили в вакуумном шкафу или над P_2O_5 .

В электронных спектрах поглощения растворов ПЭПК при введении ПС появляется широкая полоса поглощения в длинноволновой области, отсутствующая в спектрах поглощения растворов компонентов. Интенсивность этой полосы зависит от концентрации компонентов и обратима от температуры, что свидетельствует об образовании КПЗ

Свойства пирилиевых солей

№ п/п	R	R'	R''	n	λ , нм при S_{max}	S_{max} , усл. ед	$\varphi_{1/2}^{Red}$, В (р. к. э.)	$\varphi_{1/2}^{Ox}$, В (Pt)	$K_{уст}$, л/моль	ΔH° , кДж/ моль	ΔE , В
1	H	H	H	0	420	23,0	-0,34	—	1,6	—	3,25
2	OCH ₃	H	H	0	450	10,0	-0,38	—	1,1	-22,0	2,95 3,35 2,67
3	H	OCH ₃	H	0	430	21,1	-0,34	—	1,1	—	2,88
4	OCH ₃	OCH ₃	H	0	460	22,5	-0,43	—	0,8	—	2,95 2,76
5	OCH ₃	H	OCH ₃	0	480	15,5	-0,54	—	0,7	—	3,16 2,53
6	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	0	480	4,4	-0,51	—	0,7	—	2,95 2,70
7	H	H	OCH ₃	1	540	20,9	-0,27	1,58	2,2	-9,3	3,49 2,34
8	H	H	OCH ₃	2	620	9,2	-0,28	1,34	—	—	3,31
9	H	H	OCH ₃	3	650	2,3	-0,34	1,15	—	—	2,14 3,26
10	H	H	OCH ₃	4	700	1,2	-0,36	1,02	—	—	1,97 3,26
11	H	H	OCH ₃	5	—	0,1	-0,34	0,94	—	—	1,82 3,26 1,75

между молекулой ПС и мономерным звеном ПЭПК. Состав комплексов согласно изомольярной серии 1:1. В линейном приближении оценены константы устойчивости ($K_{уст}$) КПЗ с ПЭПК (таблица).

Для определения теплоты взаимодействия пирилиевых солей (строки 2 и 7, таблица) с ПЭПК навеску ПС растворяли в чистом ДХЭ, а затем в растворе ПЭПК в ДХЭ (1,12 моль/л). Концентрация полученных растворов ПС была не более $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и тепловой эффект растворения в чистом ДХЭ (в расчете на 1 моль ПС) от нее не зависел: поэтому возможностью образования самоассоциатов пирилиевых солей пренебрегали.

Теплоту взаимодействия ПС с ПЭПК рассчитывали по разности теплот растворения ПС в чистом ДХЭ и в растворе ПЭПК. Энтальпию взаимодействия (кДж/моль) ПС с ПЭПК рассчитывали по значениям $K_{уст}$ КПЗ состава 1:1, полученных по данным электронных спектров в идентичных условиях (в расчете на мономерное звено ПЭПК). Как следует из полученных данных, процесс взаимодействия ПС (строки 2 и 7 таблица) с мономерным звеном ПЭПК экзотермичны, что подтверждает спектроскопические данные об образовании межмолекулярных комплексов. Отметим, что согласно полученным данным, величина энтальпии образования КПЗ в этих системах относительно велика и резко убывает с ростом длины полиметиновой цепи.

Результаты измерений потенциалов полуволн окисления ($\varphi_{1/2}^{Ox}$), полученных на платиновом электроде, и потенциалы полуволн восстановления ($\varphi_{1/2}^{Red}$), полученные на ртутном каплющем электроде (р.к.э.), представлены в таблице. Данные вольтамперометрических измерений ($\varphi_{1/2}^{Ox}$ и $\varphi_{1/2}^{Red}$) со-

поставлены с энергиями электронных переходов (ΔE , B), вычисленным по электронным спектрам поглощения, для ПС строки 7–12 (таблица). Зависимость $\Delta\varphi_{1/2} = \varphi_{1/2}^{\text{Ox}} - \varphi_{1/2}^{\text{Red}}$ от ΔE для этих ПС прямолинейна для длинноволновой полосы поглощения, что можно представить уравнением

$$\Delta\varphi_{1/2} = -(0,33 \pm 0,1) + (0,92 \pm 0,05)\Delta E, B.$$

Как следует из данного корреляционного уравнения, между спектральными (ΔE) и электрохимическими ($\Delta\varphi_{1/2}$) характеристиками существует линейная зависимость с коэффициентом пропорциональности, близким к единице. Это дает основание полагать, что спектральные и электрохимические характеристики связаны с одними и теми же молекулярными орбиталями, а именно, $\varphi_{1/2}^{\text{Red}}$ — с энергией нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО), $\varphi_{1/2}^{\text{Ox}}$ — с энергией верхней занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО). Анализ зависимостей $\varphi_{1/2}^{\text{Red}} - \Delta E$ и $\varphi_{1/2}^{\text{Ox}} - \Delta E$ (таблица) показывает, что с ростом длины полиметиновой цепи изменяется в основном энергия ВЗМО, тогда как энергия НСМО практически сохраняется неизменной, т. е. возрастают донорные свойства пирилевого соли, а акцепторные практически не изменяются.

Представлялось необходимым проследить взаимосвязь между характеристиками КПЗ в растворах и фотоэлектрическими свойствами сенсibilизированных пирилевыми солями формулы (1) полимерных пленок на основе ПЭПК. Светочувствительность слоев ПЭПК измеряли по полуспаду потенциала при облучении монохроматическим светом. Образцы заряжали зарядом положительных ионов у скотротрона. Исследованные в данной работе слои имеют светочувствительность в широкой области спектра (от 400 до 700 нм). Как следует из таблицы, увеличение числа ОСН₃-заместителей при $n=0$ (образцы ПС, строки 1–6) приводит к батохромному сдвигу максимума светочувствительности и к общему его снижению. Подобный эффект наблюдается и при изменении количества групп $-(\text{CH}=\text{CH})-$ в полиметиновой цепи (образцы ПС, строки 7–11). Как следует из полученных результатов, введение ОСН₃-групп в фенильное кольцо или увеличение длины полиметиновой цепи влияет на прочность электроно-донорно-акцепторной связи в системе ПС — ПЭПК, что в свою очередь может оказывать влияние на эффективность сенсibilизации. Сдвиги $\varphi_{1/2}^{\text{Red}}$ в сторону более отрицательных потенциалов с увеличением числа ОСН₃-заместителей указывает на ослабление акцепторных свойств ПС в этом ряду. С таким изменением свойств ПС согласуется и уменьшение $K_{\text{ут}}$ при увеличении ОСН₃-заместителей.

Таким образом, полученные результаты служат подтверждением того, что одно из необходимых условий эффективной сенсibilизации фотопроводников в подобных системах — образование КПЗ. Однако использование полученных данных для целенаправленного поиска сенсibilизаторов ограничено в связи с тем, что характеристики ПС и КПЗ на их основе в твердых слоях могут существенно отличаться от полученных данных в растворах. Определение характеристик ПС в твердых полимерных матрицах (в том числе в ПЭПК) и оценка энергий сольватации или поляризации среды могут улучшить предсказательную способность получаемых таким образом результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов И. Г., Кошелев К. К., Матасова Г. И. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 1. С. 34.
2. Кошелев К. К., Матасова Г. И., Яковлев В. Б. и др. // Тр. Госниихмфотопроекта. М., 1982. С. 41.
3. Матасова Г. И., Корнильев А. П., Яковлев В. Б. и др. В кн.: Электроника органических материалов. М.: Наука, 1985. С. 340.

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

Поступила в редакцию
10.XII.1985

СУДАКОВА Т. М., СИТДИКОВА Н. Г., БЛОХИНА И. А.,
 МАКСУМОВА Л. М., КАЗЫМОВ А. В., ВТЮРИНА Н. Н.,
 САМУИЛОВ Я. Д., КОПОВАЛОВ А. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТИЧНО КВАТЕРНИРОВАННЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ В КАЧЕСТВЕ ФИКСАТОРОВ ПРОЯВЛЯЮЩИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Исследовано влияние молекулярной массы частично кватернированного поли-4-винилпиридина (п-ЧВП), используемого в качестве фиксатора проявляющих красителей в цветном диффузионном фотопроцессе, на емкость приемного слоя по красителям. Выявлено, что оптимальная молекулярная масса — 200 тыс. Показано также, что температура приготовления полимерной композиции приемного слоя оказывает влияние на емкость последнего по красителям. Полученные данные свидетельствуют о том, что при использовании п-ЧВП в качестве фиксатора проявляющих красителей цветного диффузионного фотопроцесса необходимо учитывать совокупность различных факторов — степень кватернирования, молекулярную массу, а также температуру приготовления полимерной композиции приемного слоя.

Для фиксации кислотных красителей применяют широкий круг соединений [1]. В некоторых случаях в качестве фиксаторов в желатиновых слоях используются мономерные гетероциклические основания [2]. Чаще всего фиксаторами служат полимерные азотсодержащие соединения, преимущества применения которых подробно изучены [3]. Однако влияние молекулярной массы фиксатора на закрепление красителей и связанные с ним фотографические показатели цветного изображения изучено недостаточно.

Нами предпринято такое исследование в цветном диффузионном фотопроцессе. В качестве фиксаторов использовались образцы частично кватернированного поли-4-винилпиридина (п-ЧВП) молекулярной массы от 20 до 200 тыс. п-ЧВП молекулярной массы до 100 тыс. получали методом радикальной полимеризации в растворе этилового спирта в присутствии перекиси бензоила (1% массы мономера) при 78–80° в течение 10 ч [4]. Синтез образца п-ЧВП молекулярной массы 200 тыс. осуществляли реакцией эмульсионной полимеризации в воде в присутствии инициатора перекиси бензоила и эмульгатора-желатины в течение 2 ч при 50° [5]. Молекулярную массу образцов п-ЧВП определяли вискозиметрическим методом [6].

Кватернирование осуществляли реакцией п-ЧВП с бромистым бутилом. Степень кватернирования контролировали определением содержания бромид-иона в продукте реакции. Полученные образцы фиксатора использо-

Таблица I

Характеристика частично кватернированных п-ЧВП различной молекулярной массы и полимерных композиций на их основе

Молекулярная масса исходного п-ЧВП, тыс.	Характеристика фиксаторов		Характеристика полимерных композиций		
	найдено Br ⁻ , %	степень кватернирования, %	pH	вязкость η, сст	сухой остаток, %
20	16,98	49	5,7	35,3	6,0
50	16,74	48	5,65	16,8	6,0
94	16,91	49	5,5	14,2	5,6
200	17,13	49	5,6	16,8	5,7

вали для изготовления полимерных композиций приемного слоя позитивного материала (ПМ) цветного диффузионного фотокомплекта, представляющих собой водный раствор смеси поливинилового спирта (ПВС) и фиксатора в соотношении 2 : 1 [7]. Характеристики образцов фиксатора, а также полимерных композиций, приготовленных на их основе, представлены в табл. 1. Образцы позитивного материала, изготовленные с ис-

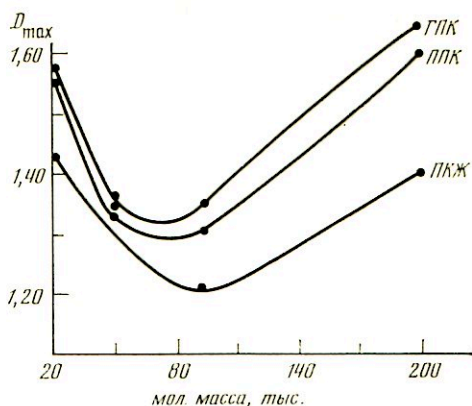


Рис. 1. Зависимость максимальных оптических плотностей от молекулярной массы п-ЧВП (степень кватернирования 50%); ГПК — голубой проявляющий краситель; ППК — пурпурный проявляющий краситель; ПКЖ — желтый проявляющий краситель)

пользованием указанных полимерных композиций, контактировали с негативным материалом и обрабатывающей пастой одного и того же состава и определяли максимальные (D_{max}) и минимальные (D_{min}) оптические плотности цветного изображения (как среднее из трех-четырёх сенситограмм). Выяснено, что на минимальные оптические плотности цветного изображения изменение молекулярной массы фиксатора влияния не оказывает. На рис. 1 показан характер изменения максимальных оптических плотностей изображения за зональными светофильтрами в зависимости от молекулярной массы фиксатора. Как видно на рис. 1, наибольшую емкость ПМ по красителям [8] обеспечивает фиксатор с молекулярной массой 200 тыс.

В описанных выше опытах полимерные композиции для приемного слоя готовили путем смешения соответствующего количества водного раствора ПВС с водным раствором фиксатора и последующим перемешиванием смеси при температуре 80° в течение 1 ч. Сложный характер зависимости оптических плотностей цветного изображения от молекулярной массы кватернированного п-ЧВП давал основание предполагать, что условия приготовления полимерных композиций, в частности температура, будут влиять на структурные параметры полимеров и, следовательно, на фотографические показатели изображения. Для подтверждения этого предположения полимерные композиции приемного слоя, содержащие п-ЧВП

Таблица 2

Характеристика полимерных композиций, приготовленных при различной температуре (фиксатор — п-ЧВП со степенью кватернирования 50%)

Молекулярная масса исходного п-ЧВП, тыс.	Температура приготовления, °С	pH	Вязкость η , сст	Сухой остаток, %
20	60	4,5	13,5	5,9
	100	4,6	13,7	6,0
50	60	4,8	13,27	5,8
	100	4,7	14,68	5,7
94	60	4,35	15,0	6,0
	100	4,3	13,6	6,0
200	60	5,7	21,4	5,7
	100	5,6	19,6	5,9

различной молекулярной массы (степень кватернирования 50%) приготовлены при 60 и 100°. Характеристики их представлены в табл. 2. Как показали данные (рис. 2), температура приготовления полимерных композиций действительно оказывает влияние на емкость позитивного материала по красителям.

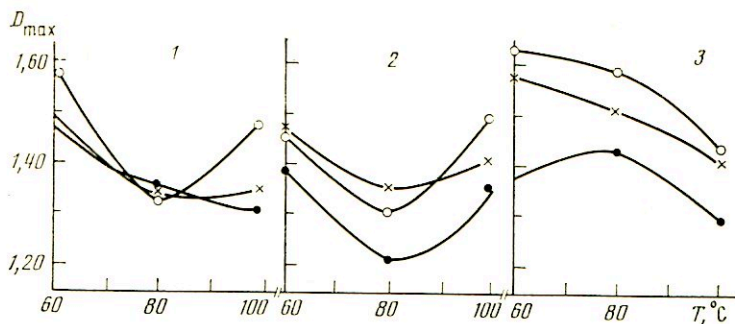


Рис. 2. Зависимость максимальных оптических плотностей от температуры при различной молекулярной массе п-ЧВП (степень кватернирования 50%; ○ — ППК; × — ГПК; ● — ПКК); мол. масса: 1 — 50, 2 — 94, 3 — 200 тыс.

Полученные ранее и в данном исследовании результаты свидетельствуют о том, что при использовании п-ЧВП в качестве фиксатора проявляющих красителей (ПК) цветного диффузионного фотопроцесса [7] необходимо учитывать совокупность различных факторов: степень кватернирования, молекулярную массу, а также температуру приготовления полимерной композиции приемного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонгард С. А., Спасокукоцкий Н. С., Пругло Н. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1965. Т. 10. № 4. С. 286.
2. Sneider W. // Fortschr. Phot. 1944. № 3. P. 180.
3. Бонгард С. А., Пругло Н. В., Спасокукоцкий Н. С. Успехи научной фотографии. 1972. Т. 16. С. 51.
4. Зедин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б. и др. Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14. № 4. С. 772.
5. Fitzgerald E. B., Fuoss R. M. // Ind. Eng. Chem. 1950. B. 42. S. 1603.
6. Boyes A. G., Strauss U. P. // J. Polymer Sci. 1956. V. 22. P. 463.
7. Nas G. Pat. 3148061, USA (1964).
8. Пругло Н. В., Бонгард С. А., Спасокукоцкий Н. С. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1966. Т. 11. № 3. С. 194.

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

Поступила в редакцию 13.XII.1985

МАЛЫЕ КЛАСТЕРЫ СЕРЕБРА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ХЛОРИДА СЕРЕБРА

Представлены результаты комплексного исследования спектров люминесценции, возбуждения свечения и фотостимулированной проводимости, влияния на них предварительных обработок образцов, монокристаллов хлорида серебра, содержащих двухзарядные катионы. Центры, ответственные за свечение номинально чистых кристаллов AgCl (полоса 2,48 эВ) и легированных кристаллов AgCl—Me²⁺ (полоса в области 2,30—2,32 эВ).— малые кластеры серебра. Передача энергии от матрицы к этим центрам при $T=77$ К и при возбуждении в области не прямых межзонных переходов может осуществляться как по электронно-дырочному, так и по экситонному механизму. Изменения интенсивности люминесценции монокристаллов AgCl при воздействии на них радиации связано с изменением концентрации центров свечения за счет их взаимодействия с дефектами Френкеля. Введение двухзарядных катионов в монокристаллы хлорида серебра приводит к стабилизации ими малых кластеров серебра в объеме образцов, повышая эффективность процессов образования фазы металлического серебра в объеме кристаллов при фотолизе и радиолизе.

Центральное место в теории радиационно- и фотостимулированной деструкции галогенидов серебра занимает проблема, связанная с зарождением кластеров серебра, процессом, который в конечном итоге приводит к образованию в кристаллах металлической фазы.

Фотолиз и радиолиз галогенидов серебра начинается с создания в матрице электронных возбуждений, которые диссипируют с образованием продуктов распада кристаллической решетки. Поэтому эффективность этого процесса должна определяться путями релаксации экситонов и электронно-дырочных пар, роль которых в радиационно- и фотостимулированном разложении матрицы может быть различной и сильно зависеть от структуры локальных дефектов кристаллической решетки. Приводят довольно убедительные аргументы [1] в пользу того, что процесс первичной релаксации электронных возбуждений при температурах выше 4,2 К заканчивается созданием электронно-дырочных пар, однако в настоящее время эту концепцию нельзя считать полностью доказанной, особенно при возбуждении образцов квантами света с энергией 3—5 эВ (область не прямых переходов зона — зона) [2].

В данной работе представлены результаты исследования оптических и электрических свойств монокристаллов хлорида серебра, которые позволяют уточнить пути релаксации электронных возбуждений в образцах, а также показать роль атомарного серебра и его малых кластеров в процессах радиационно- и фотостимулированной деструкции этих систем. В основном использована методика комплексного исследования спектров люминесценции, возбуждения свечения, фотостимулированной проводимости (подробно описанная в [3]).

В работе применяли номинально чистые монокристаллы хлорида серебра с содержанием примесей двухзарядных катионов менее 10^{-5} мол. % и монокристаллы, легированные двухзарядными катионами Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺, Eu²⁺, Mn²⁺, концентрация которых составляла 10^{-1} — 10^{-2} мол. %.

В спектрах фото- и радиолуминесценции номинально чистого хлорида серебра при 77 К зарегистрирована широкая полоса с максимумом при $E=2,48$ эВ, положение максимума и форма которой слабо зависят от вида и энергии возбуждения. В спектре возбуждения этой люминесценции имеются два максимума при 3,30 и 3,76 эВ (рис. 1, кривая 1), а в спектре возбуждения фотостимулированной проводимости кроме максимума при 3,76 эВ наблюдается также максимум при 3,22 эВ, по положению

своему не совпадающий с низкоэнергетическим максимумом возбуждения свечения (кривая 2).

Облучение этих кристаллов при температурах выше 200 К УФ-излучением или γ -квантами вызывает уменьшение интенсивности люминесценции, возбуждаемой в высокоэнергетической области спектра ($E_{\text{возб}} > 3,30$ эВ) с одновременным увеличением выхода свечения при возбуждении в низкоэнергетической ($E_{\text{возб}} < 3,30$ эВ) (рис. 2, кривая 2).

Обработка образцов AgCl в растворе $K_3[Fe(CN)_6]$ вызывает понижение интенсивности свечения только при возбуждении в высокоэнергети-

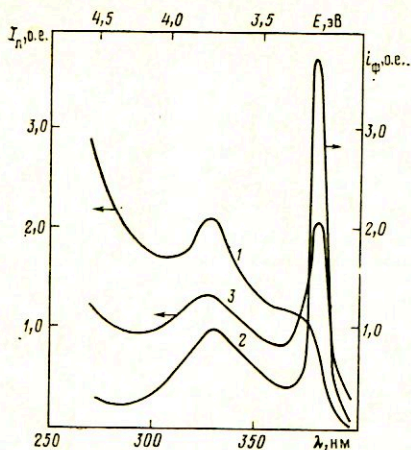


Рис. 1

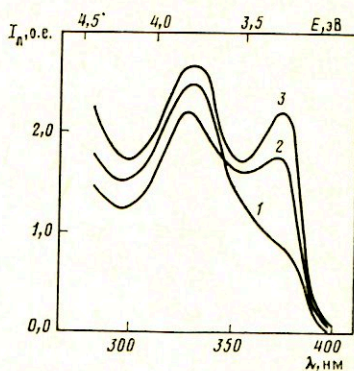


Рис. 2

Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (1) $E_{\text{max}}=2,48$ эВ, фотопроводимости (2) кристалла AgCl и спектр возбуждения излучения (3) ($E_{\text{max}}=1,91$ эВ) кристалла AgCl+0,14 мол. % Mn^{2+} при 77 К

Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции ($E_{\text{max}}=2,48$ эВ) монокристалла AgCl при 77 К после различных обработок образца закаленного от 300 К (1), облученного γ -излучением Co^{60} с дозой $3 \cdot 10^5$ Гр, обработанного в растворе $Na_2S_2O_3$ и закаленного от 300 К (2) и закаленного от 300 К при постоянном подсвечивании квантами $E < 1,9$ эВ (3)

ческой области спектра. Если учитывать, что данная обработка приводит к растворению серебряных частиц, эти результаты, по-видимому, свидетельствуют об участии атомарного серебра или его малых кластеров в процессах, обуславливающих люминесценцию. В высокоэнергетической области спектра происходит возбуждение УФ-излучением преимущественно обедненного серебром приповерхностного объема ($K_{E=4,13}$ эВ ~ 500 см $^{-1}$ [4]), тогда как в низкоэнергетической области спектра возбуждается весь объем кристалла AgCl ($K_{E=3,22}$ эВ ~ 5 см $^{-1}$ [4]), концентрация серебряных центров в котором за время обработки осталась без изменения.

Исследование оптического поглощения облученного γ -квантами при комнатной температуре кристалла AgCl показало, что несмотря на равномерное возбуждение всего его объема, образование фазы металлического серебра происходит в основном на поверхности образца. Различия в поведении кластеров серебра на поверхности и в объеме кристалла может быть связано или с необходимым преодолением неустойчивого состояния в цепи роста [5], или с высокой энергией реорганизации среды [5] при образовании больших кластеров в объеме с последующим ростом их до частиц коллоидного размера. Если полагать, что наблюдаемая люминесценция монокристаллов хлорида серебра связана с возбуждением атомарного серебра или его малых кластеров (2–3 атома), то понижение эффективности возбуждения свечения в высокоэнергетической области спектра после γ -облучения, по-видимому, связано с уменьшением концентрации центров люминесценции в приповерхностном слое в результате их

укрупнения. В объеме процесс агрегации атомарного серебра останавливается на малых кластерах, служащих центрами люминесценции, что и обуславливает повышение эффективности свечения в низкоэнергетической области спектра после облучения образцов.

Нагревание облученных образцов до температур 150 К и выше при постоянном подсвечивании длинноволновым излучением ($E < 1,9$ эВ) приводит к возрастанию выхода люминесценции при возбуждении во всей исследованной области спектра (рис. 2, кривая 3). Так как данный эффект наблюдается в температурной области, в которой дефекты Френкеля становятся подвижными [6], то, несомненно, ионные процессы принимают участие в образовании и разрушении центров свечения. По-видимо-

Положения максимумов (E_{\max}) и полуширины (H) полос люминесценции в монокристаллах $\text{AgCl} - \text{Me}^{2+}$ (в эВ) *

Образец	I полоса		II полоса		III полоса		IV полоса	
	E_{\max}	H	E_{\max}	H	E_{\max}	H	E_{\max}	H
$\text{AgCl} - \text{Cd}^{2+}$	2,576	0,161	2,311	0,176	2,124	0,160	1,948	0,162
$\text{AgCl} - \text{Pb}^{2+}$	2,563	0,166	2,320	0,191	2,155	0,158	1,924	0,184
$\text{AgCl} - \text{Eu}^{2+}$	2,576	0,162	2,314	0,168	2,089	0,148	1,953	0,199
$\text{AgCl} - \text{Ca}^{2+}$	2,586	0,183	2,304	0,174	2,139	0,158	1,939	0,161
$\text{AgCl} - \text{Cu}^{2+}$	2,567	0,161	2,314	0,184	—	—	1,941	0,162
$\text{AgCl} - \text{Mn}^{2+} **$	2,551	0,171	2,308	0,178	—	—	—	—

* Характеристики спектральных полос получены разложением экспериментальных кривых на гауссовы составляющие с применением ЭВМ по программе, описанной в [7].

** $E_{\max} = 1,910$ эВ, $H = 0,145$ эВ, активаторная Mn^{2+} .

му, крупные кластеры серебра, образовавшиеся в приповерхностном слое кристалла в результате радиационно- и фотостимулированной агрегации, разрушаются длинноволновым светом с возникновением частиц атомно-молекулярной дисперсности, т. е. протекает процесс, известный в литературе как эффект Гершеля [6].

Таким образом, на основании результатов исследования номинально чистых монокристаллов AgCl можно сделать вывод, что за свечение в полосе $E_{\max} = 2,48$ эВ при $T = 77$ К ответственны либо атомарные серебряные центры, либо малые кластеры серебра.

Легирование кристаллов AgCl двухзарядными катионами приводит к появлению в спектре люминесценции как минимум четырех сильноперекрывающихся полос ($E_{\max}^1 = 2,55 - 2,59$ эВ; $E_{\max}^2 = 2,30 - 2,32$ эВ; $E_{\max}^3 = 2,08 - 2,16$ эВ; $E_{\max}^4 = 1,92 - 1,95$ эВ), спектральные характеристики которых слабо зависят от природы легирующей добавки (таблица). Наибольший удельный вклад в спектр излучения вносит вторая полоса. Для образцов, легированных ионами марганца, кроме указанных выше полос люминесценции, наблюдается свечение в области с $E_{\max} = 1,91$ эВ, связанное с внутрицентровыми переходами примесного катиона [8]. Спектры возбуждения люминесценции и фотостимулированной проводимости в легированных образцах оказались аналогичными соответствующим спектрам номинально чистого хлорида серебра, однако относительные интенсивности максимумов возбуждения зависят от природы примесного иона. Исключение составляют спектры возбуждения свечения в полосах с $E_{\max} = 1,91$ эВ $\text{AgCl} - \text{Mn}^{2+}$ и $E_{\max} = 2,30$ эВ $\text{AgCl} - \text{Pb}^{2+}$, у которых наблюдается совпадение не только высокоэнергетических максимумов (3,76 эВ), но и низкоэнергетических (3,22 эВ) (рис. 1, кривая 3).

Полная корреляция спектральных зависимостей эффективности возбуждения люминесценции и фотостимулированной проводимости позво-

ляет заключить, что передача энергии ионами марганца (полоса излучения с $E_{\max}=1,91$ эВ) в кристаллах $\text{AgCl} - \text{Mn}^{2+}$ обусловлена рекомбинацией на них носителей тока. Отсутствие подобной корреляции между этими спектрами возбуждения в области 3,20–3,30 эВ при $T=77$ К в случае других легирующих ионов, в том числе и свинца, свидетельствует о существенном вкладе бестоковых электронных возбуждений (экситоны) в процессе передачи энергии от матрицы к центрам свечения при возбуждении на низкоэнергетическом крае фундаментального поглощения.

Как известно [6], легирование монокристаллов хлорида серебра двухзарядными катионами приводит к встраиванию ионов Me^{2+} в регулярные узлы кристаллической матрицы. Компенсация избыточного заряда примесного катиона в принципе может осуществляться как путем образования комплекса $\text{Me}^{2+}\text{V}_c^-$ (V_c^- — катионная вакансия), так и комплекса $\text{Me}^{2+}\text{Ag}^0$ (Ag^0 — атом серебра в узле кристаллической решетки). Центры $\text{Me}^{2+}\text{Ag}^0$ могут образовываться либо путем захвата катионными вакансиями атомов серебра (в галогенидах серебра всегда имеется сверхстехиометрическое количество серебра [9]), которые становятся подвижными в результате различных термообработок кристалла, либо путем захвата электронов, генерируемых в кристалле излучением, ионами серебра из ближайшего окружения изолированного двухзарядного катиона. При этом не исключена возможность образования и более сложных кластеров: или $\text{Me}^{2+}\text{Ag}_2^+$, $\text{Me}^{2+}\text{Ag}_3^+$ (если электрон локализован на катионах серебра), или $\text{Me}^{2+}[\text{Cl}_6^{6-}\text{Ag}_{12}^{11+}]\text{Ag}_i^+$, $\text{Me}^{2+}[\text{Cl}_6^{6-}\text{Ag}_{12}^{11+}]\text{Ag}_i^0$; $\text{Me}^{2+} \cdot [\text{Cl}_6^{6-}\text{Ag}_{12}^{11+}]\text{Ag}_{2i}^+$ (если электронная плотность «размазана» по катионам, находящимся в первой координационной сфере около примесного катиона).

Подобный характер спектров возбуждения свечения в полосах с $E_{\max}=2,48$ эВ номинально чистого и $E_{\max}=2,30-2,32$ эВ в легированных двухзарядными катионами монокристаллах хлорида серебра; аналогичные зависимости интенсивности люминесценции в этих полосах от температуры; влияние на спектры излучения и возбуждения различных обработок образцов, приводящих к изменению концентрации серебра атомно-молекулярной дисперсности — свидетельствуют об общей природе центров, ответственных за свечение в этих полосах. Таким образом, можно предположить, что центром, ответственным за свечение в области с $E_{\max}=2,30-2,32$ эВ в легированных кристаллах служит кластер серебра атомно-молекулярной дисперсности, расположенный вблизи (рядом) примесного катиона. В пользу этого предположения свидетельствует и единый для всех исследованных кристаллов характер изменения интенсивности люминесценции в этой полосе от предварительной термообработки образцов [10]. В кристаллах, закаленных от высоких температур до 77 К, интенсивность свечения максимальна, а частичный отклик до температур, при которых подвижны катионные вакансии, с последующей закалкой, приводит к ее уменьшению. Это, несомненно, указывает на связь центра свечения с продуктом диссоциации комплекса $\text{Me}^{2+}\text{V}_c^-$ [11]. С одной стороны, отсутствие увеличения свечения в этой области спектра в номинально чистых кристаллах хлорида серебра, закаленных от высоких температур, в которых концентрация катионных вакансий значительно возрастает, позволяет утверждать, что данное свечение не связано с ними, а определяется изолированным ионом Me^{2+} . С другой стороны, слабая зависимость спектральных характеристик данной полосы от природы легирующего катиона (таблица) исключает возможность внутрицентрового механизма люминесценции ионов металла. Следовательно, свечение в этой полосе может определяться только собственным дефектом основы, расположенным около примесного катиона. Таким дефектом может быть либо атом серебра, либо малый кластер серебра.

Стабилизация малых кластеров серебра двухзарядными катионами может объяснить факт образования металлической фазы в объеме крис-

таллов. Облучение УФ- или понижающим излучением легированных образцов при 300 К в отличие от нелегированных вызывает эффективное объемное окрашивание кристаллов [12] (образуется сложная полоса поглощения с максимумом в области 550–650 нм).

Фотолиз легированных кристаллов, в частности $\text{AgCl} - \text{Eu}^{2+}$, приводит к снижению эффективности возбуждения свечения в полосе с $E_{\text{max}} = 2,30$ эВ во всем исследованном спектральном диапазоне (рис. 3, кривые 2 и 4). Поскольку этот эффект наблюдается только в области темпе-

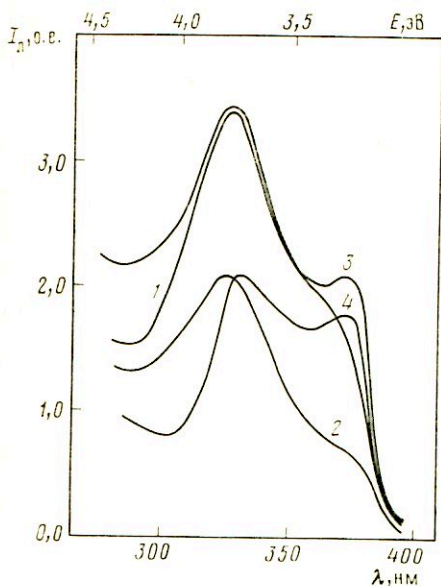


Рис. 3

Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ($E_{\text{max}} = 2,30$ эВ) монокристалла $\text{AgCl} + 0,01$ мол. % Eu^{2+} при 77 К, закаленного от 300 К (1, 3) и от 200 К (2, 4) с постоянным подосвечиванием квантами с энергией $E = 3,30$ (2), $< 1,9$ (3) и 3,76 эВ (4)

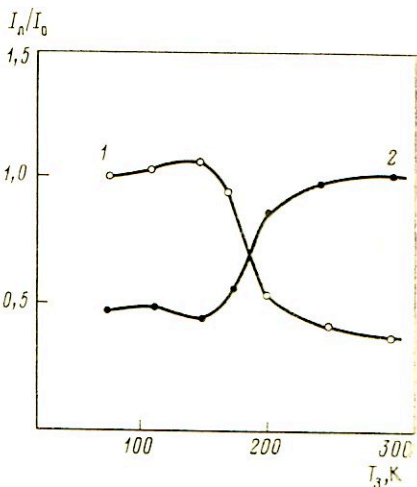
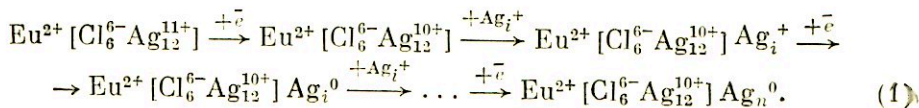


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости интенсивности люминесценции в полосе с $E_{\text{max}} = 2,30$ эВ при 77 К от температуры закаливания монокристалла $\text{AgCl} + 0,01$ мол. % Eu^{2+} с постоянным УФ-подосвечиванием (1) и длинноволновым светом ($E < 1,9$ эВ) (2)

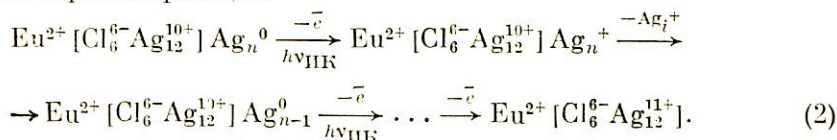
ратур, при которых подвижны межузельные ионы серебра ($T > 150$ К), то можно полагать, что понижение выхода свечения связано с разрушением центров свечения в результате роста кластеров серебра на них [13], а именно:



Энергия активации этого процесса, определенная из зависимости понижения выхода люминесценции кристалла $\text{AgCl} - \text{Eu}^{2+}$ в полосе $E_{\text{max}} = 2,30$ эВ (рис. 4, кривая 1) при нагревании с постоянным УФ-подосвечиванием, имеет два значения: $E_{a1} = 0,20 \pm 0,02$ эВ при $T < 240$ К и $E_{a2} = 0,07 \pm 0,02$ эВ при $T > 240$ К. Наблюдаемое уменьшение энергии активации при высоких температурах, по-видимому, связано с протеканием обратной реакции, термического разрушения агрегатов серебра, образующихся в результате фотолиза. Максимальный эффект понижения интенсивности свечения наблюдается при облучении светом в максимумах возбуждения фотостимулированной проводимости ($E = 3,76$ и 3,22 эВ) и несколько меньший в максимуме возбуждения люминесценции экситонами ($E =$

=3,30 эВ). Так как образование атомарного серебра связано с наличием свободных электронов в зоне проводимости (см. уравнение (1)), то эти факты согласуются с предлагаемой моделью процесса.

Как и в случае нелегированных кристаллов, диссоциацию кластеров серебра, включающих в себя двухзарядный катион, можно вызвать подсвечиванием в низкоэнергетической области спектра ($E < 2,0$ эВ). Нагревание облученных кристаллов с постоянным подсвечиванием низкоэнергетическими квантами света до температур 150–200 К и выше с последующей закалкой приводит к возрастанию интенсивности свечения во всей исследованной области возбуждения (рис. 4, кривая 2). Максимальное увеличение выхода свечения наблюдается при подсвечивании в области 1,35–1,75 эВ. Энергия активации данного процесса, определенная по повышению интенсивности свечения $\text{AgCl} - \text{Eu}^{2+}$ в полосе $E_{\text{max}} = 2,32$ эВ при нагревании с постоянным ИК-подсвечиванием (рис. 4, кривая 2) составляет $0,12 + 0,02$ эВ. Восстановление интенсивности люминесценции ИК-подсвечиванием в облученных кристаллах можно представить протеканием обратной реакции:



На основании обсуждения изложенных выше результатов можно сделать следующие выводы.

1. Центры, ответственные за свечение номинально чистых монокристаллов AgCl ($E_{\text{max}} = 2,48$ эВ) и легированных кристаллов $\text{AgCl} - \text{Me}^{2+}$ ($E_{\text{max}} = 2,30 - 2,32$ эВ), не связаны с собственными дефектами Френкеля. Свечение в этих полосах определяется кластерами серебра атомно-молекулярной дисперсности, которые в случае легированных кристаллов включают в свой состав примесный двухзарядный катион.

2. Передача энергии от матрицы к этим центрам люминесценции при $T = 77$ К при возбуждении в области не прямых межзонных переходов осуществляется как по электронно-дырочному, так и по экситонному механизму.

3. Введение двухзарядных катионов в монокристаллы хлорида серебра приводит к стабилизации ими кластеров серебра в объеме образцов, увеличивая эффективность процессов образования фазы металлического серебра в объеме кристаллов при фотолизе и радиоллизе.

4. Наблюдаемые изменения интенсивности люминесценции монокристаллов AgCl при воздействии на них радиации связаны с изменением в матрице концентрации центров свечения за счет их взаимодействия с дефектами Френкеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоус В. М., Барда Н. Г., Долбинова Э. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1978. Т. 23. № 6. С. 460.
2. Кавецкий А. Г., Картужанский А. Л., Кехва Т. Э. // Тез. докл. Междунар. симпоз. по актуальным проблемам физики и химии фотографических процессов. Тбилиси. 1984. С. 60.
3. Кавецкий А. Г., Кехва Т. Э., Плаченов Б. Т. Деп. в ОНТИИТЭХим. Черкассы. 25.03.1983. № 340 ХП-Д83.
4. Aline P. G. // Phys. Rev. 1957. V. 105. № 2. P. 406.
5. Картужанский А. Л., Кехва Т. Э., Плаченов Б. Т. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1982. Т. 14. Вып. 6. С. 22.
6. Мейкляр И. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука. 1972. 400 с.
7. Кавецкий А. Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1983.
8. Pelant J. // Czech. J. Phys. 1968. V. B18. P. 1416.
9. Junichiro M., Kazuo F. // Solid st. Commun. 1982. V. 6. № 1. P. 85.
10. Kartuzhanskii A. L., Kavarskii A. G., Kehva L. D. // Phys. st. solidi (a). 1977. V. 43. P. 321.

11. Каргужанский А. Л., Кехва Т. Э., Плаченов Б. Т. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981. С. 296.
12. Киселев А. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1983.
13. Кехва Т. Э., Гаркуи Д. В., Киселев А. П., Плаченов Б. Т. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по фотохимии. Суздаль, 1985. С. 288.

Ленинградский механический институт

Поступила в редакцию
25.XII.1985

УДК 772.2:771.537.61+77.023.42

БЕЛЕНКОВ В. В., РАХМАНОВ С. К., КУЗЬМИЧЕВ А. А.,
ХВАЛЮК В. Н.

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ МЕДЬ — ИОДИД СВИНЦА С ФИЗИЧЕСКИМ ПРОЯВЛЕНИЕМ

Рассмотрены результаты исследования разрешающей способности (РС) тонких пленочных слоев $\text{Cu}-\text{PbJ}_2$ с физическим проявлением (ФП) при записи на них элементов микроизображений. Показано, что РС указанных слоев зависит от содержания в них Cu и PbJ_2 , длительности их экспонирования и проявления, а также природы проявителя. Характер этих зависимостей обсужден с использованием полученных ранее электронно-микроскопических данных и представлений о влиянии на РС соотношения активности и селективности действия проявителя. В оптимальных условиях приготовления и фотографической обработки пленок $\text{Cu}-\text{PbJ}_2$ величина их РС достигает $1300-1400 \text{ мм}^{-1}$. Существенно, что при медном ФП достигается более высокая РС, чем при серебряном ФП. По соотношению фотографической чувствительности и РС пленочные слои $\text{Cu}-\text{PbJ}_2$ не уступают высокоразрешающим галогенсеребряным материалам.

Получаемые термическим напылением в вакууме тонкие пленочные слои на основе PbJ_2 с ФП имеют высокую фотографическую чувствительность (ФЧ) к видимой области спектра, достигающую $10^{-2}-10^{-1} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [1]. Для указанных фотографических слоев характерна также высокая РС, о чем свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные при записи на них амплитудных голограмм при частотах до 5000 мм^{-1} [2].

Цель данной работы — определение величины РС пленок $\text{Cu}-\text{PbJ}_2$, как наиболее изученного варианта тонких пленочных фотографических слоев на основе PbJ_2 , резольвометрическим методом и изучение ее зависимости от условий экспонирования и последующей обработки фотографического слоя.

Исследовали тонкие пленочные слои на триацетатцеллюлозной прозрачной основе с желатиновым подслоем. Указанные слои имеют более высокую ФЧ ($S_{0,2} \sim 10^{-2} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$) в сравнении с такими же слоями на стеклянных подложках с подслоем из поливинилового спирта ($S_{0,2} \sim 10^{-3} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$), на которых проводили запись голограмм [2].

Изготовление слоев осуществляли по описанной ранее [1] методике. Оно заключалось в последовательном напылении на подложку в вакууме ($133 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$) расчетных количеств Cu и PbJ_2 .

Определение РС проводили по стандартному методу, применяемому в галогенсеребряной фотографии [3], с резольвометром РП-2М1 и объективом ОС-8.

Фотографические слои проявляли в серебряном (восстановитель — $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [4] или метал) и медном (восстановитель — аскорбиновая кислота) физических проявителях.

Зависимость РС от длительности экспонирования пленок. Эта зависимость так же как и в случае галогенсеребряных ма-

териалов [3], выражена кривой с максимумом (рис. 1). Здесь и далее наиболее высокие значения РС в соответствии с характеристическими кривыми пленочных фотографических слоев достигаются в области экспозиций, при которых оптическая плотность изображения составляет не менее 1,0. В соответствии с полученными ранее [1] данными можно полагать, что небольшая величина РС указанных слоев в области малых экспозиций определяется относительно невысокой концентрацией в них центров скрытого изображения (СИ), которая обуславливает низкий контраст визуально воспринимаемого изображения миры. В области больших экс-

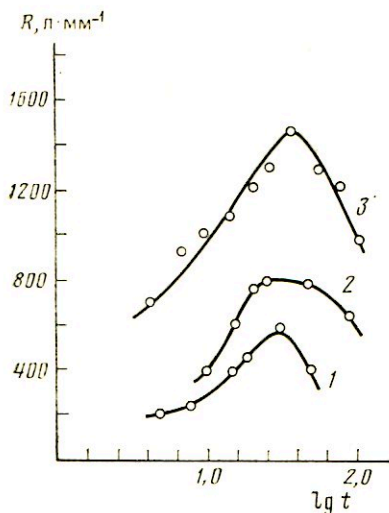


Рис. 1

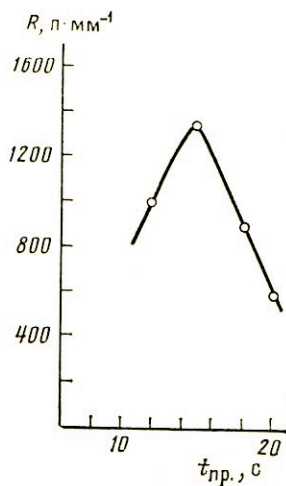


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость РС тонких пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ с концентрацией напыленной меди $4.5 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ и толщиной пленки PbJ_2 80 Å от длительности экспонирования при проявлении в серебряно-метоловом (1), серебряно-железном (2) и медно-аскорбиновом (3) ФП

Рис. 2. Зависимость РС тонких пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ с концентрацией напыленной меди $3 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ и толщиной пленки PbJ_2 40 Å от длительности проявления в серебряно-железном ФП

позиций уменьшение РС может быть связано с ореолообразованием за счет отражения света от обратной стороны подложки. Другим фактором, вызывающим в рассматриваемых условиях снижение РС, может быть показанное экспериментально [1] уменьшение содержания проявляемых центров негативного СИ в пленках $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ при их переэкспонировании.

Зависимость РС от длительности проявления пленок. Рассматриваемая зависимость также выражена кривой с резким максимумом (рис. 2). Она отличается от обычной зависимости такого рода для галогенсеребряных материалов с химическим проявлением, выражаемой кривой с насыщением при длительном проявлении [3]. Указанное различие определяется, по-видимому, тем, что РС для галогенсеребряных материалов зависит, главным образом, от размеров проявленных микрокристаллов, которые, в свою очередь, мало зависят от длительности проявления [5]. В то же время для фотографических материалов с ФП, к числу которых относятся и пленочные слои на основе PbJ_2 , размер проявленных центров с увеличением длительности проявления закономерно возрастает [1], приводя к уменьшению величины РС при длительном проявлении. Первоначальный рост РС пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ до максимального значения (рис. 2) может быть связан с тем, что при очень малых размерах растущих центров проявляемого негативного СИ на начальных стадиях проявления изображение миры визуально не регистрируется из-за его очень низкого контраста.

Зависимость РС пленок от концентрации содержащейся в них меди. С повышением концентрации нанпыленной меди РС пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ возрастает до максимальной, а затем уменьшается (рис. 3). Вероятная причина первоначального роста РС состоит в увеличении в рассматриваемых условиях содержания проявляемых центров негативного СИ. Причиной уменьшения РС после достижения максимальной величины служит наблюдаемое экспериментально возрастание уровня вуали.

Зависимость РС пленок от толщины слоя подида свинца. С увеличением толщины пленки PbJ_2 РС пленочных слоев

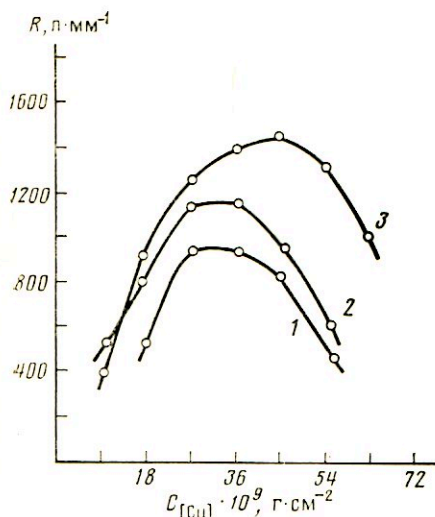


Рис. 3

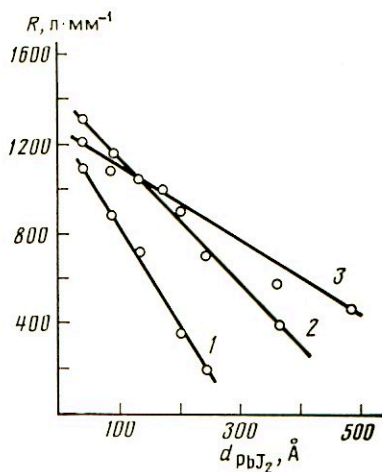


Рис. 4

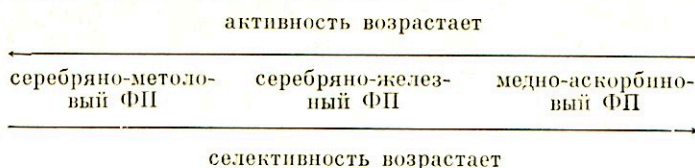
Рис. 3. Зависимость РС тонких пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ с толщиной пленки PbJ_2 80 Å от концентрации нанпыленной меди при проявлении в серебряно-метоловом (1), серебряно-железном (2) и медно-аскорбиновом (3) ФП

Рис. 4. Зависимость РС тонких пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ с концентрацией нанпыленной меди $3 \cdot 10^{-8} \text{г} \cdot \text{см}^{-2}$ от толщины пленки PbJ_2 при проявлении в серебряно-метоловом (1), серебряно-железном (2) и медно-аскорбиновом (3) ФП

$\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ закономерно уменьшается (рис. 4). Это может быть связано с наблюдаемым экспериментально в рассматриваемых условиях повышением уровня вуали. Другими возможными причинами указанной зависимости могут быть уменьшение содержания центров проявляемого негативного СИ за счет их разрушения подид-ионами, поставляемыми растворяющимся подидом свинца, которое должно интенсифицироваться при увеличении толщины пленочного слоя PbJ_2 , и появление некоторого светорассеяния в относительно толстых пленках PbJ_2 .

Зависимость РС пленок от природы физического проявителя. В условиях контроля таких факторов, как длительность проявления и экспонирования пленочного слоя, а также содержания в нем Cu и PbJ_2 , влияние природы физического проявителя может быть связано лишь с различием для разных ФП концентрации проявляемых центров негативного СИ, которая должна быть выше для более активных проявителей, и соотношения уровней оптической плотности вуали и изображения, которое бывает большим в случае менее селективных ФП. При этом вполне очевидно, что активность и селективность действия проявителя находятся в обратной связи. С учетом сказанного следовало ожидать, что влияние природы ФП на характер зависимости РС от длительности проявления и экспонирования, а также от содержания в пленочном слое Cu и PbJ_2 должно быть результатом соотношения активности и селективности ФП

в каждом конкретном случае. Практически это и наблюдается экспериментально (рис. 3, 4), если рассматривать в соответствии с сенситометрическими данными (таблица) следующее соотношение активности и селективности действия используемых в работе ФП:



В случае зависимости РС от длительности экспонирования (рис. 1) для наиболее селективного медно-аскорбинового ФП не только достига-

Зависимость D_{\max} , D_0 , и РС тонких пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ с концентрацией напыленной меди $3 \cdot 10^{-8}$ г·см $^{-2}$ и толщиной пленки PbJ_2 80 Å от типа ФП

Тип ФП	D_{\max}	D_0	D_{\max}/D_0	РС, мм $^{-1}$
Серебряно-метоловый	2,0	0,30	6,7	900
Серебряно-железный	2,0	0,06	33,3	1000
Медно-аскорбиновый	2,0	0,04	50,0	1100

Примечание. Продолжительность проявления выбрана таким образом, чтобы обеспечить получение величины $D_{\max} = 2,0$.

ется наиболее высокая РС, но и максимум на кривой соответствующей зависимости находится в области наиболее высоких длительностей облучения. При переходе к менее селективным серебряно-железному ФП и серебряно-метоловому ФП наблюдается закономерное снижение максимальной РС и сдвиг максимума на кривой рассматриваемой зависимости в область меньших длительностей облучения.

Таким же образом, в случае зависимости РС от концентрации напыленной меди наибольшая величина РС наблюдается для медно-аскорбинового ФП почти при всех концентрациях напыленной меди (рис. 3). При этом максимум на кривой рассматриваемой зависимости значительно смещен в область более высоких концентраций напыленной меди для указанного ФП по сравнению с обоими применяемыми в работе серебряными проявителями. Однако при малой концентрации напыленной меди в слое, когда последний практически не вуалируется, активность проявителя — более важный фактор, чем селективность его действия. В результате этого в области малых концентраций напыленной меди величина РС пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ при медно-аскорбиновом ФП несколько ниже, чем при серебряно-железном ФП (рис. 4).

Высокая селективность действия медно-аскорбинового ФП определяет, в целом, более высокие величины РС пленок $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$, достигаемые при его использовании, по сравнению с величинами РС, достигаемыми в случае серебряных ФП, почти при всех толщинах слоя PbJ_2 (рис. 4). Однако при малых толщинах этого слоя, когда вуалирование пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ не значительно, так же как и в рассмотренной выше зависимости РС от концентрации напыленной меди, более высокие значения РС достигаются в случае серебряно-железного ФП (рис. 4).

Значения РС пленочных слоев $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$, достигнутые при использовании серебряно-метолового, серебряно-железного и медно-аскорбинового ФП, представлены в таблице. Даже не будучи предельными (см. выше), эти значения достаточно высоки и сопоставимы с соответствующими значениями РС для высокоразрешающих галогенсеребряных материалов [6, 7].

При этом весьма существенно, что и значения ФЧ для обоих типов материалов также сопоставимы. Так, величина $S_{0,2}$ пленок $\text{Cu} - \text{PbJ}_2$ составляет $10^{-2} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$, а значения $S_{0,85}$ для высокоразрешающих галогенсеребряных материалов обычно лежат в пределах $3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ лк}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [3, 7].

Полученные в работе результаты показали, что тонкие пленочные слои на основе PbJ_2 с ФП относятся к числу немногих высокоразрешающих фотографических систем [8], которые сопоставимы с галогенсеребряными материалами не только по достигаемой величине РС, но и по соотношению РС и ФЧ. При этом достаточно высокий уровень РС и ФЧ указанных слоев достигается при использовании не только серебряного, но и медного ФП, т. е. в условиях, когда использование соединений серебра полностью исключается как на стадии получения СН, так и на стадии его химического усиления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Рахманов С. К., Хвалюк В. И. и др. I. Негативный процесс. // J. Signal AM. 1985. V. 13. P. 11.
2. Рахманов С. К., Михайлов В. И., Браицкий Г. А. и др. // Письма в ЖТФ, 1977. Т. 3. С. 593.
3. Вендровский К. В., Вейцман А. И. Фотографическая структурометрия. М.: Искусство, 1982. 270 с.
4. Jonker H., Molenaar A., Dippel C. J. // Photogr. Sci. Eng. 1959. V. 13. P. 38.
5. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. М.: Химия, 1973. 572 с.
6. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1978. 670 с.
7. Прусс П. Х., Мацевич Л. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1972. Т. 17. № 2. С. 135.
8. Jacobson R. E. // J. Photogr. Sci. 1983. V. 31. P. 1.

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

Поступила в редакцию
3.II.1986

УДК 535.3:621.315.592:535.215

САВИЦКИЙ П. В., ШПОТЮК О. И., КОРНЕЛЮК В. Н., МАТКОВСКИЙ А. О.

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОПУСКАНИЯ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА МЫШЬЯКА

Изучено радиационно-стимулированное потемнение электрофотографических слоев селенида мышьяка. Показано, что в поле γ -облучения край фундаментального поглощения исследуемых пленок сдвигается в длинноволновую область. Наблюдаемый эффект характеризуется значительно большей необратимостью, чем при процессе фотоиндуцированных изменений оптических свойств пленок халькогенидов мышьяка. В результате изотермического отжига начальные оптические свойства тонких пленок AsSe могут быть восстановлены только частично. Представлены дозные зависимости относительного изменения оптической плотности и показателя преломления γ -облученных слоев селенида мышьяка.

Показано, что фотоиндуцированные изменения спектральных характеристик пропускания электрофотографических слоев AsSe в значительной степени определяются их предварительной радиационной и термической обработкой. Полученные результаты интерпретированы в рамках конфигурационно-координатной модели.

Возможности практического применения тонких слоев халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) для записи и хранения оптической информации [1] неразрывно связаны с решением вопроса о характере взаимодействия этих материалов с различными видами излучений. Обнаружены электронно-стимулированные изменения оптического пропускания T , показателя преломления n , растворимости, а также ряда других физико-химических свойств ХСП [2, 3]. Эти исследования и предшествующие им работы по влиянию рентгеновского излучения [4] послу-

жили основой для разработок радиографических элементов (электроно- и рентгенорезистов).

Однако изменения физико-химических, а также электрофотографических характеристик тонких слоев халькогенидов мышьяка, индуцированные γ -облучением, изучены недостаточно, а имеющиеся литературные данные во многих случаях оказываются противоречивыми. В работах [5, 6] после γ -обработки пленок ХСП не обнаружены заметные изменения их спектров оптического пропускания, причем исследования проводили и на слоях с повышенным содержанием мышьяка. В то же время Текучева и

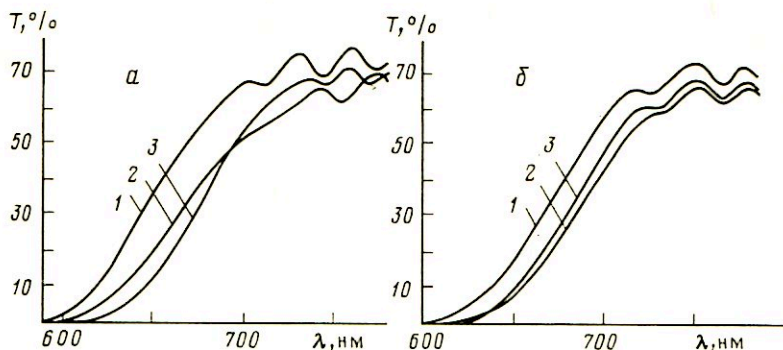


Рис. 1. Спектральные характеристики пропускания свежеприготовленных (а) и предварительно отожженных (б) электрофотографических слоев AsSe до (1) и после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр (2) и повторного изотермического отжига при температуре 448 К ($\tau=30$ мин) (3)

Доморяд [7] при изучении влияния γ -радиации на главные оптические функции тонких пленок селенида мышьяка AsSe зафиксировали при дозе облучения 10^6 Гр длинноволновый сдвиг и уменьшение крутизны наклона края фундаментального поглощения. Однако при других дозах γ -облучения потемнения не обнаружено. Вероятная причина некоторых расхождений этих результатов заключена в сильной зависимости радиационно-стимулированных эффектов как от параметров режима γ -облучения, так и от условий осаждения исходных тонкопленочных образцов. Отметим, что в монолитных стеклообразных слитках сульфида мышьяка, полученных прямым синтезом, длинноволновый сдвиг края полосы поглощения после радиационной обработки γ -квантами обнаруживается довольно четко [8, 9]. Это позволяет сделать заключение относительно возможной корреляции электронно- [10] и γ -стимулированных изменений и особо подчеркивает актуальность поиска аналогичных процессов в случае тонких электрофотографических слоев ХСП.

В данной работе представлены результаты о влиянии γ -облучения (поглощенные дозы радиации $5 \cdot 10^5 - 10^7$ Гр, облучение от источника Co^{60} без термостатирования при мощности $2,5 \cdot 10^3$ Р/с) на спектральные характеристики оптического пропускания электрофотографических слоев AsSe. Исходные 1,5-мкм пленки получены термовакуумным осаждением на подложки из стекла К-8 и плавяного кварца в одном технологическом режиме при скорости напыления 0,8–1,0 мкм/мин. Половину полученных пленок предварительно отжигали при температуре 448 К в течение 1 ч.

Измерения оптического пропускания проводили на спектрофотометре «Specord M-40». Для попадания светового луча на один и тот же участок тонкой пленки применяли специальные диафрагмы, что позволило исключить погрешности регистрации, связанные с неоднородностью полупроводникового слоя. Показатель преломления n рассчитан по интерференционным полосам на основании методики [11]. Для характеристики сдвига края фундаментального поглощения выбрано относительное изменение оп-

тической плотности $\Delta D/D_0$ на длине волны 660 нм, соответствующей среднему положению линейного участка спектра пропускания.

На рис. 1, а и б представлены спектральные характеристики оптического пропускания свежеприготовленных и предварительно отожженных тонких пленок AsSe до и после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр. Наблюдаемый длинноволновый сдвиг края поглощения и уменьшение крутизны его наклона наиболее сильно проявляются в случае свежеприготовленных пленок. Одновременно происходит радиационно-стимулированное увеличение показателя преломления. В частности, если для свежеприготовлен-

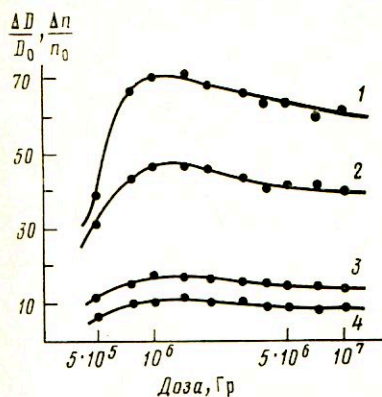


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительного изменения оптической плотности $\Delta D/D_0$ на длине волны 660 нм (1, 2) и показателя преломления $\Delta n/n_0$ (3, 4) свежеприготовленных (1, 3) и предварительно отожженных (2, 4) электрофотографических слоев AsSe от дозы γ -облучения

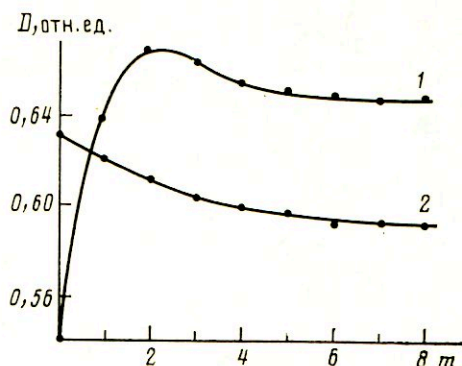


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической плотности на длине волны 660 нм γ -облученных ($5 \cdot 10^6$ Гр) свежеприготовленных (1) и предварительно отожженных (2) электрофотографических слоев AsSe от количества циклов m термоотжига (температура 448 К, $\tau = 5$ мин)

ных слоев величина n составляет 2,32, а для предварительно отожженных 2,36, то после γ -облучения дозой 10^6 Гр соответствующие значения показателя преломления составляют 2,66 и 2,60.

Дозные зависимости относительного потемнения $\Delta D/D_0$ на длине волны 660 нм и относительного увеличения показателя преломления $\Delta n/n_0$ для обоих типов исследуемых тонкопленочных образцов показаны на рис. 2. Немонотонный характер изменения $\Delta D/D_0$ при повышении интегральной поглощенной дозы радиации выражен более четко по сравнению с дозной зависимостью $\Delta n/n_0$. Как для свежеприготовленных, так и для предварительно отожженных полупроводниковых слоев селенида мышьяка при дозах облучения $(5-10) \cdot 10^5$ Гр наблюдается участок резкого радиационного потемнения (примерно в 2 раза). В узком диапазоне доз $(1-2) \cdot 10^6$ Гр величина $\Delta D/D_0$ максимальна и составляет 70 и 46% для свежеприготовленных и предварительно отожженных пленок соответственно. Дальнейшее повышение дозы сопровождается значительным (до 340–350 К) радиационным нагреванием в канале источника облучаемых материалов, чему соответствует некоторое уменьшение $\Delta D/D_0$ в области $(2-10) \cdot 10^6$ Гр. Специально поставленные опыты с тонкими электрофотографическими слоями AsSe, для которых интегральные дозы облучения достигались отдельными циклами по $(3-4) \cdot 10^5$ Гр (при этом температура в канале источника не превышала 310–315 К), показали, что в этом случае участок термостимулированного спада оптической плотности практически отсутствует. Все отмеченные выше особенности характерны и для дозных зависимостей относительного изменения показателя преломления (кривые 3 и 4 на рис. 2). Аналогичными дозными зависимостями описы-

ваются процессы относительного изменения микротвердости в γ -облученных халькогенидных стеклах [9, 12]. Это позволяет высказать предположение о тесной корреляции изменений оптических и механических свойств ХСП, индуцированных радиационной обработкой.

Для исследования термовосстановления оптических свойств γ -облученных электрофотографических слоев селенида мышьяка проводили изотермический отжиг исследуемых образцов при температуре 448 К. Отжиг вели отдельными циклами по 5 мин с последующим охлаждением пленок до комнатной температуры в течение 20–30 мин. Соответствующие зависимости изменения оптической плотности D на длине волны 660 нм свеженриготовленных и предварительно отожженных тонких слоев AsSe после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр от числа циклов m термоотжига представлены на рис. 3. Влияние отжига на положение края полосы поглощения свеженриготовленных тонких пленок, подвергнутых радиационной обработке, объясняется двумя процессами: во-первых, длинноволновым смещением края поглощения, соответствующим термической трансформации гомополярных связей в структуре ХСП в гетерополярные связи типа мышьяк-халькоген [13], во-вторых, коротковолновым смещением края поглощения за счет терморекombинации радиационно-стимулированных дефектных центров [14]. В начальных циклах изотермического отжига преобладающая роль первого процесса приводит к резкому увеличению оптической плотности, а после двух-трех циклов, когда термотрансформация химических связей практически заканчивается, преобладает второй процесс. В результате наблюдается сложный немонотонный характер установления конечного значения (кривая 3 на рис. 1, а) края полосы собственного поглощения γ -облученной тонкой пленки. Ясно, что в предварительно отожженных при температуре 448 К полупроводниковых слоях селенида мышьяка решающая роль принадлежит процессам терморекombинации, и это приводит только к монотонному уменьшению оптической плотности, т. е. к частичному восстановлению начального положения края полосы поглощения (кривая 3 на рис. 1, б). Необходимо отметить, что после термообработки γ -облученных слоев ХСП крутизна их края поглощения полностью восстанавливается, а показатель преломления только частично.

Не менее важен в отношении практического использования носителей оптической информации на основе халькогенидов мышьяка вопрос о характере фотостимулированных явлений в этих слоях, предварительно

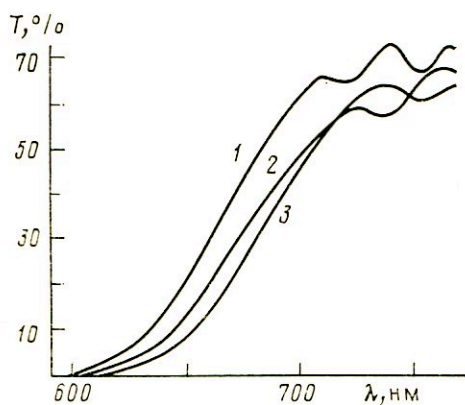


Рис. 4. Спектральные характеристики пропускания предварительно отожженных электрофотографических слоев AsSe до (1) и после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр (2) и последующего экспонирования лучом He—Ne-лазера (3)

предварительно отожженных тонких пленок AsSe до и после гамма-облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр и последующего экспонирования расфокусированным лучом He—Ne-лазера (плотность световой мощности луча 25 мВт/см², продолжительность экспонирования 20 мин). Обнаружен заметный длинноволновый сдвиг края полосы поглощения (кривая 3 на рис. 4). При этом, как и при изотермическом отжиге, полностью восстанавливается крутизна края поглощения. Последующий термоотжиг пленок при температуре 448 К на протяжении 30 мин переводит край поглощения в положение

ше 3 (см. рис. 1, б). Единственное отличие такого процесса по отношению к фотопотемнению — термопросветлению необлученных слоев AsSe заключается в некотором смещении граничных положений края поглощения в более длинноволновую область.

Как и в случае фотостимулированных процессов в тонких пленках ХСП, полученные нами результаты могут быть интерпретированы в рамках конфигурационно-координатной модели [3, 15]. Однако при γ -облучении имеются некоторые особенности в процессе дефектообразования. В частности, уменьшение крутизны наклона края фундаментального поглощения, обнаруживаемое во всех γ -облученных полупроводниковых слоях (рис. 1, 4), свидетельствует не только об изменении их энергетической структуры, но и о возможных перестройках химических связей материала. Подтверждением этого служат также и более сложная природа радиационно-индуцированных центров, расшифрованная методами электронного парамагнитного резонанса [8, 14] и инфракрасной спектроскопии [8]. Кроме того, в отличие от фотопотемнения, процессы потемнения, стимулированные γ -квантами, характеризуются наличием значительно большей переверсивной составляющей (рис. 1, б, кривые 2 и 3).

Таким образом, спектральные характеристики пропускания электрофотографических слоев селенида мышьяка, напыленных на подложки из стекла К-8 или плавленого кварца, в значительной степени оказываются зависимыми от их предварительной радиационной и термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несеребряные фотографические процессы/Под ред. Картужанского А. Л. Л.: Химия. 1984. 375 с.
2. Аверьянов В. Л., Коломиец Б. Т., Любин В. М. и др. // Журн. техн. физики. 1979. Т. 49. № 4. С. 865.
3. Макаревич В. С., Лукьянова А. И., Рубинов В. М. и др. В сб.: Оптико-электронные методы обработки изображений. Л.; ЛИЯФ. 1983. С. 176.
4. Климин А. И., Короткевич М. И., Кузнецов В. И. и др. Препринт № 74-24. Новосибирск: ИИФ СО АН СССР. 1977.
5. Макаревич В. С., Лукьянова А. И., Рубинов В. М. и др. // Изв. АН УзССР. 1981. № 5. С. 48.
6. Азаматов З. Т., Гулания Э., Гим В. М. и др. // Изв. АН УзССР. 1982. № 3. С. 37.
7. Текучева И. А., Доморяд П. А. Казань 1982. — Деп. ВИНТИ № 5662.
8. Швец Д. И., Шпотюк О. И., Кавка И. И. и др. Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. радиационной химии. М.: Наука. 1984. С. 386.
9. Шпотюк О. И. // Вестн. Львовского гос. ун-та. Сер. физ. 1984. Т. 19. С. 46.
10. Гурадьник Р. М., Лаитратова С. С., Любин В. М. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 1334.
11. Лашенко С. П., Милославский В. К. // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 16. С. 151.
12. Доморяд П. А., Коломиец Б. Т. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 2196.
13. Ekmanis Ya., Pashkervich V., Teteris Ya. // Междунар. конф. «Дефекты в диэлектрических кристаллах». Рига. 1981. С. 362.
14. Bishop S. G., Strom U., Jeylor P. C. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2278.
15. Аверьянов В. Л., Колобов А. В., Коломиец Б. Т. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. С. 621.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступила в редакцию
4.III.1985;
в окончательном варианте
24.III.1986

ваются процессы относительного изменения микротвердости в γ -облученных халькогенидных стеклах [9, 12]. Это позволяет высказать предположение о тесной корреляции изменений оптических и механических свойств ХСП, индуцированных радиационной обработкой.

Для исследования термовосстановления оптических свойств γ -облученных электрофотографических слоев селенида мышьяка проводили изотермический отжиг исследуемых образцов при температуре 448 К. Отжиг вели отдельными циклами по 5 мин с последующим охлаждением пленок до комнатной температуры в течение 20–30 мин. Соответствующие зависимости изменения оптической плотности D на длине волны 660 нм свежеприготовленных и предварительно отожженных тонких слоев AsSe после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр от числа циклов m термоотжига представлены на рис. 3. Влияние отжига на положение края полосы поглощения свежеприготовленных тонких пленок, подвергнутых радиационной обработке, объясняется двумя процессами: во-первых, длинноволновым смещением края поглощения, соответствующим термической трансформации гомополярных связей в структуре ХСП в гетерополярные связи типа мышьяк-халькоген [13], во-вторых, коротковолновым смещением края поглощения за счет терморекombинации радиационно-стимулированных дефектных центров [14]. В начальных циклах изотермического отжига преобладающая роль первого процесса приводит к резкому увеличению оптической плотности, а после двух-трех циклов, когда термотрансформация химических связей практически заканчивается, преобладает второй процесс. В результате наблюдается сложный немонотонный характер установления конечного значения (кривая 3 на рис. 1, а) края полосы собственного поглощения γ -облученной тонкой пленки. Ясно, что в предварительно отожженных при температуре 448 К полупроводниковых слоях селенида мышьяка решающая роль принадлежит процессам терморекombинации, и это приводит только к монотонному уменьшению оптической плотности, т. е. к частичному восстановлению начального положения края полосы поглощения (кривая 3 на рис. 1, б). Необходимо отметить, что после термообработки γ -облученных слоев ХСП крутизна их края поглощения полностью восстанавливается, а показатель преломления только частично.

Не менее важен в отношении практического использования носителей оптической информации на основе халькогенидов мышьяка вопрос о характере фотостимулированных явлений в этих слоях, предварительно подвергнутых γ -облучению.

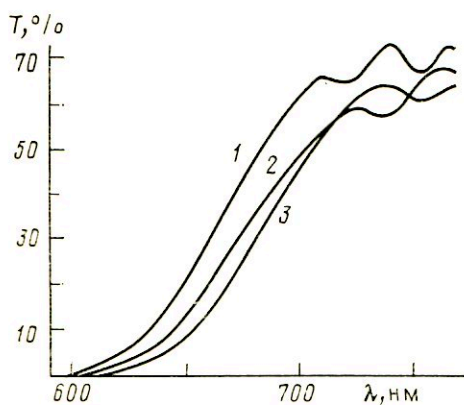


Рис. 4. Спектральные характеристики пропускания предварительно отожженных электрофотографических слоев AsSe до (1) и после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр (2) и последующего экспонирования лучом He—Ne-лазера (3)

На рис. 4 показаны спектральные характеристики пропускания отожженных тонких пленок AsSe до и после гамма-облучения дозой $5 \cdot 10^6$ Гр и последующего экспонирования расфокусированным лучом He—Ne-лазера (плотность световой мощности луча 25 мВт/см², продолжительность экспонирования 20 мин). Обнаружен заметный длинноволновый сдвиг края полосы поглощения (кривая 3 на рис. 4). При этом, как и при изотермическом отжиге, полностью восстанавливается крутизна края поглощения. Последующий термоотжиг пленок при температуре 448 К на протяжении 30 мин переводит край поглощения в положение

ние 3 (см. рис. 1, б). Единственное отличие такого процесса по отношению к фотопотемнению — термопросветлению необлученных слоев AsSe заключается в некотором смещении граничных положений края поглощения в более длинноволновую область.

Как и в случае фотостимулированных процессов в тонких пленках ХСП, полученные нами результаты могут быть интерпретированы в рамках конфигурационно-координатной модели [3, 15]. Однако при γ -облучении имеются некоторые особенности в процессе дефектообразования. В частности, уменьшение крутизны наклона края фундаментального поглощения, обнаруживаемое во всех γ -облученных полупроводниковых слоях (рис. 1, 4), свидетельствует не только об изменении их энергетической структуры, но и о возможных перестройках химических связей материала. Подтверждением этого служат также и более сложная природа радиационно-индуцированных центров, расшифрованная методами электронного парамагнитного резонанса [8, 14] и инфракрасной спектроскопии [8]. Кроме того, в отличие от фотопотемнения, процессы потемнения, стимулированные γ -квантами, характеризуются наличием значительно большей непереворачиваемой составляющей (рис. 1, б, кривые 2 и 3).

Таким образом, спектральные характеристики пропускания электрофотографических слоев селенида мышьяка, напыленных на подложки из стекла К-8 или плавленого кварца, в значительной степени оказываются зависящими от их предварительной радиационной и термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несеребряные фотографические процессы/Под ред. Картужанского А. Л. Л.: Химия. 1984. 375 с.
2. Аверьянов В. Л., Коломиец Б. Т., Любин В. М. и др. // Журн. техн. физики. 1979. Т. 49. № 4. С. 865.
3. Макаревич В. С., Лукьянова А. И., Рубинов В. М. и др. В сб.: Опτικο-электронные методы обработки изображений. Л.; ЛНЦФ. 1983. С. 176.
4. Ближний А. И., Короткевич М. И., Кузнецов В. И. и др. Препринт № 74-24. Новосибирск: ИИФ СО АН СССР. 1977.
5. Макаревич В. С., Лукьянова А. И., Рубинов В. М. и др. // Изв. АН УзССР. 1981. № 5. С. 48.
6. Азаматов З. Т., Гулания Э., Ким В. М. и др. // Изв. АН УзССР. 1982. № 3. С. 37.
7. Текучева И. А., Доморяд И. А. Казань 1982. — Деп. ВИНТИ № 5662.
8. Швец Д. И., Шпотюк О. И., Кавка И. И. и др. Всесоюз. конф. по теорет. и прикл. радиационной химии. М.: Наука. 1984. С. 386.
9. Шпотюк О. И. // Вести. Львовского гос. ун-та. Сер. физ. 1984. Т. 19. С. 46.
10. Гурадьник Р. М., Лаитратова С. С., Любин В. М. и др. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 1334.
11. Лашенко С. П., Милославский В. К. // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 16. С. 151.
12. Доморяд И. А., Коломиец Б. Т. // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1970. Т. 6. С. 2196.
13. Ekmanis Ya., Pashkervich V., Teteris Ya. // Междунар. конф. «Дефекты в диэлектрических кристаллах». Рига. 1981. С. 362.
14. Bishop S. G., Strom U., Jeylor P. C. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2278.
15. Аверьянов В. Л., Колобов А. В., Коломиец Б. Т. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 30. С. 621.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступила в редакцию
4.III.1985;
в окончательном варианте
24.III.1986

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА КОНТРАСТНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СЛОЯ, ПРОЯВЛЕННОГО В УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА, ОТ ПАРАМЕТРОВ МАССОПЕРЕНОСА

Показано, что проявление в условиях интенсивного гидродинамического режима при больших экспозициях подчиняется кинетике набухания, что позволяет по уравнениям этой кинетики вычислить величину ожидаемой оптической плотности при обработке. С уменьшением экспозиции возрастает роль массопереноса в слое и по приведенным уравнениям определяется также значение оптической плотности при этой экспозиции. По двум значениям $D(\lg H)$ оценивается коэффициент контрастности.

Среди различных известных способов ускорения процессов обработки фотографических материалов мало изучен способ, основанный на интенсификации гидродинамического режима обработки. Сущность его заключается [1] в утоньшении или практически полном снятии пограничного слоя обрабатывающего раствора у поверхности эмульсионного слоя пленки и уменьшении, таким образом, пути и времени проникновения веществ в фотографический слой. Помимо ускорения процессов обработки интенсивный гидродинамический режим, не оказывающий влияния на скорость химических превращений в слое при постоянных температуре и составе обрабатывающих растворов, улучшает качество проявленного изображения [1–3]. Его влияние на кинетику процесса обработки сводится к уменьшению [1] или практически полному уничтожению внешннедиффузионного сопротивления переносу вещества $\delta_r/D_{ж}$ (где δ_r — толщина пограничного слоя, $D_{ж}$ — коэффициент массопроводности обрабатывающих веществ в пограничном слое жидкости), оставляя лишь внутримембранное сопротивление δ/D_r (где δ — толщина фотографического эмульсионного слоя, D_r — коэффициент массопроводности веществ в этом слое). Это позволяет в 1,5–2 раза сократить продолжительность проявления [4], что вполне сопоставимо с температурным эффектом влияния на скорость процесса [5].

Расчет ожидаемых коэффициентов контрастности (или средних градиентов) для обработки в интенсивном гидродинамическом режиме проявления с применением затопленных струй раствора рассмотрен ранее [4]. В данной работе дается расчетная оценка величины оптической плотности изображения D для такого режима обработки. В известных работах по расчету D гидродинамический режим обработки, так существенно влияющий на скорость проявления, не учитывается [1, 3].

Условие интенсификации обработки гидродинамическим режимом легко получается из уравнений эффективности проявления [4]. Это условие имеет вид

$$\left[\frac{w_c d \rho}{\mu (0,2l/d + 0,3)} \right]^{0,75} \left(\frac{d}{h} \right)^{0,25} \geq 0,5 \cdot 10^3 \left[1 + \frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} - \left(\frac{w_{пл}}{w_0} \right)^{0,1} \right], \quad (1)$$

где $\frac{w_c d \rho}{\mu (0,2l/d + 0,3)} = Re_{п}$ — гидродинамическое число Рейнольдса; w_c —

скорость струи обрабатывающего раствора; d — диаметр отверстия для выхода струи; l — расстояние от отверстия для струи до поверхности эмульсионного слоя пленки; ρ , μ — плотность и вязкость раствора; d/h — геометрический симплекс струйной системы, в котором h — шаг между струями;

$w_{пл}$ — скорость продвижения пленки в обрабатывающем растворе; w_0 — скорость пленки, с которой ее перфорации начинают оказывать заметное влияние на турбулентность раствора; γ_0 — коэффициент контрастности по техническим условиям на обработку [6], $\Delta\gamma$ — прирост коэффициента контрастности в турбулентном режиме обработки. В левой части неравенства (1) величина $Re_{пл}^{0,75} \left(\frac{d}{h} \right)^{0,25}$ — гидродинамический комплекс струи

раствора. Чем больше этот комплекс, тем меньше толщина пограничного слоя δ_r , тем более интенсивен гидродинамический режим обработки.

В условиях максимальной интенсификации проявления гидродинамическим режимом обработки кинетическим сопротивлением пограничного слоя $\delta_r/D_{ж}$ можно пренебречь ($\delta_r \rightarrow 0$); для области больших экспозиций можно пренебречь и сопротивлением химических превращений в слое [1], и общее сопротивление переносу компонентов проявителя будет зависеть от скорости массопереноса в слое, т. е. определяться величинами δ и D_{τ} .

Толщина набухающего фотографического желатинового слоя δ зависит от содержания жидкой фазы в нем u (кг/кг желатины) и может быть определена по ранее опубликованной зависимости [7]

$$\delta = \delta_c \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_{ж}} u \right), \quad (2)$$

где δ_c — толщина исходного сухого слоя; $\rho_c, \rho_{ж}$ — плотность сухой части слоя и жидкой фазы соответственно. Изменение влагосодержания в процессе набухания слоя подчиняется уравнению [8]

$$u = u_{\infty} \left(\frac{k\tau}{1+k\tau} \right), \quad (3)$$

где u_{∞} — равновесное влагосодержание слоя, достигаемое при времени набухания $\tau = \infty$ (практически при $1/\tau = 0$), k — константа скорости набухания.

Коэффициент массопроводности в слое D_{τ} , отражающий эффект проникновения суммы компонентов проявляющего раствора [9] и учитывающий набухание, определяется выражением [10]

$$D_{\tau} = D_{ж} \exp \left\{ - \left[\left(1 - \frac{\delta_c}{\delta} \right)^{-1/3} - 1 \right] \frac{E_{ж}}{RT} \right\}, \quad (4)$$

где $D_{ж}$ — коэффициент массопроводности в жидкой фазе слоя; $E_{ж}$ — энергия активации проникновения проявляющего вещества в этой фазе, рассчитываемая как и $D_{ж}$ известными методами [11]; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Оптическая плотность почернения фотографического слоя D пропорциональна количеству проникших в слой компонентов проявляющего раствора, которое в свою очередь пропорционально коэффициенту массопроводности D_{τ} — величине, характеризующей скорость проникновения компонентов. Очевидно, должно быть определенное соотношение между D_{τ} и D , причем более простое в рассматриваемом случае интенсивного гидродинамического режима и больших $D(\lg H)$, когда можно пренебречь сопротивлением $\delta_r/D_{ж}$ и не учитывать скорость химических превращений.

На рис. 1 приведены результаты обработки экспериментальных данных по набуханию эмульсионного слоя кинопленки МЗ-3 в проявляющем растворе, полученных весовым методом (данные [8]), и сопоставление их с опытными данными [4] по кинетике почернения фотографического слоя в условиях интенсивного гидродинамического режима проявления, определяемого выражением (1). Аналогия в характере корреляции $u(\tau)$ и $D(\tau)$ и равенство u/u_{∞} и D/D_{∞} (см. таблицу) говорит о том, что в интенсивном гидродинамическом режиме проявления при больших экспозициях (u нас

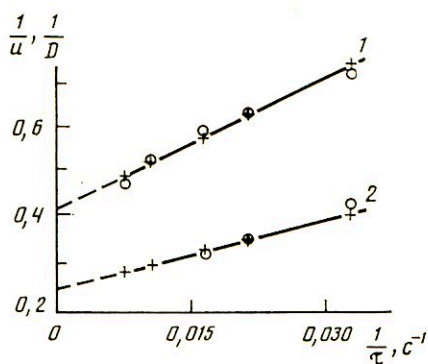


Рис. 1

Рис. 1. Сопоставление изменений обратной величины влагосодержания $1/u$ (1) при набухании фотографического слоя в проявителе и оптической плотности материала $1/D$ (2) в интенсивном гидродинамическом режиме обработки от обратного времени $1/\tau$; $\lg H=1,45$; \circ — опыт, $+$ — расчет

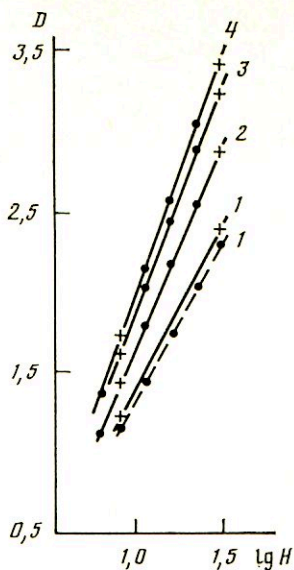


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $D(\lg H)$ в интенсивном гидродинамическом режиме проявления. Продолжительности проявления, с: 1 — 30, 2 — 45, 3 — 90, 4 — 120; $+$ — расчетные величины (расчет приведен в таблице), \bullet — опытные результаты; сплошные линии соответствуют расчетным γ по уравнению (5)

при $\lg H=1,45$) скорость процесса проявления лимитируется скоростью набухания. Равенство u/u_∞ и D/D_∞ позволяет определить величину оптической плотности D для заданной продолжительности проявления. Данные такого расчета приведены в таблице.

Для сопоставления с расчетными величинами в таблице приведены и экспериментальные результаты, полученные на лабораторной установке, позволяющей создавать различную по интенсивности гидродинамику струй проявляющего раствора [4]. Как следует из таблицы, соответствие между рассчитанными значениями D по данным набухания и непосредственно измеренными в опытах хорошее.

С уменьшением $\lg H$ должна увеличиваться доля других видов сопротивлений в общей сумме сопротивлений процесса. И действительно, сопоставительный анализ опытных данных по относительным плотностям почернения D/D_∞ и рассчитанных величин относительных коэффициентов массопроводности в слое $D_\tau/D_{ж}$ указывает на их практическое равенство при $\lg H=0,85$ (см. таблицу). Это равенство также позволяет рассчитывать D для указанной экспозиции. Результаты расчета приведены в той же таблице. Как следует из этих результатов, наибольшее отклонение между рассчитанными и опытными D наблюдается лишь при малых временах проявления, когда существенно сказывается не учитываемый в расчетах индукционный период проявления.

Практическое равенство $D_\tau/D_{ж}$ и D/D_∞ при различных τ говорит о том, что для рассматриваемой системы фотографический слой — проявитель в интенсивном гидродинамическом режиме обработки при $\lg H=0,85$ влиянием скорости химических превращений в слое еще можно пренебречь. При этой экспозиции процесс проявления протекает в области внутриэмульсионного массопереноса и его скорость лимитируется скоростью проникновения компонентов обрабатывающего раствора и скоростью на-

бухания фотографического эмульсионного слоя (напомним, что D_T — коэффициент массопроводности в слое с учетом его набухания). Таким образом, в интенсивном гидродинамическом режиме проявления пленки Кинопозитив МЗ-3 в стандартном проявляющем растворе [6] кинетика химических процессов в слое может оказывать существенное влияние на скорость проявления только в области $\lg H < 0,85$. В диапазоне $\lg H = 0,85 \div 1,45$ механизм процесса проявления определяется массопроводностью в слое и набуханием, а при $\lg H > 1,45$ только набуханием.

Корреляция оптической плотности почернения D с массопереносом в набухающем фотографическом слое

τ, c	30	45	60	90	120
	$\lg H = 1,45$				
$u, \text{кг/кг}$ (расчет по уравнению (3))	1,26	1,50	1,64	1,82	1,91
u/u_∞ (расчет по уравнению (3))	0,56	0,65	0,72	0,85	0,84
D/D_∞ (опыт)	0,53	0,65	0,73	—	—
D (опыт)	2,12	2,60	2,92	—	—
D (расчет)	2,24	2,60	2,88	3,20	3,36
	$\lg H = 0,85$				
$\delta, \text{мкм}$ (расчет по уравнению (2))	23,7	26,4	28,2	30,0	31,5
$D_T/D_{\text{ж}}$ (расчет по уравнению (4))	0,27	0,32	0,35	0,38	0,40
D/D_∞ (опыт)	0,25	0,31	0,35	0,37	0,41
D (опыт)	1,00	1,24	1,40	1,48	1,64
D (расчет по уравнениям (2) — (4) и D_∞)	1,08	1,28	1,40	1,52	1,60

Расчитанные значения оптических плотностей D при двух указанных $\lg H$ нанесены на рис. 2 (кресты). Расчет этих значений D проводится в той последовательности, в какой в таблице указаны уравнения (2) — (4). Использованные нами в расчетах кинетические константы определены экспериментально [8]: $k=0,042 \text{ с}^{-1}$, $u_\infty=2,3 \text{ кг/кг}$, $\delta_c=8 \text{ мкм}$, $\rho_c/\rho_{\text{ж}}=1,53$, $D_\infty=4,0$ (по рис. 1), $E_{\text{ж}}=21,6 \text{ кДж/моль}$ (расчет по [11]).

По двум расчитанным значениям $D(\lg H)$ при различных продолжительностях проявления (рис. 2, кресты) уже можно провести практически прямолinéйные для проявления в интенсивном гидродинамическом режиме обработки участки характеристических кривых, что позволяет найти коэффициенты контрастности, соответствующие этому режиму проявления. Определенные таким образом коэффициенты контрастности соответствуют также расчитанным по уже известному уравнению [4]

$$\gamma = \gamma_0 \left[\left(\frac{w_{\text{п.п}}}{w_0} \right)^{0,4} + 2 \cdot 10^{-3} \text{Re}_{\text{п}}^{0,75} \left(\frac{d}{h} \right)^{0,25} \right] \quad (5)$$

На рис. 2 (линии) выполнено построение зависимости $D(\lg H)$ по этому уравнению.

Таким образом, определяемые по уравнениям набухания и массопроводности (2) — (4) величины $D(\lg H)$ (на рис. 2 кресты), а также по уравнению (5) значения γ (на рис. 2 им соответствуют линии) хорошо согласуются с опытными результатами (на рис. 2 точки). Это подтверждает справедливость приведенных здесь зависимостей для оценки D и γ проявленного фотографического материала в интенсивном гидродинамическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Блюмберг И. Б.* Кинетика химико-фотографических процессов обработки фотокиноматериалов. Л.: Ленингр. ин-т киноинженеров, 1972. 83 с.
2. *Зернов В. А.* Фотографическая сенситометрия. М.: Искусство, 1980. 351 с.
3. *Джеймс Т. Х.* Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
4. *Болотников Ф. С., Соколов Ю. С.* // Техника кино и телевидения. 1984. № 6. С. 26.
5. *Редько А. В., Шульц Х.* // Техника кино и телевидения. 1985. № 7. С. 6.
6. Киноплёнки для профессиональной кинематографии. Рентгенографические и чертежные фотоплёнки. М.: НИИТЭХИМ, 1976.
7. *Болотников Ф. С.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. № 2. С. 81.
8. *Болотников Ф. С., Соколов Ю. С.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 5. С. 333.
9. *Ромаков П. Г., Рашиковская И. Б., Фролов В. Ф.* Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1975. 328 с.
10. *Болотников Ф. С.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. № 3. С. 166.
11. *Брегшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1966. 536 с.

Ленинградский институт
киноинженеров

Поступила в редакцию
10.XII.1985,
в окончательном варианте
14.VII.1986

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 771.534:531.2

БЕРНВАЛЬД С. А., ПОТАПОВИЧ С. И., КНЯЗЕВА Э. Б.,
ГАФТ С. И., ПЕТРУШКИНА З. Л.СОХРАНЯЕМОСТЬ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ
БУМАГАХ С ПРЯМЫМ ПОЛУЧЕНИЕМ ИЗОБРАЖЕНИЯ

В качестве действующих факторов изучены температура при хранении ($40-80^\circ$), относительная влажность воздуха (65 и 100%) и УФ-облучение (ртутной лампой ПРК-4). Объектом исследования служило изображение, полученное на регистрирующей фотобумаге УФ-67 до и после стабилизации. Для стабилизации изображения образцы фотобумаги подвергали фотографической обработке в проявляюще-фиксирующем растворе и затем в кислом растворе тиомочевины [1]. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Из приведенных результатов следует, что в темноте на нестабилизированных образцах происходит постепенный рост оптической плотности как изображения, так и вуали, причем второй больше, чем первой. Это различие возрастает с повышением как температуры, так и влажности при хранении. На свету вуаль также растет, но изображение угасает. Последнее, по-видимому, происходит за счет окисления серебра изображения фотолитическим галогеном, образующимся под влиянием интенсивного облучения.

Стабилизированные образцы на свету характеризуются хорошей сохраняемостью (рис. 1).

Наблюдается некоторое пожелтение фотобумаги, по-видимому, за счет окисления оставшихся в эмульсионном слое проявляющих веществ. Общая желтая окраска приводит к наблюдаемому небольшому повышению плотности изображения (рис. 2). При хранении стабилизированных образцов в неблагоприятных условиях (повышенные температура и влажность) возрастает вуаль и снижается оптическая плотность изображения. Это можно объяснить наличием в слое тиосульфато- и тиомочевиносеребряных комплексов, состав и концентрация которых различны на участках изображения и вуали. Эти комплексы при высокой температуре и влажности воздуха способны разлагаться и окислять серебро изображения [2], причем на участках без изображения такие комплексы более стабильны [3]. При разложении серебряных комплексов, особенно при повышенной температуре и влажности, возможно образование сернистого серебра и за счет этого возрастание плотности вуали. В особенно жестких условиях хранения стабилизированного изображения (относительная влажность воздуха 100%, температура $60-80^\circ$) плотность вуали может быть больше величины плотности изображения (рис. 1).

Таким образом, при необходимости длительной работы на свету с изображением, полученным на фотобумаге с прямым почернением, его следует стабилизировать и предохранять от повышенной влажности и температуры.

Определение энергии активации с применением методики [4] по данным, использованным для построения рис. 1 и 2, показало, что ве-

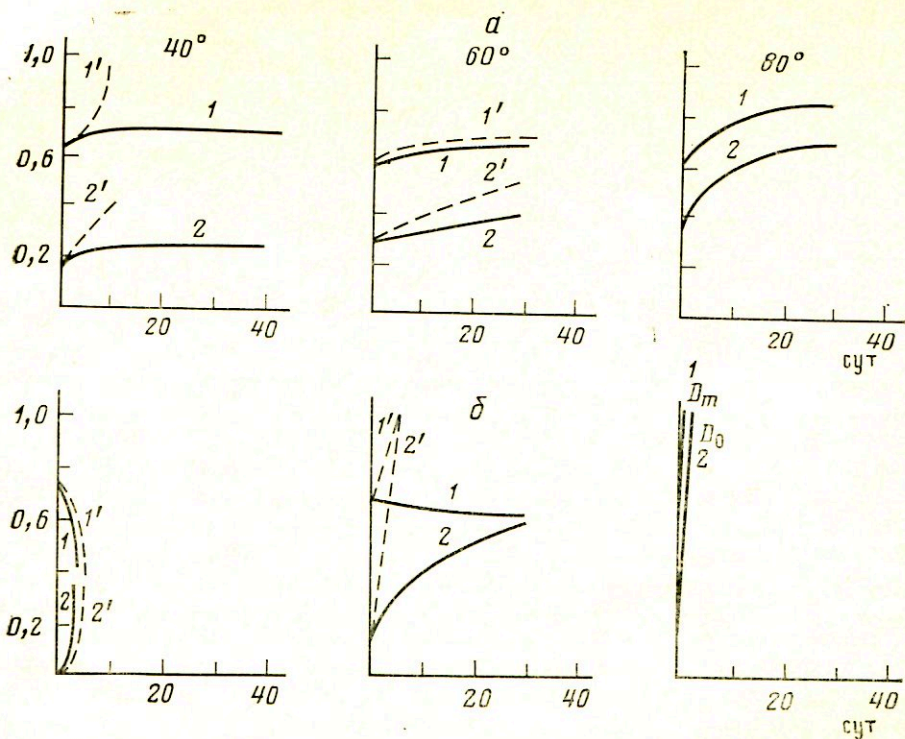


Рис. 1. Изменение сенситометрических параметров фотобумаг с прямым почернением при хранении в условиях повышенных температур (40, 60 и 80°) и относительной влажности воздуха (65 и 100%); нестабилизированные (a) и стабилизированные изображения (δ); относительная влажность 65% (————) и 100% (-----).
Кривые 1; 1' - D_m , 2; 2' - D_0

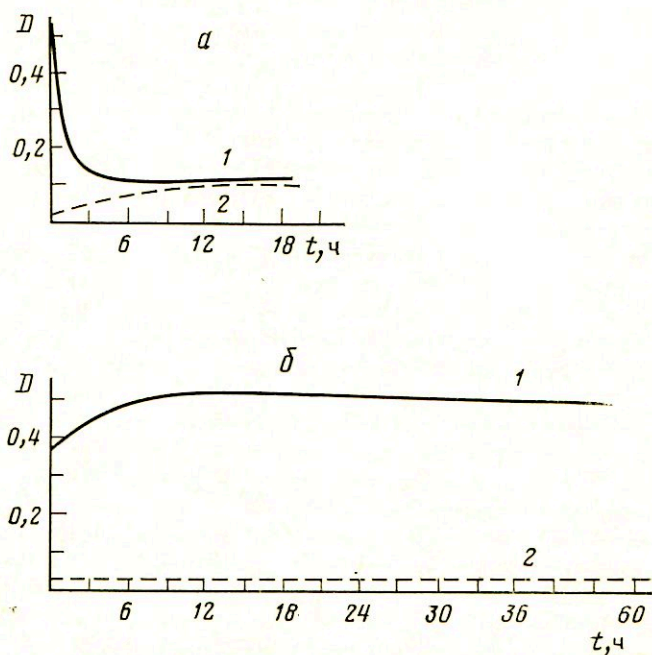


Рис. 2. Изменение сенситометрических параметров изображений на фотобумагах с прямым почернением тип УФ при действии УФ-излучения; нестабилизированное (a) и стабилизированное изображения (б). Кривые 1 - D_m , 2 - D_0

личины энергии активации для вуали и изображения резко различны. Для изображения она составляет 0,66—0,76 эВ независимо от уровня влажности, а для вуали — около 0,2 эВ при любой влажности до стабилизации и возрастает примерно в 2 раза после стабилизации. Это согласуется с наблюдаемыми изменениями изображения и вуали при хранении осциллограмм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург К. М., Гриншпун С. Г., Сандлер Л. Г. // Тр. Госнихимфотопроекта. 1974. Вып. 14. С. 41—45.
2. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1973. С. 425, 429.
3. Джеймс Т. X. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. С. 454.
4. Ваганов М. М., Картужанский А. Л., Князева Э. Б., Ларионов Ю. П. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 1. С. 38—43.

Институт советской
кооперативной торговли,
Новосибирск

Поступила в редакцию
31.I.1986

УДК 771.537.61

БОЛЬШАКОВ В. Н., ЛОМАЧЕНКОВА Т. А.

МИКРОФОТОМЕТРИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ МИРЫ ЩЕЛЬЮ ПЕРЕМЕННОЙ ШИРИНЫ

Известен ряд методов определения оптической функции передачи модуляции (ФПМ) фотографических материалов $T(v)$, использующих микрофотометрическую обработку изображения миры с прямоугольным профилем штрихов, впечатанной на фотографический материал посредством резольвометра, например [1, 2]. Переход от полученной $T_m(v)$ к искомой $T(v)$ производится здесь с применением формулы Колтмена с учетом ФПМ резольвометра $T_p(v)$, сканирующей щели $T_m(v)$ и оптики $T_o(v)$ микрофотометра. Сканирование изображения штрихов миры в микрофотометре принято проводить узкой щелью (на практике 1—2 мкм), так как считается, что регистрируемый сигнал должен в возможно большей степени воспроизводить распределение почернения [3]. Однако использование узкой щели накладывает ограничения на диапазон и точность измерения оптических плотностей (и, следовательно, ФПМ), особенно при обработке малоконтрастных изображений. Задача данной работы — показать, что ширина щели в микрофотометре может быть выбрана по другим соображениям: по максимуму отношения сигнал/шум, и предложить соответствующую методику обработки для получения ФПМ.

1. Передаточная функция щели шириной b и длиной l в направлении сканирования для пространственной частоты v равна

$$T_m'(v) = bl \sin c\pi vb. \quad (1)$$

Из теории оптимальной фильтрации известно, что для получения максимального отношения сигнал/шум (ОСШ) спектральная характеристика фильтра должна быть согласована со спектром сигнала. Из этого следует, что ширина щели должна быть равна ширине штриха миры, т. е. $b=1/2N$, где N — частота штрихов в данной группе. При этом, например, для $N=100 \text{ мм}^{-1}$ и $b=5 \text{ мкм}$ величина сигнала возрастает в 5 раз, а ОСШ — в $\sqrt{5}$ раз по сравнению с $b=1 \text{ мкм}$.

Значения T_m' на частотах, соответствующих гармоническому разложению прямоугольного меандра частотой N , составляют

$$T_m'(kN) = 2bl/k\pi, \quad (2)$$

где $k = (-1)^{n-1}(2n-1)$, $n = 1, 2, 3, \dots$; соответственно значения ФПМ

$$T_{\text{ш}}(kN) = T_{\text{ш}}'(kN)/T_{\text{ш}}'(0) = 2/k\pi. \quad (3)$$

Перемножая почленно гармоническое разложение единичного прямоугольного меандра на соответствующие значения $T_{\text{ш}}(kN)$, получим разложение, характерное для треугольного распределения:

$$A_{\Delta} = \frac{8}{\pi^2} \left(A_1 \cos 2\pi N x + \frac{1}{9} A_3 \cos 6\pi N x + \frac{1}{25} A_5 \cos 10\pi x + \dots \right). \quad (4)$$

Следовательно, сканирование прямоугольного пространственного меандра частотой N щелью шириной $1/2N$ эквивалентно сканированию треугольного распределения бесконечно узкой щелью. Из (4) следует

$$T_{\Delta}(N) = \frac{8}{\pi^2} \left[T(N) + \frac{1}{9} T(3N) + \frac{1}{25} T(5N) \dots \right], \quad (5)$$

где $T_{\Delta}(N)$ — ФПМ фотографического материала, соответствующая наложенному треугольному распределению освещенности.

Искомая $T(v) = T(N)$ (по аналогии с формулой Колтмена [2]) определяется из (5)

$$T(N) = \frac{\pi^2}{8} T_{\Delta}(N) - \frac{1}{9} \left[\frac{\pi^2}{8} T_{\Delta}(3N) - \frac{1}{9} T(9N) - \frac{1}{25} T(15N) - \dots \right] - \\ - \frac{1}{25} \left[\frac{\pi^2}{8} T_{\Delta}(5N) - \frac{1}{9} T(15N) - \frac{1}{25} T(25N) - \dots \right] - \dots \quad (6)$$

Для практических расчетов с погрешностью не более 1–2% можно использовать приближенное выражение

$$T(N) \approx \frac{\pi^2}{8} \left[T_{\Delta}(N) - \frac{1}{9} T_{\Delta}(3N) - \frac{1}{25} T_{\Delta}(5N) - \dots \right]. \quad (7)$$

По сравнению с формулой Колтмена вклад $T_{\Delta}(3N)$, $T_{\Delta}(5N)$ и т. д. значительно меньше — уже для $T_{\Delta}(5N)$ он не превышает 4%.

2. Данный метод опробован на нескольких типах фотографических материалов. Использовались штриховые миры, обеспечивающие частоты в изображении от 7 до 140 мм⁻¹. Операции по экспонированию и обработке проводили в соответствии с [1]; отличие заключалось в микрофотометрировании изображений группы штрихов миры щелью переменной ширины $b = 1/2N$ и получении искомой $T(N)$ по формуле (7). Параллельно проводили микрофотометрирование щелью $b = 2$ мкм с полной обработкой по методике [1]. Некоторые результаты представлены на рис. 1, из которых следует, что при $N \geq 50$ мм⁻¹ значения $T(N)$, полученные двумя методами, практически совпадают, а на низких частотах расхождения не превышают 5–10%. Однако можно утверждать, что предложенный метод должен иметь большую точность за счет более высокого ОСШ, эффективной фильтрации высокочастотных гармоник и сглаживания микроэффектов проявления, особенно при использовании малоконтрастных мир (см. рис. 2).

3. Согласование щели по ширине с периодом штрихов миры должно быть еще более эффективным в сочетании с многоцелевым сканированием, достоинства которого хорошо известны. Оно может быть использовано, например, в автоматическом приборе для определения ФПМ, в котором анализируется изображение тест-объекта в виде радиальной миры [2]. Сканирование выделенного диафрагмой изображения кольцевого участка миры проводится здесь вращающейся щелью длиной около 50 мкм и шириной 1–2 мкм. Если же изображение миры сканировать подобной ей по рисунку кольцевой маской, то амплитуда сигнала воз-

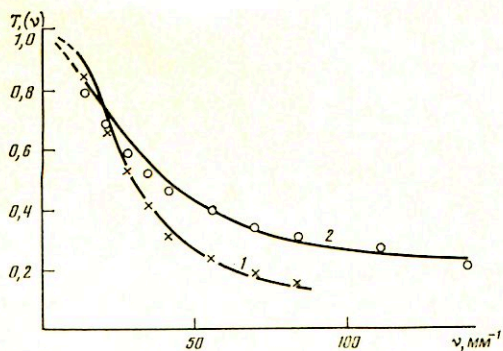


Рис. 1. ФПМ пленок: крупнозернистой (1, ×) и мелкозернистой (2, ○); 1, 2 - $b=2$ мкм; ×, ○ - $b=1/2$ мкм

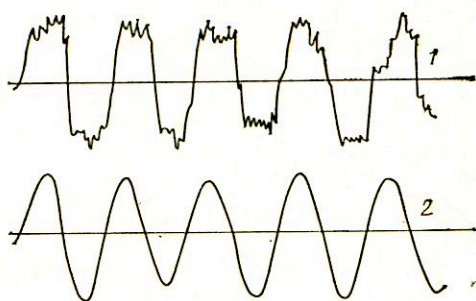


Рис. 2. Копии регистрограмм сигналов при сканировании миры с частотой штрихов $N=28$ мм⁻¹: 1 - $b=2$ мкм; 2 - $b=18,5$ мкм

растает в зависимости от радиуса в 500—3000 раз, а $ОСШ$ — в 20—50 раз. Это позволяет существенно облегчить требования по рассеянному свету, отказаться от $ФЭУ$ и перейти к более простому и надежному в эксплуатации фотодиоду, использовать малоcontrastные миры и упростить операции по обработке сигналов. Конечно, многоцелевой метод предъявляет более жесткие требования в части точности совмещения, юстирования и вращения анализирующей кольцевой маски (порядка 5—7 мкм), однако эти требования при современном уровне оптикомеханики вполне выполнимы.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОСТ 3-4409-82. Материалы фотографические на прозрачной подложке. Метод определения оптической функции передачи модуляции. М.: Изд-во Дома оптики, 1982.
2. Вендровский К. В., Вейцман А. И. Фотографическая структурометрия. М.: Искусство, 1982.
3. Вейцман А. И., Коршунова З. В., Журавлев С. Н. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 5. С. 366.

Поступила в редакцию
12.V.1986

ДЕПИСЮК П. Ю., АКИМОВ И. А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРВИЧНЫХ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В МОДЕЛЬНЫХ СЛОЯХ ХЛОРИДА СЕРЕБРА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В предыдущей работе [1] показана возможность изучения свойств первичных продуктов фотолиза в гидриде алюминия измерением его нестационарной электропроводности. В данной работе метод измерения импульсной электропроводности применен для определения стабильности первичных центров скрытого изображения в кристаллах хлорида серебра.

Измерения проводили на монокристаллических слоях чистого и легированного AgCl. Образцы готовили из перекристаллизованной в растворе аммиака соли AgCl по методике, описанной в [2]. Плавление соли проводили в атмосфере хлора, а плавление полученной глобулы и заполнение расплавом зазора между кварцевыми пластинками — в азоте при давлении $p=0,3$ кг/м².

Для легирования образцов к глобуле чистой плавленной соли AgCl добавляли определенное количество хлорида легирующего вещества и дальнейшее плавление проводили описанным выше образом. Содержащие введенной легирующей примеси SnCl₂ составляло 0,01%, а для всех остальных примесей — 0,1% от количества AgCl.

Слой чистого AgCl были прозрачны, а легированные образцы однородно окрашены, что свидетельствовало о равномерном распределении растворенной в образце легирующей примеси.

Отделенный от кварцевых пластин слой AgCl, имеющий форму диска диаметром 6 и толщиной 0,1 мм, поджимали к кварцевой пластине с электродами из напыленной пластины в виде раstra. Систему электродов делили на две равные части, при подаче на которые серии импульсов напряжения ($\tau_n=5-200$ мкс, $E=6 \times 10^3$ В/см) измеряли с применением дифференциального усилителя разность амплитуд импульсов тока, текущих с двух половин слоя AgCl. Измерения электропроводности в темноте начинали через определенное время τ после экспонирования одной половины слоя AgCl одним или сериями импульсов света от азотного лазера ультракороткой длительности ($\lambda=337$ нм, $\tau=10$ нс, $E_n=10^{-4}$ Дж/см²). Измеряемые импульсы тока соответствовали увеличению электропроводности экспонированной половины кристалла AgCl, которое было, по-видимому, результатом термических выбросов в зону проводимости электронов с локальных центров, созданных при фотолизе. Поэтому по начальной величине амплитуды этого тока можно судить об эффективности процесса фотолиза, а по изменению ее во времени — о кинетике термического разрушения продуктов фотолиза. Применяемые экспозиции не вызывали видимого потемнения образцов, а приводили лишь к образованию центров скрытого изображения.

Результаты измерения временных зависимостей изменения концентрации первичных продуктов фотолиза, образованных действием одного или серии экспонирующих импульсов света от азотного лазера на хлорид серебра, нелегированный или легированный ионами серы, меди, олова, ртути и никеля, приведены на рис. 1 и 2.

Видно, что легирование AgCl сильно влияет как на величину сигнала, так и на крутизну его спада во времени, т. е. как на концентрацию, так и на регрессию продуктов фотолиза.

Наличие четких изломов на кривых рис. 1 показывает, что при экспонировании образцов образуется по крайней мере два вида продуктов фотолиза, различающихся по времени жизни. Времена жизни, найденные экстраполяцией кривых рис. 1, представлены в таблице.

Продукты фотоллиза I типа, имеющие малые времена жизни в интервале от 1 до 20 с, возникают во всех исследованных образцах. Вероятно, они могут быть мельчайшими серебряными частицами, образующимися в результате захвата фотоэлектронов междуузельными ионами серебра или мельчайшими серебряными кластерами без участия центров чувствительности.

Продукты фотоллиза II типа имеют время жизни, сильно зависящее от наличия легирующей примеси и хорошо коррелирующее с их ролью

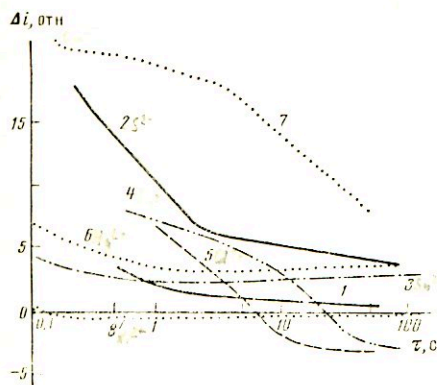


Рис. 1

Рис. 1. Кривые спада амплитуды разностных импульсов тока после экспонирования одним световым импульсом образцов хлорида серебра нелегированного (1) и легированных S^{2-} (2), Sn^{2+} (3), Cu^+ (4), Cd^{2+} (5), Hg^{2+} (6), Cu^{2+} (7) и Ni^{2+} (8)

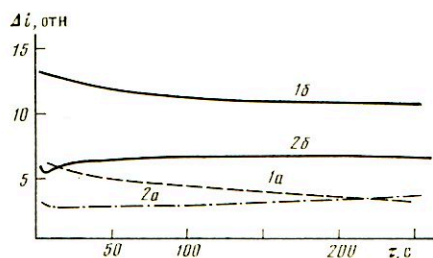


Рис. 2

Рис. 2. Кривые спада амплитуды разностных импульсов тока после экспонирования 1 (а) и 40 (б) световыми импульсами образцов $AgCl + S^{2-}$ (1) и $AgCl + Sn^{2+}$ (2)

в формировании фотографической чувствительности. Поэтому можно предположить, что они представляют собой коллоидные серебряные частицы, создаваемые в результате захвата фотоэлектронов на центре чувствительности и последующей их нейтрализации междуузельными ионами серебра с образованием стабильных центров скрытого и даже видимого изображения.

Оценка энергии активации термического разрушения указанных центров по формуле $E = (\ln 10^{12} \tau) \text{ кТ}$ дает для продуктов фотоллиза I типа величину от 0,7 до 0,76 эВ, что хорошо совпадает с энергией активации субцентров скрытого изображения, а для продуктов фотоллиза II типа — величину от 0,85 до 1,0 эВ, близкую к значениям E для центров скрытого изображения.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что при многократном повторении первичной стадии фотопроекции в результате экспонирования образца серией импульсов света происходит образование более крупных стабильных фотолитических частиц.

Легирующий ион	Время жизни продуктов фотоллиза, с	
	τ_1	τ_2
Без легирования	4	$1,2 \times 10^2$
S^{2-}	8	$1,2 \times 10^2$
Sn^{2+}	10	$> 5,0 \times 10^4$
Cd^{2+}	10	$> 5,0 \times 10^4$
Hg^{2+}	1	$> 5,0 \times 10^4$
Cu^{2+}	20	$4,0 \times 10^2$
Ni^{2+}	1	0

Получаемые на основании электрофизических измерений результаты по влиянию примесных ионов на фотолит AgCl находятся в согласии с известными данными [3] по фотографической чувствительности легированных слоев. Так, известный эффект химической сенсibilизации фотографической чувствительности ионами S^{2-} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^+ соответственно проявляется и в измерениях электропроводности кристаллов AgCl , при том на стадии образования продуктов фотолита как I, так и II типа. Столь же четко прослеживались свойства иона Ni^{2+} как химического десенсibilизатора. Однако ион Hg^{2+} , известный как химический десенсibilизатор, вызывал сенсibilизацию образцов. Это противоречие, по-видимому, лишь кажущееся, так как десенсibilизирующее действие этих лигандов изучали при их концентрациях в 10^3 – 10^1 раз меньших, чем в наших опытах, и в согласии с данными [4] при возрастании концентрации ион Hg^{2+} из десенсibilизатора превращался в сенсibilизатор.

Полученные кривые позволяют выявить ряд интересных особенностей во влиянии лигандов на фотолит AgCl . Четко проявлялись различные механизмы химической десенсibilизации AgCl , например в случае Ni^{2+} путем образования центров рекомбинации, а в случае Cu^{2+} путем быстрой регрессии продуктов фотолита.

В образцах, сенсibilизированных SnCl_2 и HgCl_2 , наблюдали рост стабильных продуктов фотолита в течение длительного времени после экспонирования (до десятков и даже сотен секунд), т. е. происходил термически активированный рост серебряных частиц на центрах скрытого изображения за счет продуктов восстановительной реакции.

Переход кривых 4, 5 и 8 (рис. 1) через нулевую линию, наблюдаемый на образцах AgCl с примесями Cu^+ , Cd^{2+} , Ni^{2+} , свидетельствует, по-видимому, о существенном снижении концентрации междоузельных ионов серебра в результате их участия в образовании центров скрытого изображения.

Таким образом, данный метод открывает новые возможности изучения процессов образования и регрессии центров скрытого фотографического изображения. Особым достоинством его представляется возможность мобильного наблюдения за поведением продуктов фотолита в реальном масштабе времени сразу после фотореакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисюк И. Ю. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1987. Т. 32. № 1. С. 50–52.
2. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического процесса. М.: Наука, 1972.
3. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980.
4. Блистанов А. А., Гераськин В. В., Козлов П. С. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1979. Т. 24. № 2. С. 112.

Поступила в редакцию
21.V.1986

УДК 77.021.113

ЗИМКИН Е. А.

К ВОПРОСУ О ДЕЙСТВИИ ТИОЦИАНАТА НА ХИМИЧЕСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

Известно [1], что ионы тиоцианата ускоряют химическое созревание фотографической эмульсии. Показано [2] влияние желатины в их присутствии, причем наряду с ускорением наблюдалось и замедление созревания. Действие тиоцианата характеризовали фактором ускорения —

отношением времени созревания до оптимальной светочувствительности эмульсии без тиоцианата ко времени при его введении.

Сама желатина может влиять на скорость химического созревания. Содержащиеся в ней двухвалентные катионы, например Ca^{2+} , тормозят созревание [3], что объясняется замедлением в их присутствии превращения сернистого сенсibilизатора — тиосульфата в сернистое серебро [4]. Если желатина подвергается действию окислителя, то химическое созревание эмульсии ускоряется. Это, по-видимому, происходит вследствие понижения способности желатины связывать ионы серебра [5].

Желатины МРГ	Фактор ускорения [2]	Тормозящее действие желатины	Содержание кальция в желатине [2], %	Примечание
Руссело 9245	1,684	10	0,47	
Кайнд энд Ноке 12 222	1,094	9,8	0,14	
Руссело 16 448	1,075	12,1	0,57	
Руссело 3047	1,012	5,2	0,02	
ДЖФ Штёсс 66 419	0,976	10,1	0,41	
Крода 6400 *	0,967	7,5	0,49	
Кёпфф 14 489	0,964	6,5	0,03	
Кёпфф 14 516 *	0,950	6,5	0,02	
Ниппи 9847	0,934	5,5	0,51	обработка H_2O_2 [7]
Ниппи 10 004	0,934	5,1	0,36	То же
ДЖФ ± Штёсс 66 473 *	0,873	4,0	0,04	

* При изготовлении желатин Крода 6400, Кёпфф 14 516 и ДЖФ Штёсс 66 473, возможно, применяли окислители, на что указывает пониженное содержание в них метионина [8].

Бекунов [6] предложил оценивать влияние желатины на химическое созревание величиной произведения $C_s \cdot \tau$, где C_s — содержание тиосульфата в миллиграммах на 100 г желатины, а τ — время (часы) созревания фотографической эмульсии на данной желатине до максимальной светочувствительности.

В таблице сопоставлены значения фактора ускорения созревания [2] с тормозящим действием желатины, которое определяли по Бекунову. Исследования проведены для желатин Международной рабочей группы (МРГ).

Как следует из таблицы, между фактором ускорения и тормозящим действием желатины, имеется достаточно определенное, за некоторыми исключениями, соответствие.

При заметном тормозящем действии желатины тиоцианат ускоряет созревание, возможно, в результате травления поверхности эмульсионных галогенсеребряных микрокристаллов [1]. По мере ослабления торможения желатиной тиоцианат замедляет созревание, видимо, вследствие связывания ионов серебра вместо желатины. Вызванное этим возрастание ρAg эмульсии должно приводить к замедлению химического созревания.

Таким образом влияние тиоцианата на скорость химического созревания фотографической эмульсии зависит, по-видимому, прежде всего от соотношения концентраций в ней ионов серебра и тиоцианата, причем концентрация ионов серебра, кроме других причин, зависит от желатины.

Тормозящее действие желатин МРГ определено Е. Е. Гараниной, за что автор выражает ей благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейклар П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. С. 247.
2. Viro F. In Papers from the fourth IAG Conference. Fribourg, 1983. Published by IAG Committee. Printed by Fohar. Sofia, Bulgaria. P. 345.

3. Зимкин Е. А., Гарапина Е. Е. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1959. Т. 4. № 2. С. 116.
4. Borqinon H. In Papers from the fourth IAG Conference. Fribourg, 1983. Published by IAG Committee. Printed by Fohar. Sofia. Bulgaria. P. 433.
5. Зимкин Е. А., Механова В. В., Смирнов Ю. П., Ястребова И. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1975. Т. 20. № 5. С. 378.
6. Бекунцов В. А. // Тр. НИКФИ, 1960. Вып. 35. С. 14.
7. Photographic Gelatin, Reports 1970-1982/Ed. by H. Ammann-Brass and J. Pouradier. Fribourg. IAG, 1984. P. 15.
8. Rose P. I., Kaplan C. J. In Papers from the fourth IAG Conference. Fribourg, 1983. Published by IAG Committee. Printed by Fohar. Sofia. Bulgaria. P. 227.

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

Поступила в редакцию
2.VI.1986

УДК 541.8+776+773.92

КОЛЬЦОВ Ю. П.

ДИАГРАММЫ ФОТОРАСТВОРИМОСТИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЗИТИВНЫХ ФОТОРЕЗИСТОВ С ОБОИМИ ФОТОАКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Типичный позитивный фоторезист включает пленкообразующий компонент, обычно олигомерную фенольную смолу, и фотоактивный ингибитор ее растворения в проявителе. Фотоактивные ингибиторы, входящие в состав наиболее распространенных фоторезистов, имеют светочувствительность в области 320—420 нм, где фенольная смола практически нечувствительна. Изменение растворимости в проявителе для такой системы, как предложено ранее [1], может быть представлено диаграммой состав — свойство тройной системы, где третий компонент — продукт фотолитиза ингибитора. На плоскости поверхность растворимости может быть отображена проекцией ее на одну из бинарных диаграмм и названа диаграммой фоторазстворимости тройной системы.

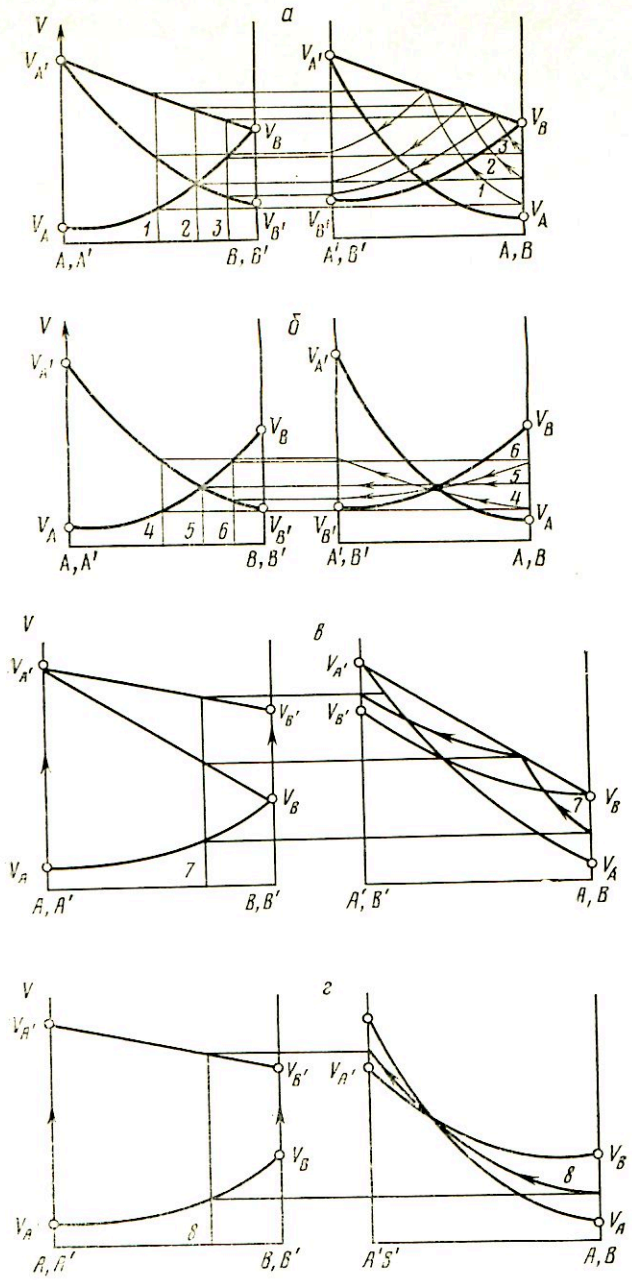
При более коротковолновом облучении возможно фотопревращение и смоляного компонента [2]. Это необходимо учитывать для резистов с ингибиторами, имеющими чувствительность в том же диапазоне длин волн, что и смола. В этих случаях смоляной компонент служит вторым фотоактивным компонентом системы, изменяющим свою растворимость после УФ-облучения.

Отображение изменений свойств для фоторезистных систем с обоими фотоактивными компонентами в виде диаграмм фоторазстворимости и представляет предмет данной работы.

Изменение растворимости в таких системах будет описываться уже диаграммами состав — свойство четверной системы $A - A' - B - B'$, где A и B — соответственно ингибитор и смола, а A' и B' — продукты их фотопревращения. При этом возможны следующие варианты: смола подвергается фотопревращениям с потерей растворимости, например, за счет фотополимеризации; смола подвергается фотопревращениям, приводящим к увеличению растворимости, например, за счет фотодеструкции.

В каждом из этих вариантов фотопревращение второго компонента может происходить одновременно с первым, после него или с некоторым сдвигом во времени относительно фотопревращения первого, что будет определяться характеристиками их пороговой чувствительности.

Таким образом, возможны шесть типов диаграмм состав — свойство четверных фоторезистных систем, которые могут быть отображены в пространстве ограниченной четырехгранной полупризмой, топографической проекцией сечений поверхности растворимости при некоторых равных ско-



Диаграммы фоторастворимости позитивных фоторезистов со смоляным компонентом, подвергающимся фотопревращению с потерей растворимости (а и б), с повышением растворимости (в и г), после полного превращения первого компонента (а и в) и одновременно с ним (б и г)

ростях растворения на горизонтальную плоскость или соответствующими проекциями на одну из двух смежных вертикальных граней. В последнем случае наложение графиков изменения растворимости в двойных системах $A-B$ и $A'-B'$, $A-A'$ и $B-B'$ дает диаграммы фоторастворимости для четверной системы (по аналогии с тройной).

На рисунке представлены диаграммы фоторастворимости ($A, A'-B, B'$) ($A, B-A', B'$) для крайних ситуаций, когда второй компонент подвергается фотопревращению после первого и одновременно с ним.

Промежуточные ситуации не рассматриваются вследствие насыщенности данной работы и без этого графическим материалом. Топографические проекции по этой же причине не приводятся, они могут быть построены на основании соответствующих диаграмм и представлены изолиниями с определенными постоянными значениями скоростей растворения.

Диаграммы фоторастворимости $A, A' - B, B'$ и $A, B - A', B'$ построены для неких заданных значений $V_A, V_B, V_{A'}$ и $V_{B'}$, причем $V_{A'} > V_B > V_A$ как у компонентов реальных позитивных фоторезистов в рекомендованных для них проявителях.

Характер изменения скоростей растворения в бинарных системах $A - B, A - A', B - B'$ определяется параметрами растворимости компонентов системы A, B, A' и B' . При существенной их разнице зависимости V экспоненциальны, а при несущественном различии вырождаются до линейных. Так, показано, что в системе $A - B$ $V = V_B e^{-aA}$, где a — коэффициент, характеризующий ингибирование в системе [3].

Как видно, представленные диаграммы фоторастворимости заметно различаются между собой. Ситуациям, различающимся характером изменения растворимости после облучения, свойственны свои специфические диаграммы (a и b , e и g). При сравнении диаграмм ситуаций, различающихся относительной пороговой чувствительностью компонента B , нагляден переход от формы поверхности растворения, состоящей из двух пересекающихся поверхностей (a и e) к одной простой криволинейной поверхности (b и g).

Пользуясь соответствующей диаграммой, легко определить фоторастворимость для резиста с любым соотношением компонентов A и B и с различной пороговой чувствительностью последнего. Наглядно изменение величины фоторастворимости с изменением состава.

В ситуациях, соответствующих (a), фоторастворимость нарастает для каждого состава по мере фотопревращения A и начинает убывать с фотопревращением B . Изменение V для некоторых составов показано на диаграмме $A, A' - B, B'$ и $A', B' - A, B$ (1, 2, 3). Избыточное облучение сверх необходимого для полного фотопревращения A приводит к потере фоторастворимости на определенную величину для определенного состава резиста. Такие резисты для получения наибольшей фоторастворимости следует обрабатывать при экспозициях, не затрагивающих компонент B , т. е. не переходя линии $A' B$.

Вместе с тем позитивные фоторезисты со смоляным компонентом, претерпевающим фотопревращение с потерей растворимости после A (a), весьма подходящи для технологии, предусматривающей упрочнение проявленного покрытия, что можно сделать путем дополнительного его облучения [4].

С повышением относительной пороговой чувствительности фотополимеризуемого компонента фоторастворимость падает при одних и тех же содержаниях его и убывает также с ростом его концентрации (ср. составы 1 и 4, 2 и 5). Ситуации (b) невыгодны для позитивных резистов. При некотором соотношении A и B (состав 5) фоторастворимость становится равной нулю, а с повышением содержания B будет даже отрицательной, что указывает на получение уже негативного изображения (состав 6).

Системы, где компонент B претерпевает фотопревращение с увеличением растворимости, обеспечивают прирост фоторастворимости по сравнению с системами, содержащими нефотоактивный B . Одинаковая фоторастворимость может быть получена при меньшем содержании в первых системах ингибитора A . Такие системы перспективны для создания эконоличных позитивных резистов.

При экспозициях, обеспечивающих полноту превращения компонентов, достигается одна и та же фоторастворимость независимо от относительной пороговой чувствительности B (составы 7, 8).

Представленные здесь диаграммы и проведенный анализ свидетельствуют о полезности их для оптимизации составов резистов, в которых и смоляной компонент подвергается фотопревращению с изменением растворимости, а также для оптимизации процессов обработки таких резистов. Построение диаграмм фоторастворимости для конкретных условий позволит определить области допустимых концентраций компонентов и выбрать наиболее оптимальные соотношения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольцов Ю. И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 5. С. 337.
2. Кольцов Ю. И., Кузнецова Н. П., Соломоенко Г. В., Юдина В. И. // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. № 8. С. 1764.
3. Кольцов Ю. И., Мусеев Ю. В., Бершова И. В. // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1981. Вып. 7. С. 63.
4. Allen R., Foster M., Yung-Tsai Yen. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 6. P. 1379.

Поступила в редакцию
30.VI.1986

УДК 535.37+77.021.137

КЛЮЕВ В. Г., СЕМЕНОВ В. Н., КУШНИР М. А.

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

Люминесцентный позитивный фотографический процесс может быть осуществлен на основе светочувствительных пленочных соединений, содержащих люминесцирующий кристаллофосфор — сульфид кадмия и галогенид серебра в качестве светочувствительной компоненты. Один из наиболее простых способов получения таких соединений — распыление водных растворов на нагретую подложку [1]. Рабочий раствор, содержащий хлорид кадмия и тиомочевину, распыляли на нагретую до 570 К платиновую подложку. Затем снижали температуру до 450 К и на образованную пленку сульфида кадмия наносили слой хлорида серебра. Малая растворимость AgCl в воде не дает возможности распыления его раствора на поверхность CdS . Поэтому осаждение хлорида серебра вели из двух пульверизаторов: одним распыляли раствор AgNO_3 , другим — HCl . При соприкосновении этих растворов на поверхности пленки сульфида кадмия образовывался слой хлорида серебра. Следует отметить, что нанесение AgCl и все последующие операции проводили в темноте.

Одну из двух полученных пленок подвергали воздействию светом. После этой операции засвеченную и незасвеченную пленки обрабатывали раствором тиосульфата натрия. На засвеченной пленке в результате действия света происходило разложение хлорида серебра с образованием кристаллов металлического серебра, а действие тиосульфата натрия сводилось к удалению неразложившегося AgCl . На пленке, не подвергавшейся воздействию светом, тиосульфат переводил малорастворимую соль хлорида серебра в растворимую комплексную соль по реакции



В результате на засвеченной пленке закреплялись кристаллы серебра, а с незасвеченной — хлорид серебра удалялся. Обработанные таким образом слои подвергали в дальнейшем отжигу в интервале 573—973 К. Отжиг проводили в порошке сульфида кадмия в атмосфере азота. После отжига (при определенной температуре) снимали спектры люминесценции при

$T=77$ и 300 К на автоматизированной спектральной установке, использующей для регистрации метод счета фотонов [2]. Люминесценция возбуждалась ртутной линией 365 нм.

Из спектров люминесценции образцов, снятых при температуре жидкого азота (рис. 1) следует, что самая интенсивная полоса — полоса с $\lambda_{\text{max}}=740$ нм. С повышением температуры отжига как для засвеченных, так и для незасвеченных образцов вначале наблюдается падение интенсивности свечения, а затем при $T \geq 773$ К интенсивность возрастает. Одинаковое поведение засвеченных и незасвеченных образцов, по-видимому, объясняется тем, что в процессе нанесения слоя AgCl на поверхность сульфида кадмия происходит диффузия серебра в объем пленки. Данный

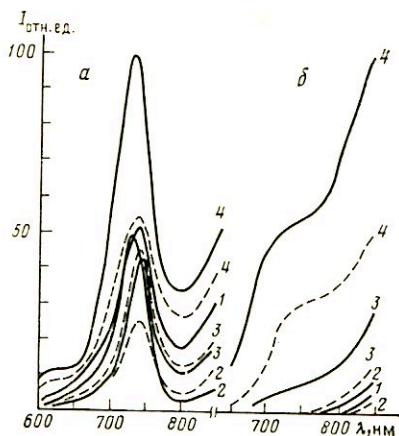


Рис. 1

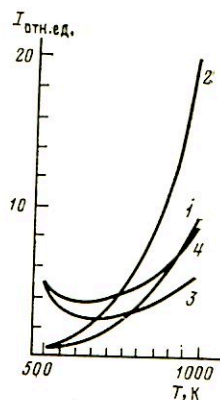


Рис. 2

Рис. 1. Спектры люминесценции светочувствительных пленок сульфида кадмия, измеренные при $T=77$ К (а) и при $T=300$ К (б). Температура отжига: 1 — 500, 2 — 573, 3 — 773, 4 — 973 К; — — — экспонированные пленки, — — — неэкспонированные пленки

Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции экспонированных (2, 4) и неэкспонированных (1, 3) светочувствительных пленок сульфида кадмия, измеренной при комнатной температуре для $\lambda=845$ нм (1, 2) и при температуре жидкого азота для $\lambda=740$ нм (3, 4)

процесс продолжается и при невысоких температурах отжига. Уменьшение интенсивности свечения в данном случае можно объяснить следующим образом. Образование сульфида кадмия при распылении растворов CdCl_2 и $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ происходит за счет разложения образующихся в данном растворе тетраэдрических комплексных соединений $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$, где ионы кадмия связаны с двумя атомами серы, тиомочевины и двумя ионами хлора [3]. В результате термодеструкции комплекса часть хлора выделяется из пленки в виде HCl , а часть остается [4]. Таким образом, в процессе осаждения слоев сульфида кадмия пленка легируется хлором. Поэтому природу центра люминесценции на 740 нм можно связать с работой одиночного донора Cl_s в тетраэдрической структуре CdS . С повышением температуры содержание хлора в слоях уменьшается и при $T=700$ К оно не значительно [5]. Этим и объясняется уменьшение интенсивности свечения при отжиге в интервале температур $500-773$ К. С повышением температуры отжига ($T > 773$ К) условия становятся достаточными для занятия вакансий кадмия ионами серебра. В результате этого помимо одиночного донора Cl_s начинает работать центр свечения $(\text{Ag}_{\text{Cd}} + \text{Cl}_s^+)$ [6], что и обуславливает повышение интенсивности свечения. На незасвеченных пленках концентрация этих центров невелика и интенсивность повышается незначительно (рис. 1). При этом на засвеченных образцах помимо резкого усиления свечения наблюдается и сме-

щение полосы люминесценции в коротковолновую область. В данном случае основной вклад в излучение вносят «серебряные» центры. Появление полосы свечения при температуре отжига 973 К вблизи $\lambda=625$ нм, по-видимому, следует отнести к работе ассоциированной пары $(V_S-Ag_{Ca})^+$ [6].

На спектрах исследуемых пленок, снятых при комнатной температуре, наиболее интенсивна полоса свечения при $\lambda=845$ нм (рис. 1). В данном случае наблюдается аналогичное влияние температуры отжига на интенсивность люминесценции. Для засвеченных пленок наблюдается более резкое усиление свечения. Для большей наглядности на рис. 2 представлена зависимость интенсивности свечения пленок от температуры отжига. Как следует из этих данных, наибольшая разность интенсивности свечения засвеченных и незасвеченных слоев наблюдается при температуре отжига 973 К на спектрах, снятых при комнатной температуре. Интенсивность подвергнутых воздействию света пленок более чем в 2 раза превышает интенсивность свечения незасвеченных пленок.

Таким образом, полученные результаты показывают возможность осуществления люминесцентного фотографического процесса на пленках типа CdS—AgCl, полученных распылением растворов на нагретую подложку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. // Получение и свойства тонких пленок. Киев: Наук. думка, 1982. С. 58.
2. Кушниц М. А., Клюев В. Г., Бокарев В. В. Тез. докл. VII Тамбовской обл. научн.-техн. конференции по спектроскопии. Тамбов, 1985. С. 31.
3. Семенов В. Н., Авербах Е. М., Михалева Л. Н. // Журн. неорганич. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 911.
4. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М. Тез. докл. XV Всесоюз. совещ. по химии комплексных соединений. Киев: Изд-во КГУ, 1985. Т. 1. С. 287.
5. Керм К. В. // Тр. Таллинского политехнического института. Таллин, 1972. № 323. С. 39.
6. Кюри Д., Пренер Д. С. // Физика и химия соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Мир, 1970. С. 334.

Воронежский государственный университет
им. Ленинского комсомола

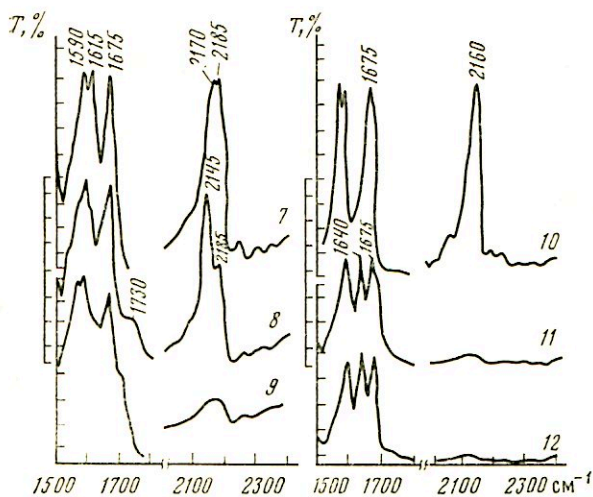
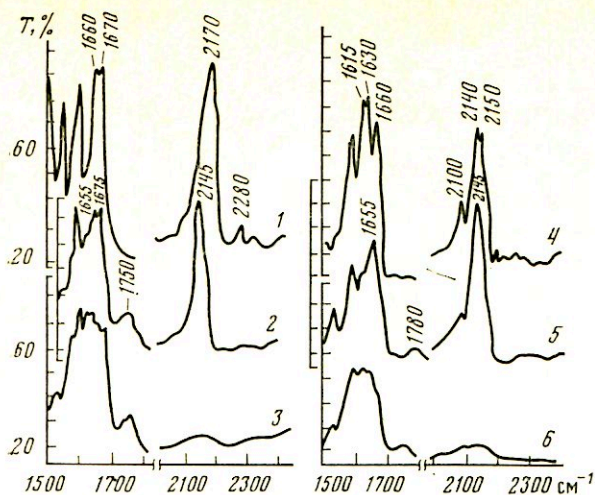
Поступила в редакцию
24.VII.1986

УДК 773.92

РОДИОНОВА Г. Н., ТУЧИН Ю. Г., ЛЕБЕДЕВА Т. Е.,
ПАРТАЛЛА Н. А., ЭРЛИХ Р. Д.

ФОТОЛИЗ АНТРАХИНОНДИАЗИДОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Хинондиазиды широко применяют для фотохимической записи информации главным образом при изготовлении печатающих форм. Хинондиазиды используют для позитивного фотопечатания, в то время как п-хинондиазиды — для проведения негативного процесса. В первом случае образующиеся при фотолизе карбены перегруппировываются в кетены, во втором — карбены полимеризуются [1]. Ранее авторами [2] показана возможность регистрации промежуточных продуктов фотолиза (кетенов) в замороженных матрицах (таблетка с KBr) методом ИК-спектроскопии. По данным [2], кетены охарактеризованы как термически нестабильные и фотохимически неактивные соединения с характеристическим поглощением при 2145 см^{-1} . Представляет интерес как в теоретическом, так и в практическом аспектах исследование этого процесса на основе разработанной методики [2] ряда конденсированных диазосоединений, производных 9,10-антрахинона: 1,2-, 2,1-, 2,3- и 1,4-изомеров антрахинондиазида (АХД). Относительно фотолиза этих соединений при комнатной температуре известно, что 1,2- и 2,1-АХД подвергаются сужению цикла с обра-

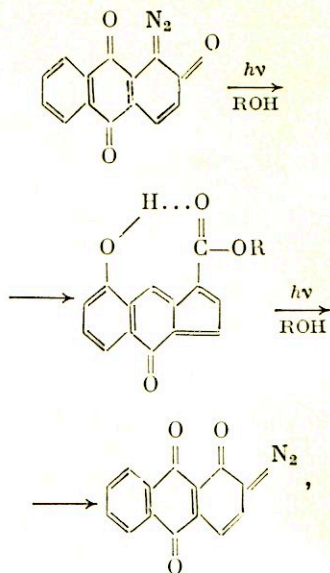


ИК-спектры поглощения АХД (в таблетках КВг): 1,2-АХД: 1 и 2 при 77 К до и после облучения; 3 — после размораживания; 2,1-АХД: 4 и 5 при 77 К до и после облучения; 6 — после размораживания; 2,3-АХД: 7 и 8 до и после облучения при 77 К, 9 — после размораживания; 1,4-АХД: 10 и 11 при 77 К до и после облучения, 12 — после размораживания

продуктов фотодиссоциации 1,2-, 2,1-, 2,3-АХД изомеров и модельного изомера 1,4-АХД, для которого теоретически не возможна перегруппировка Вольфа, но ИК-спектрам поглощения при температуре жидкого азота (77 К).

На рисунке приведены наиболее характеристические области ИК-спектра поглощения исследованных АХД до облучения, после облучения в замороженных матрицах при 77 К и облученных образцов после размораживания. ИК-спектры 1,2-, 2,1-, 2,3-, 1,4-АХД до облучения (кривые 1, 4, 7, 10) характеризуются интенсивными полосами поглощения валентных колебаний групп =N=N^+ (ν_{N_2}) соответственно в области 2170; 2150, 2140; 2170, 2185; 2160 cm^{-1} и групп C=O антрахинона ($\nu_{\text{C=O}}$) при 1660, 1670; 1660; 1675; 1675 cm^{-1} . Значение характеристических частот полос поглощения ν_{N_2} АХД относительно известных для ковалентных связей -N=N=N- при $\approx 2120 \text{ cm}^{-1}$ и ионных $[\text{-N=N}]^+\cdot\text{A}^-$ $\approx 2230 \text{ cm}^{-1}$ позволяет приписать исследуемым соединениям наиболее вероятное строение O=C=C=N=N^+ . Исключение из этого ряда составляет 2,4-АХД, характеризующийся не только пониженной частотой ν_{N_2} , в равной 2150, 2140 cm^{-1} ,

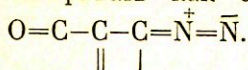
зованием циклопентадиеновых аналогов антрахинона по схеме [3]



в то время как 2,3-АХД дает только производные антрахинона [4]. Образование циклопентадиеновых производных АХД, по-видимому, должно проходить по принятой схеме перегруппировки Вольфа [1, 5] последовательно через стадию карбена и кетена. Однако обнаружить продукты фотолитиза при комнатной температуре до сих пор не удавалось.

Цель данной работы состояла в изучении молекулярной структуры про-

но и дополнительным поглощением в области 1630 см^{-1} , что можно рассматривать как следствие увеличения вклада мезомерной структуры:



Облучение образцов в замороженных матрицах приводит к существенному изменению их ИК-спектров (кривые 2, 5, 8): с исчезновением ν_{N_2} появляется новая интенсивная полоса поглощения 2145 см^{-1} , при сохранении $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ антрахинона ($\sim 1670\text{ см}^{-1}$) наблюдается дополнительное поглощение в области 1630 см^{-1} . При последующем размораживании (кривые 3, 6, 9) полоса поглощения 2145 см^{-1} также исчезает. Полученные результаты аналогичны данным фотолиза нафтохинондиазидов [3], характеризующегося поглощением в области 2145 см^{-1} валентных колебаний групп $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ароматических кетенов и существованием обнаруженных соединений только при низких температурах. Необходимо также отметить идентичность спектров кетенов 1,2-АХД и 2,1-АХД (кривые 2, 5), теоретически вытекающую из приведенной схемы реакции и согласующуюся с образованием одного и того же конечного продукта по данным [3].

В аналогичных условиях для сравнения с орто-АХД проведен фотолиз пара-АХД (кривые 10–12). Как и следовало ожидать из теоретических предпосылок, низкотемпературные продукты фотолиза для 1,4-АХД отсутствуют, и ИК-спектры после облучения при изменении температуры не различаются.

Таким образом, в соответствии с общими теоретическими представлениями [1, 5] для 1,2-, 2,1- и 2,3-изомеров АХД при низкотемпературном фотолизе обнаружены промежуточные продукты перегруппировки Вольфа — ароматические кетены. Исключение из этого правила, полученное Ридом [4] при фотолизе 2,3-АХД в среде ароматических углеводородов при комнатной температуре и не подтвержденное в данной работе по фотолизу кристаллической модификации при низкой температуре, свидетельствует о двух возможных путях реакции карбена. По-видимому, в растворе реализуется бирадикальный (триплетный) механизм реакции, который мало вероятен в кристаллической фазе.

Экспериментальная часть. ИК-спектры поглощения измерены на спектрофотометре UR-20. Для получения ИК-спектров при 77 К при облучении применяли металлический вакуумируемый криостат, представляющий собой стандартную установку к прибору UR-20. Облучение проводили полным спектром (для 2,3-АХД также и за стеклом с $\lambda_{\text{возг}} > 330\text{ нм}$) ртутной лампы СВД-120А. Образцы готовили в виде 0,25%-ных таблеток с КВг, прозрачных в УФ- и видимой части спектра.

Исследуемые изомеры антрахинондиазида имели следующий элементный анализ:

Вычислено, %: С 67,2; Н 2,40; N 11,20; О 19,20.

Найдено, % для: 1-оксо-2-диазо-9,10-антрахинон (1,2-АХД)
С 67,21; Н 2,46; N 11,18;
1-диазо-2-оксо-9,10-антрахинон (2,1-АХД)
С 67,19; Н 2,39; N 11,20;
2-диазо-3-оксо-9,10-антрахинон (2,3-АХД)
С 67,19; Н 2,50; N 11,22;
1-диазо-4-оксо-9,10-антрахинон (1,4-АХД)
С 67,18; Н 2,47; N 11,16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Беккера Г. О., Ельцова А. В. Л.: Химия, 1976. С. 188.
2. Родионова Г. Н., Тучин Ю. Г., Проценко Н. П., Эрлих Р. Д. // ЖВХО им. Д. П. Менделеева. 1973. Т. 18. № 3. С. 355.
3. Griffiths J., Lockwood M. // Tetrahedron Letters. 1975. № 9. P. 683.
4. Ried W., Vaumbach E. // Ann. 1968. V. 713. P. 139.
5. Курмсе В. Химия карбенов. М.: Мир, 1966. С. 141.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей, Москва

Поступила в редакцию
28.VII.1986

ОБЗОРЫ

УДК 773.92

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СЛОЯХ ФОТОРЕЗИСТОВ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОРЕЗИСТОВ. I

Предложено формально-кинетическое описание фотохимических реакций в слоях, позволяющее решать прямую и обратную задачи — проводить расчет характеристических и сенситометрических кривых слоев различных классов фоторезистов на основании знания их внутренних параметров и наоборот. Описание проведено в предположении, что воздействие света на слой локально и безынерционно, что применимо только в случае твердофазных реакций. Выявлены основные параметры, определяющие светочувствительность разных классов современных фоторезистов.

Данная работа посвящена анализу факторов, определяющих светочувствительность фоторезистов, применяемых в фотолитографии. Основное внимание уделено описанию и выявлению кинетических закономерностей фотохимических реакций в слоях различных фоторезистов. Все вопросы, связанные со светочувствительностью фоторезистов, рассмотрены с единой точки зрения — кинетики твердофазных фотохимических реакций.

Формальная кинетика фотохимических реакций в слоях

Формально-кинетическое описание фотохимических реакций в слоях необходимо для выявления связи фотографических характеристик материала с механизмом фотохимических и термических превращений в слое и его внутренними параметрами, т. е. для решения прямой и обратной кинетических задач — расчета характеристических и сенситометрических кривых слоя на основании знания его внутренних параметров и наоборот. Поскольку в большинстве исследований решается, как правило, обратная задача, представляется особенно важным дать анализ общих кинетических уравнений, используемых для нахождения кинетических кривых фотохимических реакций в слоях, и границ их применимости.

Основной закон, составляющий основу кинетики фотохимических реакций, — закон Вант-Гоффа [1, 2]

$$-\frac{dN}{dt} = S\Phi E_0^\lambda \left\{ 1 - \exp\left(-e^\lambda \int_0^{h_0} C(h) dh\right) \right\}, \quad (1)$$

где N — количество вещества в слое, поглощающего свет и претерпевающего изменение в фотохимической реакции; C и e^λ — его текущая концентрация на расстоянии h от облучаемой поверхности и мольный коэффициент экстинкции; E_0^λ — интенсивность падающего на поверхность слоя монохроматического света с длиной волны λ ; Φ — квантовый выход реакции; S и h — поверхность и толщина слоя.

Переход от соотношения (1) к уравнению (2) (N_0 — число Авогадро)

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\Phi E_0^\lambda}{N_0 h_0} \{1 - \exp(-e^\lambda C h_0)\}, \quad (2)$$

которым пользуются при описании кинетики фотохимических реакций в различных средах [1–5], предполагает, что перемешивание реакционной смеси происходит достаточно интенсивно, т. е. вдоль пути распространения света не возникает градиента концентраций. Очевидно, что в случае сильно вязких и особенно твердых сред, в которых диффузионные перемещения веществ реакционной смеси за время облучения пренебрежимо малы, уравнение (2) для описания кинетики фотохимических реакций не приемлемо. К этому случаю относятся практически все слои современных фоторезистов.

Другой вариант анализа кинетики фотохимических превращений в слоях — рассмотрение процесса в предположении, что воздействие света на слой локально и безынерционно, т. е. пренебрегают трансляционной диффузией веществ, участвующих в реакции, и временем протекания темновых превращений после поглощения кванта света [6–10]. С учетом этого кинетика фотораспада светочувствительной компоненты в слое описывается системой уравнений [8–10]

$$\begin{cases} -\frac{\partial C(h, t)}{\partial t} = \frac{\varepsilon^2 \Phi}{N_0} E(h, t) C(h, t), \\ -\frac{\partial E(h, t)}{\partial h} = K^\lambda(h, t) E(h, t), \end{cases} \quad (3)$$

где $E(h, t)$ — интенсивность света на расстоянии h от облучаемой поверхности в момент времени t , которая при $h=0$ предполагается постоянной и равной E_0^λ ; $K^\lambda(h, t)$ — коэффициент поглощения, постоянный при всех значениях h до начала экспонирования и равный K_0^λ . Аналитическое выражение $K^\lambda(h, t)$ определяется механизмом фотохимической реакции. Простейшие случаи в условиях твердого состояния — те, которые с точки зрения спектrophотометрического анализа [11] относятся к закрытым двух- и псевдодвухкомпонентным системам, т. е. к реакциям типа $A+M \rightarrow B+M$. Для них $K^\lambda(h, t) = \varepsilon_A^\lambda C_A(h, t) + \varepsilon_B^\lambda C_B(h, t) + \varepsilon_M^\lambda C_M$; $\varepsilon_M^\lambda C_M = K_{\Phi^\lambda} = \text{const}$; $C_A^\lambda(h, t) + C_B^\lambda(h, t) = C_A(h, 0) = C_0$ и систему уравнений (3) можно представить следующим образом

$$\begin{cases} -\frac{\partial \alpha(h, t)}{\partial t} = \frac{\varepsilon_A^\lambda \Phi_A^\lambda}{N_0} E^\lambda(h, t) \alpha(h, t); \\ -\frac{\partial E^\lambda(h, t)}{\partial h} = \frac{1}{h_0} \{D_\infty^\lambda + \Delta D^\lambda \alpha(h, t)\} E^\lambda(h, t), \end{cases} \quad (4)$$

где $D_\infty^\lambda = \varepsilon_B^\lambda C_B h_0 + K_{\Phi^\lambda} h_0$; $\alpha(h, t) = C_A(h, t)/C_0$; $\Delta D^\lambda = (\varepsilon_A^\lambda - \varepsilon_B^\lambda) C_0 h_0 = D_0^\lambda - D_\infty^\lambda$. На необходимость использования системы уравнений (4) при описании фотохимических процессов в слоях фоторезистов указано в [12, 13]. Однако в отечественной литературе ее применение при анализе кинетики фотохимических реакций скорее исключение, чем правило. Частично это объяснимо невозможностью получить общее решение в аналитическом виде. Решение системы уравнений (4) для частного случая $\Delta D^\lambda = 0$ ($D_0^\lambda = D_\infty^\lambda$) использовали в работах [14–16] при анализе сенситометрических кривых и факторов, определяющих светочувствительность негативных фоторезистов системы полимер — диазид. Строго говоря, изменением $K^\lambda(h, t)$ можно пренебречь только в случае экспонирования слоев монохроматическим светом с длиной волны, соответствующей изобесцветочной точке [15].

Решением системы уравнений (4) является

$$\int_{\alpha(0, t)}^{\alpha(h, t)} \frac{d\alpha}{D_\infty \alpha \ln \alpha + \Delta D \alpha (\alpha - 1)} + \frac{h}{h_0} = 0, \quad (5)$$

где $\alpha(0, t) = \exp\{-\varepsilon_A^\lambda \Phi E_0^\lambda t / N_0\}$.

Уравнение (5) позволяет рассчитать распределение величины α (профиль степени конверсии вещества A) в слое при различных энергетических экспозициях $H_0^\lambda = E_0^\lambda t$. Характеристическая кривая слоя в таких системах определяется интегралом

$$\frac{N(t)}{N_0} = \bar{\alpha}(t) = \frac{1}{h_0} \int_0^{h_s} \alpha(h, t) dh, \quad (6)$$

а сенситометрическая

$$\frac{h_s}{h_0} = - \int_{\alpha(0, t)}^{\alpha^*} \frac{d\alpha}{D_\infty \alpha \ln \alpha + \Delta D \alpha (\alpha - 1)}, \quad (7)$$

где h_s — толщина остающегося после проявления слоя в случае негативных фоторезистов и, наоборот, толщина удаляемой части слоя при проявлении в случае позитивных фоторезистов. Предполагается, что требуемый фотографический эффект реализуется при степенях конверсии вещества A $\alpha(h, t) \approx \alpha^*$. Экспериментально зависимости $h_s(H_0^\lambda)$ можно определять по методике, описанной в [17–20], с учетом замечаний, рассмотренных в [21]. Характеристическая и сенситометрическая кривые, принципиально отличаясь одна от другой по физическому смыслу, предполагают и разные методы их определения, в связи с чем недопустима замена методов опреде-

ления одной кривой методами определения другой как, например, в [22–26]. Согласно (6), характеристическая кривая отражает изменение во времени усредненной по толщине степени конверсии вещества A , претерпевающего изменение в фотохимической реакции. При экспериментальном определении данной кривой используются не требующие проведения операции проявления (разрушения) слоя методы анализа, в основу которых положена зависимость физических свойств системы от ее состава (электронная и ИК-спектрофотометрия, нефелометрия, dilatометрия, рефрактометрия, люминесцентный анализ, радиоспектроскопия). Сенситометрическая кривая отражает кинетику формирования рельефа, точнее движение профиля степени конверсии вещества A в слое по пути распространения света. В (7) входит не имеющий места в (6) параметр α^* , характеризующий поведение слоя фоторезиста при проявлении. Проведение операции проявления слоя требует удаления в случае негативных фоторезистов части слоя, где $\alpha(h, t) > \alpha^*$ и сохранения на подложке другой, где $\alpha(h, t) \leq \alpha^*$, и наоборот, в случае позитивных фоторезистов. Численное значение параметра α^* определяется не только физико-химическими свойствами фоторезиста, но и методами и условиями его проявления [27–31].

Сенситометрическая кривая слоя фоторезиста позволяет проводить расчет основных фотографических характеристик материала. Определим, используя (7), светочувствительность слоев $S_{h=h_s}^\lambda$, соответствующую величине, обратной энергетической экспозиции H_s^λ , необходимой для получения рельефа толщиной h_s [2, 13]. Пороговая светочувствительность $S_{\text{пор}}^\lambda$ равна пределу $S_{h=h_s}^\lambda$ при $h_s \rightarrow 0$ [16]. Из (7) находим, что $S_{\text{пор}}^\lambda$ не зависит от D_∞ и ΔD и равна:

$$S_{\text{пор}}^\lambda = \frac{e^\lambda \Phi^\lambda}{N_0 \ln \alpha^*}. \quad (8)$$

Получить аналитическое выражение $S_{h=h_s}^\lambda$ при произвольных значениях D_∞ и ΔD не представляется возможным. При $\Delta D = 0$ ($D_0 = D_\infty$)

$$S_{h=h_s}^\lambda = - \frac{e^\lambda \Phi \exp(-K_0^\lambda h_s)}{N_0 \ln \alpha^*} = S_{\text{пор}}^\lambda \exp(-K_0^\lambda h_s). \quad (9)$$

При $D_\infty = 0$ ($\Delta D = D_0$)

$$S_{h=h_s}^\lambda = \frac{e^\lambda \Phi}{N_0 \ln \{1 + (1/\alpha^* - 1) \exp(K_0^\lambda h_s)\}}, \quad (10)$$

которое при сравнительно больших значениях $K_0^\lambda h_s$ и $1/\alpha^*$ упрощается до

$$S_{h=h_s}^\lambda = \frac{e^\lambda \Phi}{N_0 (K_0^\lambda h_s - \ln \alpha^*)}. \quad (11)$$

Выражения (9)–(11) определяют зависимость светочувствительности слоев от их толщины. Согласно (11), толщина формируемого рельефа h_s возрастает линейно с увеличением энергетической экспозиции, тогда как согласно (9) $h_s \sim \ln H_s$. Первый случай – наилучший для получения рельефа сколь угодно большой толщины. Второй – предполагает наличие явления кинетической остановки химической реакции, свидетельство которого – спрямление кинетических кривых в координатах $N(t) \div \div \ln t$ [32–34]. Для слоев с $\Delta D < 0$ ($D_0^\lambda < D_\infty^\lambda$) следует ожидать еще большего затухания скорости формирования рельефа по мере увеличения энергетической экспозиции (более резко выраженного явления кинетической остановки фотохимической реакции). Явление кинетической остановки применительно к рассматриваемым фотохимическим процессам в слоях означает локализацию фотохимической реакции в определенной, часто сравнительно небольшой приповерхностной части слоя. Сенситометрические кривые при произвольных значениях D_∞^λ и ΔD^λ приведены на рис. 1. Было бы опрометчивым связывать различный вид сенситометрических кривых с разными механизмами фотохимических процессов в слоях, как, например, в [6] без учета характера изменения оптической плотности слоя при экспонировании.

Приведенный анализ кинетики формирования рельефа предполагает, что механизм соответствующего фотохимического процесса формально описывается схемой: $A + M \rightarrow B + M$. В слоях реальных фоторезистов механизм процесса значительно сложнее и представляет собой последовательность химических превращений, включающую конкурирующие (параллельные) реакции [21, 35]. Наличие конкурирующих реакций в данной цепи превращений приводит к уменьшению эффективности процесса формирования рельефа. При сохранении условий, определяющих локальность и безынерционность фотохимических реакций в слоях, формально-кинетическое описание их остается неизменным. Изменение эффективности фотохимической реакции в слоях учитывается изменением параметра α^* [16]. Действительно, если в слоях нет конкурирующих реакций, то для получения требуемого фотографического эффекта необходимо накопление продукта B в количестве $(1 - \alpha^*) C_0 = \gamma_0 C_0$.

Очевидно, что такое же количество продукта B требуется накопить для получения рельефа в слоях, в которых выход его отличен от единицы и равен κ ($0 \leq \kappa \leq 1$). Другими словами, должно выполняться равенство $\kappa(1 - \alpha^*) = \gamma_0$. Откуда находим

$$\alpha^* = 1 - \frac{\gamma_0}{\kappa}. \quad (12)$$

Уменьшение эффективности фотохимической реакции (уменьшение параметра κ) приводит к падению величины α^* и, следовательно, к понижению светочувствительности слоев. При значениях $\kappa \leq \gamma_0$ светочувствительность слоев равна нулю.

Экспериментально значение α^* можно определить сопоставлением характеристической и сенситометрической кривых. Характеристическая кривая дает возможность определить численное значение отношения $\varepsilon^2 \Phi / N_0$, а сенситометрическая кривая — значение $\varepsilon^2 \Phi / (N_0 \ln \alpha^*)$. Отношение этих величин равно $\ln \alpha^*$.

Понятно, что предлагаемый подход не отражает всех кинетических особенностей фотохимических реакций в реальных системах. Однако вряд ли есть смысл в разработке более общего подхода, поскольку трудно представить, что затраты на расчеты оправдаются их ценностью. В связи с этим более разумно рассматривать предложенный подход как своего рода тест для выявления новых, не учитываемых при выводе уравнений (2) и (4) эффектов и явлений.

Фотохимические процессы в слоях фоторезистов и факторы, определяющие светочувствительность фоторезистов

Для анализа кинетических кривых слоев различных фоторезистов необходимо знание основных реакций, ответственных за формирование рельефа. Применительно к огромному числу современных фоторезистов эти реакции в первом приближении можно отнести к одному из следующих трех классов: фотоиницируемая полимеризация или привитая сополимеризация; фотоиницируемая реакция сшивания макромолекул полимера с образованием трехмерной молекулярной сетки; фотохимическая модификация полимера по типу полимераналогичных превращений без существенного изменения степени полимеризации последнего. Реакции, относящиеся к первому классу, ответственные за формирование рельефа в фотополимеризующихся композициях (ФПК). В отечественной литературе к ФПК относят системы, состоящие из «матричного» полимера, реакционно способного олигомера или мономера (преимущественно полифункционального), фотонициатора радикальной полимеризации и растворителя. Дополнительно в состав ФПК могут входить пластификаторы, антиоксиданты, ингибиторы термической полимеризации, красители, наполнители и др. [3, 36–39]. Различают жидкие и твердые ФПК. В состав жидких ФПК не входят «матричный» полимер и растворитель. Жидкие ФПК представляют собой смесь полифункциональных реакционно способных олигомеров и мономеров с добавкой фотонициатора радикальной полимеризации [3].

К фоторезистам, в слоях которых за формирование рельефа ответственны реакции второго класса, можно отнести композиции на основе поливинилпирролидонатов и системы полимер — диазид. В фоторезистах на основе поливинилпирролидонатов основная фотохимическая реакция — образование мостиковых циклобутановых колец за счет арилэтиленовых групп, принадлежащих разным полимерным цепям [38]. Фотоактивны в поливинилпирролидонатах пинамоильные группы полимера. Поскольку они поглощают свет в области 270–320 нм, а с практической точки зрения желательно иметь спектральную чувствительность в области 330–400 нм, в состав этих фоторезистов включают различные сенситивизаторы, сдвигающие спектральную чувствительность в сторону более длинных волн [36, 40]. В слоях таких фоторезистов происходит не прямой, а сенситивизированный фотолиз, что исключает применение в неизменном виде уравнений (2) и (4) при анализе кинетических кривых таких систем.

Механизм формирования рельефа в фоторезистах системы полимер — диазид обсуждался в литературе неоднократно [16, 21, 41–43]. Считают, что основная фотохимическая реакция в этих слоях — реакция сшивания полимеров азидами, приводящая к образованию трехмерной молекулярной сетки. Существуют лишь разно-

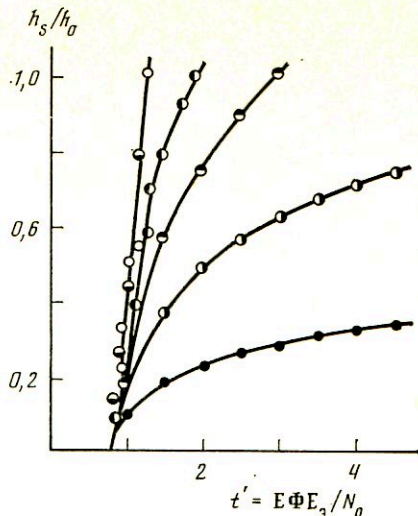


Рис. 1. Сенситометрические кривые слоев при значениях $D_0=1$ и $\Delta D/D_\infty$, равных 99 (O); 9 (□); 0 (●); -0,5 (◐); -0,75 (◑) и -0,9 (◒)

гласия в понимании механизма этой реакции. И тем не менее данную точку зрения нельзя считать абсолютно верной. Так, например, в фоторезистах системы полимер — азид, в которых в качестве пленкообразующей составляющей (полимера) выступают фенолформальдегидные смолы [38, 44—46], основная фотохимическая реакция — процесс превращения гидроксильных групп полимера в карбоксильные, обусловленные образованием хиноидных структур (хинониминов). Данная реакция относится к третьему классу. Работы последних лет дают основание предположить, что пример с фенолформальдегидными смолами не исключение. Создается впечатление, что более редкий случай — образование трехмерной молекулярной сетки. Вероятно, из систем полимер — диазид в настоящее время к фоторезистам второго класса с наибольшей достоверностью можно отнести системы, в которых полимером служат циклизированные натуральный или синтетические каучуки, а азидом — 2,6-ди-(4'-азидобензаль)циклогексанон [16, 24].

Типичные представители фоторезистов третьего класса — фоторезисты на основе о-нафтохинондиазидов, в которых основной процесс при экспонировании — превращение хинондиазидных фрагментов, связанных химически со смолами новолачного типа, в карбоновые кислоты [47, 48]. К этому же классу можно отнести и фоторезисты на основе таких полимеров, как поливинилвый спирт, поливинилбутираль, полиамидокислоты, полиамиды и другие, где в качестве светочувствительной компоненты используют бихроматы [36]. Например, в системе поливиниловый спирт — бихромат аммония при облучении происходит фотоокисление полимера и образование карбоксильных групп. Отнесение этих фоторезистов к третьему классу правомочно, если при проявлении их изменение в скорости удаления (растворения) облученных участков слоя не лимитируется образованием межмолекулярных связей между разными молекулами полимера. Ряд авторов предполагает образование поперечных связей в этих системах в результате реакции Cr^{3+} с карбоксильными группами полимера [36]. В этом случае принципиальное значение приобретает оценка соотношения концентрации в слое поперечных связей между элементарными звеньями одной и той же молекулы полимера и между элементарными звеньями разных молекул полимера. На примере системы полимер — диазид показано, что вероятность образования межмолекулярных поперечных связей, как правило, недостаточна для образования трехмерной молекулярной сетки [16, 49]. Для увеличения эффективности сшивания полимеров азидами необходимо проведение специальных приемов, обеспечивающих распределение светочувствительной компоненты в граничных областях между разными молекулами полимера [50]. Некоторые из этих приемов описаны в [50, 51] и по своей сути схожи с приемами, обеспечивающими образование глобулярных студий [52]. Отнесение той или иной системы к одному из перечисленных выше трех классов далеко неоднозначно. В одной и той же системе в зависимости от условий экспонирования, предьстории слоев и свойств конкретно используемых составляющих фоторезиста можно осуществить переход от одного класса реакции к другому. В этом отношении показательна система полимер — диазид. Считают, что ароматические азида выступают в роли фотосенсибилизаторов различных полимеров, и систему полимер — азид относят к группе негативных фоторезистов [39]. Известно, что при облучении слоев на воздухе квантовый выход образования поперечных связей ниже, чем при облучении в инертной атмосфере, поскольку появляется возможность протекания конкурирующей реакции — реакции окисления продуктов фотолиза азида [53, 54]. В [55] показана возможность создания таких условий, при которых основной реакцией в слоях при облучении становится реакция фотоокисления азида. Продукты фотоокисления можно рассматривать как зародыши «скрытого» изображения. В [56] предложен ряд методов усиления таких изображений, приводящих к образованию рельефа. В зависимости от методов усиления «скрытого» изображения и проявления получают как негативные, так и позитивные изображения фотошаблона. Аналогичная картина реализуется и в случае композиций на основе о-нафтохинондиазидов. Фотопревращение их в инденкарбоновые кислоты происходит при наличии в слоях хотя бы малых количеств воды. В отсутствие следов воды в слое, например, при облучении в вакууме появляется возможность получения негативных изображений, поскольку резко возрастает вероятность протекания реакции сшивания полимера благодаря способности кетенов (промежуточных продуктов фотолиза хинондиазидов) вступать в реакции присоединения с различными функциональными группами [36, 41].

Проанализируем кинетические закономерности фотохимических процессов в слоях фоторезистов каждого класса в отдельности. Рассмотрим системы, в которых за формирование рельефа ответственна фотоиницируемая полимеризация. В таких системах степень конверсии фотоинициатора в слое α_i связана со степенью конверсии мономера α_m соотношением: $2(1-\alpha_i)C_i\bar{\nu} = (1-\alpha_m)C_m$, где $\bar{\nu}$ — средняя длина цепи полимеризации; C_i и C_m — исходные концентрации фотоинициатора и мономера в слое. Полагая, что формирование рельефа происходит при $1-\alpha_m \geq \gamma_0$, находим минимальное значение степени конверсии фотоинициатора α^* , необходимое для образования рельефа:

$$\alpha^* = 1 - \frac{\gamma_0 C_m}{2\bar{\nu} C_i} \quad (13)$$

После подстановки (13) в (8) находим, что

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} = \frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0 \ln(1 - \gamma_0 C_m / 2\sqrt{C_i})}. \quad (14)$$

В случае обрыва цепи полимеризации по реакции второго порядка (реакции рекомбинации или диспропорционирования)

$$v = \frac{K_p C_m}{\sqrt{\gamma_0 \bar{V}_i}} = \frac{K_p C_m}{\sqrt{\gamma_0 \bar{V}_i}} \left(\frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} E_0 C_i \right)^{-1/2}, \quad (15)$$

где \bar{V}_i — скорость инициирования реакции полимеризации; K_p и K_0 — константы скорости реакции роста и обрыва цепи полимеризации [57].

После подстановки (15) в (14) получим выражение

$$S_{\text{пор}} = \left(\frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} \right)^{1/2} \frac{2K_p}{\gamma_0 \sqrt{K_0}} \frac{\sqrt{C_i}}{\sqrt{E_0}}, \quad (16)$$

которое справедливо при $2\sqrt{C_i} \gg \gamma_0 C_m$. Последнее в большинстве случаев выполняется достаточно хорошо, так как наиболее широко применяемые фотоинициаторы радикальной полимеризации имеют в области спектральной чувствительности слоя ФПК низкие значения молярных коэффициентов экстинкции (электронные переходы относятся к типу $n \rightarrow \pi^*$ [3, 38]). Обеспечение достаточно высокой светочувствительности слоев ФПК достигается введением в композицию большого количества фотоинициатора.

Соотношение (16) определяет $S_{\text{пор}}$ в отсутствие ингибитора в слоях ФПК. Такой случай крайне редок. Обычно в ФПК в качестве одного из компонентов входит ингибитор термической полимеризации. Влияние ингибитора на скорость полимеризации определяется его эффективностью, которую оценивают безразмерным параметром F [57, 58], показывающим во сколько раз начальная скорость полимеризации без ингибитора больше скорости полимеризации с ингибитором

$$F = \frac{\alpha K_x C_x}{K_0^{1/2} V_i^{1/2}},$$

где C_x — концентрация ингибитора; K_x — константа скорости реакции ингибирования; α — коэффициент, определяемый вероятностью отсутствия процесса передачи цепи полимеризации через ингибитор. Для типичных ингибиторов вероятность регенерации цепи предельно мала и $\alpha = 2-4$ [58].

Параметр F может принимать значения от единицы до многих десятков тысяч. Один из наиболее широко распространенных случаев — использование ингибиторов, для которых F велико (10^3-10^4) даже при малых их концентрациях в композиции ($10^{-1}-10^{-3}\%$). В этом случае процесс полимеризации состоит из двух стадий: индукционного периода (стадии выработки ингибитора) и собственно реакции полимеризации. Поскольку время индукционного периода равно отношению C_x/V_i [58], пороговая светочувствительность слоев ФПК определяется соотношением

$$1/S_{\text{пор}} = \left(\frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} \right)^{-1} \frac{C_x}{C_i} + \left(\frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} \right)^{1/2} \frac{\gamma_0 \sqrt{K_0} \sqrt{E_0}}{2K_p \sqrt{C_i}}. \quad (17)$$

Другой возможный случай — даже при сравнительно больших концентрациях ингибитора ($C_x \approx (1-\alpha)C_i$) значение параметра F невелико (< 10). В этом случае обрыв цепи полимеризации происходит по реакции первого порядка (реакции растущего макрорадикала с ингибитором, находящимся в избытке). В этом случае $\bar{v} = K_p C_m / \alpha K_x C_x$, а пороговая светочувствительность слоя

$$S_{\text{пор}} = \frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0 \ln(1 - \gamma_0 \alpha K_x C_x / 2K_p C_i)} \approx \frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} \frac{2K_p C_i}{\gamma_0 \alpha K_x C_x}. \quad (18)$$

В отличие от (17), согласно (18), $S_{\text{пор}}$ не зависит от интенсивности света. При малых значениях F и C_i зависимость $S_{\text{пор}}$ от E_0 имеет более сложный характер.

Определение зависимости $S_{\text{пор}}$ от E_0 можно использовать для диагностики состояния слоя ФПК. Для этого экспериментальные результаты удобно представлять в координатах $1/S_{\text{пор}} \div \sqrt{E_0}$. В этих координатах экспериментальные кривые могут относиться к одной из следующих трех групп: 1) соответствуют (17), экстраполяция $1/S_{\text{пор}}$ к $\sqrt{E_0} = 0$ дает значение величины $1/S_{\text{пор}} = C_x/\alpha_i$, где $\alpha_i = \varepsilon^{\lambda} \Phi C_i/N_0$; 2) спрямляются в координатах $1/S_{\text{пор}} \div \sqrt{E_0}$, но при экстраполяции $1/S_{\text{пор}}$ к $\sqrt{E_0} = 0$ $1/S_{\text{пор}} < C_x/\alpha_i$ (возможно даже, что $1/S_{\text{пор}} < 0$); 3) параллельны оси абсцисс. Кривые, относящиеся к двум последним группам, свидетельствуют о низкой эффективности ингибиторов в слоях ФПК. Понижение эффективности ингибиторов может быть следствием ивелоировки реакционной способности, возникающей при переходе от жидкофазных ре-

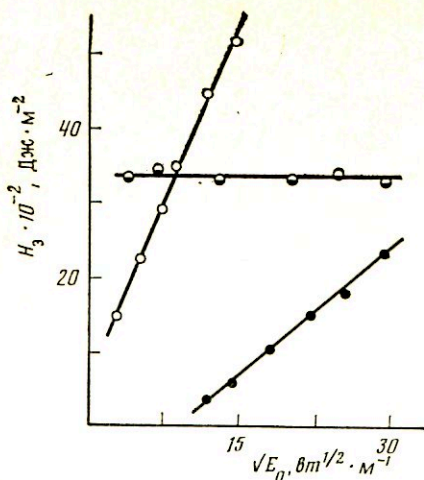


Рис. 2

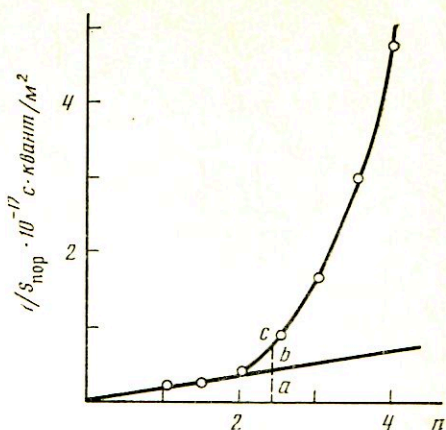


Рис. 3

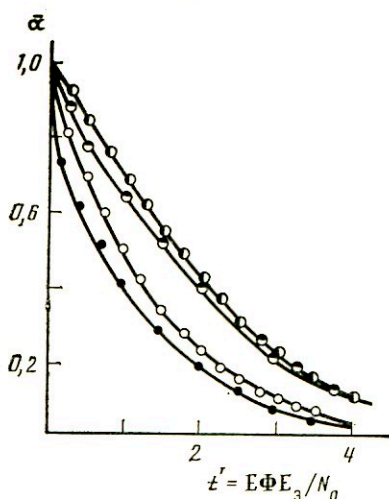


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость светочувствительности слоев ФПК от интенсивности облучения при отношении полимера к мономеру: 1:1 (●); 1:2 (○); 1,4:1,0 (⊖)

Рис. 3. Зависимость пороговой светочувствительности слоев ФН-11 от степени разбавления раствора полимером (отрезки *ab* и *bc* равны при $C_{II}/C_A \cdot n \approx 0,8$)

Рис. 4. Характеристические кривые слоев позитивного фоторезиста AZ-1350, рассчитанные с применением выражений (28) (●, ○) и (5), (6) (⊖, ⊕) при $\Delta D/h_0 = 0,86$ (●, ⊖) и $D_\infty/h_0 = 0,07$ мкм⁻¹ (○, ⊕)

акций к твердофазным [59, 60]. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 2, подтверждают данное предположение. Отклонения от (17) наблюдаются с увеличением вязкости композиции, в частности, увеличением в композиции доли матричного полимера.

В литературе значительное внимание уделяется определению зависимости скорости полимеризации от концентрации фотоинициатора. Полагают, что теоретически ожидаема зависимость, согласно которой скорость фотополимеризации прямо пропорциональна C_i в степени $1/2$ [3]. Однако часто это не соответствует эксперименту [61, 62]. Отличие проявляется в том, что с увеличением C_i наблюдается эффект насыщения с последующим уменьшением скорости полимеризации.

Согласно (16) и (17), светочувствительность слоев ФПК прямо пропорциональна концентрации фотоинициатора в степени $1/2$ при условии, что толщина слоя невелика, т. е. когда $S_{h=h_s} = S_{пор}$. Получить аналитическое выражение $S_{h=h_s}$ в общем случае не представляется возможным. В случае ФПК для численного расчета $S_{h=h_s}$ неприемлемо и уравнение (7). Последнее связано с тем, что в этих слоях скорость полимеризации равна произведению $V \cdot \bar{v}$. Поскольку средняя длина цепи полимеризации \bar{v} зависит от интенсивности света $E(h, t)$, то и \bar{v} в общем случае зависит не только от h , но и от t .

Выше уже отмечено что для очувствления ФПК фотоинициатор вводится в большом избытке. Это позволяет с хорошим приближением считать, что в этих слоях α' мало отличается от 1; $\Delta D \approx 0$, а $E(h, t)$ и $\bar{v}(h, t)$ зависят только от h :

$$\bar{v}(h_s) = \frac{K_p C_m}{\sqrt{K_0}} \left(\frac{\epsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} C_i E_0^{\lambda} e^{-K_0 \lambda h_s} \right)^{-1/2} \quad (19)$$

После подстановки (19) в (16), а (16) в (9), находим:

$$S_{h=h_s} = \left(\frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} \right) \frac{2K_p}{\gamma_0 \sqrt{K_0}} \frac{\sqrt{C_i}}{\sqrt{E_0^{\lambda}}} e^{-1/2 K_0^{\lambda} h_s} = S_{\text{пор}}^{\lambda} e^{-1/2 K_0^{\lambda} h_s} \quad (20)$$

Поскольку $K_0^{\lambda} \sim \varepsilon^{\lambda} C_i$, соотношение (20) допускает наличие максимума на кривой зависимости светочувствительности слоев от концентрации инициатора в них. Эффект насыщения наступает при концентрации фотоинициатора, равной $1/(\varepsilon^{\lambda} h_s)$. Соотношение (20) используют для нахождения зависимости $S_{h=h_s}(\lambda)$. Согласно (20), зависимости $S_{\text{пор}}$ и $S_{h=h_s}$ от длины волны не совпадают. Если характер зависимости $S_{\text{пор}}$ от λ определяется спектром поглощения фотоинициатора (предполагают, что $\Phi = \text{const}$ при всех λ), то характер зависимости $S_{h=h_s}$ от λ определяется произведением

$$S_{h=h_s}^{\lambda} = \sqrt{\varepsilon^{\lambda}} e^{-1/2 D h_s}, \quad (21)$$

где $D h_s$ — оптическая плотность слоя толщиной h_s при длине волны λ . Зная спектры поглощения фотоинициатора в слоях ФПК (или спектры поглощения компонентов ФПК) и пользуясь (21), легко определить область длин волн, где светочувствительность слоев наивысшая. Применительно к ФПК в литературе большее внимание уделяется изучению характеристической кривой слоя, а не сенситметрической [3]. Предпочтение отдается определению скорости полимеризации, а не светочувствительности. В отсутствие достаточно интенсивного перемешивания реагентов в слоях во время экспонирования это не всегда оправдано. В качестве основного выражения для скорости фотоиницированной полимеризации обычно используют [3, 61, 62]

$$\Gamma_p = \frac{K_p}{\sqrt{K_0}} C_m (aE)^{1/2} (1 - e^{-\varepsilon^{\lambda} C_i h_0})^{1/2} \approx \frac{K_p}{\sqrt{K_0}} (aE)^{1/2} (\varepsilon^{\lambda} C_i h_0)^{1/2}, \quad (22)$$

где a — константа скорости фотохимической реакции иницирования полимеризации.

В предположении локальности и безынерционности фотохимических реакций в слоях экспериментально определяется не V_p , а

$$\bar{V}_p = \frac{1}{h_0} \int_0^{h_0} V_p(h) dh.$$

В случае слоев ФПК, для которых $\Delta D \approx 0$, система уравнений (3) позволяет написать:

$$\Gamma_i = \left(\frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} \right) C_i E(h); \quad E(h) = E_0 e^{-K_0^{\lambda} h}.$$

Учитывая, что

$$\Gamma_p(h) = V_i(h) \cdot \bar{v}(h) = V_i(h) \frac{K_p C_m}{\sqrt{K_0} V_i(h)},$$

находим

$$\bar{\Gamma}_p(\lambda) = \left(\frac{\varepsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} \right)^{1/2} \frac{K_p C_m}{\sqrt{K_0}} \sqrt{C_i} \sqrt{E} \frac{(1 - e^{-1/2 D_0^{\lambda}})}{1/2 D_0^{\lambda}}. \quad (23)$$

Легко заметить отличие (22) от (23). Соотношение (23), как и (20), предполагает наличие максимума на кривой зависимости $\bar{V}_p(C_i)$. Составление кривых, определяемых (23), с одной стороны, и (16) или (17), с другой, дает возможность определить параметр γ_0 — минимальное значение степени полимеризации мономера в слое ФПК, необходимое для образования рельефа. Что касается оценки спектральной чувствительности слоев ФПК, то предпочтение следует отдать оценке ее посредством (20) или (21), а не (23). Проведенный анализ не исчерпывает всех возможных вариантов кинетики формирования рельефа в слоях ФПК. Остались без внимания случаи, когда нельзя пренебречь изменением оптической плотности слоев при экспонировании. Анализ их в математическом отношении далеко нетривиален.

При анализе фоторезистов второго класса рассмотрим систему полимер — диазид. Для получения фотографического эффекта — образования 3-мерной молекулярной сетки — необходима концентрация межмолекулярных поперечных связей ($C_{м.с}$), удовлетворяющая условию: $C_{м.с}/C_{\Pi} \geq 1$ [16], где C_{Π} — молярная концентрация полимера в слое. Концентрация межмолекулярных поперечных связей определяется равенством: $C_{м.с} = (1 - \sigma) C_c$ [16], где C_c — общая концентрация поперечных связей в слое; σ — безразмерный коэффициент распределения, соответствующий доле поперечных связей между элементарными звеньями одной и той же макромолекулы поли-

мера ($0 \leq \sigma \leq 1$). Степень конверсии диазида в слое α связана с концентрацией образующихся поперечных связей соотношением $C_c = \kappa \cdot C_A (1 - \alpha)$ [15], где C_A — концентрация диазида в слое; κ — вероятность образования поперечных связей при разложении диазида. Приведенные соотношения позволяют легко найти выражение для параметра α^* , определяющее минимальное значение степени конверсии диазида, необходимое для получения рельефа

$$\alpha^* = 1 - \frac{1}{\kappa(1-\sigma)} \frac{C_{\Pi}}{C_A}. \quad (24)$$

Соотношение (24) определяет общую форму записи параметра α^* , позволяющего производить с применением (7) расчет сенситометрической кривой слоя. Расчет характеристической кривой проводят с применением выражений (5) и (6).

Пороговая светочувствительность слоев определяется выражением

$$S_{\text{пор}}^{\lambda} = \frac{\varepsilon^2 \Phi}{N_0 \ln \left(1 - \frac{C_{\Pi}}{\kappa(1-\sigma)C_A} \right)}. \quad (25)$$

Слои светочувствительны, если

$$\frac{C_A}{C_{\Pi}} > \frac{1}{\kappa(1-\sigma)}. \quad (26)$$

Ограниченная растворимость азидов в полимере, большие значения молярных коэффициентов экстинкции азидов при длинах волн актиничного излучения [63], наконец, образование продуктов при фотоллизе азидов, молярные коэффициенты экстинкции которых сопоставимы с таковыми для азидов ($D_{\infty}^{\lambda} \approx D_0^{\lambda}$ при всех длинах волн актиничного излучения) [63] — определяют невозможность и/или нетехнологичность применения для очувствления полимеров неограниченно больших концентраций азидов. Для промышленного негативного фоторезиста ФН-11 соотношение $C_A/C_{\Pi} \approx 3$, о чем, в частности, свидетельствует зависимость $S_{\text{пор}}^{\lambda}$ от концентрации азидов в слое (рис. 3). Наиболее действенный путь повышения светочувствительности слоев этого класса фоторезистов — увеличение молярной массы полимера при условии сохранения равенства $\sigma = 0$. Светочувствительность слоев ФН-11 практически прямо пропорциональна молярной массе полимерной составляющей ФН-11 [15].

Необходимость учета в (25) коэффициента распределения σ обусловлена тем, что, согласно [16, 21], при фотоллизе ароматических азидов в жестких полимерных матрицах (ПС, ПММА, др.) в отсутствие кислорода основными продуктами (с выходом более 80%) служат вторичные амины — продукты внедрения или псевдовнедрения в связи С—Н полимера нитренов в синглетном или триплетном состояниях. Поскольку в случае диазидов образование вторичных аминов соответствует образованию поперечных связей в полимере, эти результаты дают основание предположить, что в отсутствие кислорода в слоях значение параметра κ близко к единице. Однако экспериментально определяемая пороговая светочувствительность слоев даже по порядку величины соответствует (25) только в случае очень немногих полимеров. К их числу относятся циклизированные натуральный и синтетические каучуки [49]. Введение же диазида в другие полимеры (ПС, ПММА) не приводит к их очувствлению. Светочувствительность слоев равна нулю при отношениях $C_A/C_{\Pi} \approx 30$ ($\sigma \approx 0,97$) [50]. Для очувствления таких полимеров необходимо проведение специальных приемов, обеспечивающих глобулизацию полимера в растворе до введения в него диазида [50, 51]. Опыты по очувствлению силоксановых каучуков (СК), температура стеклования которых ниже 20° , дают основание предположить, что глобулярная надмолекулярная структура полимера в слое более предпочтительна для реакции сшивания макромолекул полимера не только за счет внедрения или псевдовнедрения нитренов в связи С—Н полимера, но и за счет реакции рекомбинации макрорадикалов, образующихся в результате отрыва водорода от связей С—Н полимера нитренами в триплетном состоянии [64]. Для очувствления глобулизованных СК используют как диазиды, так и моноазиды, и фотопциаторы радикальной полимеризации [64].

Параметр κ отличен от единицы в системах, в которых в цепи фотохимических превращений есть конкурирующие реакции. Одна из важнейших таких реакций — реакция кислорода с образующимися при фотоллизе азидов нитренами [54]. При облучении слоев на воздухе параметр κ принимает значения от 0 до 1 [16, 21, 55]. Возможность теоретического расчета параметра κ рассматривается во второй части данной работы.

Из фоторезистов, относящихся к третьему классу, наибольший интерес представляют позитивные фоторезисты на основе *o*-нафтохинондиазидов. Расчет характеристической кривой слоя этих фоторезистов можно проводить с применением выражений (5) и (6). Однако поскольку для позитивных фоторезистов характерно образование продуктов, спектр поглощения которых сдвинут в коротковолновую область по сравнению со спектром исходного вещества [65], в первом приближении можно считать, что $D_0 \gg D_{\infty}$ и $\Delta D \approx D_0$. Тогда решение уравнения (5) можно представить

в виде

$$\alpha(h, t) = \{1 - (1 - e^{-t'}) e^{-D_0 h/h_0}\}^{-1}, \quad (27)$$

где $t' = \frac{\epsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} E_0 t = \frac{\epsilon^{\lambda} \Phi}{N_0} H_0$; а характеристическую кривую

$$D(t) = D_0 + \ln \{e^{-D_0} + e^{-t'} - e^{-(D_0 + t')}\}. \quad (28)$$

Точное согласование теоретической и экспериментальной кривых достигается при учете в (5) величины D_{∞} . Например, для фоторезиста AZ-1350 численные значения параметров $\Delta D/h_0$ и D_{∞}/h_0 равны 0,86 и 0,07 мкм^{-1} соответственно [12]. Отклонения характеристических кривых, рассчитанных с применением (28) и (5)–(6) при указанных параметрах $\Delta D/h_0$ и D_{∞}/h_0 показаны на рис. 4.

Сопоставлением теоретических и экспериментальных характеристических кривых можно оценить константу скорости фотохимической реакции разложения *o*-нафтохинондиазида ($\epsilon^{\lambda} \Phi/N_0$). Для этой цели удобно построить график зависимости t' от H_0 , при которых $D^{\text{теор}}$ соответствует $D_{\text{эксп}}$. О совпадении теории с экспериментом свидетельствует прямая, проходящая через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой равен $\epsilon^{\lambda} \Phi/N_0$. Это значение отличается от тангенса угла наклона прямолинейного участка на кривой $D=f(\ln H_0)$, которым рекомендуют в [65] характеризовать константу скорости фотолитиза светочувствительной компоненты в слое.

Отличительная особенность позитивных фоторезистов при определении сенситометрической кривой состоит в том, что образование рельефа здесь не связано с достижением определенного, не зависящего от условий проявления фотографического эффекта. Стенень конверсии *o*-нафтохинондиазида определяет скорость проявления слоя фоторезиста. Предполагается, что скорость проявления есть некая функция концентрации образующихся карбоксильных групп [2]: $V_n = h_0/t_n = f(C_{\text{соон}}) = f\{\alpha(1-\alpha)C_{\text{хин}}\}$, где $C_{\text{хин}}$ — концентрация *o*-нафтохинондиазида в слое до облучения. Это дает основание использовать при анализе сенситометрических кривых соотношение (7) с учетом того, что в выражении (12) параметр γ_0 есть функция времени проявления. Такие фоторезисты представляют собой типичный пример систем, для которых светочувствительность определяется не только свойствами самого материала, но и условиями его проявления [36]. При стандартизации условий и времени проявления соотношение (7), а в некоторых случаях (10) или (11), можно использовать при анализе сенситометрических кривых в той же мере, как описано выше, в частности, для нахождения зависимости величины γ_0 (или α') от времени и условий проявления. В работах [36, 35] в основу сенситометрии позитивных фоторезистов положено определение характеристической зависимости $V_n f(\ln H_0)$. Не умаляя несколько практической значимости этой зависимости, отметим лишь трудность ее интерпретации для определения внутренних параметров систем. В этом отношении изложенный в данной статье подход к решению поставленной задачи представляется нам более предпочтительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С. 675.
2. Пресс Ф. П. Фотолитография в производстве полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1968. С. 200.
3. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наук. думка, 1985. С. 206.
4. Ложкин Б. Т., Самохин В. Н., Ванников А. В. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 1. С. 17.
5. Шустов М. А., Захаров Ю. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 1. С. 24.
6. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. А 24. № 4. С. 748.
7. Битюрин Н. М., Генкин В. Н., Соколов В. В. // Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. Б 23. № 3. С. 221.
8. Mauser N. Z. // Naturforsch. 1967. В. 226. № 6. S. 569.
9. Mauser N. Z. // Naturforsch. 1979. В. 234. № 12. S. 1264.
10. Воробьев А. Х., Гурман В. С. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 2. С. 148.
11. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия Ленингр. отд-ние, 1975. С. 232.
12. Брудай П., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии. М.: Мир, 1985. С. 494.
13. Введение в фотолитографию/Под ред. Лаврищева В. П. М.: Энергия, 1977. С. 400.
14. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. № 2. С. 84.
15. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. А 19. № 2. С. 385.

16. *Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1979. Т. 24. № 5. С. 388.
17. *Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. Вып. 5. С. 879.
18. *Ляликов К. С., Гаева Г. Л.* // Тр. Ленинградского ин-та киноинженеров, 1967. Вып. 12. С. 153.
19. *Мартыненко А. П., Журавлев Г. И., Кузнецов С. И.* А. с. 438972 СССР // Б. II. 1974. № 29.
20. *Мартыненко А. П., Журавлев Г. И., Кузнецов С. И. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1974. Т. 19. № 3. С. 119.
21. *Треушников В. М., Зеленцова Н. В., Олейник А. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 3. С. 226.
22. *Маслюк А. Ф., Перемышлин А. В., Сопина И. М. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 4. С. 253.
23. *Маслюк А. Ф., Микулин Э. В., Сопина И. М. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. № 5. С. 344.
24. *Павлов А. Н., Уарова Р. М.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1977. Т. 22. № 6. С. 385.
25. *Эфрос Л. С., Юрре Т. А., Даровская Г. Т.* // Электронная техника. Сер. Полу-проводниковые приборы. 1972. Вып. 7. С. 5.
26. *Ляликов К. С., Кири Ю. Э., Ковалева К. А. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1965. Т. 10. № 3. С. 300.
27. *Singh A., Khkle W. S.* // Microelectron and Rel. 1984. V. 24. № 1. P. 165.
28. *Minory Ts., Setsuko O.* // Jap. J. Appl. Physics. 1982. V. 21. № 1. P. 135.
29. *Валиев К. А., Великов Л. В., Душенков С. В. и др.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 1. С. 71.
30. *Мартынова Т. П., Басихин Ю. В.* А. с. 604228 СССР // Б. II. 1981. № 23.
31. *Треушников В. М., Зеленцов С. В., Олейник А. В. и др.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1979. Т. 24. № 3. С. 206.
32. *Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 361.
33. *Радциг В. А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. А18. № 9. С. 1899.
34. *Михайлов А. И., Кузина С. П.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 383.
35. *Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В.* // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. Вып. 3. С. 620.
36. *Боков Ю. С.* Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М.: Радио и связь, 1982. С. 136.
37. *Shahidi J. K., Trebellas J. S., Vong J. A.* // Multifunctional Monomers for UV cure, Paint and Varmish Product. 1974. V. 64. № 18. P. 32.
38. *Гук Е. К., Ельцов А. В., Шуман В. Б., Юрре Т. А.* Фоторезисты – диффузаны в полупроводниковой технологии. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние. 1984. С. 118.
39. Фотохимические процессы в слоях/Под ред. Ельцова А. В. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние. 1978. С. 232.
40. *Tobey A. C.* // Electron. 1979. V. 52. № 17. P. 109.
41. *Юрре Т. А., Шабуров В. В., Ельцов А. В.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19. С. 412.
42. *Shimizu S., Bird G. R.* // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 2. P. 273.
43. *Боков Ю. С., Горсаков В. С., Каложная В. Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. А 18. № 1. С. 63.
44. *Tokao J., Michiaki U., Saburo N.* Polym. Ehg. 1983. V. 23. № 17. P. 935.
45. *Hurosi J., Vakinori H., Fumino.* Пат. 4148655 США. 1979.
46. *Hughes H. G., Keller J. V.* Пат. 4241165 США. 1980.
47. *Динабург В. А., Ерусалимчик И. Г., Зелова В. С.* // Электронная техника. Сер. 11. 1972. Вып. 7. С. 17.
48. *Van Nise N. Z., Farlee R.* Polym. Eng. and Sci. 1977. V. 17. № 6. P. 356.
49. *Зуева Т. А., Треушников В. М., Олейник А. В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. Б 22. № 12. С. 898.
50. *Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. и др.* // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Межвуз. сб. Горьковского ун-та. Горький, 1979. С. 76.
51. *Олейник А. В., Зеленцова Н. В., Треушников В. М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. А 26. № 4. С. 769.
52. *Зубов П. И., Сухарева Л. А.* Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982. С. 273.
53. *Треушников В. А., Фролова Н. В.* // Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. А 25. № 7. С. 1400.
54. *Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В.* // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 4. С. 338.
55. *Зеленцова Н. В., Треушников В. М., Олейник А. В.* // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 5. С. 332.
56. *Треушников В. М., Померанцева Л. Л., Зеленцова Н. В. и др.* Высокомолекуляр. соединения. 1983. Т. Б 25. № 5. С. 327.

57. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 300.
58. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977. Т. 1. С. 300.
59. Заскульников В. М. // Хим. физика. 1983. Т. 3. № 2. С. 249.
60. Шляпингох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. С. 344.
61. Macarand E. G. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 11. P. 3945.
62. Hutchison J., Ledwith A. // Polymer. 1973. V. 14. № 19. P. 405.
63. Reiser A., Wagner H. M. // 2 «The chemistry of the Azido Group» Interscience Publishes. 1971. P. 441.
64. Зуева Т. А., Олейник А. В., Треушников В. М. и др. // Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Тез. докл. VI Всесоюз. конф. Черногловка. 1984. Т. 1. Ч. II. С. 30.
65. Горон А. Г., Боков Ю. С. // Электронная техника. Сер. 6. Микроэлектроника. 1971. Вып. 5. С. 36.

Треушников В. М., Зеленцова Н. В., Олейник Н. В.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Белюсов Б. И., Яцкова Г. И.</i> О новом эффекте формирования рельефа на относительно толстых фотополимерных пленках	241
<i>Захаров Ю. А., Шустов М. А.</i> Предельные характеристики фото- и терморегистрирующих материалов на основе галогенидов тяжелых металлов	245
<i>Диденко А. Я., Лемешко Б. Д., Островский В. А., Мороз П. И.</i> Влияние температуры на электроиндуцированное вуалеобразование и светочувствительность фотографической эмульсии в сильном электрическом поле	252
<i>Чурбаков А. И.</i> Предельные возможности высокоскоростных фоторегистраторов.	255
<i>Власов П. Г., Заборов А. И.</i> Запись радужных голограмм, восстанавливающих многоцветные изображения	258
<i>Апикин В. П., Барладин А. В., Панасюк Л. М.</i> Экспериментальное исследование среднеквадратичной гранулярности фототермопластических носителей с нерегулярной структурой деформации	262
<i>Кошелев К. К., Фролова Г. Ш., Луцки В. П., Крутиков П. А., Орлов П. Г.</i> Свойства прилисовых солей и светочувствительных композиций на их основе	265
<i>Судакова Т. М., Ситдикова П. Г., Блохина П. А., Максимова Л. М., Казымов А. В., Вторгина Н. И., Самуилов Я. Д., Коновалов А. И.</i> Исследование частично кватернированных поли-4-винилпирролидинов различной молекулярной массы в качестве фиксаторов проявляющих красителей	268
<i>Киселев А. П., Кехва Т. Э., Плаченов Б. Т.</i> Малые кластеры серебра и релаксационные процессы в монокристаллах хлорида серебра	271
<i>Беленков В. В., Рахманов С. К., Кузьмичев А. А., Халюк В. И.</i> Разрешающая способность тонких пленочных слоев медь-подвид свинца с физическим проявлением	277
<i>Савицкий И. В., Шютюк О. П., Корнелюк В. И., Матковский А. О.</i> Радиационно-стимулированные изменения спектральных характеристик пропускания электрофотографических слоев селенида мышьяка	281
<i>Болотников Ф. С., Соколов Ю. С.</i> Зависимость оптической плотности и коэффициента контрастности фотографического слоя, проявленного в условиях интенсивного гидродинамического режима, от параметров массопереноса	286

Краткие сообщения

<i>Бернвальд С. А., Потапович С. П., Князева Э. Б., Гафт С. П., Петрушкина З. Л.</i> Сохраняемость изображений на фотографических бумагах с прямым получением изображения	291
<i>Большаков В. И., Ломаченкова Т. А.</i> Микрофотометрирование изображения мира целью переменной ширины	293
<i>Денисюк Н. Ю., Акимов И. А.</i> Определение стабильности первичных центров скрытого изображения в модельных слоях хлорида серебра методом импульсной электропроводности	296
<i>Зимкин Е. А.</i> К вопросу о действии тиоцианата на химическое созревание фотографической эмульсии	298
<i>Кольцов Ю. И.</i> Диаграммы фоторастворимости двухкомпонентных позитивных фоторезистов с обоими фотоактивными компонентами	300
<i>Клюев В. Г., Семенов В. И., Кушнир М. А.</i> Светочувствительные люминесцирующие пленки сульфида кадмия, полученные химическим осаждением	303
<i>Родионова Г. И., Тучин Ю. Г., Лебедева Т. Е., Паргалла И. А., Эрлих Р. Д.</i> Фотолит антрахинондиазидов при низких температурах	305

Обзоры

<i>Треушников В. М., Зеленцова И. В., Олейник И. В.</i> Кипетические закономерности протекания фотохимических реакций в слоях фоторезистов и светочувствительности фоторезистов. I	308
--	-----

Технический редактор *Е. С. Кузьмишкина*

Сдано в набор 11.05.87 Подписано к печати 26.06.87 Т-15713 Формат бумаги 70×108^{1/4},
 Высокая печать Усл. печ. 7,0 Усл. вр. отт. тыс. 32,7 Уч.-изд. л. 7,9 Бум. л. 4,5
 Тираж 444 экз. Зак. 438

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

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. П.

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. П., 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*

Цена 90 к.
Индекс 70290

*В магазинах «Академкнига»
имеются в продаже:*

Кедров Б. М.

МИРОВАЯ НАУКА И МЕНДЕЛЕЕВ.

К ИСТОРИИ СОТРУДНИЧЕСТВА ФИЗИКОВ И ХИМИКОВ РОССИИ
(СССР), ВЕЛИКОБРИТАНИИ И США. 1983. 253 с. 2 р. 10 к.

Данная книга — первый в мировой литературе опыт многопланового анализа развития представлений о веществе, начиная с Бойля, Ньютона и Ломоносова и кончая серединой XX века. В ней рассмотрено творчество Д. И. Менделеева как центральной фигуры современного учения о веществе. Работа освещает вопрос о творческой взаимосвязи между русскими и западными, особенно английскими, физиками и химиками последних двух столетий.

Работа предназначена для специалистов в области истории науки, химии и философии.

ХИМИЯ НАШИМИ ГЛАЗАМИ. 1981. 527 с. 4 р. 20 к.

Сборник содержит статьи выпускников химического факультета МГУ 1957 года по фундаментальным проблемам строения вещества, физической, неорганической и аналитической химии, органического синтеза и химии живой материи. Книга отражает взгляды целого поколения советских химиков, активно развивающих отечественную науку.

Книга рассчитана на химиков — научных работников, инженеров, преподавателей и студентов химических вузов.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов «Книга-почтой» «Академкнига»:

252030 Киев, ул. Пирогова, 4;

197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7;

117192 Москва, Мичуринский проспект, 12;

630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22.