

П-1336

21

ISSN 0502-823X

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ
НАУЧНОЙ
ФОТОГРАФИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРОБЛЕМЕ
«ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ»
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том XXI

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ
РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1982

П-1336

П101773

Успехи научной фотографии.

Т.21.

М., 1982

3-10

П101773

Успехи научной фотографии. Т. 21. Предельные свойства фотографических регистрирующих сред. М.: Наука, 1982.

Сборник посвящен теоретическому обсуждению предельных характеристик фотографических регистрирующих сред, взаимосвязи между различными характеристиками фотоматериалов. Оцениваются пределы достижимой светочувствительности в видимой и ИК-областях спектра.

Сборник предназначен для фотохимиков и специалистов, занимающихся разработкой и совершенствованием способов регистрации оптической информации.

Редакционная коллегия:

члены-корреспонденты АН СССР К. В. ЧИБИСОВ (ответственный редактор),

М. В. АЛФИМОВ (зам. ответственного редактора),

доктор физико-математических наук К. С. БОГОМОЛОВ,

доктора технических наук К. В. ВЕНДРОВСКИЙ, В. И. ШЕБЕРСТОВ,

кандидат физико-математических наук Т. Д. СЛАВНОВА

(ответственный секретарь),

кандидат технических наук В. Н. СИНЦОВ, Е. Н. ПРИБЫЛОВА

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник «Успехи научной фотографии» (т. XXI) посвящен проблеме предельных свойств фотографических регистрирующих сред. Составители сборника считают необходимым пояснить, какое значение, по их мнению, имеют исследование и установление предельных характеристик фотографических материалов.

Хорошо известен прогресс процессов фотографической регистрации изобразительной информации за время существования фотографии, т. е. за период примерно с 1839 г. Практически достигнутая светочувствительность галогеносеребряных фотографических материалов за эти годы возросла в миллионы раз, спектральная чувствительность их расширилась далеко как в ИК-, так и в УФ-область, включая области рентгеновских и ионизирующих излучений; разработаны совершенные способы цветной фотографии, осуществлены запись и воспроизведение информации в реальном масштабе времени, разработаны способы высокоскоростной киносъемки с частотой до 500 млн. кадров в секунду и т. д. Однако стремительный социальный и технический прогресс современной жизни не может удовлетвориться этими достижениями и предъявляет все новые и новые требования к фотографической технике, т. е. требует ее дальнейшего и непрерывного совершенствования. Такое совершенствование, несомненно, происходит, но темпы его, в рамках традиционных способов фотографической регистрации информации, становятся все более медленными и связаны со все большими усилиями и затратами.

Указанное обстоятельство вполне закономерно, так как любой технический процесс имеет некоторый естественный предел своих возможностей и сферы своего применения. Замедленный темп прогресса в области галогеносеребряных фотографических систем связан, очевидно, с тем, что развитие этих систем приблизилось к своему естественному, теоретическому пределу.

Чем же определяются предельные характеристики фотографических процессов? Прежде всего, конечно, фундаментальными законами физики. Например, как бессмысленно пытаться построить вечный двигатель или сконструировать средство транспорта со сверхсветовой скоростью, точно так же было бы бессмысленно пытаться найти фотографическую систему, в которой элемент этой системы (молекула, агрегат молекул и т. п.) начинал бы работать в результате поглощения доли кванта света. Но если бессмысленность таких попыток очевидна, значительно труднее бывает установить специфические закономерности и ограничения, относящиеся к исследуемому процессу, в нашем случае — к процессу получения фотографических изображений. Так, было бы весьма заманчиво получить фотографический материал с чрезвычайно высокой светочувствительностью (допустим, 10^{10} ед. ГОСТа) и одновременно с весьма высокой разрешающей способностью (допустим, 10^5 мм⁻¹). Однако изучение основных законов построения фотографического (и не только фотографического) изображения показывает, что выполнение указанного требования принципиально невозможно, поскольку возрастание разрешающей способности R неизбежно связано с понижением светочувствительности S (эта взаимосвязь выражается в общем случае формулой $SR^n = \text{const}$).

Изучение принципиальных ограничений технических возможностей фотографических процессов — увлекательная и очень важная задача. Оценка предельных характеристик показывает, что наряду с принципиальными ограничениями зачастую существуют ограничения технические,



которые в результате систематической работы можно преодолеть. Например, известно, что на бессеребряных фотографических материалах до настоящего времени достигнут значительно более низкий уровень светочувствительности, чем на галогеносеребряных материалах. Между тем это обстоятельство, по-видимому, не обусловлено какими-то принципиальными ограничениями, а связано лишь с недостаточной разработанностью процессов на бессеребряных материалах.

Широкое обсуждение проблемы предельных свойств фотографических регистрирующих сред на Всесоюзной конференции было проведено в СССР впервые в 1979 г. Понятно, что встреча ученых, при всей ее плодотворности, не могла решить всех вопросов, относящихся к этой важной, но и весьма сложной проблеме. Поэтому многие доклады, прочитанные на конференции, а следовательно, и статьи этого сборника подняли проблемы и наметили пути их решения, но не дали окончательных ответов на поставленные вопросы.

Сборник состоит из четырех разделов. В первом разделе рассмотрены основные факторы, определяющие предельные свойства фотографических материалов, обсуждается вопрос о предельных фотографических характеристиках бессеребряных светочувствительных материалов, причем особое внимание уделено факторам, лимитирующим фотографическую чувствительность. Второй и третий разделы сборника посвящены отдельным практически весьма важным аспектам формирования фотографических характеристик светочувствительных материалов. Здесь рассмотрены такие вопросы, как квантовая чувствительность и квантовая эффективность фотографических материалов. Существенное внимание уделено механизму, эффективности и предельным возможностям спектральной сенсibilизации. Несколько статей посвящено предельным характеристикам бессеребряных материалов, таких, как полимерные регистрирующие слои, электрофотографические материалы на основе фотофазовых превращений и др. Обсуждается также влияние электрического поля на фотографический процесс на галогеносеребряных материалах.

В последнем, четвертом, разделе сборника обсуждаются предельные фотографические характеристики фотохромных неорганических материалов.

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

К. В. Вейдровский

УДК 771.534.1

ФАКТОРЫ, ОГРАНИЧИВАЮЩИЕ ПРЕДЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

Проблему предельных свойств фотоматериалов впервые поставил и попытался решить в начале 40-х годов Брускальони [1]. Но эта работа не привлекла тогда особого внимания специалистов. Вновь проблема была поставлена почти 20 лет спустя [2—4]. Тогда же Королевское фотографическое общество Великобритании провело симпозиум на эту тему, на котором был организован «Конкурс светочувствительности» с участием ученых из разных стран [5]. Эти и последующие публикации продвинули решение задачи далеко вперед [6—10].

Интерес к этой проблеме вполне понятен. Уже давно замечено, что рост светочувствительности черно-белых галогеносеребряных фотоматериалов за последние десятилетия сильно замедлился. В качестве примера приведем рис. 1 [11, 12].

Оценка предельных возможностей фотографического слоя важна не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Хорошо известно, что по мере приближения к теоретическому пределу характеристик какой-либо системы их достижение быстро замедляется, зато стремительно возрастают расходы на него. Это естественная взаимосвязь, и ее следует учитывать при оценке технико-экономических показателей новых разработок.

С другой стороны, анализ предельных возможностей той или иной системы неизбежно выявляет факторы, ограничивающие возможности ее совершенствования. С этой точки зрения очень показательным, что интерес к предельным характеристикам фотографических слоев за последние годы в значительной мере обратился в сторону новых, бессеребряных, материалов [7, 10]. Хорошо известно, что, несмотря на все усилия, новые разработки фотохимиков по светочувствительности намного уступают традиционным. Это побуждает исследователей к анализу того, что в принципе может быть достигнуто на такого рода материалах, т. е. к выявлению наиболее перспективного процесса из бесконечно растущего числа вариантов.

В целом за прошедшие два десятилетия проделана большая работа и выявлены те основные принципиальные ограничения, которые определяют предельные возможности фотографических материалов. Можно выделить три основных условия, ограничивающие возможности получения высокой чувствительности фотографических слоев:

- 1) фотографический слой должен работать с квантовым выходом, близким к единице;
- 2) должно быть обеспечено достаточно большое усиление первичного изображения;
- 3) фотографический слой должен иметь минимальный уровень фона.

Видимо, не требует доказательства первое условие, а именно то, что для создания светочувствительных слоев необходимы системы с достаточно большим квантовым выходом, т. е. такие системы, в которых поглощение каждого кванта света почти наверняка вызывает изменение одной молекулы светочувствительного вещества. Менее очевидно то, что любая фотограfiче-

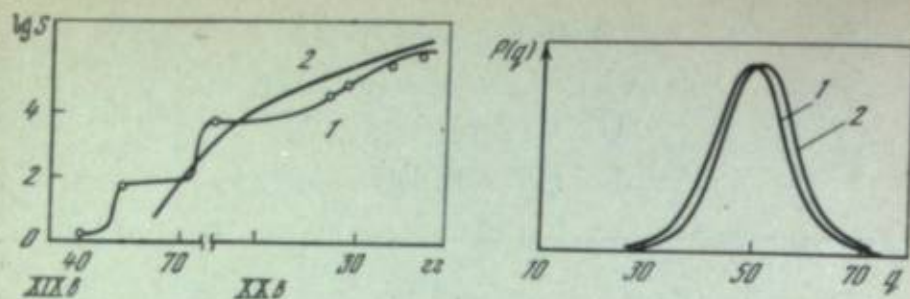


Рис. 1. Изменение максимальной светочувствительности фотографических слоев в процессе развития фотографии
1 — по данным работы [11]; 2 — [12]

Рис. 2. Распределение числа фотонов в штрихе (1) и промежутке (2) изображения миры при среднем их числе 50 (1) и 51 (2) фотонов

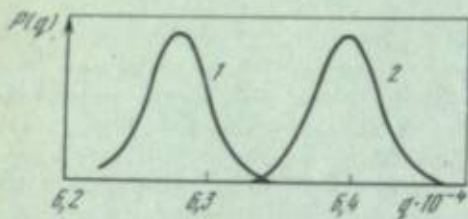


Рис. 3. Распределение числа фотонов в штрихе (1) и промежутке (2) изображения миры при среднем их числе 62 500 (1) и 63 750 (2) фотонов

ская система, сравнимая по светочувствительности с современными фотографическими материалами, должна быть системой с усилением. Нагляднее всего здесь был бы простой пример. Фотоматериал светочувствительностью 100 ед. ГОСТа, чтобы образовать среднее по плотности почернение, должен поглотить не менее 10^9 фотонов на 1 мм^2 . При 100%-ном почернении, должен это означать, что будет образовано 10^9 молекул, или $6 \cdot 10^{-14}$ моль. Увидеть вещество в такой концентрации весьма затруднительно. Это тем более относится к деталям изображения размерами в сотые доли миллиметра, так как в них вещества будет еще меньше. Для примера можно указать, что на один штрих резольвометрической миры при частоте 100 мм^{-1} приходится всего $1,5 \cdot 10^{-17}$ моль. Обычно принимаемый порог различения равен примерно 2%. Следовательно, без усиления потребовалось бы увидеть разницу в $3 \cdot 10^{-19}$ моль вещества. Благодаря проявлению достигается усиление примерно в 10^{10} раз. Это позволяет сделать видимыми результаты действия света на фотографический слой.

Надо оговориться, что усиление в основном необходимо для увеличения контраста полученного изображения. Усилением нельзя компенсировать недостаточный квантовый выход первичного процесса. Никаким проявлением или другим методом усиления нельзя восполнить неэффективное поглощение света в слое. Проявляется только то, что уже есть в слое, т. е. используется уже потенциально реализованная светочувствительность. Усиление не может также изменить фундаментальные соотношения между светочувствительностью слоя и его разрешающей способностью, хотя неудачно выбранный способ усиления может его ухудшить.

Пожалуй, наиболее важным достижением в исследовании предельных соотношений для фотографических слоев является именно осознание этой фундаментальной связи между разрешающей способностью и светочувствительностью. Ее существование предполагал еще Брускальони в упоминавшейся работе, основной вывод которого сводится к тому, что при разности освещенности штрихов и промежутков миры в 2% на штрих падает не менее 50 фотонов и, зная площадь штриха, можно определить максимально возможную светочувствительность при данных требованиях к разрешению.

Однако такой подход следует считать лишь первым и очень грубым приближением. Квантовая природа света не просто ограничивает минимально возможную порцию световой энергии. Она является также причиной того,

что при постоянной энергии источника число излучаемых в единицу времени фотонов флуктуирует около среднего значения. Поэтому, когда экспозиция очень мала, можно с уверенностью говорить только о ее среднем значении. Истинная величина экспозиции на данном небольшом участке становится величиной неопределенной, случайной. При среднем числе излучаемых в единицу времени фотонов q среднее квадратичное отклонение их числа равно \sqrt{q} .

В приведенном примере средняя величина флуктуаций на темном штрихе составит $\sqrt{50}$, а на светлом $\sqrt{51}$, т. е. величина флуктуаций в обоих случаях будет ~ 7 фотонов. Распределение числа фотонов в штрихе и промежутке показано на рис. 2. Ясно, что флуктуации гораздо больше разницы между средними экспозициями в штрихе и промежутке, так как расстояние между максимумами кривых соответствует разнице всего в один фотон. Кривые распределения практически совпадают, поэтому обнаружить разницу невозможно и, следовательно, при условии, выдвинутом Брускальони, изображения миры мы не получим.

Чем больше требования к надежности различения экспозиций, тем меньше должны быть флуктуации относительно той разницы экспозиций, которую мы хотим зарегистрировать. По данным Роуза [13], это значение должно быть не менее чем $5\sqrt{q}$. Нетрудно убедиться, что в приведенном примере минимальное среднее число фотонов, падающих на темный штрих, должно быть при таком условии не 50, а не менее 62 500, чтобы отличаться на $5\sqrt{62\,500} = 1250$, т. е. на 2% числа фотонов, падающих на светлый штрих. В этом случае, как видно из графиков на рис. 3, кривые распределения отчетливо разделены и мы можем различить штрихи и промежутки.

Разница между грубым приближением и оценкой, учитывающей статистическую природу света (50 и 62 500), превышает три порядка. Отсюда видно, что при определении предельной светочувствительности фотослоя важнейшей характеристикой оптического сигнала служит отношение сигнал/шум, т. е. отношение полезного приращения экспозиции Δq на данном участке слоя к шуму, т. е. к флуктуациям на том же участке \sqrt{q} . Чем больше это отношение $K = \Delta q / \sqrt{q}$, тем лучше различимость деталей. И наоборот, при постоянной величине K различимость деталей изображения на фоне шумов остается неизменной. Таким образом, при заданной степени различимости деталей K есть величина постоянная. Коэффициент K — отношение сигнал/шум, собственно, и есть критерий различения. Но тогда при заданных требованиях к качеству передачи штрихов миры константой является и величина q . Это следует из самого определения величины K , записанной в виде

$$K = (\Delta q / q) (q / \sqrt{q}) = C \sqrt{q}. \quad (1)$$

В новой записи появилась в явной форме величина C — контраст действующего на слой изображения. Она уже использовалась в приведенных выше примерах, где ей была дана фиксированная величина 2%. Ясно, что если C задано, а K неизменно, то остается постоянной и величина q в формуле (1). Это означает, что идеальному слою при заданных требованиях к различимости штрихов миры и контрасте миры требуется всегда одно и то же число фотонов q на элемент миры независимо от площади элемента. Отсюда следует, что общее число фотонов на единицу площади фотоматериала $Q = q/A$. Тогда выражение для отношения сигнал/шум можно переписать в виде

$$K = C \sqrt{QA}. \quad (2)$$

Так как в это выражение входит число фотонов на единицу поверхности слоя Q и площадь наименьшего обнаруживаемого элемента A , то оно описывает взаимную связь между светочувствительностью и разрешающей способностью фотослоя. Эта формула, в несколько иной форме, была предложена более 30 лет назад Роузом [14].

Из формулы следует, что можно получить сколь угодно большую светочувствительность за счет разрешающей способности, потому что во сколько раз увеличивается величина A , во столько же раз уменьшается величина Q . Но в действительности этот обмен не может быть беспредельным из-за фона, т. е. третьего из упомянутых выше ограничений. Чтобы убедиться в этом, воспользуемся формулой Роуза для расчета предельной светочувствительности и разрешения идеальных слоев.

Прежде чем проводить такие расчеты, надо определить, что мы будем считать критерием светочувствительности. В обычной фотографии в качестве критерия часто применяется оптическая плотность 0,85—0,90 над плотностью вуали. Поскольку вуаль обычно равна 0,05—0,10, то, следовательно, можно принять, что критериальная плотность примерно на порядок больше плотности фона. По аналогии примем за критерий светочувствительности такую экспозицию, которая приводит к появлению некоторого продукта в десять раз больше, чем его имелось в слое без действия света. Такой фон, состоящий из примесей, по своим свойствам, неотличимым от результата воздействия на слой полезной экспозиции, имеется в любом фотографическом материале.

Можно сказать, что фотографический слой, как любой канал связи, имеет шум. Ценой соответствующих затрат их можно беспредельно уменьшать. Но и стоимость системы будет при этом расти, потому что отсутствие шумов означает нулевую энтропию системы, а чтобы ее достичь и поддерживать, нужно бесконечно большое количество энергии. Поэтому наличие фона надо рассматривать как принципиальное ограничение возможности повышения светочувствительности. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим два примера. В обоих случаях это будут слои идеальные, т. е. такие, в которых каждый фотон не пропадает даром. Его действие локализовано в пределах того участка слоя, куда он попал, и в то же время слой может обеспечить сколь угодно большое усиление.

Формулу Роуза для удобства подсчетов и наглядности запишем в несколько измененном виде, связав величину минимальной обнаруживаемой детали A с разрешающей способностью R . Для этого положим, что минимальная обнаруживаемая площадь имеет форму квадрата со стороной, равной ширине штриха мери (см). Тогда

$$A = 10^{-2}/(2R)^2. \quad (3)$$

Полагая, в соответствии с Роузом, что $K = 5$, получаем

$$R = C \sqrt{Q/10^4}. \quad (4)$$

Конечно, коэффициент K может быть и несколько иным, как иными могут быть и предположения о минимальном размере и форме разрешаемого элемента. Это не меняет логики рассуждений и не сказывается существенно на результате.

Светочувствительность в единицах ГОСТа определяется как $S = 10/H$ лк⁻¹·с⁻¹, где H — экспозиция, соответствующая критерию светочувствительности. Так как для белого света $1 \text{ лк} \cdot \text{с} \approx 10^{12}$ фотон/см², то

$$S = 10^{12}/Q. \quad (5)$$

Объединяя формулы для светочувствительности и разрешающей способности, получаем (ед. ГОСТа)

$$S = 10^8 C^2 R^{-2}, \quad (6)$$

или в энергетических единицах (см²/Дж)

$$S = 3 \cdot 10^{14} C^2 R^{-2}. \quad (7)$$

Сначала рассчитаем светочувствительность и разрешающую способность обычных высокочувствительных галогеносеребряных слоев. Такой слой имеет около $4 \cdot 10^8$ микрокристаллов на 1 см². Из них микрокристаллов вуали около 1%, т. е. $4 \cdot 10^6$. Следовательно, проэкспонировать надо $4 \cdot 10^7$ зерен, что в случае идеального слоя требует $\sim 4 \cdot 10^7$ фотонов. Подставляя $Q =$

$= 4 \cdot 10^7$ в формулы (5) и (6), получаем, что для такого слоя предельная светочувствительность равна 250 000 ед. ГОСТа при разрешении по мери абсолютного контраста 63 мм⁻¹. Реальные слои с таким количеством микрокристаллов на единицу поверхности имеют примерно то же разрешение, но светочувствительность в 100 раз меньше. Это вполне естественно, так как квантовая эффективность детектирования галогеносеребряных слоев равна примерно 1% [15—17]. Поэтому расчетная светочувствительность идеального слоя должна быть примерно в 100 раз больше, чем у реальных слоев.

Убедившись в том, что излагаемый подход позволяет получать удовлетворительные результаты, можно повторить расчеты для слоя с более мелкими размерами светочувствительных элементов. Возьмем, например, слой, в котором вместо относительно крупных микрокристаллов будут светочувствительные молекулы. Так как элементы стали много мельче, то их, естественно, стало много больше на единицу поверхности слоя. Точную цифру указать трудно, но 10^{16} молекул на 1 см² будет близко к истине [10]. Заметим, что число элементов во всех случаях довольно жестко определяется необходимостью достаточно полного поглощения света. Если элементов слишком мало, то большая часть света будет проходить слой, не поглотившись, что приведет к потере светочувствительности. Чрезмерный нанос тоже не приносит пользу, потому что одновременно с увеличением количества светочувствительного вещества увеличивается и количество примесей, т. е. уровень фона.

Примем уровень фона для бессеребряного материала, как и в первом случае, равным 1% общего количества молекул. Поскольку мы приняли, что на 1 см² имеется 10^{16} молекул, то молекул фона будет 10^{14} . Следовательно, должно быть поглощено по меньшей мере 10^{12} фотонов, т. е. $S = 10^{12}/10^{12} = 1$ ед. ГОСТа.

Разрешающую способность в этом случае можно и не рассчитывать. Ясно, что она будет того же порядка, что и размер молекул. Подстановка в формулу (6) подтверждает это: $R = \sqrt{10^{12}/10^4} = 3,3 \cdot 10^3$ мм⁻¹. Физического смысла эта цифра не имеет, так как период такой решетки на два порядка меньше длины световой волны. Она говорит о том, что молекулярная структура такого слоя не будет накладывать ограничений на разрешающую способность. Зато расчет показывает, какие ограничения накладывает на светочувствительность наличие фона. Светочувствительность молекулярного слоя мала только из-за фона. Здесь не может помочь никакое проявление или другие виды усиления. Если частицы малы, то их неизбежно должно быть много и, следовательно, много будет частиц, образующих фон. Соответственно для экспонирования потребуется много фотонов. Важно, что фотонов всегда требуется заметно больше, чем уже прореагировавших без света молекул. Если бы в расчете бессеребряного слоя мы приняли уровень фона не 1%, а, скажем, 0,01%, то светочувствительность возросла бы до 1 ед. ГОСТа. Но разрешающая способность при этом, понятно, уменьшилась бы в $\sqrt{10}$ раз и т. д.

В наших примерах для наглядности и упрощения выкладок мы рассматривали экспозиции, далекие от пороговых. При расчете пороговой светочувствительности влияние фона на светочувствительность и разрешение гораздо заметнее, так как фон снижает контраст изображения. Существенно, что в приведенных примерах не имеет значения природа светочувствительного вещества. Ограничения накладываются только флуктуациями фотонов и числом элементов фона. Поэтому на слое с молекулярными размерами светочувствительных элементов в принципе можно получить ту же светочувствительность, что и на слоях с микрокристаллами галогенида серебра. Надо только, чтобы было достаточное усиление и уровень фона такой же, как в галогеносеребряных слоях. В примере с галогеносеребряным слоем фон составлял $4 \cdot 10^6$ микрокристаллов на 1 см². В бессеребряном слое, содержащем 10^{16} мол./см², чтобы обеспечить $4 \cdot 10^6$ молекул фона на 1 см², потребовалась бы степень очистки $4 \cdot 10^{-10}$. Светочувствительность такого бессеребряного слоя, если будет обеспечено неограниченное усиление, не вносящее

потерь, достигнет, как и у идеального галогеносеребряного слоя, 250 000 ед. ГОСТ, а разрешение соответственно 63 мм⁻¹.

Таким образом, для того чтобы создать бессеребряный слой, по свойствам приближающийся к галогеносеребряному, недостаточно найти вещество с большим квантовым выходом и способ усилить первичное изображение. Необходимо, чтобы отдельные частицы этого вещества поглощали много света. Тогда на единицу поверхности можно будет нанести сравнительно немного этих частиц. Соответственно при данной степени очистки вещества уровень фона будет невелик и он мало скажется на светочувствительности. Если же отдельные частицы слабо поглощают свет, то их должно быть очень много на единицу поверхности слоя.

Чтобы компенсировать возрастание фона, связанное с увеличением количества частиц, потребуется очень высокая степень очистки вещества. Используя формулы (5) и (6), можно увидеть, что для достижения светочувствительности 1000 ед. ГОСТ идеальный бессеребряный слой с 10¹⁰ элементов на 1 см² должен иметь долю примесей не более 10⁻⁵. Для бессеребряного слоя с такой же квантовой эффективностью детектирования, как у галогеносеребряного, т. е. около 1%, для достижения той же светочувствительности допустимо содержание примесей уже не более 10⁻⁷. Если сравнить эти цифры с обычными значениями для технических продуктов — 10⁻¹—10⁻², то становятся очевидными трудности задачи, особенно если учесть, что речь идет о больших количествах материала, необходимого для промышленного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Brucaglioni R.* — *Ottica*, 1940, vol. 5, p. 340; 1941, vol. 6, p. 57.
2. *Вендровский К. В., Шеберстов В. И.* — *Жури. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*, 1959, т. 4, с. 138—139.
3. *Вендровский К. В., Бекунев В. А., Шеберстов В. И.* — *Жури. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*, 1961, т. 6, с. 367—369.
4. *Friessner H.* — *J. Phot. Sci.*, 1961, vol. 9, p. 379—383.
5. *Concours de sensibilité.* — *J. Phot. Sci.*, 1961, vol. 9, p. 248.
6. *Bird G. R., Jones R. C., Ames A. E.* — *Appl. Opt.*, 1969, vol. 8, p. 2389—2405.
7. *Bird G. R.* — *Phot. Sci. and Eng.*, 1973, vol. 17, p. 261—267.
8. *Berg W. F.* — *Signal AM*, 1975, vol. 3, p. 177.
9. *Вендровский К. В., Кацман В. Д.* — *Жури. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*, 1978, т. 23, с. 302—316.
10. *Leenders L. H. G.* — *J. Phot. Sci.*, 1978, vol. 26, p. 234—240.
11. *Чибисов К. В.* — *Успехи науч. фотографии*, 1948, т. 1, с. 5.
12. *Brown R. J. T., Faellens P.* *Brit. Kinetogr.*, 1960, vol. 37, p. 84—90.
13. *Poys A.* *Зрение человека и электронное зрение.* М.: Мир, 1977. 216 с.
14. *Rose A.* — *J. Soc. Motion Picture and Telev. Eng.*, 1946, vol. 47, p. 273.
15. *Jones R. C.* — *Phot. Sci. and Eng.*, 1958, vol. 2, p. 57—65.
16. *Shaw R.* — *J. Phot. Sci.*, 1965, vol. 13, p. 308.
17. *Вендровский К. В., Вейцман А. Н., Пташечник В. М.* — *Жури. науч. и прикл. фотографии и кинематографии*, 1972, т. 17, с. 426.

В. И. Шеберстов, М. С. Бородкина, К. В. Вендровский

УДК 77.01:53

ПРЕДЕЛЬНАЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ БЕССЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Для развития фотографических процессов за последние годы характерно непрерывно возрастающее внимание к процессам на бессеребряных светочувствительных материалах. Это обусловлено специфическими достоинствами указанных процессов, такими, например, как простота записи и воспроизведения информации, цикличность процесса, запись и передача информации в реальном масштабе времени, весьма высокая емкость регистрации информации и др. [1]. Острый дефицит серебра [2] и попытки исклю-

чить этот драгоценный металл из фотографических материалов имеют, по видимому, относительно малое значение для стимулирования развития процессов на бессеребряных материалах, поскольку процесс на галогеносеребряных материалах при должной постановке дела может быть осуществлен при почти полностью замкнутом цикле расходования и возврата серебра.

Однако в то время как по некоторым характеристикам бессеребряные материалы превосходят галогеносеребряные, по уровню предельно достигнутой фотографической чувствительности все они заметно уступают галогеносеребряным материалам (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная характеристика фотографических материалов

Материал	Светочувствительность, см ² /Дж	Литература
Комплект «Polaroid Type 410»	10 ¹¹ (10 000 ед. ASA)	[3]
Фотопленка «Royal-X-Pan Kodak»	2·10 ⁹ —10 ¹⁰ (1000 ед. ГОСТа)	[3, 4]
Селеновые электрофотографические слои	10 ⁷ —10 ⁸ (1—10 ед. ГОСТа)	[5]
Диазоматериалы	10 ⁶ —10 ¹	[3, 6]
Фотохромные слои	10 ¹ —10 ²	[3, 6—8]

В связи с этим возникает вопрос, обусловлено отставание по светочувствительности какими-то принципиальными ограничениями, присущими бессеребряным материалам, или объясняется лишь недостаточной разработанностью систем? Уместно поставить вопрос и в более широком плане: какие именно факторы определяют и лимитируют светочувствительность фотографических материалов? Очевидно, решающим фактором здесь является высокий эффективный квантовый выход процесса ф. Однако высокий квантовый выход фотохимического или фотофизического процесса еще недостаточное условие высокой фотографической чувствительности системы.

За первичную и основную характеристику результатов фотографического процесса (за критерий светочувствительности) целесообразно принять некоторую оптическую плотность D конечного изображения, превышающую оптическую плотность неэкспонированных участков слоя. Светочувствительность фотографических материалов следует выражать в энергетических, а не в фотометрических величинах, поскольку спектральная область чувствительности бессеребряных материалов лежит во многих случаях не в видимой, а в УФ-области спектра.

Определим эффективный квантовый выход фотографического процесса:

$$\varphi = m/\Phi, \quad (1)$$

где Φ — число фотонов, которое поглотил 1 см² светочувствительного слоя, причем образовалось m молекул (или атомов) конечного продукта, создающего почернение $D = 1$.

Приняв, что поглощение вещества, образующего конечное изображение, следует закону Бугера—Ламберта—Бера, при $D = 1$ можно записать

$$D = 1 = ecl, \quad cl = 1/e, \quad (2)$$

где e — молярный коэффициент поглощения; c — концентрация (М) вещества, образующего изображение; l — толщина слоя изображения.

В объеме слоя толщиной l и площадью 1 см² содержится m молекул, а в 1 л (10³ см³)

$$m = 10^{-3}cNl = 6 \cdot 10^{20}cl = 6 \cdot 10^{20}/e. \quad (3)$$

Здесь N — число Авогадро. Следовательно,

$$\Phi = m/\varphi = 6 \cdot 10^{20}/e\varphi. \quad (4)$$

Энергия E , поглощенная 1 см² светочувствительного слоя, равна

$$E = \Phi h\nu = 6 \cdot 10^{20} hC'/e\varphi\lambda, \quad (5)$$

где h — постоянная Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); C' — скорость света (10^{10} см/с); λ — длина волны (см) активничного излучения, действующего при экспонировании на светочувствительный слой.

Светочувствительность (см²/Дж·моль)

$$S = 1/E_{D=1} = K\lambda e\varphi, \quad (6)$$

где $K = 1/(6 \cdot 10^{20} hC') \approx 83,8$. (В размерности S появился моль⁻¹, поскольку мы учитываем e конечного продукта.)

В фотографических процессах без усиления (в процессах прямого почернения) величина квантового выхода не может быть больше единицы, во многих случаях она меньше единицы. Если мы примем $\varphi = 1$ и зададим величины λ и e , то величина S , вычисленная по формуле (6), представляет собой предельную величину фотографической чувствительности материалов в процессах без усиления.

Относительно величины e , необходимой для вычисления S , известно следующее. Фотометрический эквивалент проявленного серебра лежит в интервале от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ г/см² [9]. Оптическую плотность $D = 1$ создает количество серебра от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ моль/см². В 1 л будет находиться от $1 \cdot 10^{-3}$ л⁻¹ до $5 \cdot 10^{-3}$ л⁻¹ моль.

Из формулы (2) понятно, что $e = 1/cl$. Искомая величина e изменяется от $1 \cdot 10^3$ до $0,2 \cdot 10^3$ л/(моль·см). Для других металлических отложений (никель, медь и т. п.) величины e того же порядка. Что касается органических красителей, образующих изображение в ряде процессов (например, в диазотипии, в фотохромном процессе и др.), то известно [10—12], что величины e в максимуме поглощения красителей лежат обычно в интервале от 10^3 до 10^5 л/(моль·см). Принимая во внимание, что проявленное серебро поглощает свет более или менее равномерно во всей видимой области спектра, а величины $e = 10^3 \div 10^5$ относятся к максимумам поглощения красителей, светопоглощение красителей, как правило, не превышает светопоглощения серебра.

Приняв $\varphi = 1$ и задав значения λ и e , легко вычислить, используя формулу (6), предельную светочувствительность S (см²/Дж·моль) материалов в процессах без усиления (табл. 2).

Таблица 2

Предельная светочувствительность материалов в процессах без усиления

e	$\lambda, 10^{-4}$ см					
	2	3	4	5	6	7
$0,2 \cdot 10^3$	0,3	0,5				
$1 \cdot 10^3$	1,7	2,5	0,6	0,8	1,0	1,2
$1 \cdot 10^4$	17	25	3,3	4,1	5	5,8
$1 \cdot 10^5$	170	250	33	41	50	58
			330	410	500	580

Примечание. λ относится к поглощению света исходным светочувствительным веществом, а не конечным продуктом реакции, строящим изображение.

Поскольку в видимой области спектра средняя величина e едва ли превышает 10^3 — 10^4 л/(моль·см), мы можем утверждать, что предельная светочувствительность фотографических материалов в процессах без усиления не может быть больше 10^3 — 10^4 см²/Дж·моль. Высокая светочувствительность галогеносеребряных материалов целиком обусловлена высо-

кой степенью усиления. Так, в работе [13] показано, что высокая светочувствительность (1000 ед. ГОСТа или 10^{10} см²/Дж) фотопленки «Royal-X-Ray Kodak» обусловлена степенью усиления 10^{10} (следовательно, первичная чувствительность этой пленки около 10^{-7} ед. ГОСТа или 10^6 см²/Дж).

Из изложенного понятно, что относительно низкая светочувствительность бессеребряных материалов обусловлена не какими-то принципиальными, например термодинамическими, ограничениями, а лишь тем, что до настоящего времени не найдены способы усиления столь же эффективные, как фотографическое проявление для галогеносеребряных материалов. В связи с этим рассмотрим возможные способы усиления в фотографических системах.

Надо заметить, что независимо от того, имеет место процесс прямого почернения или процесс с усилением, для получения заданного фотографического эффекта (критерия светочувствительности) мы должны затратить некоторое количество энергии. В первом случае (процесс без усиления) это энергия W_1 фотонов, поглощаемых слоем при экспонировании; во втором случае дополнительно к энергии фотонов энергия, привносимая процессами усиления (например, энергия, получаемая от химических реакций фотографического проявления). Таким образом, можно записать, что

$$W_1 = hC'\Phi_1/\lambda, \quad W_2 = hC'\Phi_2/\lambda + \bar{Q}, \quad (7)$$

где \bar{Q} — дополнительная энергия, получаемая в процессах усиления (но при определении величины светочувствительности мы принимаем во внимание только первое слагаемое во втором выражении).

Очевидно, в термодинамически обратимом процессе при достижении одного и того же фотографического результата мы должны иметь $W_1 = W_2$, но в действительности вследствие ряда необратимых и побочных процессов $W_1 \neq W_2$ (по-видимому, большей частью $W_1 > W_2$, т. е. процесс с усилением энергетически более эффективен или, другими словами, КПД процесса с усилением больше, чем процесса без усиления). Следовательно, проблема усиления сводится к проблеме изыскания и эффективной передачи фотографической системе энергии \bar{Q} . Систематическое и детальное рассмотрение способов усиления, требующее специального и большого исследования, не входит в задачи настоящей статьи, и мы остановимся здесь вкратце только на некоторых из них.

Источники энергии \bar{Q} и способы передачи ее фотографическим системам могут быть самыми различными. В классическом галогеносеребряном процессе усиление (фотографическое проявление) следует за экспонированием, но это вовсе не обязательно; вполне возможно осуществлять усиление одновременно с экспонированием или даже до экспонирования. Так, наложение на светочувствительный слой электромагнитного или другого поля, способного совершить полезную работу в процессе экспонирования, может обеспечить тот или иной эффект усиления (например, [14, 15] по действию на фотографический процесс силовых полей в процессе экспонирования). Гиперсенсibilизация парами ртути или общей предварительной засветкой может служить примером усиления до экспонирования. Однако наиболее известны и, по-видимому, наиболее перспективны методы усиления после экспонирования.

Среди методов усиления после экспонирования наибольший интерес представляют следующие: 1) фазовые переходы в термодинамически неравновесных системах, в том числе в объеме кристалла, стимулированные светом (например, образование новой фазы из пересыщенных растворов); 2) реакции с участием свободных радикалов, в том числе цепные реакции (например, реакции радикальной фотополимеризации); 3) топохимические автокаталитические реакции (например, фотографическое проявление в галогеносеребряном процессе); 4) ферментативно-каталитические реакции, инициированные светом.

За последние годы появились работы (например, [16, 17]), в которых сделаны попытки использовать стимулированные светом фазовые переходы для получения фотографических изображений.

Согласно представлениям Галашина и Чибисова [18, 19], образование скрытого изображения в галогеносеребряных слоях представляет собой фазовый переход указанного типа (и, следовательно, если принять эту точку зрения, высокая фотографическая чувствительность галогеносеребряных слоев обусловлена двумя последовательными процессами усиления). Очевидно, в этом способе степень усиления и, следовательно, фотографическая чувствительность должны быть тем больше, чем больше система отклоняется от равновесия и чем ниже энергетический барьер, препятствующий началу спонтанного процесса фазового перехода. Если принять, что для возбуждения фазового перехода в структурной единице объема достаточно энергии одного фотона (аккумулирование энергии нескольких фотонов до достижения высоты энергетического барьера трудно представить), то высота барьера будет определять спектральную чувствительность системы, а степень отклонения системы от равновесия определит количество продукта и, следовательно, степень усиления (эффективный квантовый выход) и будет непосредственно связана с величиной интегральной чувствительности слоя. Однако чем ниже энергетический барьер, тем больше вероятность того, что фазовый переход начнется (и будет протекать спонтанно до конца) под действием флюктуаций тепловой энергии. Эти системы едва ли могут обладать хорошей сохраняемостью во времени в силу неизбежности флюктуаций тепловой энергии, статистически распределенных во времени. К недостаткам этого способа усиления относится также то, что он основан на принципе спускового механизма, и фазовый переход, раз начавшись, не может быть остановлен где-то на промежуточной стадии. Поэтому мы думаем, что получение высокочувствительных фотографических систем при данном способе усиления мало перспективно.

Значительно больший интерес, с нашей точки зрения, представляют способы усиления, основанные на реакциях с участием свободных радикалов. Радикальная фотополимеризация находит практическое применение при синтезе полимеров заданных свойств (в частности, при получении так называемых фотополимерных печатных форм в полиграфии). Были предприняты попытки использовать свободнорадикальные реакции для получения высокочувствительных фотографических систем [20—23]. Здесь прежде всего надо упомянуть работы [20, 21] по оптически сенсibilизированной фотополимеризации. В жидких системах были получены относительно высокие эффективные квантовые выходы (порядка 10^8). Беккер с сотр. [22] показал, что при известных условиях удается провести фотолит диазониевой соли в растворе по радикально-цепному механизму с квантовым выходом порядка 10^8 . Однако при переходе к полимерным пленкам квантовые выходы процессов резко снижаются, что вполне закономерно, так как с увеличением вязкости среды снижается подвижность свободных радикалов и возрастает вероятность обрыва цепи на ранних стадиях ее развития.

На основании этих соображений нам кажется маловероятной возможность получения высокочувствительных фотографических систем на основе цепных свободнорадикальных реакций. Более перспективны, по-видимому, свободнорадикальные системы с образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ) и с оптическим проявлением скрытого изображения [24, 25]; имеются указания [24, 26], что степень усиления в этих случаях достигает 10^2 — 10^3 . Как указано в работе [27], оптимальными являются системы, в которых в основном состоянии КПЗ отсутствует, но при фотовозбуждении формируются диссоциирующие эксиплексы; предельная светочувствительность таких слоев $\sim 10^8$ см²/Дж. Следует заметить, однако, что в случае фотополимеризующихся и свободнорадикальных систем реально достигнуты значения светочувствительности 10^3 — $2,5 \cdot 10^4$ см²/Дж [3, 6].

Как способ получения высокой фотографической чувствительности несомненный интерес представляет использование фотонцинированных ферментативно-каталитических реакций. В этом отношении привлекают внимание работы Березина с сотр. [28], хотя в настоящее время еще трудно сказать, в какой степени возможен практический успех на этом пути.

Однако наибольший интерес для эффективных способов усиления, по-

нашему мнению, представляют топохимические автокаталитические реакции. На этих реакциях основана высокая светочувствительность галогеносеребряных материалов (степень усиления 10^{10} — 10^{11}), поскольку в процессе фотографического проявления протекает автокаталитическая реакция восстановления серебра на зародышах, полученных действием света. Для этого способа усиления характерна высокая степень избирательного действия (высокая величина отношения сигнал/шум); к достоинствам способа относятся также возможность регулировать степень усиления (меняя продолжительность и условия проявления, а также состав проявителя). Степень усиления может быть сколь угодно высока (определяется, в частности, массой проявляемых микрокристаллов); образование скрытого изображения по механизму Герни и Мотта эквивалентно аккумуляции энергии фотонов в кристалле.

Имеется множество работ, посвященных механизму и использованию фотографического проявления, но возможности этого способа усиления еще не исчерпаны, что в особенности относится к бессеребряному проявлению. Правда, в процессах бессеребряного физического проявления достигнута до настоящего времени сравнительно невысокая фотографическая чувствительность — порядка 10^7 см²/Дж (на уровне чувствительности галогеносеребряных фотобумаг) [6, 29], и градационные характеристики изображений еще недостаточно удовлетворительны. Помимо указанных выше, возможны и многие другие способы усиления, которые здесь не рассматриваются.

Говоря о предельной светочувствительности фотографических систем, надо иметь в виду, что она в значительной степени ограничивается также шумовыми воздействиями, связанными с флюктуациями энергии как в световом поле, так и в светочувствительном слое. Мы не будем здесь оценивать влияние флюктуаций световой энергии на светочувствительность и структурные характеристики, так как этот вопрос рассмотрен в статье Вендровского [30]. Мы очень коротко остановимся на значении флюктуаций тепловой энергии в светочувствительном слое.

Очевидно, чем меньше требуется энергии для химического или физического превращения в слое, ведущего к образованию фотографического изображения, т. е. чем выше светочувствительность слоя, тем больше вероятность, что это превращение будет вызвано поглощением не световой, а термической энергии, величина которой в результате флюктуаций будет поднята до требуемого уровня. В связи с этим стоит вопрос о наименьшем числе фотонов, требуемом для создания центра скрытого изображения или для стимулирования фазового перехода, или вообще для создания предпосылок процесса усиления, а в случае процессов прямого почернения — для создания заданной (хотя бы ничтожно малой) оптической плотности.

Известно, что относительная флюктуация δ обратно пропорциональна корню квадратному из числа частиц n , составляющих данную систему, $\delta = 1/\sqrt{n}$. Поэтому понятно, что чем меньше число фотонов, вызывающих данный сигнал (данный результат), тем больше вероятность, что этот сигнал будет вызван какими-то шумовыми воздействиями (и, следовательно, тем меньше будет отношение сигнал/шум).

Возрастание отношения сигнал/шум в любой светочувствительной регистрирующей системе должно быть обусловлено некоторым понижением ее квантовой чувствительности сравнительно с ее предельной, однофотонной чувствительностью. Другими словами, для того чтобы можно было надежно отличить сигнал от шума, каждый сигнал должен быть вызван не одним, а несколькими фотонами; чем больше число фотонов, вызывающих данный сигнал, тем надежнее может быть опознан сигнал. Разумеется, под сигналом мы понимаем некоторое изображение, свободное от фотонного шума. Случай, когда этот шум может представлять самостоятельный интерес и считаться сигналом, является особым и здесь не рассматривается.

При работе с фотографическими системами без усиления мы имеем дело с сигналами (изображениями), вызванными громадным количеством фотонов (10^{14} — 10^{20} фотонов/см²), и относительные флюктуации становятся настолько малы, что ими можно пренебречь. Но при работе с системами с усилением

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЯДЕРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

мы можем регистрировать сигналы, вызванные несколькими фотонами. К этим системам относится, в частности, зрение, степень усиления при этом порядка 10^8 [31]. Как известно (см., например, [15]), в случае высокочувствительных галогеносеребряных фотографических материалов для образования активного центра скрытого изображения достаточно поглощения кристаллом трех — четырех фотонов. При этом роль фотонного шума пренебрежимо мала по сравнению с собственными шумами фотоматериала [32].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеберстов В. И. — Успехи науч. фотографии, 1977, т. 18, с. 18.
2. Цыбалов В. И., Шеберстов В. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1973, т. 18, с. 58.
3. Muggau R. D. Neblett's handbook of photography and reprography: materials, processes and systems. N. Y., 1977, p. 397—456.
4. Шеберстов В. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1962, т. 7, с. 394—402.
5. Гренишин С. Г. Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970, с. 295.
6. Алфимов М. В., Якушева О. Б. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 152—168.
7. Назодкин Н. Г. — Квантовая электроника, 1977, № 13, с. 64.
8. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цезомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977, с. 114—126.
9. Зернов В. А. Фотографическая сенситометрия. М.: Искусство, 1980, с. 113.
10. Цоллингер Г. Химия азокрасителей/Пер. с нем. Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1960. 363 с.
11. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1971. 447 с.
12. Введение в фотохимию органических соединений/Под ред. Беккера Г. О. Л.: Химия, 1976. 320 с.
13. Шеберстов В. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1962, т. 7, с. 141—142.
14. Кожанов Е. В., Уланов В. М. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 292.
15. Мейклар П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
16. Календарев Р. И., Ольшвангер Б. А., Фридкин В. М. и др. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 165—169.
17. Галашин А. Е., Галашин Е. А., Николовцев В. В., Яковлев В. Б. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 239—254.
18. Галашин Е. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1968, т. 13, с. 203—210, 292—298; 1969, т. 14, с. 12—18; 1972, т. 17, с. 359—366.
19. Чибисов К. В. Химия фотографических эмульсий. М.: Наука, 1975, с. 32—34.
20. Oster G. K. et al. — Nature, 1954, vol. 173, p. 300—304; J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 595—598; 1959, vol. 81, p. 1357—1365, 5543—5545; J. Polymer Sci., 1961, vol. 48, p. 321.
21. Рябова Л. М., Уарова Р. М., Шеберстов В. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1966, т. 11, с. 68—77.
22. Becker H. G. O. et al. — Wiss. Ztschr. Hochsch. Jena — Merseburg, 1974, Bd. 16, S. 322; J. Phys. Chem. (DDR), 1975, Bd. 256, S. 436; J. prakt. Chem., 1975, Bd. 317, S. 229.
23. Мзитаров Р. А., Орешин М. М., Гордына Т. А., Платошкин А. М. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 5—31.
24. Косенков В. М., Машталир Н. И., Барачевский В. А. — Там же, с. 142—151.
25. Гришина А. Д., Ванников А. В. — Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1393—1415.
26. Fotland R. A. — J. Phot. Sci., 1970, vol. 18, p. 33—37.
27. Ванников А. В., Гришина А. Д. — В кн.: Пределные свойства фотографических регистрирующих сред: Тез. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 51.
28. Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Казанская Н. Ф., Никольская И. И. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 255—262.
29. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Сердюк Г. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 48—51.
30. Вендровский К. В. — Наст. сборник.
31. Роуз А. Зрение человека и электронное зрение. М.: Мир, 1977, с. 57.
32. Вендровский К. В., Вейцман А. И., Пташечук В. М. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1972, т. 17, с. 426.

В настоящей статье рассмотрены основные регистрационные параметры ядерных эмульсий с оценкой их предельных показателей. В первую очередь обсуждаются свойства высокочувствительных эмульсий.

Основной характеристикой высокочувствительных ядерных эмульсий является плотность треков частиц минимальной ионизации. Предельное значение этой величины было оценено автором еще в 1962 г. [1, 2] и составляет около 50 зерен на 100 мкм при оптимальной концентрации галогенида серебра в слое ядерной эмульсии. Это предельное значение плотности зерен в треке объясняется частотой актов первичной ионизации.

Предельная чувствительность фотографических слоев к действию слабоионизирующих частиц обусловлена конкретной структурой электронных оболочек ядер серебра и брома. Нами было показано, что в процессе образования скрытого изображения треков принимают участие главным образом связанные электроны конкретных «средних» подоболочек.

Предельные и фактические регистрационные свойства ядерных эмульсий следует рассматривать с учетом того, что фотографический слой является детектором дискретного типа в отличие от сплошных сред, применяющихся также для регистрации треков сильноионизирующих частиц. Катц [3] предложил единую теорию твердых детекторов треков, в которой пренебрегает дискретной структурой фотографического слоя.

Частота актов первичной ионизации (АПИ) в субрелятивистской области энергий

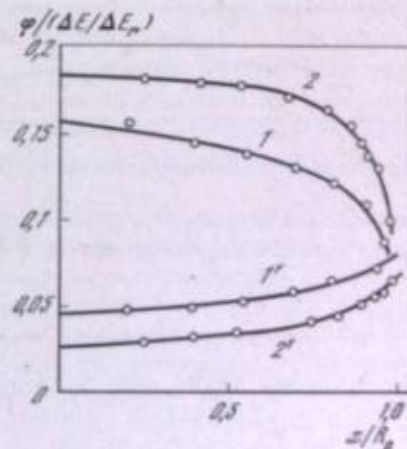
$$W = W_r \Delta E / \Delta E_r,$$

где $\Delta E / \Delta E_r$ — затрата энергии по отношению к релятивистскому минимуму ионизации; r — индекс релятивистского минимума.

Выход проявленных микрокристаллов в случае чувствительности к одному и двум АПИ соответственно определяется выражениями

$$\varphi = 1 - \exp(-W), \quad \varphi' = 1 - \exp(-W) - W \exp(-W).$$

На рисунке приведены значения критерия эффективности затраты энергии для этих двух случаев. Приведенные кривые показывают, что эффективность затраты энергии по пробегу электрона не только неравномерна, но и



Критерий эффективности затраты энергии электрона на получение одним эмульсионным микрокристаллом способности к проявлению

1, 2 — микрокристалл реагирует на один акт первичной ионизации; 1', 2' — на два или более; 1, 1' — энергия электронов 80 кэВ; 2, 2' — 250 кэВ; z/R_0 — расстояние от точки вылета электрона в долях от длины полного пробега

характер ее распределения зависит от чувствительности эмульсии, отвечающей в данном примере дискретному параметру 1 или 2 пуассоновского распределения.

Следовательно, при интерпретации почернений, образуемых электронами, следует учитывать энергетический спектр электронов и собственную чувстви-

тельность фотографического слоя. При вычислении геометрического распределения фотографического действия спектра электронов должно учитывать рассеяние электронов.

Структура треков складывается из ее вторичных элементов-зерен и сгустков (блобов). Она формируется при агломерации и оптическом перекрытии первичных элементов структуры — проявленных микрокристаллов. В работе [4] этот вопрос подробно исследован в применении к трекам максимальной плотности. Структура таких треков представляет общий интерес как одномерная модель максимальной плотности при переменной концентрации микрокристаллов в эмульсионном слое. В качестве примера можно привести следующие цифры для фотослоев типа P : число проявленных микрокристаллов на 100 мкм $n_0 = 246$ (вычисленная величина); число проявленных зерен и блобов 99 и 28 соответственно. В указанной работе предложен следующий механизм образования структуры треков, в частности образования суммарной плотности разрывов L . Процесс химико-фотографической обработки высококонцентрированных толстослойных фотоматериалов для ядерных исследований происходит при сильном набухании эмульсионного слоя. При этом проявленные микрокристаллы находятся на разной глубине набухшего слоя. При высушивании слоя в результате смещений проявленных микрокристаллов при обработке создается линейное распределение частиц восстановленного серебра по закону случайностей.

Согласно закону нормального распределения линейная протяженность разрывов составит

$$L = \exp(-\delta_L n_0),$$

где δ_L — эффективный средний линейный размер проявленного зерна, вычисленный из данных по разрывам.

С другой стороны, была обнаружена зависимость

$$L = 1 - \delta_g g,$$

где g — число проявленных зерен, воспринимаемых визуально, как симметричные элементы плотности трека; δ_g — эффективный средний линейный размер проявленного зерна, вычисленный из данных по L и g .

Значения δ_g и δ_L для 20 эмульсий с переменными параметрами, полученные при облучении эмульсий релятивистскими ядрами углерода, приведены в таблице. Эти опытные эмульсии обладали высокой чувствительностью к однозарядным релятивистским частицам.

Сравнение значений δ_g и δ_L

Показатель	Номер серии		
	I	II	III
Средний диаметр микрокристалла, мкм	0,22	0,28	0,38
Число эмульсий в серии	6	8	6
Интервал весовых концентраций	0,29—0,68	0,30—0,80	0,43—0,82
δ_g	$0,693 \pm 0,047$	$0,80 \pm 0,050$	$0,941 \pm 0,037$
δ_L	$0,670 \pm 0,060$	$0,772 \pm 0,069$	$0,943 \pm 0,093$

Из таблицы видно, что значения δ_g и δ_L практически равны. Если принять это равенство, можно получить четыре простых соотношения: (g, n_0, L) , (g, n_0, δ) , (g, L, δ) и (n_0, L, δ) . Первое из них $g/n_0 = (1 - L)/(-\ln L)$ представляет интерес, так как составлено из величин, определяемых непосредственно в эксперименте, более подробные сведения о котором приведены в [4].

Вуаль в высокочувствительных фотослоях для ядерных исследований имеет ярко выраженное предельное значение. Многолетняя практика раз-

работки и изготовления ядерных эмульсий показывает, что лучшие слои имеют вуаль с 1,5—2 зернами на 10^{-9} см^2 .

Стабильность необлученных фотослоев для ядерных исследований (имеются в виду высокочувствительные слои) достаточно велика. Чувствительность и фотографическая вуаль практически не изменяются во времени, но при хранении нарастает фон скрытого изображения электронных треков радиоактивного происхождения. Поэтому при постановке длительного физического эксперимента предъявляются высокие требования к стабильности скрытого изображения.

Фотопленки с ядерной эмульсией, применяемые в специализированных высокоточных физических экспериментах, выдерживают до года без существенной регрессии скрытого изображения. Они предназначены, в частности, для регистрации взаимодействий сверхвысоких энергий-каскадов (ливней), что не требует слабого электронного фона.

Ядерные эмульсии используются при определении спектров ядер. В случае тяжелых и сверхтяжелых ядер при изучении спектров ядер применяется радиальное фотометрирование треков, а для исследования зарядов относительно легких ядер счет треков дельта-электронов. Метод фотометрирования, в частности при идентификации трансурановых ядер, недостаточно надежен. Структура фотографического изображения в этом случае не позволяет строго оценить соотношение оптической плотности почернения и числа проявленных зерен. Ядерные эмульсии здесь с трудом выдерживают конкуренцию с бессеребряными детекторами. Доказательством надежности метода считался тот факт, что в высококонцентрированных мелкозернистых фотослоях вероятность попадания двух или более дельта-электронов практически исключена. Кроме того, при условиях проявления, несколько отличающихся от обычных, достигается линейная зависимость плотности почернения от экспозиции. Однако недавние работы доказали, что именно в ядерных эмульсиях проявленные микрокристаллы в процессе обработки соединяются в агломераты симметричного вида, которые существенно влияют на кроющую способность и затрудняют тем самым интерпретацию результатов фотометрирования треков.

Для определения зарядов легких ядер релятивистской энергии точным и надежным методом служит счет дельта-электронов. Выбор ядерной эмульсии для этой цели связан с определенными требованиями, из которых основными являются требования к размерам микрокристаллов и к концентрации галогенида серебра. Слишком крупные зерна неэффективны из-за соответственно больших промежутков между ними. Весьма мелкозернистые ядерные эмульсии непригодны для этой цели из-за неудобств визуального наблюдения с помощью оптики, употребляемой в микроскопии. Оптимальный размер микрокристаллов для счета дельта-электронов соответствует эмульсии типа P ($\bar{d} = 0,28 \text{ мкм}$). Критерием эффективности регистрации дельта-электронов служит отношение числа эмпирически найденных следов к теоретически вычисленному. Величина, близкая к единице, достигается при весовой концентрации галогенида серебра $c = 0,83$ в сухом эмульсионном слое.

Приведем некоторые данные, характеризующие предельные возможности счета дельта-электронов при определенной статистике счета треков. Рекомендуется счет треков дельта-электронов с минимальной энергией 50 кэВ (минимальный пробег 15 мкм). Для эмульсионного слоя с $c = 0,83$ теоретическое число дельта-электронов на 1 см пробега первичной частицы составляет $N_Z = 5,4 Z^2$, где Z — заряд первичной частицы минимальной ионизации.

Можно определить длину трека l_T , обеспечивающую достоверность измерения заряда ядра методом счета дельта-электронов по критерию три сигма из приближенного неравенства

$$N_{Z+1} - N_Z > 3 \sqrt{N_Z}.$$

Подставляя значения $N_Z = 5,4 l_T Z^2$ и $N_{Z+1} = 5,4 l_T (Z + 1)^2$, получаем минимальное значение

$$l_T = 5Z^2/3(2Z + 1)^2.$$

Величина l_T слабо зависит от заряда. При $Z = 3$ $l_T = 0,33$ см, а при $Z = 18$ $l_T = 0,39$ см. При более высоких зарядах счет дельта-электронов таких энергий невозможен. Можно повысить минимальный пробег при счете треков, но требования к концентрации и другим свойствам ядерной эмульсии пока не уточнены.

Физико-механические свойства фотослоев для ядерных исследований позволяют измерить энергию частиц, скорость которых уже весьма близка к скорости света, методом измерения углов многократного рассеяния. Фотослой БР-2 позволяет измерять энергии частиц до 60 ГэВ. Идеальным условием достоверности определения частиц высоких энергий является примерное равенство средних вторых разностей ложного рассеяния для линейных ячеек переменной длины, например 0,5; 1; 2 и 4 мм.

При достаточно высоких физико-механических свойствах фотослой для ядерных исследований применимы для облучения в магнитном поле. Возможности измерения энергии быстрых частиц в этом случае лимитируются напряженностью магнитного поля. Для регистрации быстрых заряженных частиц в магнитном поле целесообразно применять слои ядерной эмульсии с повышенной концентрацией желатины (массовое содержание до 45%).

В заключение отметим, что при обсуждении предельных свойств ядерных эмульсий низкой чувствительности следует иметь в виду точную дискриминацию следов частиц, слабо различающихся по своей ионизирующей способности. Однако используемые для этого способы (десенсибилизация, неполное химическое созревание, недопроявление) не вполне количественно воспроизводимы, что создает методические затруднения.

В связи с дискриминационными физическими задачами, решаемыми при использовании малочувствительных регистрирующих систем, следует подчеркнуть значение бессеребряных твердых детекторов, широко применяемых в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богомолов К. С. — Успехи науч. фотографии, 1962, т. 2, с. 40.
2. Bogomolov K. S. Korpuskularphotografie. München: Inst. wiss. Phot. Techn. Hochschule, 1963, S. 52.
3. Katz R. — In: 7th Colloque intern. de phot. corpusculaire. Barcelone, 1970. Proceedings. Strasbourg: Ed. Lab. Phys. corpusculaire, 1971, p. 1.
4. Богомолов К. С., Разоренова Н. Ф., Рудицкая И. А. — Тр./Госнихим-фотопроект, 1978, вып. 27, с. 33.

II. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ. ЭФФЕКТИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ

УДК 77.01

Е. А. Галашин, Е. П. Сенченко, Ю. В. Федоров

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ПРИРОДА ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Отличительной особенностью современного фотографического процесса является его высокая избирательность. Во время проявления происходит восстановление преимущественно только тех зерен бромистого серебра, которые поглотили определенное количество световой энергии. Восстановление незасвеченных зерен протекает с весьма малой вероятностью. Избирательность относится к числу наиболее важных характеристик любого фотографического процесса и определяет при некоторой заданной экспозиции величину отношения полезного почернения к плотности возникающей при этом вуали, т. е. отношение сигнал/шум.

Представления о степени селективного (избирательного) действия проявителей были введены в фотографическую науку Шеберстовым [1] и оказались весьма плодотворными. В работах Шеберстова и других авторов было установлено, что во время проявления происходит преодоление некоторого активационного барьера, который в отсутствие центров скрытого изображения равен 1,57—1,74 эВ. Экспонирование снижает барьер до значений 0,35—0,52 эВ [2]. Образование центров вуали во время созревания эмульсии также связано с преодолением активационного барьера. Величина барьера весьма близка к значениям, установленным для спонтанного восстановления зерен во время проявления [3]. При наличии центров скрытого изображения скорость проявления резко возрастает, а отношение скоростей проявления экспонированного и неэкспонированного участков слоя определяет величину избирательности фотографического процесса

$$u_i = K v_i / v_f = K_1 \exp(-\Delta G/kT). \quad (1)$$

где ΔG — активационный барьер проявления.

Легко показать, что предельно достижимая светочувствительность фотографических эмульсий является функцией избирательности процесса. Увеличение предельной светочувствительности возможно лишь путем уменьшения избирательности, т. е. путем уменьшения отношения сигнал/шум.

Из теории флуктуаций можно оценить вероятность спонтанного преодоления активационного барьера, т. е. самопроизвольного перехода зерен в проявляемое состояние:

$$P_s = \exp(-\Delta G/kT). \quad (2)$$

В обычных условиях эта величина весьма мала. Так, при $\Delta G = 1,3$ эВ $P_s = 10^{-22}$.

В зернах бромистого серебра происходит изменение микросостояний с частотой, близкой к частоте тепловых колебаний кристаллической решетки, т. е. с $\nu = 10^{13}$ с⁻¹. Вероятность вуалирования в единицу времени равна

$P_0 = \nu \exp(-\Delta G/kT)$. Это означает, что величина, обратная P_0 ,

$$\tau_s = \tau_0 \exp(\Delta G/kT) \quad (3)$$

представляет собой среднюю длительность вуалирования эмульсионных зерен. При $\Delta G = 1,3$ эВ $\tau_s \approx 17$ лет.

Величина активационного барьера зависит от свойств фотографической эмульсии и от состава выбранного проявляющего раствора. С помощью интенсификации процесса химической сенсибилизации и соответствующего изменения окислительно-восстановительного потенциала проявителя можно снизить величину барьера. Снижение барьера, т. е. уменьшение избирательности фотографического процесса, будет способствовать росту светочувствительности. Однако уменьшение избирательности приведет к увеличению скорости спонтанного вуалеобразования и сокращению допустимых сроков хранения эмульсии. Это возможно лишь в известных пределах. Так, сокращение допустимого срока хранения эмульсии до одного месяца ($2,6 \cdot 10^6$ с) позволит снизить величину активационного барьера до значения $\Delta G = 1,2$ эВ.

Итак, существует тесная связь между избирательностью фотографического процесса, величиной активационного барьера, предельной энергетической светочувствительностью и сроками хранения фотографических эмульсий. Уменьшение активационного барьера позволяет повысить светочувствительность, но снижает избирательность процесса и соответственно сроки хранения слоя. При рассмотрении проблемы предельной светочувствительности фотографических материалов упомянутая зависимость обычно не принималась во внимание, что в значительной степени ограничивает достоверность получаемых результатов. Между тем наличие тесной связи между светочувствительностью и стабильностью фотографического материала представляется очевидным и подтверждается известными данными о сокращении сроков хранения эмульсий с ростом светочувствительности.

Природа активационного барьера не имеет значения в определении связи между светочувствительностью и скоростью спонтанного вуалирования. Эта зависимость может быть установлена в самом общем виде для любого фотографического процесса записи информации, включая бессеребряные процессы.

КВАНТОВАЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Критическое число квантов в фотографии

Существует некоторое минимальное число квантов света, способных перевести эмульсионные кристаллы в проявляемое состояние [4, 5]. Доказано наличие связи критического числа квантов со многими предельными характеристиками фотографических эмульсий, включая их квантовую светочувствительность [6], коэффициент контрастности [5, 6], предельный наклон изопаки [7] и др.

В процессе совершенствования технологии синтеза фотографических эмульсий критическое число квантов m непрерывно уменьшалось, а квантовая светочувствительность неуклонно росла. По оценкам Шепарда с сотр. [8], в 1925 г. величина m могла достигать значения 300. В 1938 г. Герни и Мотт [9] полагали, что для перехода в проявляемое состояние зерно должно поглотить в среднем около 100 квантов актиничного излучения. В 1961 г. Фарнелл и Чантер [10] нашли, что для высокочувствительных эмульсий минимальное значение критического числа квантов составляет $m = 3 \div 6$, среднее — $m = 25$. Эти работы дали основание Митчеллу [11, 12] принять минимальное значение критического числа квантов равным 2—3 и на этом основании приписать центрам пред-, суб- и стабильного скрытых изображений строение Ag_1 , Ag_2 и Ag_3^+ или Ag_1 , $AuAg$, $AuAg_2^+$ (Au_2Ag^+) соответственно.

Открытие эффекта водородной (восстановительной) гиперсенсибилизации [13], способствующей дальнейшему росту светочувствительности и исчезновению отклонений от взаимозаместимости при малых интенсивностях, по-

зволяет допустить, что активационный барьер может быть преодолен в результате поглощения одного фотона, т. е. в благоприятных условиях $m = 1$. Возможность достижения предельной квантовой светочувствительности равной единице, независимо вытекает из простого сопоставления величин активационного барьера и энергии квантов актиничного излучения. При благоприятных условиях активационные барьеры от 1,2 до 1,3 эВ могут быть преодолены энергией одного фотона в пределах практически всей видимой и ближней ИК-области спектра. Совпадение этих величин не представляется случайным. Можно утверждать, что любая бессеребряная система записи информации будет обладать такой же квантовой светочувствительностью при соответствующих (микронных) размерах светочувствительных элементов в тех случаях, когда активационные барьеры перехода в новое состояние будут снижены до уровня 1,2—1,3 эВ.

Квантовая светочувствительность и предельный наклон изопаки

Известно, что светочувствительность фотографических эмульсий зависит от выдержки, иными словами, от «скорости» поглощения эмульсионными кристаллами одних и тех же количеств световой энергии. Как увеличение, так и уменьшение выдержки от некоторого оптимального значения приводят к росту экспозиции, необходимой для образования заданной плотности почернения, т. е. к падению светочувствительности.

Для современных высокочувствительных эмульсий тангенс предельного угла наклона изопаки в области малых освещенностей часто принимает значение $d \lg H/d \lg t = 1/2$. Для эмульсий с низким уровнем химической сенсибилизации и однородными зернами он приближается к единице. Последнее означает, что существует определенный порог в освещенности фотослоя, ниже которого скрытое изображение не возникает при любых сколь угодно больших выдержках [14]. В случае применения водородной гиперсенсибилизации отклонения от закона взаимозаместимости исчезают [15]. Тангенс предельного наклона изопаки обращается в нуль. Аналогичное явление наблюдается при действии на фотослой излучения с квантами высоких энергий, как, например, при действии излучения в области вакуумного УФ-света или рентгеновских лучей [16].

Уточняя механизм явления взаимозаместимости при малых освещенностях, Вебб [6] и Мейкляр [7] предположили, что первые фотолитически образованные атомы серебра неустойчивы и часть из них распадается раньше, чем к ним присоединяется позже образовавшиеся атомы. С увеличением выдержки промежуток времени между двумя последовательными актами образования атомов серебра в каждом эмульсионном кристалле возрастает. Соответственно при этом увеличивается и вероятность распада первых атомов фотолитически образованного серебра. Поэтому количество освещения, необходимого для получения заданной плотности почернения, также увеличивается.

Несложный математический анализ позволил П. В. Мейкляру заключить, что при $i = 2$, т. е. при устойчивом центре скрытого изображения, состоящем из двух атомов серебра, предельный наклон изопаки стремится к $1/2$. При $i = 3$ $d \lg H/d \lg t \rightarrow 2/3$ и в общем случае при критических размерах центра

$$d \lg H/d \lg t \rightarrow i_{кр}/(i_{кр} + 1), \quad (4)$$

где $i_{кр}$ — число атомов в центре скрытого изображения критического размера.

Из вышесказанного следуют два вывода: 1) предельный наклон изопаки в области малых освещенностей является важной количественной характеристикой фотографического материала; 2) знание величины предельного наклона позволяет судить о критических размерах центров скрытого изображения. Поскольку для большинства современных эмульсий предельный наклон

изопаки равен $1/2$, то, согласно Мейкляру, следует, что устойчивым может быть центр, состоящий из двух атомов серебра.

Результаты анализа рассматриваемой предельной характеристики фотографических эмульсий по Мейкляру представляются весьма важными и поэтому заслуживают детального обсуждения с точки зрения термодинамической теории фотографической чувствительности [17]. Следует иметь в виду, что в присутствии акцепторов брома при малых экспозициях не наблюдается падения квантового выхода фотолиза [18], что трудно согласовать с гипотезой о регрессии центров скрытого изображения. Речь может идти не о «потере» атомов серебра в результате их диссоциации на ион серебра и электрон в зоне проводимости с последующей рекомбинацией электрона с дыркой, а о простом перераспределении их между центрами различных размеров. Действительно, попавшие в зону проводимости электроны вновь будут локализованы на дискретных уровнях, что приведет к образованию атомов серебра, но в других местах кристалла.

Кроме того, электронно-микроскопически было показано, что при малых интенсивностях в каждом зерне обнаруживается лишь по одному центру скрытого изображения. Таким образом, справедливость уравнения (4) должна быть поставлена под сомнение, но вместе с тем неоспорим принципиальный подход к анализу взаимозаменяемости, предложенный Веббом и Мейкляром.

Из термодинамической теории фотографической чувствительности вытекает, что предельная квантовая светочувствительность должна в значительной степени зависеть от скорости поглощения отдельными зернами квантов падающего актиничного излучения. С наибольшей эффективностью энергия падающих квантов может быть использована для преодоления активационного барьера превращения зерен в проявляемое состояние только в том случае, когда критическое число квантов будет получено зерном за время построения серебряного зародыша критических размеров. Только в этом случае вероятность деградации энергии будет минимальна. Конкурирующим процессом следует считать протекание фотолиза бромистого серебра с возникновением молекулярного серебра. Этот процесс является основным в случае эмульсий с низким уровнем химической сенсибилизации.

При малых освещенностях зерна фотографической эмульсии не поглощают в течение заданного интервала времени необходимого числа квантов, и, следовательно, активационный барьер не может быть преодолен. В этом состоит основная причина отклонений от взаимозаменяемости при малых освещенностях.

Отсюда вытекают следующие особенности явления взаимозаменяемости. Оптимальная выдержка в соответствии с положением минимума на изопаке $\lg H = f(\lg t)$ при $D = \text{const}$ отвечает времени построения серебряных зародышей критических размеров. Для современных высокочувствительных эмульсий это время составляет $10^{-2} - 10^{-3}$ с. При малых интенсивностях свечения порога освещенности, ниже которого серебряные зародыши не образуются при любой, сколь угодно продолжительной экспозиции. Наличие порога интенсивности выражается в существовании предельного наклона изопаки с тангенсом угла наклона, равным единице в координатах $(\lg H, \lg t)$.

Из экспериментально установленной величины $d \lg H / d \lg t = 1/2$ для предельного наклона изопаки с неизбежностью следует вывод, что для образования устойчивого центра скрытого изображения необходимо поглощение наиболее светочувствительными зернами двух квантов света в течение интервала времени не более Δt , тесно связанного со временем жизни возникающего при этом неравновесного состояния. Никаких других выводов без введения дополнительных предположений из данного факта сделать нельзя. Действительно, пусть Δt — минимальный интервал времени между последовательными актами поглощения микросталлами квантов света, в течение которого энергия первого кванта не успевает полностью деградировать до поглощения второго кванта. Тогда вероятность $P(\Delta t)$ события, что один

или несколько квантов света попадут на зерно в течение времени Δt при среднем интервале времени между актами поглощения t/m , где t — выдержка и m — среднее число квантов, поглощаемых одним зерном, можно определить с помощью распределения Пуассона

$$P(\Delta t) = 1 - \exp(-m\Delta t/t). \quad (5)$$

В пределе при малых интенсивностях света при $t \rightarrow \infty$ уравнение (5) принимает простой вид

$$P(\Delta t) = m\Delta t/t. \quad (6)$$

Достоверное образование центра скрытого изображения произойдет при выполнении условия $mP(\Delta t) = 1$. Тогда из уравнения (6) вытекает соотношение $m^2 = k_1 t$, где $k_1 = 1/\Delta t$, и $H^2 = kt$ — уравнение асимптоты. Отсюда следует, что $d \lg H / d \lg t = 1/2$.

На основании изложенного можно утверждать, что в благоприятных, но статистически редко реализуемых случаях для образования устойчивого субцентра достаточно энергии двух фотонов актиничного света. При $\lambda = 450$ нм общая поглощенная энергия составляет около 5,5 эВ. Этой энергии достаточно для преодоления термодинамического барьера возникновения серебряных зародышей критических размеров в микросталлах AgBr.

Если принять, что центры скрытого изображения возникают в результате подобной трансформации световой энергии, то из условия фотостимулированного зародышеобразования $m\eta h\nu = 4/3\pi r^2\sigma$ следует, что при $m = 2$ и $\eta = 1/2$ могут возникать зародыши металлического серебра с критическим радиусом $r_{кр} = 4,5$ Å, состоящие примерно из 24 атомов Ag [17].

Следует обратить внимание на то, что данный Мейкляром вывод соотношений для предельного наклона изопаки сохраняет свою силу и в случае предложенного механизма данного явления. Действительно, если обозначить через m_0 — критическое число квантов света, необходимое для построения одного серебряного зародыша, и m — общее число поглощенных квантов за время освещения t , то число потерянных для образования скрытого изображения квантов света составит

$$m - m_0 = tP'/m, \quad (7)$$

где P' — вероятность деградации энергии одного кванта света в интервале времени t/m между отдельными актами поглощения квантов света данным эмульсионным зерном.

При подобной «подмене» механизма отклонений от закона взаимозаменяемости общий ход математических выкладок не изменится. В результате мы приходим, следуя Мейкляру, к выводу, что при критическом числе квантов света $m_0 = 2$ предельный наклон изопаки должен стремиться к значению $1/2$, при $m_0 = 3 - k^{2/3}$. При достаточно больших величинах критического числа квантов $d \lg H / d \lg t = m_0 / (m_0 + 1) \rightarrow 1$.

Таким образом, можно предложить более простой и строгий вывод уравнения Мейкляра для предельного наклона изопаки. Если m — среднее число квантов, поглощенных за время экспозиции t , то вероятность поглощения одного кванта за время жизни неравновесного состояния τ составит

$$P_1(\tau) = \tau m / t. \quad (8)$$

Если для образования центра скрытого изображения необходимо поглощение минимального числа m_0 квантов, то вероятность поглощения $(m_0 - 1)$ квантов за время неравновесного состояния, созданного поглощением первого фотона, окажется равной $P_m(\tau) = P_1(\tau)^{(m_0-1)}$. Достоверное наступление события возникает при условии $m(\tau m / t)^{(m_0-1)} = 1$. Отсюда

$$m_0 \lg m = (m_0 - 1) \lg t - (m_0 - 1) \lg \tau, \quad (9)$$

$$d \lg m / d \lg t = d \lg H / d \lg t = (m_0 - 1) / m_0.$$

Таким образом, экспериментально легко определить предельный наклон изоопак $d \lg H/d \lg t$ и установить критическое число квантов, обладающих минимальной энергией, необходимой для построения центра скрытого изображения.

В [16] показано, что отклонения от закона взаимозаменяемости начинают уменьшаться при энергии фотонов около 8 эВ и полностью исчезают при 10 эВ.

Объяснить наблюдавшийся эффект с помощью представлений о размножении электронных возбуждений [19] трудно, так как одновременное появление в зоне проводимости трех и более фотоэлектронов соответствует случаю образования скрытого изображения при действии света большей интенсивности, при котором наблюдается резкое понижение квантовой эффективности процесса. Из установленных экспериментально особенностей отклонения от закона взаимозаменяемости следует, что три фотоэлектрона могут образовывать стабильный центр скрытого изображения при последовательном, а не одновременном появлении в зоне проводимости кристалла AgBr. Возникает противоречие, трудно устранимое в рамках представлений о механизме образования скрытого изображения, принятых в [19].

При гиперсенсibilизации высокочувствительных эмульсий водородом отклонения от взаимозаменяемости при низких интенсивностях исчезают, $d \lg H/d \lg t$ становится равным нулю. Это означает, что в этом случае для преодоления активационного барьера достаточно поглощения одного кванта актиничного излучения.

Если принять, что центры скрытого изображения строятся за счет только фотолитически освобождаемых атомов серебра, т. е. $m_0 = i_{кр}$, то в случае гиперсенсibilизированных эмульсий уже один атом серебра является центром стабильного скрытого изображения. Это находится в противоречии с концепцией Митчелла и другими представлениями о центрах как малоатомных образованиях.

Итак, полная совокупность всех экспериментальных данных приводит к выводу, что предельный наклон изоопак определяется критическим числом фотонов, необходимых для сообщения зерну способности к проявлению. Дополнительное предположение о том, что этому же числу равно количество атомов серебра в одном центре скрытого изображения, вступает в неразрешимое противоречие со многими твердо установленными экспериментальными данными.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС КАК ФОТОНДУЦИРОВАННОЕ ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

В последние годы все чаще фотографический процесс рассматривается как фотондуцированное зарождение и рост фазы металлического серебра [20, 21]. В соответствии с этими представлениями на стадии химической сенсibilизации в эмульсионных кристаллах возникает твердый пересыщенный раствор серебра в форме подвижного равновесия $Ag_0 \rightleftharpoons Ag_0^+ + e^-$, где Ag_0 и Ag_0^+ — соответственно межузельные атом и ион серебра; e^- — электрон в зоне проводимости AgBr. При повышении концентрации атомов серебра наблюдается их ассоциация с образованием квазимолекул типа Ag_2, Ag_3, \dots, Ag_n .

Во время экспозиции концентрация избыточных атомов серебра увеличивается благодаря фотолизу и при достижении предельной степени пересыщения разыгрывается процесс фотондуцированного зарождения фазы металлического серебра с образованием скрытого изображения. В результате последующего темнового распада пересыщенного раствора возникшие зародыши увеличиваются в размерах. Образуются квазиметаллические частицы серебра, способные инициировать процесс фотографического проявления.

В фотографической науке при анализе механизма процесса, начиная с классических работ Оствальда, часто обращались к теории зарождения и роста новой фазы, развитой в работах Гиббса — Фольмера, Странского —

Каишева, Френкеля — Зельдовича. Здесь следует отметить известные исследования Райндера и Гамбургера [22], Данкова [23], Анастасевича и Френкеля [24], Хеджеса и Митчелла [25], Хилсона [26], Бёртона и Берга [27], Матеека [28] и др. В большинстве перечисленных работ теория зародышеобразования применялась к стадии фотографического проявления.

Применение теории зарождения и роста новой фазы к описанию процесса химической сенсibilизации и стадии образования скрытого изображения стало возможным после появления работ Кириллова [29], Чибисова с сотр. [30], Митчелла [25] и Матеека [28]. В этих работах получены экспериментальные данные, сыгравшие определяющую роль в развитии принципиально нового подхода к анализу природы фотографической чувствительности. В частности, показаны решающая роль восстановительного процесса на стадии химической сенсibilизации, возникновение при этом избытка свободного серебра в виде первичных центров, наличие отчетливой границы метастабильной устойчивости твердого раствора серебра в эмульсионных кристаллах и достижение при этом максимальной светочувствительности, возможность так называемого «спонтанного» зарождения центров скрытого изображения.

Все эти данные позволили Галашину и Чибисову [31, 32] высказать гипотезу о том, что образование скрытого изображения при оптимальной освещенности следует рассматривать как фотостимулированный распад пересыщенного твердого раствора серебра, образованного в эмульсионных кристаллах на стадии химической сенсibilизации.

Предпринятые позже электронно-микроскопические исследования механизма образования и проявления скрытого изображения позволили получить дополнительные доказательства применимости основных положений теории зарождения и роста новой фазы к фотографическому процессу на галогенидах серебра. Было установлено, что устойчивость малых серебряных частиц в условиях фотографического проявления хорошо описывается формулой Гиббса — Томсона [20, 33], т. е. одним из основных уравнений классической теории зародышеобразования. Установленные закономерности можно согласовать без противоречий только с представлениями о центрах скрытого изображения как о многоатомных, квазиметаллических частицах серебра.

Принципиальная возможность распространить общие закономерности зарождения и роста новой фазы на все основные стадии фотографического процесса не встретила обоснованных возражений. Различные точки зрения возникли лишь при анализе деталей механизма процесса фотондуцированного зародышеобразования и главным образом при количественных оценках величины пересыщения, положения границы метастабильной устойчивости твердого раствора и критических размеров зародышей серебра.

Позже в работах Константинова и Малиновского [33] были получены дополнительные доказательства применимости формулы Гиббса — Томсона к описанию механизма фотографического проявления. Доказано существование критических размеров серебряных частиц в условиях не только физического, но и химического проявления. В полном соответствии с данными [20] было показано наличие скачка на зависимости вероятности роста серебряных частиц в проявителе от их размеров и доказан факт окисления в проявляющих растворах частиц докритической величины.

Вместе с тем при определении критического пересыщения и размеров центров скрытого изображения возникли противоречивые результаты. Например, в строгих в термодинамическом отношении работах Матеека [28] граница метастабильной устойчивости пересыщения в эмульсионных микрокристаллах определена равной $a/a_\infty > 10^3$, где a и a_∞ — термодинамические активности серебра в пересыщенной и равновесной системах Ag/AgBr соответственно. В работе [34] эта величина принята равной 10^2 , т. е. больше на четыре порядка. Результаты же оценки размеров скрытого изображения в [33] и [34] практически совпали, несмотря на значительные расхождения в использованных значениях свободной поверхностной энергии и величины критического пересыщения. В этих работах, как, впрочем, и в работе [35],

отмечается возможность образования малоатомных центров скрытого изображения.

Возникает вопрос: что собой представляют центры скрытого изображения — малоатомные кластеры серебра или квазиметаллические и коллоидные частицы, обладающие электронной проводимостью? Если справедливо последнее, то как могут образовываться подобные частицы при поглощении эмульсионными кристаллами нескольких и даже одного кванта актиничного излучения?

О ПРЕДЕЛЬНОМ УРОВНЕ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

Избыток молекулярного серебра в кристаллах галогенидов серебра может быть получен тремя способами: 1) с помощью химической сенсibilизации [30, 36]; 2) при действии света низкой интенсивности (гиперсенсibilизация светом) [37]; 3) путем прямого напыления металлического серебра на поверхность кристаллов галогенидов серебра [25].

Результаты классических микрохимических исследований Чибисова, Титова и Михайловой [30] позволили определить абсолютную концентрацию твердого раствора серебра, соответствующую границе его метастабильной устойчивости и максимальной светочувствительности. Она оказалась равной $1,7 \cdot 10^{-4} - 7,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgBr (примерно $10^5 - 10^6$ атомов Ag на эмульсионный кристалл микронных размеров). Вуд [36] также показал, что при созревании эмульсии убыль ионов серебра составляет $1,5 \cdot 10^{-4} - 6,0 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgBr. Результаты совпали, несмотря на принципиальные различия в методиках определения негалогидного серебра.

Как в исследованиях Чибисова с сотр., так и в работе Вуда отмечалось, что дальнейшее созревание эмульсии инициирует резкое увеличение скорости восстановительного процесса, которое сопровождается падением светочувствительности и быстрым ростом вуали. Авторы относили образование центров латентной вуали к тому моменту, когда возникающие агрегаты атомов серебра перерастают некоторые критические размеры. По Чибисову при этом имеет место превращение первичных центров во вторичные.

Люминесцентные исследования второго созревания эмульсий позволили независимо получить доказательство серебряной природы возникающих при этом продуктов [38]. Установлено, что созревание эмульсии сопровождается появлением полос люминесценции, расположенных в оранжево-красной и ИК-частях спектра. По мере созревания наблюдается смещение полос люминесценции в сторону длинных волн, а появление полосы в ИК-области с максимумом около 920 нм сопровождается образованием центров вуали. Серебряная природа центров люминесценции доказывается рядом фактов и, в частности, возможностью их окисления молекулярным бромом.

Аналогичные полосы возникают и при сернистой сенсibilизации, что подтверждает старую точку зрения К. В. Чибисова о восстановительном характере сернистой сенсibilизации. Внедренные в решетку двухвалентные ионы серы являются донорами электронов $S^{2-} \rightleftharpoons S^- + e^-$. Учитывая возможность развития последующего процесса по схеме $e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$, можно утверждать, что сернистая, как, впрочем, и золотая, сенсibilизация является разновидностью восстановительной сенсibilизации. Действительно, для протекания восстановительной сенсibilизации, приводящей к накоплению избытка металла в молекулярной форме, необходимо иметь как доноры электронов, так и ионы легко восстанавливаемых металлов, т. е. Red^- и M^+ . Все известные виды сенсibilизации повышают концентрацию в эмульсии как доноров электронов Red^- , так и ионов M^+ . С точки зрения теории зарождения новой фазы оба фактора будут способствовать росту пересыщения в силу существования подвижного равновесия $Red^- + M^+ \rightleftharpoons Ox + M^0$, где M^0 — избыток металла (Ag, Au и др.) в молекулярной степени дисперсности.

В случае примитивных (несозревших) эмульсий простая общая засветка может обеспечить существенный рост светочувствительности, не вызывая

при этом заметного роста вуали. Примечательно то, что эффект сенсibilизации с помощью предварительной засветки быстро уменьшается с ростом исходной светочувствительности эмульсии.

Наличие отчетливой границы метастабильной устойчивости пересыщенного раствора серебра было убедительно доказано Хеджесом и Митчеллом [25] в их модельных экспериментах по напылению серебра и других продуктов химической сенсibilизации. При этом оказалось, что серебро образует раствор преимущественно на поверхности кристаллов AgBr и при степени заполнения больше $0,2 (> 10^{14}$ атомов Ag на 1 см^2) начинается процесс спонтанного зародышеобразования.

В работах Матеека [39] возникновение пересыщенного раствора серебра и существование границы метастабильной его устойчивости было продемонстрировано весьма изящным способом. Наложением внешнего постоянного электрического поля вызывалась внутренняя поляризация кристаллов галогенидов серебра. В результате поляризации катодная часть кристаллов обогащалась межузельными ионами серебра. Образование скрытого изображения начиналось при определенной интенсивности света независимо от выдержки. Пороговое значение интенсивности зависело от величины поля. По мере роста интенсивности граница образования скрытого изображения продвигалась в сторону анода, что, несомненно, доказывает тот факт, что в соответствии с уравнением $Ag_0 \rightleftharpoons Ag_0^+ + e^-$ критическое пересыщение определяется произведением концентраций возникающих фотоэлектронов и локальной концентрацией межузельных ионов серебра. Определенное Матееком относительное критическое пересыщение $a/a_\infty > 10^5$.

В известных опытах Мозера, Нейла и Урбаха [40] наблюдалось образование коллоидных частиц на поверхности несенсibilизированных кристаллов бромистого серебра после экспозиции 10^{14} фотонов/см² актиничного излучения. Квантовый выход фотолиза в этих опытах был близок к единице. Отсюда следует то же значение критической степени заполнения поверхности (10^{14} атомов Ag на 1 см^2), совпадающее с данными Митчелла.

Краткий обзор экспериментальных данных показывает, что, несмотря на самые разнообразные условия определения, получены практически совпадающие значения критической концентрации восстановленного серебра в кристаллах бромистого серебра. Метастабильная граница устойчивости пересыщения соответствует примерно 10^{14} атомов Ag на 1 см^2 . С учетом преимущественной локализации восстановленного серебра на поверхности кристаллов галогенидов серебра эта концентрация хорошо согласуется с результатами независимых микрохимических определений Чибисова и Вуда (около 10^{-4} моль Ag/моль AgBr или около $10^5 - 10^6$ атомов серебра на один микрокристалл микронных размеров).

Мойзер с сотр. [34] попытались оценить относительное пересыщение, необходимое для образования скрытого изображения, исходя из известных данных Вагнера [41] о равновесной темновой концентрации электронов в кристалле AgBr, равной $[e^-]_\infty = 1,1 \cdot 10^{-15}$ электрон/мкм³. Принимая интенсивность падающего света эквивалентной поглощению 30 фотонов актиничного излучения одним зерном в секунду, они получили значение пересыщения $[e^-]/[e^-]_\infty = 2,73 \cdot 10^9$, т. е. на четыре порядка больше результата Матеека. По оценкам авторов, постоянное пребывание в зоне проводимости даже одного электрона создает колоссальное пересыщение в 10^{15} , которое намного превышает отмеченные выше значения пересыщения для метастабильной границы устойчивости раствора серебра.

Подход, использованный в [34] для определения критического пересыщения, представляет, несомненно, большой интерес. Однако отношение $[e^-]/[e^-]_\infty$ определяет пересыщение при условии, что концентрация электронов в зоне проводимости $[e^-]$ является равновесной, а не стационарной. Кроме того, следует подчеркнуть, что значение равновесной концентрации электронов в системе Ag/AgBr было получено Вагнером для протяженного кристалла AgBr с ненарушенной стехиометрией. Отсюда возникают обоснованные сомнения в использовании этой величины для расчетов относительного пересыщения в эмульсионных кристаллах. Необходимо также учитывать

дефектную структуру последних, легирование их продуктами химической сенсibilизации, возросшую роль поверхности и поверхностных уровней энергии. В связи с этим реальная растворимость серебра в эмульсионных кристаллах в действительности может быть существенно выше, чем объемная растворимость, определенная по данным [41]. Необходимо далее учитывать, что процесс образования скрытого изображения разыгрывается преимущественно на поверхности кристаллов галогенидов серебра, и поэтому определяющей для этого процесса является не объемная, а поверхностная растворимость.

В силу отмеченных причин следует признать, что результаты Мойзера с сотр. требуют дальнейшего уточнения.

МЕХАНИЗМ СПОНТАННОГО И ВЫНУЖДЕННОГО ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Представления о флюктуационном механизме распада пересыщенного раствора серебра и «спонтанном» образовании центров скрытого изображения были введены в фотографическую науку Бёртоном и Бергом [27] и Матееком [39]. Флюктуационный механизм разыгрывается при импульсном освещении. Одновременное появление в кристалле многих фотоэлектронов резко увеличивает степень пересыщения по свободному серебру, и при переходе границы метастабильной устойчивости начинается спонтанное зародышеобразование центров скрытого изображения. Для наблюдения процесса спонтанного образования необходимо выполнение следующего условия. Эмульсионный кристалл должен быть проэкспонирован за время, не превышающее длительность процесса построения серебряных зародышей. В силу соотношения $Ag_0 \rightleftharpoons Ag_0^+ + e^-$ это время определяется длительностью одной стадии процесса.

При спонтанном зародышеобразовании лучистая энергия расходуется «неэкономно» в связи с образованием большого числа центров кристаллизации металлического серебра. Механизм спонтанного зародышеобразования не может разыгрываться при оптимальной освещенности в области минимума изоопак. В результате поглощения нескольких фотонов образуется, как правило, один центр скрытого изображения по механизму, который следует обозначать как собственно фотоиндуцированное зародышеобразование [42]. В этих условиях зародыш не может возникнуть благодаря фотолизу. Дополнительное образование нескольких атомов серебра в химически сенсibilизированном кристалле не в состоянии оказать заметного влияния на концентрацию свободного серебра, поскольку уже до экспозиции этот кристалл содержал многие тысячи квазимолекул серебра или других продуктов химической сенсibilизации. Следовательно, в этом случае световая энергия стимулирует процесс перераспределения малоатомных кластеров серебра, т. е. первичных центров Чибисова. Этот вывод был отчетливо сформулирован нами еще в 1966—1968 гг. [31, 32]. Обоснованные возражения по этому поводу нам неизвестны.

Схема образования скрытого изображения, согласно Гамильтону и Байеру [43], не позволяет понять причины того, что введение в слой эффективных акцепторов брома не в состоянии заменить процесс химической сенсibilизации. Действительно, квантовый выход фотолиза галогенидов серебра в присутствии подходящих акцепторов брома близок к единице. Таким образом, эффективность электронного цикла по Гамильтону и Байеру становится высокой, однако чувствительность эмульсии продолжает оставаться низкой и возникает противоречие, не устранимое по теории Гамильтона—Байера. Это противоречие нельзя преодолеть и в том случае, если, следуя Мойзеру с сотр. [34], принять, что появление одного электрона в зоне проводимости создает колоссальное пересыщение — порядка 10^{15} . В этих условиях электрон немедленно рекомбинирует с ионом серебра с образованием атома серебра. Объединение двух атомов образует уже устойчивую молекулу, но квазимолекула серебра — это еще не зародыш. Опять возникает вопрос:

почему для достижения высокой квантовой чувствительности необходимо предварительное сильное легирование кристаллов бромистого серебра продуктами химической сенсibilизации?

Необходимо отметить еще одно противоречие при анализе схемы Гамильтона—Байера: центры скрытого изображения представляют собой малоатомные частицы серебра, но малоатомные частицы серебра не обладают электронной проводимостью, т. е. они не могут выполнять функции центров проявления. Представления об этих центрах как каталитических центрах с аморфной структурой не спасают положения. Каким образом аморфные центры могут катализировать процесс передачи электронов от ионов проявляющих веществ к ионам серебра? В теории проявления не предложено ни одной конкретной модели подобного катализа, которая выдержала бы испытание временем. Теория зарождения и роста новой фазы позволяет легко и просто понять причины избирательности проявления $AgBr$ и природу активационного барьера. Но в этом случае может идти речь о серебряных зародышах квазиметаллической природы, т. е. о частицах с электронной проводимостью [17, 20].

Из изложенных выше соображений следует, что при оптимальных интенсивностях, отвечающих положению минимума на изоопак, поглощение немногих фотонов инициирует процесс перераспределения продуктов химической сенсibilизации, главным образом свободного серебра в виде первичных центров Чибисова. Иными словами, световая энергия выполняет здесь функцию спускового механизма.

Взгляды на образование скрытого изображения как на процесс перераспределения продуктов химической сенсibilизации отстаивались в литературе неоднократно. Здесь следует отметить представления Ренвика [44], Анастасевича и Френкеля [24], ранние взгляды Митчелла [45], Бёртона и Берга [27] и др.

Бёртон [46] прямо сравнивал процесс образования серебряных зародышей в эмульсионных кристаллах с возникновением капель тумана на ионах в камере Вильсона. Эта идея представляет нам особенно плодотворной. Действительно, если в соответствии со схемой Гамильтона—Байера на поверхности эмульсионных кристаллов возникают отрицательно заряженные ионы серебра Ag^- , то что может помешать движению к этим центрам нейтральных кластеров серебра в результате ион-дипольного взаимодействия?

Аналогичная ситуация создается при декорировании точечных заряженных дефектов на поверхности полупроводниковых кристаллов. Меняется только последовательность в проведении операций. В случае декорирования сначала возникают заряженные дефекты поверхности, а потом создается пересыщение [47]. Во время фотографического процесса сначала создается пересыщение при созревании эмульсии и лишь позже при действии света на поверхности кристаллов возникают заряженные центры. Таким образом, мы получаем схему образования скрытого изображения Галашина—Фока [48].

В условиях недостаточно высокого уровня химической сенсibilизации процесс фотолиза может разыгрываться по схеме Гамильтона—Байера до тех пор, пока не будет достигнуто критическое пересыщение. В последнем случае, как, впрочем, и при достаточно высоком исходном уровне химической сенсibilизации, за время жизни ионов Ag^- появляется возможность зарождения и роста частицы серебра на ионе серебра благодаря ассоциации здесь нейтральных малоатомных кластеров серебра. Этот процесс может происходить только при достаточно больших степенях заполнения поверхности первичными центрами. Отсюда следует, что схемы Гамильтона—Байера и Галашина—Фока не исключают, а взаимно дополняют друг друга.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ РАЗМЕРЫ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

В последнее время получили распространение представления о центрах скрытого изображения как о малоатомных кластерах серебра. Впервые эта точка зрения была высказана в работах Митчелла [11], который ссылался

при этом на расчеты Райндера размеров центров, способных инициировать процесс физического проявления. Несомненно, что распространению точки зрения на центры скрытого изображения как на малоатомные частицы серебра способствовал известный факт подчинения фотолиза галогенидов серебра закону квантовой эквивалентности. Отсюда возникла неоправданная тенденция без особых раздумий ставить знак равенства между числом атомов серебра в центре скрытого изображения и критическим числом квантов, необходимых для его образования. Более того, в некоторых работах экспериментальные данные о числе поглощенных квантов рассматривались как результат «прямых» определений размеров центров скрытого изображения [49].

Более строгий анализ полной совокупности имеющихся данных позволяет утверждать, что все так называемые прямые методы определения размеров центров основаны на не очевидном допущении, что скрытое изображение строится с участием только фактически освобождающегося серебра. Если предположить, что скрытое изображение возникает в результате коагуляции молекулярной фазы серебра, т. е. благодаря процессу его перераспределения, то достоверность подобных «экспериментальных» определений становится весьма сомнительной. Следует признать, что остается один путь подлинно экспериментального определения действительных размеров центров скрытого изображения — путь прямых электронно-микроскопических измерений размеров частиц. Однако результаты таких определений свидетельствуют о том, что фотографическое проявление инициируется частицами серебра коллоидной степени дисперсности [20, 50].

Альтернатива — малоатомные кластеры или коллоидные частицы — была отмечена уже в работах Райндера и Гамбургера [22]. Из термодинамических расчетов Райндера следует, что критические размеры активных серебряных центров физического проявления около 4 нм в диаметре. Электронная микроскопия подтвердила именно этот результат Райндера [20, 33]. Стали понятны источники ошибки Райндера и других авторов [35], которые привели к альтернативному результату — к трех-четырёхатомным центрам.

В условиях эксперимента Райндера и некоторых других авторов исходные частицы электронно-микроскопически не определялись. Таким образом, возникла опасность смешения двух понятий: центра зарождения и зародыша критических размеров. Центрами зарождения могут быть локализованные заряды на поверхности. Но центр зарождения — это не зародыш критической величины. Зародыш отличается равной вероятностью как распада, так и дальнейшего роста в данной пересыщенной системе.

Задача электронно-микроскопического исследования заключается в определении критических размеров зародышей, что возможно только путем анализа кривых распределения частиц по размерам до и после начальных стадий их проявления, как это и было предпринято в [20, 33]. Это важное условие не было выполнено как в работах Райндера [22], так и в более поздних исследованиях, например Гамильтона и Логеля [35]. Поэтому в подобных исследованиях в лучшем случае были определены состав центров, способных инициировать зарождение фазы металлического серебра, но не критические размеры зародышей. По-видимому, в работе Гамильтона и Логеля речь идет о заряженных частицах, легко образующихся в условиях непроводящей подложки из SiO_2 . Эти центры способны инициировать зарождение и рост фазы металлического серебра по механизму Галашина — Фока, но не являются критическими зародышами в строгом термодинамическом смысле этого слова. Итак, одна немаловажная ссылка представлений Митчелла о центрах скрытого изображения как малоатомных частицах серебра была опровергнута прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями.

Из теории зарождения новой фазы следует, что вероятность роста серебряной частицы в растворе проявителя изменяется скачком в зависимости от ее исходных размеров [20]:

$$\begin{aligned} P(r) &= \frac{1}{2} \exp[-\omega(r) \Delta G_{\text{кр}}^- / kT] \quad (r < r_{\text{кр}}), \\ P(r) &= 1 - \frac{1}{2} \exp[-\omega(r) \Delta G_{\text{кр}} / kT] \quad (r > r_{\text{кр}}), \end{aligned} \quad (10)$$

где $P(r)$ — вероятность роста частицы с радиусом r ; $\Delta G_{\text{кр}}$ — свободная энергия Гиббса образования критического зародыша с радиусом $r_{\text{кр}}$; $\omega(r) = [1 - (r^2/r_{\text{кр}}^2)(3 - 2r/r_{\text{кр}})]$.

Функция испытывает скачок в области $r = r_{\text{кр}}$ от $P(r) = 0$ до $P(r) = 1$ (см. [20, с. 340]). Это означает, что все частицы с радиусом меньше критического оказываются нежизнеспособными и немедленно окисляются при пересыщении, соответствующем $r_{\text{кр}}$. Напротив, при $r > r_{\text{кр}}$ все частицы являются практически устойчивыми образованиями и способны к дальнейшему росту¹. Экспериментально это было подтверждено впервые в [20] путем прямых электронно-микроскопических наблюдений для условий физического проявления. Оказалось, что при перенапряжении $\Delta E = 55$ мВ в растворе проявителя немедленно окисляются серебряные частицы менее 3 нм в диаметре. Способность к ацептированию электронов от ионов проявляющего вещества отчетливо наблюдалась у частиц с размерами более 4 нм. [50]. Зависимость (10) положена нами в основу методики определения критических размеров центров проявления [20].

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что для условий физического проявления активными центрами могут быть лишь многоатомные квазиметаллические частицы серебра. Этот результат нашел свое подтверждение как в [20], так и в работе [33], в которой также отмечена способность к росту только многоатомных частиц и приводятся условия экспериментов, позволяющие распространить эти выводы на процесс химического проявления.

Нами показана возможность образования нитевидных кристаллов серебра при физическом проявлении [51]. Тем самым было еще раз продемонстрировано единство механизма физического и химического проявления и подчинение этого процесса общим закономерностям зарождения и роста новой фазы.

Если сравнительно крупные частицы серебра обладают всеми основными свойствами центров скрытого изображения и способны инициировать процесс фотографического проявления, то возникает вопрос: могут ли этими свойствами обладать малоатомные серебряные кластеры?

Основу практически общепринятой в настоящее время электродной теории проявления составляют представления о пространственном разделении катодного и анодного процессов [52—55]. Даже при физическом проявлении электроны от ионов проявляющего вещества передаются одним участком поверхности растущего центра, а восстановление ионов серебра может происходить на других участках. Иными словами, центр скрытого изображения выполняет функции микроэлектрода [22, 53]. Малоатомный кластер не может, естественно, выполнять эти функции. Можно предположить, что на начальных стадиях фотографического процесса происходит дестройка малоатомного кластера до квазиметаллической частицы. Но против этого предположения свидетельствует тот факт, что все частицы с размерами меньше критических растворяются в проявителе. Расчеты показывают, что критические размеры при обычных значениях перенапряжения от 100 до 170 мВ [22, 26, 33] соответствуют частицам, состоящим из многих десятков и сотен атомов серебра. Малоатомные кластеры не способны инициировать процесс проявления. Следовательно, малоатомные частицы серебра не могут быть центрами скрытого изображения. Это обстоятельство подчеркивает необходимость пересмотра сложившихся представлений о механизме образования этих центров.

Следует специально отметить причины, которые затрудняют возможность согласования представлений о малоатомных центрах скрытого изображения

¹ В статье Константинова и Малниевского, опубликованной в 1975 г., отмечено, что наличие резкого скачка на кривой зависимости проявляемости серебряных частиц от их величины «обычно предполагалось ранее интуитивно, но никогда (курсив наш. — Е. Г., Е. С. и Ю. Ф.) не было надежно объяснено теоретически» [33, с. 148, вад. 3.3]. Это утверждение вызывает крайнее недоумение, поскольку тождественные обоснования на основе классической теории возникновения и роста новой фазы приведены нами еще в 1971 г. [20, с. 340].

и механизме их возникновения с основными положениями теории зародышеобразования.

Согласно соотношению Гиббса—Томсона размеры критических зародышей определяются свободной удельной поверхностной энергией и эффективным пересыщением, которому при проявлении соответствует величина перенапряжения ΔE . Существуют большие трудности в экспериментальном определении значений отмеченных величин в условиях предельно высоких пересыщений. При очень малых размерах частиц появляется зависимость поверхностного натяжения от их радиуса, что вызывает дополнительные трудности при определении критических размеров зародышей, состоящих всего из нескольких атомов или молекул.

Поэтому следует относиться с большой осторожностью к категорическому заключению [33], что в условиях фотографического процесса критический зародыш состоит всего из десяти атомов серебра. Подобный кластер не может, естественно, обладать свойствами квазиметаллической частицы. Значение эффективной свободной поверхностной энергии получено Константиновым и Малиновским для металлических частиц серебра диаметром от 4 до 38 нм, которые способны инициировать процесс фотографического проявления.

Экстраполяция к размерам в несколько атомов вряд ли оправдана, так как не учитывает неизбежный скачок физических свойств частиц при переходе от молекулярного дисперсного состояния к ферми-системам [56]. Поэтому подобные оценки для малоатомных частиц серебра отчасти носят формальный характер. С их помощью легко можно получить желаемое соответствие выводов теории зародышеобразования и «классических» представлений о механизме образования скрытого изображения. Если, например, принять величину перенапряжения свыше 300 мВ, то расчеты приведут к кластерам с критическими размерами двух-четырёхатомной частицы, т. е. к кажущемуся соответствию. Но согласование выводов теории зарождения и роста новой фазы чрезвычайно затрудняется, если исходить из принципиальной сущности явлений.

Согласно уравнению Гиббса — Томсона критические размеры кластеров быстро уменьшаются с ростом концентрации раствора серебра. Способные к росту малоатомные частицы могут возникнуть только при большом избытке свободного серебра. Именно поэтому сильное легирование серебром или изоморфными примесями является необходимым условием высокой квантовой чувствительности эмульсионных кристаллов.

В силу общего закона возрастания энтропии в нелегированных микрокристаллах не могут возникнуть устойчивые серебряные кластеры даже в том случае, когда на одно зерно упадут десятки и сотни фотонов. Освобожденные атомы серебра «разбегутся» по всей поверхности и объему эмульсионных кристаллов. Необходимость пересыщения для начала зарождения центров скрытого изображения, т. е. сильного легирования, непосредственно следует из экспериментов Матеека с постоянным электрическим полем [39]. Вместе с тем дополнительное освобождение нескольких атомов серебра в сильнолегированном кристалле, содержащем уже до экспозиции тысячи избыточных атомов серебра в виде первичных центров, не может вызвать качественного изменения его состояния. Отсюда следует вывод, что не фотолит, а перегруппировка продуктов химической сенсibilизации составляет сущность процесса образования скрытого изображения.

Таким образом, с точки зрения теории зарождения и роста новой фазы действие света во время фотографического процесса сводится к роли «спускового механизма» образования фазы металлического серебра. Чем большее число квантов света может нарушить состояние метастабильной устойчивости и тем выше светочувствительность эмульсионных кристаллов. Поэтому в соответствии с результатами термодинамических исследований Матеека [28, 39] степень отклонения от равновесного состояния или степень пересыщения может быть выражена величиной a_r/a_∞ или $\Delta e = kT \ln(a_r/a_\infty)$, где Δe — относительное повышение уровня Ферми кристалла галогенида

серебра, обусловленное легированием. Отсюда можно заключить, что в единицах a_r/a_∞ накопление продуктов химической сенсibilизации может повысить уровень сенсibilизации от 0 до 10^5 .

При оценке размеров центров скрытого изображения Константинов и Малиновский [33] исходили из их формы в виде полусферы. На этом основании они сократили вдвое число атомов в зародыше по сравнению с расчетными. Но по самой сути термодинамические соотношения позволяют получить при расчетах некоторые эффективные значения величин, и подобное дополнительное сокращение их размеров вряд ли можно признать оправданным, хотя оно и позволяет получить несколько лучшее соответствие с выводами «классической» теории. Тем не менее при столь малых размерах частиц возникают обоснованные сомнения в возможности применения формулы Гиббса — Томсона и тем более правомерности экстраполяции.

Учитывая неизбежность последующего роста возникших зародышей в результате темнового процесса перераспределения продуктов химической сенсibilизации, следует ожидать, что число атомов серебра в центре скрытого изображения может существенно превысить число поглощенных квантов. Поэтому предполагается, что центры скрытого изображения обычных негативных эмульсий могут разрешаться при электронно-микроскопических исследованиях, если создать условия, препятствующие их легкой окисляемости при препарировании.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И РАЗМЕРЫ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Квазиравновесные окислительно-восстановительные потенциалы центров скрытого изображения всегда существенно более отрицательны, чем потенциал массивного серебряного электрода [22]. Известно также, что мелкие центры скрытого изображения, образующиеся при импульсном освещении, менее устойчивы в окислительно-восстановительных буферных растворах и, следовательно, обладают более отрицательными значениями потенциалов по сравнению с крупными центрами, возникающими при длительных выдержках [57].

Для мельчайших центров скрытого изображения Платзер и Бёрд [57] получили значение потенциала $\Delta E = E_{Ag_\infty} - E_{Ag_i} = 160$ мВ, где E_{Ag_∞} и E_{Ag_i} — соответственно окислительно-восстановительные потенциалы массивного серебряного электрода и частицы, состоящей из i атомов, и для двух видов субцентров $\Delta E = 110$ мВ и 200 мВ. Эти результаты в общем хорошо согласуются со значениями потенциала мельчайших центров скрытого изображения в более ранних работах Гремпа и Хильсона [58] (185 мВ), Берга и Фрея [59] (170 мВ). Квазиравновесные потенциалы нормальных центров скрытого изображения по Райндерсу [22], Хилсону [26], Бергу и Фрею [59] лежат в интервале 50—100 мВ относительно массивного серебряного электрода.

Исходя из теории Гамильтона и Байера [43] и данных Бетцольда [60], Платзер и Бёрд пришли к выводу, что установленным ими значениям потенциалов 200, 110 и 160 мВ отвечают нейтральные субцентры и центр скрытого изображения в виде частиц Ag_3 , Ag_4 , Ag_5 соответственно.

В связи с этим представляет интерес оценить реальные размеры центров скрытого изображения экспериментальным определением зависимости квазиравновесных электрохимических потенциалов серебряных частиц от их размеров методами электронной микроскопии. Впервые это удалось в экспериментах с модельными системами, представляющими собой частицы серебра, напыленного в вакууме на коллоидные пленки-подложки, укрепленные углеродом [20]. Поиск более детальных исследований были проведены в работах [33]. Были использованы углеродные и бромосеребряные подложки с напыленным в вакууме серебром, причем в некоторых экспериментах серебряные частицы покрывались тонким слоем желатины, что делало условия их существования сходными с условиями существования центров скрытого изображения в реальных эмульсионных микрокристаллах. В работах [20,

33, 61] показана применимость для серебряных частиц известного уравнения Гиббса — Томсона

$$\Delta E = 2\sigma V_m / rF, \quad (11)$$

где ΔE — квазиравновесный электрохимический потенциал серебряной частицы относительно массивного серебряного электрода; σ — поверхностное натяжение на границе серебро—электролит; V_m — мольный объем серебра; r — радиус серебряной частицы; F — константа Фарадея.

Для определения размеров мельчайших центров скрытого изображения экстраполирована зависимость радиуса частиц от ΔE к потенциалу 200 мВ. Размеры субцентров и полных центров скрытого изображения можно определить с помощью экспериментальных данных работы [33], допуская правомерность экстраполяции в область малых размеров частиц. Учитывая, что в уравнение Гиббса—Томсона входит эффективный радиус частиц, и принимая $\sigma = \text{const}$, число атомов в центре скрытого изображения можно найти по формуле

$$i = (K/\Delta E)^3, \quad (12)$$

где K — константа, определяемая из экспериментальных данных.

В случае покрытых желатиной частиц серебра на бромосеребряных подложках $K = 533 \pm 51$ и число атомов в серебряной частице равно

$$i = [(533 \pm 51)/\Delta E]^3. \quad (13)$$

Ниже приводятся данные по числу атомов в мельчайших центрах скрытого изображения, рассчитанные по формуле (13) с использованием экспериментальных данных Константинова и Малиновского [33]:

Литература	ΔE , мВ	i
Платзер и Бёрд [57]	160	37^{+12}_{-9}
Берг и Фрей [59]	170	31^{+10}_{-8}
Хилсон [58]	185	24^{+7}_{-6}

Для нормальных центров скрытого изображения при квазиравновесном потенциале 100 мВ число атомов в центре достигает 152^{+18}_{-20} , а при потенциале 50 мВ — 1210^{+200}_{-200} .

Из приведенных выше данных следует, что число атомов в центре скрытого изображения, квазиравновесный потенциал которого равен 160 мВ, почти на порядок больше значения, принимаемого Платзером и Бёрдом [57]. Столь значительное расхождение можно объяснить двумя причинами: либо центры скрытого изображения строятся при участии серебра химического созревания эмульсии, что в работе Платзера и Бёрда [57] не учитывалось, либо экстраполяция экспериментальных данных, проводимая в работе [33], неправомерна, поскольку она не учитывает неизбежный скачок в свойствах частиц при изменении типа химической связи.

Значения квазиравновесных потенциалов малоатомных частиц можно рассчитать исходя из средних энергий связи атомов серебра в соответствующих частицах. При этом следует использовать строгие термодинамические соотношения, известные в теории зарождения и роста новой фазы. Величина термодинамического барьера образования критических зародышей определяется соотношением Фольмера [62]

$$\Delta G_{кр} = \sum_{i=1}^{i_{кр}} (\mu_i - \mu_{кр}), \quad (14)$$

где μ_i и $\mu_{кр}$ — химические потенциалы частиц докритических и критических размеров соответственно; i — число атомов (молекул) в частице.

Согласно [63], разность $\mu_i - \mu_{кр}$ можно заменить разностью средних работ отделения атомов (молекул) от соответствующих частиц и, следовательно, разностью средних энергий связи атомов серебра в частицах по

данным Бетцольда [60]. Тогда

$$\Delta G_{кр} = \sum_{i=1}^{i_{кр}} (\Psi_{кр} - \Psi_i), \quad (15)$$

где Ψ — энергия связи на один атом серебра в частице.

Связь величины барьера $\Delta G_{кр}$ с квазиравновесным значением перенапряжения определяется строгим термодинамическим соотношением [64]

$$\Delta G_{кр} = 1/2 i_{кр} e \Delta E. \quad (16)$$

Из выражений (15) и (16) следует

$$\Delta E = 2 \sum_{i=1}^{i_{кр}} (\Psi_{кр} - \Psi_i) / i_{кр} e. \quad (17)$$

Расчет по формуле (17) для $i_{кр} = 3, 4$ и 5 приводит к значениям ΔE , равным 740, 1335 и 332 мВ соответственно. Из этого следует, что частицы Ag_3, Ag_4 и Ag_5 могут быть устойчивыми лишь при значениях перенапряжений, существенно больших экспериментально установленных для субцентров и полных центров скрытого изображения.

Учитывая приближения, принятые в [60], нельзя требовать от этих расчетов большой точности. Однако приведенная схема определения действительных размеров центров скрытого изображения позволяет установить причину расхождений в оценках размеров центров. Она состоит в том, что значения энергий частиц на один атом, средства к электрону и потенциала ионизации еще не определяют устойчивость частиц и поэтому недостаточны для определения размеров центров скрытого изображения. В подобных расчетах необходимо учитывать положение уровня химического потенциала в системе (например, уровня Ферми кристалла $AgBr$) в соответствии с термодинамическими соотношениями (11) и (15) [64].

О ТРАДИЦИОННОЙ НЕТОЧНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Проблема размеров и устойчивости центров скрытого изображения является одной из центральных в теории фотографической чувствительности. Для решения этой проблемы использовались различные подходы, как чисто экспериментальные, так и теоретические, в частности основанные на оценках величин потенциальных энергий серебряных кластеров, локализованных на поверхности кристаллов бромистого серебра. Соответствующие квантовомеханические расчеты выполнены в работах Латышева и Молоцкого [65], Бетцольда [60] и Митчелла [12]. Полученные результаты не всегда согласуются между собой и часто противоречивы [12, 60]. Тем не менее в отмеченных работах делаются довольно категорические заключения об устойчивости и размерах центров пред-, суб- и стабильного изображений. К числу наименьших устойчивых центров скрытого изображения отнесены малоатомные кластеры серебра, и это неудивительно, поскольку за меру устойчивости принимались абсолютные значения потенциальных энергий частиц, находящихся в контакте с матрицей бромистого серебра.

В связи с результатами [12, 60] необходимо отметить, что в общем случае значения величин потенциальных энергий частиц или средней энергии на один атом не могут быть критерием устойчивости. Из термодинамики хорошо известно, что критерием устойчивости системы в изотермических процессах может быть свободная, а не полная или потенциальная энергия. Поэтому все приведенные оценки размеров и устойчивости серебряных кластеров не могут претендовать на точность, поскольку в выражении для свободной энергии частиц не учитывается влияние энтропийного члена.

Согласно каноническому распределению Гиббса вероятность возникновения той или иной конфигурации, т. е. в нашем случае появления серебря-

ного кластера, в самом общем случае определяется уравнением [66]

$$P_i^j(i) \approx \Omega(i) \exp\left(-\sum_{j=1}^i \Psi_j/kT\right), \quad (18)$$

где $\sum_{j=1}^i \Psi_j$ — потенциальная энергия; $\Omega(i)$ — число состояний, доступных серебряным кластерам, состоящим из i атомов. Множитель $\Omega(i)$ не учитывался при рассмотрении устойчивости.

Выясним возможные последствия этой «неточности», ограничиваясь рассмотрением принципиальной стороны вопроса [67]. Число доступных состояний для одного атома серебра равно числу положений в объеме и на поверхности кристаллов галогенида серебра, которые могут быть заняты этим атомом. Учитывая возможность диссоциации по схеме $\text{Ag}^0 \rightleftharpoons \text{Ag}_0^+ + e^-$ и последующей локализации электрона у другого иона серебра, можно утверждать, что по порядку величины число подобных положений будет равно общему числу ионных пар N , образующих кристалл. Для обычного эмульсионного кристалла $N \approx 10^{10}$. Тогда число состояний, доступных i изолированным атомам серебра, будет равно $\Omega_i^i = (N/i)^i$. При объединении атомов в один кластер эта величина уменьшится до $\Omega_i < N$. В случае центра скрытого изображения, локализованного в одной точке, $\Omega_i = 1$. Отсюда следует, что в процессе ассоциации атомов серебра необычайно резко сокращается число доступных системе состояний и, следовательно, уменьшается энтропия системы в целом ($S_i = k \ln \Omega_i$).

Из уравнения (18) нетрудно определить вероятность образования кластера из i изолированных атомов серебра:

$$P(i) = \Omega_i/\Omega_i^i \exp\left[\left(i\Psi_1 - \sum_{j=1}^i \Psi_j\right)/kT\right]. \quad (19)$$

Правая часть уравнения (19) представляет собой произведение быстро убывающей и быстро возрастающей экспоненциальных функций. Отсюда следует, что вероятность образования молекулярных кластеров сначала быстро падает с ростом i и начинает увеличиваться после достижения некоторого значения $i_{кр}$, отвечающего зародышу критических размеров (рис. 1). Следовательно, в фотографической эмульсии в целом с учетом распределения по размерам исходных микрокристаллов бромистого серебра могут существовать два распределения частиц серебра в виде молекулярных кластеров и коллоидных частиц металла. Частицы первого распределения характеризует общая тенденция к диссоциации, частицы серебра коллоидного распределения способны к дальнейшему неограниченному росту.

В соответствии с конкретными значениями энергии образования распределение малоатомных кластеров может быть представлено центрами преимущественно одного размера, например квазимолекулами Ag_2 или Ag_4^+ , характеризующимися минимальными значениями потенциальных энергий. Однако эти частицы «еще устойчивы», а не «уже устойчивы». Они неспособны к дальнейшему росту, поскольку для этих частиц уменьшение потенциальной энергии не в состоянии компенсировать резкое сокращение числа доступных состояний, т. е. убыль энтропии системы. Действительно, из работы Бетцольда [60] вытекает, что при $i = 2 \div 30$ энергия на один атом сохраняется практически постоянной, но число доступных состояний при увеличении частиц значительно уменьшается. Следовательно, в распределении могут быть обнаружены преимущественно частицы типа $\text{Ag}_2 - \text{Ag}_4$.

Процесс дальнейшей ассоциации приостанавливается и становится заметным при значительном увеличении концентрации серебра в зернах, возникающего как во время химической сенсibilизации, так и при фотоллизе. Число доступных состояний сокращается с уменьшением величины N/i , т. е. конфигурационного объема на один атом серебра в кристалле. Увеличивается вероятность спонтанного зарождения скрытого изображения.

Вполне возможно, что критические размеры имеют частицы типа квазиметаллических по Глауберману [56]. Возникновение металлической связи

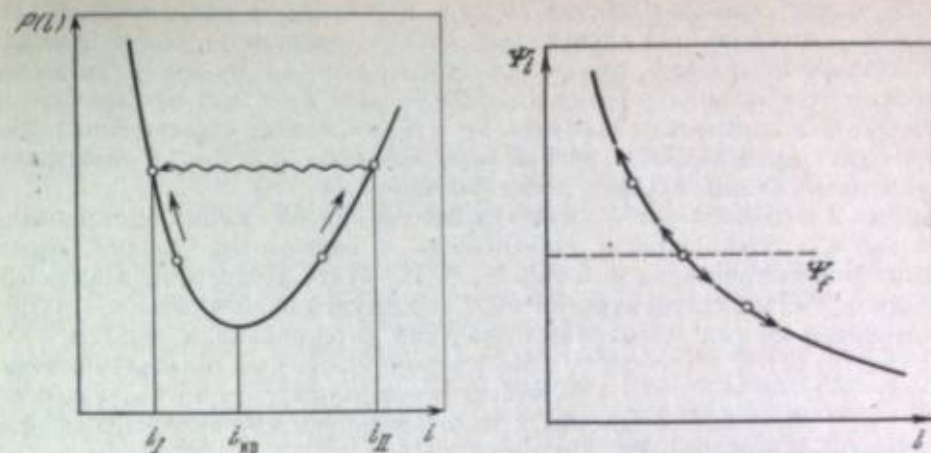


Рис. 1. Схематическое изображение функции распределения вероятностей образования серебряных частиц во время фотографического процесса

i_1 , $i_{кр}$ и i_{II} — молекулярные кластеры, частицы критических размеров и коллоидные частицы серебра соответственно. Стрелками показаны преимущественные направления процесса роста и распада частиц

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии поверхностных атомов от размеров частиц серебра

Ψ_i — потенциальная энергия атомов; $\Psi_i = \mu_{кр}$ — положение уровня Ферми. Стрелками показаны преимущественные направления процессов распада и роста частиц

будет способствовать значительному увеличению энергии связи на один атом серебра (от 0,9 до 2,96 эВ [60]). В этой области размеров может располагаться минимум на кривой $P(i)$. Если это так, то образование скрытого изображения следует рассматривать как фотоиндуцированный переход диэлектрической фазы серебра в металлическую. Этот вывод уточняет существующие взгляды как на природу светочувствительности, так и на механизм образования скрытого изображения.

Аналогичные результаты получаются при использовании метода химических потенциалов. На рис. 2 показана зависимость потенциальной энергии атомов на поверхности серебряных частиц от размеров последних. Минимальное значение потенциальной энергии составляет $-2,96$ эВ для протяженной фазы серебра. В случае малоатомных частиц наблюдаются осцилляции, которые с их ростом быстро сглаживаются. Частицы серебра могут быть устойчивы в соответствующих окислительно-восстановительных буферных растворах, причем с уменьшением размеров частиц квазиравновесный редокс-потенциал должен смещаться в сторону отрицательных значений. Строгое термодинамическое условие квазиравновесия частиц в буферных растворах или растворах проявителей определяется уравнением Гиббса — Томсона (11), которое может быть представлено в следующей форме:

$$\mu_i - \mu_\infty = \epsilon \Delta E_{\text{Redox}} = \frac{2\sigma}{r} v_0, \quad (20)$$

где μ_i — химический потенциал серебра в частице, состоящей из i атомов серебра.

Уравнение (20) может быть записано для двух состояний кристаллов бромистого серебра: сенсibilизированные кристаллы до экспонирования и кристаллы в начале фотографического проявления.

Серебряные частицы образуются в среде фотографической эмульсии. Вне зависимости от того, помещена эмульсия в окислительно-восстановительный буфер или нет, можно приписать среде некий эффективный окислительно-восстановительный потенциал E_{Redox} и, следовательно, эффективный химический потенциал $\mu_{кр}$. Уровень химического потенциала среды на рис. 2 обозначен пунктиром. Существует некоторое значение потенциальной энергии атомов серебра на поверхности частиц, при котором возможно квазирав-

новесие частиц серебра в данной среде с эффективным химическим потенциалом $\mu_{\text{пр}}$. Это значение энергии определит положение уровня Ферми для рассматриваемой системы, которое следует из условия $\Psi_f = \mu_{\text{пр}}$. Тогда все частицы, потенциальная энергия которых больше Ψ_f , будут неустойчивыми и подвергнутся окислению. В случае $\Psi_f = \Psi_f$ окисление и дальнейший рост частиц будут происходить с равной вероятностью, при $\Psi_f < \Psi_f$ возникнут условия, благоприятствующие росту частиц.

Из рис. 2 видно, что устойчивость малых серебряных частиц определяется не только их потенциальной энергией, но и положением уровня ферми-системы. Все частицы, для которых $\Psi_f > \Psi_f$, будут неспособны к дальнейшему росту в связи с преимущественной тенденцией к уменьшению в размерах, несмотря на рост абсолютных значений потенциальной энергии.

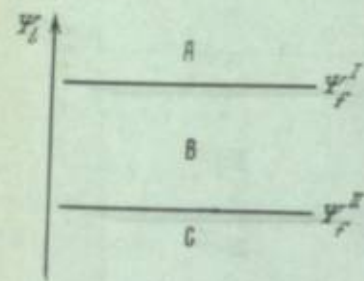


Рис. 3. К определению пред-, суб- и стабильного скрытых изображений

Ψ_f^I и Ψ_f^II — уровни Ферми сенсибилизированных эмульсионных кристаллов и кристаллов в начале процесса проявления

Метод химических потенциалов приводит к тем же результатам, которые были получены с использованием канонического распределения Гиббса.

Очевидно, что химически сенсибилизированным кристаллам и этим же кристаллам на начальных стадиях фотографического проявления следует приписать различные положения уровня Ферми. Для достижения предельной светочувствительности необходимо выполнить условие

$$\Psi_f^I > \Psi_f^II \quad (21)$$

Выполнение условия (21) позволит, во-первых, сократить до минимума число квантов световой энергии, необходимых для образования центра скрытого изображения критической величины. Действительно, чем выше лежит уровень Ферми, тем меньше критиче-

ские размеры зародышей. Во-вторых, понижение уровня Ферми в начале проявления будет мешать спонтанному вуалированию зерен в связи с увеличением критических размеров зародышей на этой стадии.

Итак, причина непреодолимой светочувствительности классических галогеносеребряных материалов заключается в том, что мощное усиление первичного фотохимического действия света достигается здесь в две стадии. Высокая квантовая чувствительность обеспечивается сначала на стадии образования скрытого изображения в результате максимального уменьшения критических размеров зародышей и развития темнового процесса перераспределения ионитов химической сенсибилизации и затем на второй стадии проявления за счет роста укрупненных зародышей в условиях благоприятного положения уровня Ферми, препятствующего спонтанному вуалированию.

На рис. 3 представлена схема, уточняющая природу скрытого пред-, суб- и стабильного изображений. На схеме нанесены положения уровней Ферми. Выше уровня Ферми Ψ_f^I (уровня химической сенсибилизации) располагаются серебряные кластеры, для которых $\Psi_f < \Psi_f^I$. Это неустойчивые центры скрытого изображения. В области между двумя уровнями Ферми Ψ_f^I и Ψ_f^II располагаются кластеры стабильного скрытого изображения. Частицы, образующие стабильное изображение, имеют размеры больше размеров критических зародышей проявления. Иско, что положения уровней Ψ_f^I и Ψ_f^II не фиксированы, а зависят от степени химической сенсибилизации и эффективного окислительно-восстановительного потенциала, устанавливающегося в начале фотографического про-

явления. Поэтому представления о неких постоянных размерах частиц пред-, суб- и стабильных изображениях противоречат строгой термодинамической теории, как, впрочем, и всей фотографической практике.

КРИТИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ ЗАРОДЫШЕЙ И ПРЕДЕЛЬНАЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СИСТЕМ, ОСНОВАННЫХ НА ФИЗИЧЕСКОМ ПРОЯВЛЕНИИ

Физическое проявление уже давно привлекает внимание исследователей в связи с возможностью построения светочувствительных систем без применения или с минимальным расходом серебра.

Техника бессеребряного физического проявления детально разработана в [68—70]. Уже в работах Джонкера с сотр. [68] было отмечено, что на пути повышения светочувствительности подобных систем возникают большие трудности, связанные с нестабильностью растворов физических проявителей в связи со сравнительной легкостью спонтанного зарождения металла в объеме раствора. Попытки затормозить этот процесс с помощью введения в состав физического проявителя поверхностно-активных веществ, блокирующих центры кристаллизации металла, не привели к желаемым результатам. Существенно повысить светочувствительность подобных систем не удалось, несмотря на весьма большой объем выполненных исследований [70].

Возникает вопрос о причинах сравнительно низкой чувствительности систем, основанных на бессеребряном физическом проявлении. Казалось бы, не должно возникнуть слишком больших различий в светочувствительности в условиях химического и физического проявления в силу того, что во время физического проявления также происходит значительное увеличение размеров зародышей, образованных фотохимически.

В самом общем виде можно указать на две причины недостаточной эффективности процесса физического проявления: 1) сравнительно большие критические размеры металлических зародышей, способных инициировать процесс физического проявления; 2) пониженная эффективность построения зародышей под влиянием световой энергии.

Критические размеры металлических зародышей в условиях физического проявления

Литературные данные по этому вопросу крайне противоречивы. Отмечается, например, активность трех-четырёхатомных группировок серебра, золота и палладия как центров зарождения серебра и других металлов [35, 71]. В других работах показано, что в условиях обычного физического проявления критические размеры имеют зародыши более 4 нм в диаметре [33, 72]. Ясно, что столь разные результаты возникли по той причине, что в цитированных работах использовались не прямые, а косвенные методы определения критических размеров, при которых на конечные результаты невольно оказывали влияние воззрения авторов на механизм этого процесса. Совпадение результатов [22, 35, 71], возможно, следует приписать этой причине.

Для однозначного ответа на поставленный вопрос необходимо использовать электронно-микроскопические определения размеров активных частиц. Более того, для получения достоверных результатов следует иметь гистограммы как исходных частиц, так и частиц на начальных стадиях физического проявления. Только путем сравнения полученных распределений можно установить критические размеры металлических зародышей, используя, например, методы, предложенные в работах [20, 33]. Как уже отмечалось, в условиях физического проявления серебром критические размеры имеют частицы около 4 нм в диаметре. В условиях обычного фотографического процесса на галогенидах серебра минимальные размеры имеют центры скрытого изображения, состоящие из 20—50 атомов серебра. Доступные коэффициенты усиления в условиях обычного проявления не менее чем в 100 раз выше, чем при физическом проявлении.

Отсюда следует, что для увеличения светочувствительности систем, основанных на физическом проявлении, необходимо повышение перенапряжения $\Delta E = E_{Ag_{\infty}} - E_{Redox}$ до 150—170 мВ, отвечающего условиям обычного фотографического проявления. Но это невозможно в рамках обычных методик проявления, учитывая неизбежность спонтанного зарождения новой фазы в больших объемах растворов физических проявителей. Во время обычного проявления пересыщение возникает в весьма малом объеме самих эмульсионных кристаллов. Следует напомнить, что вероятность спонтанного зарождения пропорциональна объему системы, и поэтому резкое сокращение объема является наиболее радикальным средством борьбы с процессами спонтанного зародышеобразования, как это показал Воннегат еще в 1948 г. [72].

В соответствии с термодинамической теорией фотографической чувствительности после фотонидуцированного образования серебряных зародышей в эмульсионных микрокристаллах следует их темновой рост за счет выделения на них продуктов химической сенсibilизации, главным образом молекулярного серебра. Темновой рост зародышей на этой стадии фактически представляет собой мощное усиление результата первичного фотохимического действия света. Стадия проявления — это уже вторая стадия усиления, для начала которой уже не требуется столь высоких перенапряжений и, следовательно, слишком малых размеров зародышей, для которых велика вероятность их спонтанного образования.

Следовательно, для радикального решения проблемы создания высокочувствительных бессеребряных систем требуется разработка схемы усиления в две стадии, подобно тому как это происходит во время обычного фотографического процесса.

Особенности физического проявления зародышей, образованных благородным металлом

Накопленный опыт показал, что хорошие результаты при физическом проявлении могут быть получены в тех случаях, когда фотохимически образуются зародыши из более благородного металла, чем металл, осаждающийся из объема физического проявителя. Классическим примером может служить осаждение никеля по зародышам, образованным палладием [68].

Предложенная нами теория физического проявления позволяет понять преимущества подобных светочувствительных систем. Речь идет о том, что равновесный потенциал электрода из массивного палладия является существенно более положительным, чем соответствующий потенциал для менее благородного металла, например для никеля. Отсюда вытекает, что в одних и тех же условиях физического проявления критические размеры зародышей более благородного металла будут много меньше, чем менее благородного. Отсюда не следует, что, например, никель может осаждаться на частицах палладия, много меньших критических размеров самого никеля. Этого произойти не может. При больших различиях в размерах флюктуационная достройка частиц палладия до критических размеров никелевых зародышей весьма маловероятна в соответствии с соотношением (10). Однако частицы палладия не могут окислиться в растворе никелевого физического проявителя и, следовательно, способны «ждать» флюктуационной достройки во время физического проявления или претерпевать укрупнение благодаря коалесценции, что для частиц из менее благородного металла невозможно. Последние немедленно будут окислены в первые же секунды после погружения в проявитель. Следовательно, выигрыш светочувствительности при отмеченной последовательности возникновения зародышей все же может быть достигнут.

Электронно-микроскопическое исследование процесса проявления палладиевых зародышей в никелевом проявителе позволило получить прямые доказательства справедливости изложенных представлений.

Принципиальная сторона проведенного экспериментального исследования заключается в следующем. Частицы палладия были получены напылением металла на парлодиевую пленку-подложку в вакууме $\sim 2,7 \cdot 10^{-3}$ Па

под острым углом. В результате образовался палладиевый клин с равномерно убывающей плотностью напыления. Этот клин был проявлен в никель-гипофосфитном проявителе в течение трех минут при 20° С. Уже при визуальном просмотре проявленных изображений установлено наличие весьма резкой границы проявления (рис. 4). Проявление начиналось при определенной плотности напыления палладия.

Далее были получены электронно-микроскопические фотографии трех участков клина до и после физического проявления (рис. 5). На участке клина с плотностью напыления менее критической обнаружены частицы палладия до 2,5 нм в диаметре (рис. 5, а). Эти частицы неспособны инициировать процесс физического проявления даже при повышенном времени

1—3 — зоны образования частиц субкритических, критических и сверхкритических размеров (зоны отсутствия, начала и полной активности частиц палладия) соответственно. Напыление палладия производилось под углом 30° по всей поверхности клина

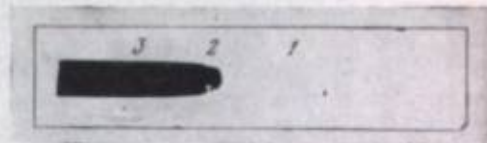


Рис. 4. Проявление напыленных частиц палладия в никель-гипофосфитном проявителе

проявления (до 16 мин). После пребывания в проявителе отмечен рост более крупных частиц за счет растворения мелких и процесса коалесценции оставшихся частиц (рис. 5, б, в). В области критической плотности напыления процесс коалесценции исходных частиц палладия выражен сильнее. Наиболее крупные частицы палладия уже способны инициировать процесс физического проявления (рис. 5, г). В области полной активности частиц палладия наблюдался их быстрый рост за счет осаждения на них металлического никеля (рис. 5, д).

Проведенные эксперименты доказывают существование частиц палладия, которые не могут инициировать процесс осаждения никеля в силу своих малых размеров. Однако эти частицы способны к дальнейшему росту путем коалесценции в силу своей устойчивости в растворе физического проявителя, составленного на основе менее благородного металла. Других возможностей роста у этих частиц нет. При превышении критической плотности напыления (см. рис. 4, зона 2), когда размеры коалесцированных частиц палладия превышают критические размеры зародышей никеля, развивается быстрый и ничем не ограниченный процесс осаждения никеля.

Полученные результаты позволяют уточнить механизм золотой сенсibilизации галогеносеребряных фотографических эмульсий. Обладая более положительным окислительно-восстановительным потенциалом, золото предотвращает процесс быстрого окисления субцентров скрытого изображения в фотографических проявителях. Тем самым резко возрастает вероятность их флюктуационной достройки до критических размеров центров проявления. Светочувствительность эмульсии при этом возрастает, а отклонения от закона взаимозаместимости при малых интенсивностях уменьшаются.

Проблема предельной светочувствительности классических фотографических материалов и систем, основанных на физическом проявлении, рассмотрена в свете термодинамической теории фотографической чувствительности.

Высказано предположение о том, что мощное усиление в результате первичного фотохимического действия света в случае галогеносеребряных светочувствительных материалов достигается в две стадии. Значительное усиление достигается уже на стадии образования скрытого изображения в результате развития процесса перераспределения продуктов химической сенсibilизации, главным образом молекулярного серебра. Показано, что наличие двух ступеней усиления является решающим условием непревзойденной светочувствительности и избирательности процесса на галогеносеребряных материалах.

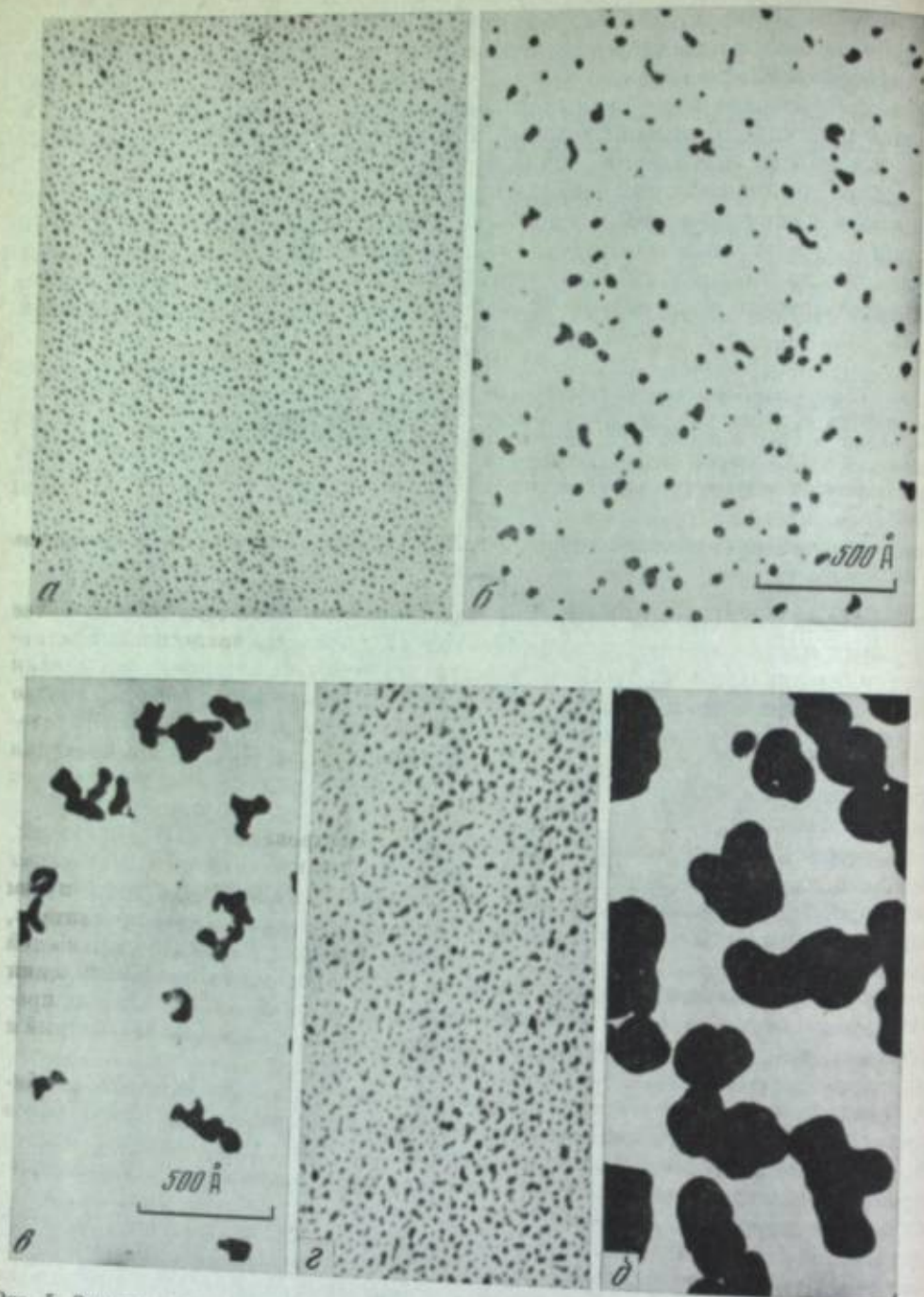


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии частиц палладия (см. рис. 4)
 а — частицы в зоне 1 до проявления; б — то же, после проявления (частицы коалесцируют, но не проявляются в физическом проявителе); в — частицы в зоне 2 после проявления (начало затравочной активности); г — частицы в зоне 2 до проявления; д — то же, после физического проявления.

Рассмотрена связь предельной светочувствительности с критическими размерами серебряных зародышей, возникающих на различных стадиях фотографического процесса. Обсуждаются причины появления противоречивых данных о размерах центров скрытого изображения. Рассмотрены возможные источники ошибок, возникающих при попытках определения критических размеров серебряных зародышей, как в условиях классического фотографического процесса, так и для систем, основанных на физическом проявлении. Установлены причины, ограничивающие светочувствительность бессеребряных систем и рассмотрены пути устранения этих ограничений.

1. Шеберстов В. И. Химия проявителей и проявления. М.: Госкиноиздат, 1933; Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1959, т. 4, с. 341—344.
2. Шеберстов В. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1966, т. 11, с. 449.
3. Арнольд Ц. С., Тимов А. А. — Докл. АН СССР, 1950, т. 73, вып. 6, с. 1213—1216.
4. Шувалов С. П. — Журн. физ. химии, 1936, т. 8, с. 387; 1938, т. 9, с. 384.
5. Silberstein L. — J. Opt. Soc. Amer., 1939, vol. 29, p. 432; Philos. Mag., 1945, vol. 36, p. 319.
6. Webb J. H. — J. Opt. Soc. Amer., 1938, vol. 28, p. 431; 1950, vol. 40, p. 3—13.
7. Мейхлар П. В. Физические процессы при образовании скрытого изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
8. Sheppard S. E., Trivelli A. P. H., Loveland R. P. — J. Frankl. Inst., 1925, vol. 200, p. 51—86.
9. Gurney R. M., Mott N. F. — Proc. Roy. Soc. A, 1938, vol. 164, p. 151—166.
10. Farnell G. C., Chanter J. B. — J. Phot. Sci., 1961, vol. 9, p. 73.
11. Mitchell J. M. — J. Phot. Sci., 1957, vol. 5, p. 49—70; J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, p. 2359—2367.
12. Mitchell J. M. — Phot. Sci. and Eng., 1978, vol. 22, p. 1—6, 249—255; 1979, vol. 23, p. 1—10.
13. Babcock T. A., Ferguson P. M., Lewis W. C., James T. H. — Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 49—55.
14. Klein E., Wagner S. — Agfa-Gevaert Lab. Mitt., 1964, Bd. 4, S. 93.
15. Babcock T. A., James T. H. — J. Phot. Sci., 1976, vol. 24, p. 19—24.
16. Рыбцев А. И., Суходрев Н. К. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1970, т. 15, с. 167—172.
17. Галашин Е. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1968, т. 13, с. 203—210, 292—298; 1969, т. 14, с. 12—18; 1972, т. 17, с. 359—360; 1974, т. 19, с. 99—108.
18. Meidinger W. Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse. Wien: Springer, 1932. 513 S.
19. Белоус В. М. — В кн.: Межнауч. конф. по радиац. физике: Тез. докл. Томск, 1967, с. 339.
20. Галашин Е. А., Сенченков Е. П. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1971, т. 16, с. 203.
21. Галашин Е. А., Чибисов К. В. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 388—393.
22. Reindera W., Hamburger L. — Ztschr. Wiss. Phot., 1933, Bd. 31, S. 32, 265; Reindera M. — J. Phys. Chem., 1934, vol. 38, p. 783.
23. Давков П. Д. — Докл. АН СССР, 1939, т. 24, с. 773; 1940, т. 26, с. 792.
24. Анастасевич В. С., Френкель Н. М. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1941, т. 11, с. 127.
25. Hedger J. M., Mitchell J. M. — Philos. Mag., 1953, vol. 44, p. 357.
26. Hillson P. — J. Phot. Sci., 1958, vol. 6, p. 97; Phot. Science Symp., Torino, 1963, L.; N. Y., 1965, p. 129.
27. Burton P. C., Berg W. F. — Phot. J., 1946, vol. 86, p. 2; 1948, vol. 88, p. 84.
28. Matejec R. — Agfa-Gevaert Lab. Mitt., 1964, Bd. 4, S. 1; Phot. Korresp., 1966, Bd. 102, S. 138.
29. Кириллов Е. А. Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галондного серебра. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 80 с.
30. Чибисов К. В., Тимов А. А., Михайлова А. А. — Докл. АН СССР, 1946, т. 54, с. 713—716; Журн. физ. химии, 1947, т. 21, с. 643.
31. Галашин Е. А. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, с. 366—369.
32. Галашин Е. А., Чибисов К. В. — Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 627—630.
33. Konstantinov I., Malinovski J. — J. Phot. Sci., 1975, vol. 23, p. 1—6.
34. Moisar E., Granzer F., Dautrich D., Palm E. — J. Phot. Sci., 1977, vol. 25, p. 12.
35. Hamilton J. F., Logel P. C. — Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 18, p. 507.
36. Wood H. M. — J. Phot. Sci., 1953, vol. 1, p. 163.
37. Miller H. A., Henn R. W. — PSA J., 1946, p. 586.
38. Белоус В. М., Толстобров В. И., Чибисов К. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 384—387, 628—632.
39. Matejec R. — Ztschr. Elektrochem., 1962, Bd. 66, S. 459.
40. Moser F., Nail N. R., Urbach F. — J. Phys. and Chem. Solids, 1959, vol. 9, p. 217.
41. Wagner S. — Ztschr. Elektrochem., 1959, Bd. 63, S. 1027.
42. Галашин Е. А. — В кн.: Междунар. конгр. по фотографической науке. Москва, 1970: Доклады. М.: Внешторгиздат, 1970. Секц. Е, с. 205—208.
43. Hamilton J. F., Bayer B. E. — J. Opt. Soc. Amer., 1965, vol. 55, p. 439, 528—533.
44. Renwick F. F. — J. Soc. Chem. Ind. (London), 1920, vol. 39, p. 156 T.
45. Mitchell J. M. — J. Phot. Sci., 1953, vol. 1, p. 110.
46. Burton P. C. — Phot. J. B., 1948, vol. 88, p. 13.
47. Distler G. I. — Krist. und Techn., 1970, Bd. 5, N 1, S. 73.
48. Галашин Е. А., Фок М. В. — В кн.: Междунар. конгр. по фотографической науке. Москва, 1970: Доклады. М.: Внешторгиздат, 1970. Секц. АВ, с. 163—166; Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 128—131; Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1972, т. 17, с. 359.
49. Гренишин С. Г., Долгих Ю. К., Симоненко А. Ф. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 257; Белоус В. М., Барда Н. Г., Долбинова Э. А. и др. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 460.
50. Chibisov K. V., Fok M. V., Galashin E. A., Senchenkov E. P. — J. Phot. Sci., 1973, vol. 21, p. 125.

51. Сенченков Е. П., Галашин Е. А.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1971, т. 16, с. 447.
52. Фаерман Г. П., Воейкова Е. Д.— Успехи науч. фотографии, 1955, т. 3, с. 174.
53. Данков П. Д.— Докл. АН СССР, 1939, т. 24, с. 773—778.
54. Matejes R.— Phot. Korresp., 1971, Bd. 107, S. 37.
55. Jaenicke W.— J. Phot. Sci., 1972, vol. 20, p. 2.
56. Глауберман А. Е.— В кн.: Междунар. конгр. по фотографической науке. Москва, 1970: Доклады. М.: Внешторгиздат, 1970. Секц. АВ, с. 167—170.
57. Platzer St. G. W., Bird G. R.— In: Pap. from the Intern. Congr. of Phot. Sci., Rochester: Rochester Inst. of Technol., 1978, p. 75.
58. Cramp J. H. W., Hillson P. J.— J. Phot. Sci., 1976, vol. 24, p. 30—33.
59. Berg W. F., Frei E. A.— Phot. Sci. and Eng., 1969, vol. 13, p. 81.
60. Baetzold R. C.— Phot. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 78.
61. Konstantinov I., Panov A., Malinowski J.— J. Phot. Sci., 1973, vol. 21, p. 250.
62. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden: T. Steinkopff, 1939. 220 S.
63. Stranski J. M.— Ztschr. phys. Chem. B, 1934, Bd. 26, S. 100, 114, 312.
64. Галашин Е. А.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1969, т. 14, с. 283.
65. Латышев А. Н., Молоцкий Н. М.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 161.
66. Майер Дж., Генперт-Майер М. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 478 с.
67. Галашин Е. А.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 223.
68. Jonker H., van Beek L. K. H., Dirpel C. J. et al.— J. Phot. Sci., 1971, vol. 19, p. 96.
69. Сеуридов В. В., Болдырев В. В., Луцкина Т. В. и др.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1972, т. 17, с. 294.
70. Тимов А. А., Милютинская Р. Я., Ковалев Ю. В. и др.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 433.
71. Kirstein D., Kahrig E., Dreyer G. et al.— Ztschr. wiss. Phot., 1967, N 10/12, Bd. 61, S. 165, 171.
72. Vonnegut B.— J. Colloid Sci., 1948, vol. 3, p. 563.

Ю. А. Анозин, С. Г. Гренишин, Ю. Е. Долгих,
А. Ф. Симоненко

УДК 771.58

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАНТОВОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Вопрос о предельных возможностях галогеносеребряного фотографического процесса представляет большой практический интерес и в настоящее время широко обсуждается [1]. Его актуальность связана с объективной оценкой эффективности работы имеющихся фотоматериалов и с необходимостью поиска путей создания новых эмульсионных слоев с улучшенными характеристиками. Настоящая работа посвящена анализу эффективности использования света эмульсионным слоем и основана на поэтапном рассмотрении всех существенных этапов записи и получения оптического изображения.

Фотографический слой может быть охарактеризован своей квантовой эффективностью детектирования Δ , равной квадрату отношения сигнал/шум (ОСШ) ψ в реальном зарегистрированном изображении к ОСШ для наложенной экспозиции, в которой под шумом подразумевают статистическую флюктуацию числа фотонов в падающем пучке. Определенная подобным образом величина Δ позволяет сравнивать между собой различные по своим сенситомертическим и оптическим свойствам фотоматериалы. В идеальном случае $\Delta = 1$, что соответствует регистрации каждого упавшего фотона, при $\psi = \sqrt{N}$, где N — среднее число фотонов, упавших на детектор.

Для реального фотографического слоя существует несколько факторов, приводящих к падению ОСШ в полученном изображении.

1. Не существует фотоматериалов, которые полностью поглощают падающее излучение. Следовательно, на этой стадии происходит ухудшение ОСШ в \sqrt{A} раз, где A — коэффициент поглощения слоя: $\Delta_1 = A$.
2. На стадии образования скрытого изображения, специфичной для фотографических материалов, в эмульсионных микрокристаллах происхо-

дит образование частиц фотолитического серебра, имеющих размеры j_{Ag} , при $j_{Ag} > 1$ с квантовым выходом фотолитиза $\psi < 1$. Эффективность этой стадии характеризуется величиной $\Delta_2 = \psi/j_{Ag}$ [2], что также приводит к дальнейшему ухудшению ψ .

3. Необходимо учесть, что поглощение зернами эмульсионного слоя числа квантов как большего, так и меньшего n_0 ($n_0 = j_{Ag}/\psi$ — число поглощенных микрокристаллом фотонов, необходимое для его проявления с вероятностью, равной единице) также неэффективно с точки зрения образования фотографического изображения. В самом деле, поглощение слоем N_0 квантов света в принципе могло бы вызвать проявление N_0/n_0 зерен, в то время как на самом деле проявляется их число $N_1 < N_0/n_0$. Эффективность этой стадии можно представить в виде

$$\Delta_3 = n_0 N_1 / N_0,$$

а квантовая эффективность всего процесса фотографической регистрации будет

$$\Delta = \prod_{i=1}^3 \Delta_i = \frac{A\psi}{j_{Ag}} \frac{n_0 N_1}{N_0} = \frac{N_1}{N} \quad (1)$$

Число проявленных зерен N_1 сложным образом зависит от уровня наложенной экспозиции H и распределения световой энергии по глубине слоя.

Таким образом, соотношение (1) позволяет проанализировать основные причины, приводящие к неэффективности использования световой энергии в эмульсионном слое.

Отметим, что квантовая эффективность детектирования (КЭД) имеет простой физический смысл и непосредственно связана со спектральной чувствительностью фотографического слоя соотношением [2]

$$S(\lambda) = C\Delta(\lambda), \quad (2)$$

где C — размерный коэффициент, учитывающий оптико-геометрические параметры слоя и обратно пропорциональный поверхностной концентрации зерен в эмульсии.

Наиболее просто измеряется величина A ; квантовый выход фотолитиза также может быть определен экспериментально, например из оптических измерений по скрытому изображению. Что касается величин j_{Ag} и Δ_3 , то для их нахождения необходимо построить оптическую модель конкретного исследуемого фотографического слоя и, исходя из нее, рассчитать число поглощенных квантов света по глубине и по зернам различных размеров. Правильность оптической модели должна проверяться путем сопоставления расчетов с результатами экспериментальных измерений величин интегрального отражения и пропускания выбранных объектов.

Для оценки числа атомов серебра, образовавшихся в центре проявления, необходимо знать число квантов, поглощенных микрокристаллом бромистого серебра. Указанное число зависит как от сечения поглощения микрокристаллов, так и от распределения поглощенной энергии в слое.

Расчеты сечения поглощения микрокристаллов $AgBr$ и оптических параметров элементарного объема проводились нами по теории Ми с использованием показателей поглощения вещества эмульсионных микрокристаллов, приведенных в работе [3], и здесь подробно обсуждаться не будут.

В свою очередь, распределение поглощенной энергии можно найти из решения краевой задачи теории переноса излучения для фотографического слоя, представляющего собой плоскопараллельную светорассеивающую среду с тремя отражающими свет границами. Построение решения интегродифференциального уравнения переноса излучения с граничными условиями возможно осуществить только численно. В данной работе для расчета распределения поглощенной энергии в слое использовали метод Монте-Карло. При решении методом Монте-Карло подобного рода задач интегродифференциальное уравнение переноса преобразуют в интегральное, содержащее функции, допускающие вероятностную интерпретацию.

С помощью этих функций на ЭВМ строят дискретный марковский процесс случайных блужданий. Процесс начинается с рождения фотона на границе эмульсия — воздух и моделирования его прохождения внутри эмульсионного слоя. Затем ищут случайную длину пробега фотона до точки первого взаимодействия и проверяют, вышел ли он за пределы эмульсионного слоя. Если фотон вышел за пределы слоя, то имитируют отражение света от границы. В случае, когда взаимодействие фотона со средой не приводит к поглощению, разыгрывают случайное направление движения фотона в соответствии с индикатрисой рассеяния элементарного объема и длину свободного пробега. Процесс случайных блужданий обрывают в случае, когда фотон поглощен или вышел из среды. Указанный процесс моделируют достаточно большое число раз. Ниже излагается метод расчета распределения поглощенной энергии.

Предположим, что на границу эмульсия — воздух падает плоскопараллельный поток монохроматического света. Распределение поглощенной энергии от такого источника рассчитывают с помощью функции Грина $\Gamma(\mathbf{r}_0, \omega_0, \mathbf{r}, \omega)$, которая должна удовлетворять стационарному интегральному уравнению переноса с включенными граничными условиями:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_0, \omega_0, \mathbf{r}, \omega) = & \int K(\mathbf{r}', \omega', \mathbf{r}, \omega) \Psi(\mathbf{r}_0, \omega_0, \mathbf{r}', \omega') d\omega' d\mathbf{r}' + \\ & + \beta_t(\mathbf{r}) \int \frac{\delta(\omega - \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_0) \delta(\omega' - \omega_0) \exp[-\hat{\tau}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)] \times \\ & + \mu' i_1^+(\mu', \varphi') P_1^+(\mu, \varphi, \mu', \varphi') d\mu' d\varphi' d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $K(\mathbf{r}', \omega' \rightarrow \mathbf{r}, \omega)$ — ядро интегрального уравнения, представляющее собой сумму четырех функций, три из которых учитывают отражение света от границ слоя [4]; $\Psi(\mathbf{r}_0, \omega_0, \mathbf{r}, \omega)$ — плотность столкновений (см., например, [5]), причем $\beta_t(\mathbf{r})$ — коэффициент ослабления элементарного объема; $\hat{\tau}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ — оптическая толщина слоя; $i_1^+(\mu, \varphi)$ — вероятность прохождения фотоном границы эмульсия — воздух; \mathbf{r}' — радиус-вектор точки; ω — единичный вектор направления; μ — косинус угла между вектором ω и положительным направлением оси Z ; φ — угол между проекцией вектора ω на плоскость $\{X, Y\}$ и положительным направлением оси Y ; $P_1^+(\mu, \varphi, \mu', \varphi')$ — угловое распределение прошедшего границу эмульсия — воздух прямого света.

Распределение поглощенной энергии по глубине слоя $\varepsilon(Z)$ связано с решением интегрального уравнения (3) соотношением

$$\begin{aligned} \varepsilon(Z) = & \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{D_{\omega_0}} \int_{D_{\omega}} \frac{\beta_a(Z)}{\beta_t(Z)} \Psi(X_0, Y_0, Z_0, \omega_0, X, Y, Z, \omega) \times \\ & \times \delta(\omega_0' - \omega_0) d\omega_0' dX_0 dY_0 dZ_0 d\omega, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\beta_a(Z)$ — коэффициент поглощения элементарного объема; $\delta(\omega_0' - \omega_0)$ — угловое распределение поверхностного источника излучения; X_0, Y_0 — координаты точечного поверхностного источника на границе эмульсия — воздух.

Преобразуем формулу (4) к виду, удобному для вычисления ее методом Монте-Карло. Разобьем эмульсионный слой на i_1 плоскопараллельных слоев и будем считать, что поверхностная плотность поглощенной энергии $\varepsilon(Z)$ незначительно меняется внутри каждого слоя. С помощью интегральных соотношений, приведенных в работе [4], заменим переменные интегрирования X_0, Y_0 на X, Y в формуле (4). Получим

$$\begin{aligned} \varepsilon(Z_i) \approx & \frac{1}{Z_i - Z_{i-1}} \int_{Z_{i-1}}^{Z_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{D_{\omega}} \frac{\beta_a(Z)}{\beta_t(Z)} \Psi(X_0, \omega_0, X, \omega) \times \\ & \times \delta(\omega_0' - \omega_0) d\omega_0' d\omega_0 dX dY dZ, \end{aligned} \quad (5)$$

где $Z_i = (Z_i + Z_{i-1})/2$, $i = 1, 2, \dots, i_1$.

Можно показать, что среднее значение случайной величины

$$\bar{\varepsilon}_t(L) = \sum_{l=1}^{\infty} \left[\sum_{j=0}^{l-1} \sum_{i=1}^{m(j)} W_{lji}(p_1 \rightarrow \dots \rightarrow p_l) \right] \frac{\beta_a(Z_l)}{\beta_t(Z_l)} \frac{H_t(Z_l)}{Z_l - Z_{l-1}} \quad (6)$$

оценивает интеграл (5), т. е. $\varepsilon(Z_i) = \bar{\varepsilon}_t(L)$, причем в формуле (6) $W_{lji}(p_1 \rightarrow \dots \rightarrow p_l)$ — статистический вес i -й случайной траектории с l столкновениями и j отражениями от границ среды; $p_1 \rightarrow \dots \rightarrow p_l$ — символическое обозначение координат случайной траектории; $m(j)$ — число траекторий с j -отражениями от границы;

$$H_t(Z_l) = \begin{cases} 1, & \text{если } Z_l \in (Z_{l-1}, Z_l), \\ 0, & \text{если } Z_l \notin (Z_{l-1}, Z_l). \end{cases}$$

Таким образом, расчет распределения поглощенной энергии в эмульсионном слое сводится к нахождению среднего значения случайной величины (6). Статистический вес в формуле (6) образуется по следующему алгоритму

$$\begin{aligned} W_{lji}(p_1 \rightarrow \dots \rightarrow p_l) = & \Lambda(Z_{l-1}) W_{l-1,j,i}(p_1 \rightarrow \dots \rightarrow p_{l-1}), \text{ если } l > 1; \\ W_{1,01}(p_1) = & 1, \text{ если } l = 1, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Lambda(Z_{l-1})$ — альbedo элементарного объема.

Формулы (7) означают, что при моделировании дискретного марковского процесса акт рассеяния не разыгрывается, что позволяет уменьшить дисперсию случайной величины (6).

Для расчета числа зерен, которые приобрели способность к проявлению в результате поглощения ими не менее n_0 квантов, введем функционал $G(n_0, H, \theta)$, с помощью которого находится либо число поглощенных квантов n_0 , либо строится характеристическая кривая в пренебрежении флуктуациями светового потока. Этот функционал определяется по следующей формуле:

$$G(n_0, H, \theta) = \int_0^h \int_0^\infty \theta(a) f(a) H[n(a, Z, H), n_0(a, Z)] da dZ, \quad (8)$$

где

$$H[n(a, Z, H), n_0(a, Z)] = \begin{cases} 1, & \text{если } n(a, Z, H) \geq n_0(a, Z), \\ 0, & \text{если } n(a, Z, H) < n_0(a, Z); \end{cases}$$

h — геометрическая толщина эмульсионного слоя; $f(a)$ — функция распределения микрокристаллов AgBr по размерам; $n_0(a, Z)$ — число поглощенных квантов, необходимых для образования центра проявления в микрокристалле радиусом a , находящемся на глубине Z . Число поглощенных микрокристаллом AgBr квантов (см. формулу (8)) рассчитывается по формуле

$$n(a, Z, H) = C_A(a) \varepsilon(Z) H/\beta_a(Z) h\omega, \quad (9)$$

где $C_A(a)$ — сечение поглощения микрокристалла AgBr радиусом a ; H — величина экспозиции.

В дискретном случае формулу (8) запишем следующим образом:

$$G(n_0, H, \theta) = \sum_{i_1=1}^{i_1} \sum_{j_1=1}^{j_1} \theta(a_j) f(a_j) H[n(a_j, Z_i, H), n_0(a_j, Z_i)] \Delta a_j \Delta Z_i, \quad (10)$$

где j_1 — число классов микрокристаллов, различающихся своими размерами.

Будем полагать, что число поглощенных квантов, необходимых для образования центра проявления, не зависит от размера и местоположения микрокристалла AgBr в эмульсионном слое. Следовательно, $n_0(a, Z) = n_0$.

Раскроем физический смысл выражения $G(n_0, H, \theta)$. Предположим, что $\theta(a) = 1$, тогда $G(n_0, H, \theta)$ имеет смысл поверхностной концентрации микрокристаллов AgBr, каждый из которых поглотил не менее n_0 квантов.

Пусть $\theta(a) = 3,72 \cdot 4/\pi a^3$ ($\theta(a)$, г; a , см), тогда $G(n_0, H, \theta)$ представляет собой поверхностную концентрацию проявленного серебра, образовавшегося в результате проявления той части микрокристаллов AgBr, которые поглотили не менее n_0 квантов. Число 3,72 получено из соотношения

$$\rho_{AgBr} (A_{r1}/A_{r2}) = 3,72,$$

где ρ_{AgBr} — плотность AgBr; A_{r1} и A_{r2} — атомные массы серебра и AgBr соответственно.

Допустим, что нам известна экспозиция и масса серебра, образовавшегося в результате проявления эмульсионного слоя. Тогда число квантов, необходимых для образования центра проявления, находим из решения следующего уравнения:

$$Q = m_{Ag}/m_{max} = G(n_0, H, \theta), \quad (11)$$

где m_{Ag} — поверхностная концентрация серебра в проявленном слое; m_{max} — максимальная концентрация серебра, которая образуется в результате полного проявления всех микрокристаллов эмульсионного слоя.

В формуле (10) $\theta(a) = (3,72/m_{max}) \cdot 4/\pi a^3$, тогда $G(n_0, H, \theta)$ нормирована на единицу.

Количество атомов серебра, идущее на образование центра проявления, легко определяется по формуле

$$j_{Ag} = \varphi n_0. \quad (12)$$

Далее обсуждаются результаты расчетов величин j_{Ag} и Δ_3 , выполненные по приведенной выше методике. В качестве объектов исследования были выбраны промышленные эмульсии четырех типов: МЗ-3, «Микрат-200», «Kodak-HR», «Микрат ЛОИ-2».

Величины коэффициентов интегрального отражения r и пропускания τ для исследованных фотоматериалов измеряли на спектрофотометре СФ-18 с интегрирующей сферой. При этом коэффициент поглощения $A = 1 - r - \tau$.

Как известно, квантовый выход фотолитиза устанавливает связь между количеством поглощенных слоев фотонов и количеством образовавшихся атомов фотолитического серебра. В общем случае его можно представить в виде

$$\varphi = M_{Ag} h\nu / m_0 H_0 A (h\nu), \quad (13)$$

где M_{Ag} — масса фотолитического серебра, образовавшегося в результате экспозиции на единицу поверхности, г/см²; m_0 — масса атома серебра; H_0 — экспозиция на единицу площади, эрг/см²; $h\nu$ — энергия кванта, эрг.

Количество фотолитического серебра для фотометрического метода измерения [4]

$$M_{Ag} = D_\lambda P_\lambda \zeta_\lambda, \quad (14)$$

где D_λ — оптическая плотность образующегося фотолитического серебра на длине волны считывающего пучка света; P_λ — фотометрический эквивалент (ФМЭ) на той же длине волны, г/см²; ζ_λ — фактор, характеризующий увеличение пробега фотонов по сравнению с геометрической толщиной слоя за счет многократного рассеяния света в эмульсии.

Методические вопросы определения D_λ , P_λ и ζ_λ описаны в работах [6, 7], и мы не будем останавливаться на них подробно. Так как величина ФМЭ имеет большое значение для точных количественных измерений квантового выхода, для ее дополнительного обоснования мы использовали принципиально другой прямой метод — фотоманометрический [8]. Она определялась независимо по оптической плотности фотолитического серебра напыленных в вакууме модельных слоев AgBr и по общему числу выделившихся молекул фотолитического брома. Поскольку расхождение полученных результатов составило менее 10%, можно считать величину ФМЭ $P_{710} = 30$ мкг/см² надежно установленной.

Величина $\zeta < 1$ может быть рассчитана, исходя из модели фотографического слоя, описанной выше, а также определена экспериментально путем

измерения оптической плотности эмульсионного слоя с известной концентрацией поглощающего красителя. Оба метода привели к хорошо совпадающим результатам, что свидетельствует о близости использованной теоретической модели к реальному фотослою. Экспериментальные данные представлены в таблице.

Расчетные и экспериментальные данные для промышленных эмульсий

Тип эмульсии	Характеристика								
	A	α , мкм	ζ	N_0 , эрг/см ²	φ	\bar{j}	j_{Ag}	γ_D	$\gamma_{исп}$
МЗ-3	0,52	0,21	0,46	0,2	0,76	6	32	2,85	2,6
«Микрат-200»	0,55	0,17	0,34	1,0	0,22	11	30	2,6	2,8
«Kodak-HR»	0,28	0,03	0,9	220	0,02	0,5	3	4,6	4,0
ЛОИ-2	0,07	0,012	1,0	1890	0,08	0,26	2	3,6	3,0

Примечание. Данные получены на длине волны $\lambda = 450$ нм при экспозиции N_0 , дающей плотность почернения $D = 0,2 + D_0$.

Наконец, для оценки среднего числа атомов серебра j_{Ag} , способного инициировать проявление микрокристалла AgBr, а также величины $\Delta_3 = n_0 N_1 / N_0$ необходимо распределить общее количество фотолитического серебра скрытого изображения, определяемое на опыте, по зернам эмульсии в соответствии с распределением поглощения света по глубине слоя z (Z) и функцией распределения зерен по размерам $f(a)$ и с учетом, где это необходимо, статистического характера поглощения квантов.

На рис. 1 изображена расчетная функция распределения числа поглощенных фотонов по глубине слоя на длине волны $\lambda = 450$ нм. Там же для сравнения представлена зависимость для $\lambda = 340$ нм.

На рис. 2 даны расчетные кривые, отражающие зависимость доли массы проявленных зерен эмульсии от числа поглощенных квантов, причем каждое зерно поглотило не менее $n_0 = j_{Ag}/\varphi$ квантов. Для расчетов выбирались следующие параметры: доля объема, занимаемого зернами AgBr, $\beta_{МЗ-3} = 0,127$, $\beta_{М-200} = 0,0865$; толщина эмульсионного слоя $h_{МЗ-3} = 8,6$ мкм, $h_{М-200} = 15$ мкм; коэффициент вариации зерен по размерам $C_v = 0,37$. Значения экспозиции H представлены в таблице. Приведенные кривые эквивалентны расчетным характеристическим кривым в координатах D/D_{max} , $\lg H_{отн}$. Если теперь использовать эти зависимости, задавая абсолютную величину экспозиции H для данного фотоматериала, то, исходя из числа поглощенных квантов и выхода фотолитиза, легко найти величину Δ и средний размер центров проявления j_{Ag} .

В таблице также приводится величина \bar{j} , которая показывает среднее число атомов серебра на зерно, необходимое для проявляемости микрокристаллов без учета распределения поглощенной энергии по глубине слоя и полидисперсности системы.

Как видно из таблицы, для эмульсий «Микрат-200» и МЗ-3 величина j_{Ag} в 3—5 раз превышает \bar{j} . Указанное отличие обусловлено неравномерностью распределения поглощенной энергии по глубине слоя Z и тем, что более эффективно поглощают крупные зерна с размерами, превышающими средний.

Отметим, что значения контраста, вычисленные по нашей модели, довольно близки к экспериментально определенным. Учет пуассоновского распределения квантов по зернам в крупнозернистых эмульсиях не приводит к заметным изменениям при оценке размера центров проявления, что было отмечено в работах [9, 10]. Расчеты, проведенные нами для слоев «Kodak-HR» и ЛОИ-2, показали, что учет одного лишь распределения зерен по размерам приводит к значению $j_{Ag} < 1$, и, следовательно, в этом случае статистика случайных флуктуаций числа атомов в зернах принципиально

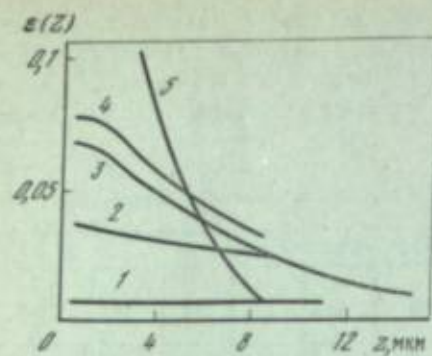


Рис. 1. Распределение поглощенной энергии $\varepsilon(Z)$ в эмульсиях по глубине

Условие нормировки $\int \varepsilon(Z) dZ = A$. 1 — ЛОИ-2; 2 — «Kodak-IP»; 3 — «Микрат-200»; 4, 5 — МЗ-3; 1-4 — $\lambda = 450$ нм; 5 — $\lambda = 340$ нм

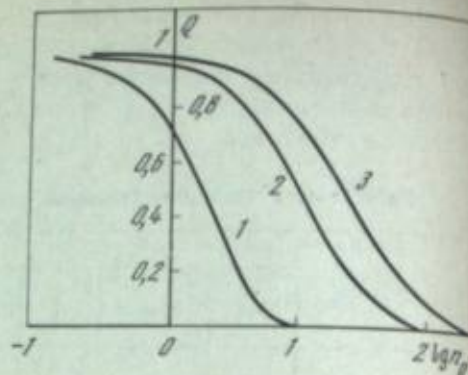


Рис. 2. Зависимость доли зерен бромистого серебра Q по массе, поглотивших n_0 квантов и более

1 — ЛОИ-2; 2 — МЗ-3; 3 — «Микрат-200»; $\lambda = 450$ нм

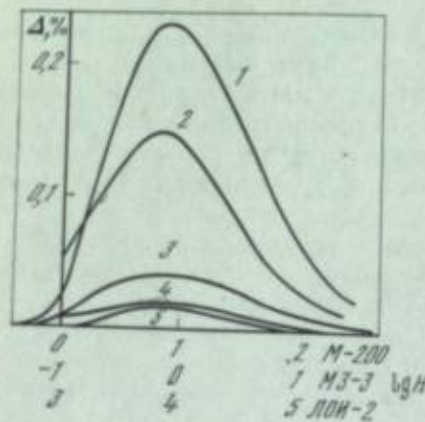


Рис. 3. Зависимость величины квантовой эффективности детектирования от логарифма экспозиции (эрг/см²) для эмульсий МЗ-3 (1, 2), «Микрат-200» (3, 4) и пластинок ЛОИ-2 (5)

Коэффициент вариации для ЛОИ-2 $c_v = 0,26$. 1, 3, 5 — теоретические данные, 2, 4 — экспериментальные

важна для определения средних размеров центров. Значения i_{Ag} с учетом статистики Пуассона приведены в таблице.

Результаты по определению квантовой эффективности детектирования для различных эмульсий представлены на рис. 3. Экспериментально измеренные величины Δ для эмульсий МЗ-3 и «Микрат-200» определяли отношением $(\Psi_{вых}/\Psi_{вх})^2$, где $\Psi_{вых}$ — отношение сигнал/шум на выходе системы; $\Psi_{вх}$ — то же, на входе. При этом за сигнал на выходе принимали величину оптической плотности D , а за шум — ее среднеквадратичное отклонение, т. е. σ_D при площади считывающей диафрагмы Ω . Величину σ_D измеряли для двух указанных выше типов пленок по методике, подробно описанной в работе [11], на уровне оптической плотности $D = 0,9 + D_0$, где D_0 — плотность вуали, а затем предполагалось, что $\sigma_D \sim \sqrt{D}$ [12]. Отношение сигнал/шум на входе оценивали величиной N/\sqrt{N} , причем N имеет смысл числа фотонов, упавших на фотослой в пределах площади Ω .

Из приведенных зависимостей следует, что расчетные и экспериментальные кривые хорошо согласуются друг с другом как по положению максимума, так и по абсолютной величине, которая достигает в лучшем случае 0,2—0,3%. Немонотонную зависимость Δ , $\lg H$ легко понять, если учесть, что при малых уровнях экспозиции большая часть зерен получит количество квантов меньше, чем при пороге проявления, и процесс детектирования будет неэффективным. Напротив, при экспозициях, превышающих оптимальную, значительная доля микрокристаллов поглотит число фотонов n , существенно превышающее пороговое значение n_0 , что также эквивалентно фотографически бесполезному использованию поглощенной световой энергии.

Отношение сигнал/шум на выходе, выраженное в нашем случае величиной D/σ_D , можно перевести в экспозиционно-шумовое отношение H/σ_H при помощи характеристической кривой исследуемого материала. Обозначая величину КЭД, выраженную через отношение H/σ_H посредством Δ_H , легко показать, что

$$\Delta_H = \Delta \gamma^2 / D^2 (2,3)^2, \quad (15)$$

где Δ — значение КЭД, определенное через отношение D/σ_D ; γ — контраст, соответствующий уровню плотности D .

Как известно, для современных фотографических материалов максимальные значения $\Delta_H = 0,1 \div 1,0\%$ [12]. Например, согласно экспериментальным данным Джонса [13], у пленки «Панатомик-Х» $\Delta_H = 0,3\%$ по уровню плотности почернения $D = 0,1$ при величине контраста $\gamma = 0,27$, что соответствует значению $\Delta = 0,21\%$, которое хорошо согласуется с нашими расчетными данными для фотографических слоев типа МЗ-3.

Таким образом, предложенная нами модель приводит к хорошему совпадению с результатами эксперимента, а также с опытными данными других исследователей и значительно лучше описывает процесс детектирования света фотографическим слоем, чем, например, модели Гамильтона [14] и Спенсера [15], дающие расхождение с опытом на порядок.

Анализ факторов, приводящих к относительно низкой суммарной КЭД фотоматериалов, позволяет сделать заключение, что столь малая эффективность процесса регистрации информации галогеносеребряными слоями является следствием его многостадийности. Несмотря на то что каждая стадия в отдельности может иметь достаточно высокую эффективность, любая из них последовательно ухудшает отношение сигнал/шум, что приводит к значительному падению КЭД процесса в целом. Для повышения эффективности детектирования необходимо увеличивать эффективность каждой из стадий, причем наиболее выгодно «улучшать» ту из них, которая в данном фотографическом слое имеет минимальное значение. По данным таблицы можно сделать вывод, что увеличение квантового выхода фотолиза ϕ перспективно для голографических фотоматериалов и должно способствовать увеличению КЭД примерно на порядок. Что касается размеров центров проявления в этих эмульсиях, то они вряд ли могут быть уменьшены и, по-видимому, являются минимально возможными. Уменьшение размеров центров проявления i_{Ag} перспективно для крупнозернистых эмульсий.

Из приведенных данных следует, что если принять размер центров проявления в голографической эмульсии за предельно достижимый, то оказывается, что КЭД эмульсий МЗ-3 и «Микрат-200» в принципе возможно повысить также на порядок. Исходя из сказанного, попытаемся найти реально достижимую величину КЭД галогеносеребряных фотографических материалов. В качестве верхней оценки выберем следующие значения параметров: квантовый выход фотолиза $\phi \sim 0,8 \div 0,9$; величина коэффициента поглощения $A \sim 0,6 \div 0,7$; минимальный размер центра проявления соответствует $\sim 2-3$ атомам; эффективность стадии $\Delta_2 \sim 0,3$. В этом случае согласно соотношению (1) ожидаемое значение $\Delta \approx 5 \div 9\%$. В настоящее время лучшие образцы современных фотографических материалов уже достигли значений $\Delta \approx 1,5 \div 2,0\%$ [16, 17].

На основании теоретических расчетов и экспериментальных данных показано, что в фотографическом слое происходит ухудшение отношения сигнал/шум на стадиях поглощения света, образования центров скрытого изображения и проявления. Суммарная квантовая эффективность детектирования исследованных эмульсий, вычисленная согласно предложенной модели, хорошо согласуется с экспериментально измеренной. По сравнению с расчетными схемами, имеющимися в литературе, наша модель дает значения КЭД, близкие к найденным из опыта. Проведенный анализ свидетельствует о принципиальной возможности повышения КЭД галогеносеребряных фотографических материалов примерно до 5—9%.

1. Вендровский К. В., Кацман В. Д.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 302—316.
2. Гренишин С. Г., Долгих Ю. К., Симоненко А. Ф.— В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред. Тез. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 34—35.
3. Анохин Ю. А.— В кн.: XI Науч.-техн. конф. молодых специалистов ГОИ: Тез. докл. Л.: 1976, с. 144—145.
4. Анохин Ю. А.— В кн.: Статистическое моделирование в математической физике/Под ред. Марчука Г. И. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1976, с. 165—170.
5. Михайлов Г. А. Некоторые вопросы теории методов Монте-Карло. Новосибирск: Наука, 1974. 142 с.
6. Гренишин С. Г., Долгих Ю. К., Симоненко А. Ф.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 257—262.
7. Симоненко А. Ф., Гренишин С. Г., Долгих Ю. К.— Там же, 1978, т. 23, с. 556—560.
8. Долгих Ю. К., Басов Л. Л., Гренишин С. Г. и др.— Кинетика и катализ, 1978, № 3, с. 556—560.
9. Shaw R.— J. Phot. Sci., 1972, vol. p. 64—72.
10. Marriage A.— Ibid., p. 73—76.
11. ОСТ 6-17-456-78. Материалы фотографические на прозрачной подложке. Метод определения среднеквадратической гранулярности.
12. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1978, с. 618.
13. Jones R. C.— Phot. Sci. and Eng. 1958, vol. 2, p. 191—197, 198—200.
14. Hamilton J. F.— Phot. Sci. and Eng. 1972, vol. 16, p. 126—130.
15. Spenser H. E.— Phot. Sci. and Eng. 1971, vol. 15, p. 468—471.
16. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1977, с. 670 с.
17. Роуз А. Зрение человека и электронное зрение. М.: Мир, 1977. 216 с.

А. Н. Латышев, Л. Б. Антканова, М. А. Кушинир

ПРЕДЕЛЬНАЯ КВАНТОВАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МОДЕЛЬНОЙ ХЛОРОСЕРЕБРЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Поверхность микрокристаллов фотографических эмульсий, несомненно, играет существенную роль в фотохимических процессах [1—3]. Относительная доступность поверхности микрокристаллов дает широкую возможность целенаправленного изменения фотографических свойств фотоматериала. В связи с этим особую актуальность приобретает вопрос о поверхности чувствительности микрокристаллов фотоэмульсий. Нами изучался этот вопрос на хлоросеребряных модельных эмульсиях.

Синтез эмульсии проводили мгновенной эмульсификацией при избыточном содержании ионов хлора (рCl 2) с использованием инертной желатины. Эмульсию не подвергали химическому созреванию и не сенсibilизировали. Средний размер микрокристаллов составил 0,04 мкм². Нанос серебра выбирали из условия наибольшего заполнения микрокристаллами площади эмульсии без перекрывания.

Достоверные сведения о предельно возможной чувствительности можно получить после установления механизма фотохимического процесса и определения размера центров проявления. В работах [4, 5] показана серебряная природа поверхностных центров чувствительности, проявления, а также вуали. Кроме того, поверхностные серебряные центры являются эффективными ловушками электронов и, следовательно, влияют на светосумму вспышки люминесценции [6]. Поэтому для определения параметров всех этих процессов разработана методика одновременного исследования фотографических свойств эмульсий и фотостимулированной вспышки люминесценции. Это исследование проводили как на необработанных эмульсиях, так и после травления их в растворах K₂[Fe(CN)₆] [7] и после обработки слоев в растворах AgNO₃. Кроме того, в ряде случаев проводили гиперсенсibilизацию короткими световыми импульсами. Травление проводили при концентрации окислителя от 0,5 до 5% и времени обработки от 5 мин до 4 ч, причем во избежание созревания последующую промывку вели при температуре воз-

ДУКЛ

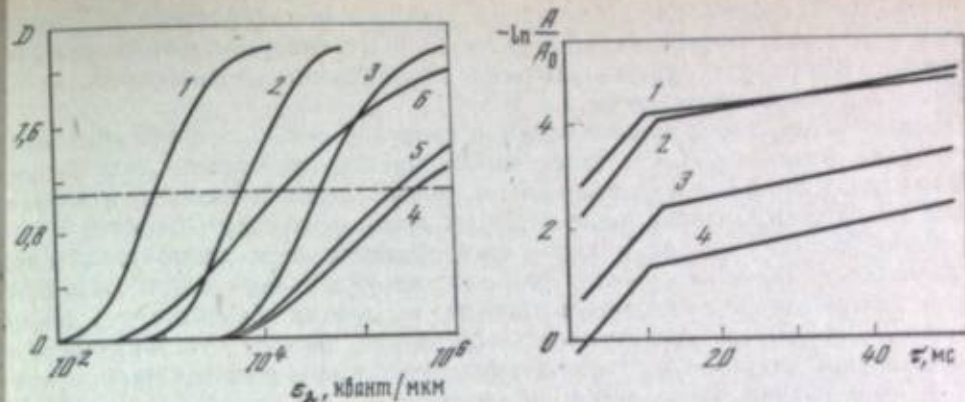


Рис. 1. Характеристические кривые хлоросеребряной эмульсии

1 — необработанная эмульсия; 2 — эмульсия, обработанная в 0,5%-ном растворе K₂Fe(CN)₆ в течение 5 мин; 3 — то же, в течение 10 мин; 4 — 1 ч; 5 — гиперсенсibilизированная эмульсия; 6 — обработка AgNO₃ в течение 10 мин

Рис. 2. Кинетика фотостимулированной вспышки люминесценции хлоросеребряной эмульсии при T = 80 K

1 — необработанная эмульсия; 2 — эмульсия, обработанная 1%-ным раствором K₂Fe(CN)₆ в течение 30 мин; 3 — то же, в течение 2 ч; 4 — эмульсия, обработанная AgNO₃ в течение 15 мин

8° C и рCl 2. Обработку в растворе азотнокислого серебра проводили при содержании в 1 см³ раствора от 10¹⁵ до 10¹⁸ ионов серебра. Проявление осуществляли поверхностным проявителем [8]. Характеристические кривые необработанного и обработанных слоев представлены на рис. 1.

Для экспозиции использовали эталонную лампу с цветовой температурой 2850 K. При помощи светофильтров выделяли УФ-излучение с длиной волны 365 нм, которым освещали образец через ступенчатый ослабитель. Это позволило получить желаемую дозировку световых потоков и проводить все энергетические расчеты в числе квантов излучения.

Как видно из рисунка, по мере увеличения времени травления характеристическая кривая сначала непрерывно смещается в сторону больших экспозиций, а затем ее наклон начинает меняться (уменьшается контрастность). Наконец, через 40 мин травления кривая уже больше не меняется. Это свидетельствует о плавном уменьшении количества атомов серебра в центрах чувствительности по мере травления, а также о существовании предела травления. Последнее можно легко понять, если предположить, что травление уничтожает все поверхностные центры. Получающиеся в результате такой обработки эмульсии можно назвать абсолютно несенсibilизированными. В таких эмульсиях имеются лишь места (выход на поверхность дислокаций, ступеньки поверхности и т. п.), где может образовываться фотолитическое серебро.

Как известно [9, 10], наклон характеристической кривой однослойной эмульсии может определяться прежде всего распределением микрокристаллов по критическому числу поглощаемых квантов света. Очевидно, при травлении может меняться распределение по критическому числу квантов, что и приводит к уменьшению контрастности протравленных фотослоев.

Гиперсенсibilизация засветкой и обработка фотоэмульсий в растворах AgNO₃ приводят к смещению характеристических кривых в сторону увеличения чувствительности (рис. 1, кривые 5 и 6). Правда, достичь первоначальной чувствительности в этих случаях не удалось из-за резко возрастающей вуали.

Экспозиция, вызывающая оптическую плотность фотослоя, равную половине максимальной, пропорциональна среднему числу фотонов, необходимых для того, чтобы каждый микрокристалл мог быть проявлен [7, 8]. Поэтому из полученных результатов можно сделать следующий вывод: травление меняет чувствительность микрокристаллов настолько, что число

фотонов, необходимых для проявления среднего микрокристалла, увеличивается в 380 раз. Обработка растворами AgNO_3 и гиперсенсibilизация увеличивают квантовую чувствительность протравленных фотослоев в 30 и 2 раза соответственно.

В связи с тем, что травление красной кровяной солью, а также обработка растворами ионов серебра и гиперсенсibilизация предварительной засветкой влияют лишь на серебряные центры, можно предположить, что при травлении уменьшается размер поверхностных центров чувствительности, а при обработке ионами серебра и гиперсенсibilизации происходит увеличение их размеров и, возможно, числа. На последнее указывает тот факт, что красная не возвращается в исходное положение после этих обработок, что можно объяснить, например, увеличением конкуренции центров чувствительности в каждом микрокристалле. Это подтверждается также тем, что наклон кривых в этом случае практически не меняется.

Сделанные выводы подтверждаются экспериментами по фотовспышке люминесценции необработанных и обработанных слоев. Фотовспышку измеряли с помощью установки, описанной в работе [11]. Измерения проводились следующим образом. При облучении образца, помещенного в криостат с жидким азотом, УФ-излучением ($\lambda = 365$ нм) происходит запасание световой суммы. После выключения УФ-излучения производят высвечивание запасенной светосуммы стимулирующим ИК-излучением ($\lambda = 900$ нм). Световой поток вспышки люминесценции падает на фотоумножитель, и импульсы анодного тока ФЭУ обрабатываются и регистрируются в цифровом виде (метод счета фотонов). Измерение кинетики вспышки осуществляют путем задержки запуска регистрирующего устройства относительно момента включения ИК-излучения.

На рис. 2 представлены результаты по измерению вспышки люминесценции. Как видно из рисунка, травление фотослоя уменьшает светосумму фотовспышки, а обработка растворами ионов серебра (10^{18} в 1 см^2) увеличивает ее. Следует обратить внимание на то, что зависимость интенсивности фотовспышки от времени засветки имеет два экспоненциальных участка с временем затухания $\tau = 8$ и 40 мс. Полученные результаты позволяют оценить размер центров чувствительности и проявления, среднее число этих центров на микрокристалле и, следовательно, найти теоретическое значение предельной квантовой чувствительности поверхности микрокристаллов.

Предположим, что на поверхности каждого микрокристалла находятся в среднем N одинаковых центров, способных захватывать фотоэлектроны и служить центрами чувствительности. Пусть n_q — число атомов серебра в центре чувствительности, а n_n — число атомов серебра в центре проявления. Тогда число фотоэлектронов, которое должен захватить один центр, чтобы стать центром проявления, будет

$$n_p = n_n - n_q.$$

Вероятность захвата n_p электронов одним из N центров будет равна

$$W = 1/N^{n_p-1}.$$

Следовательно, для того чтобы быть проявленным, микрокристалл должен поглотить среднее число фотонов

$$Q = N^{n_p-1}/\Phi,$$

где Φ — квантовый выход.

Если предположить, что травление не меняет количество центров чувствительности, то отношение количества фотонов, необходимых для проявления микрокристалла после травления, Q_2 к этому количеству до травления Q_1 будет

$$Q_2/Q_1 = N^{n_{p2}-n_{p1}} = N^{n_{q1}-n_{q2}} = N^{\Delta n_q}.$$

Отсюда $N = (Q_2/Q_1)^{1/\Delta n_q}$. Поскольку для исследуемых фотослоев $Q_2/Q_1 = 380$, можно найти N в зависимости от разности числа атомов в центрах

чувствительности Δn_q до и после травления. Результаты этого расчета представлены ниже:

Δn_q	1	2	3	4	5	10	20	100
N	380	19	7	4	3	2	1,34	1,06

Видно, что физический смысл имеет лишь значения Δn_q до 10, что определяет верхнюю границу числа атомов в центрах чувствительности.

Излученная во время фотовспышки люминесценции светосумма A , выражаемая числом фотонов, равна

$$A = \alpha NK,$$

где K — число электронов, которое может испустить при фотостимуляции вспышки один центр; α — коэффициент пропорциональности.

Можно предположить, что число электронов K равно числу атомов в центре чувствительности n_q . При этом следует, однако, иметь в виду, что K не может быть равно нулю, так как перед наблюдением фотовспышки кристалл возбуждается УФ-светом, что приводит к образованию атомов серебра на поверхности [6]. Поэтому минимальное значение $K = 1$.

Постоянная времени вспышки

$$\tau = (K/\sigma)(1/\rho_0),$$

где σ — эффективное сечение для поглощения света центром; ρ_0 — плотность потока стимулирующего света.

Для центров малого размера $\sigma \sim n_q$. В этом случае $\tau = \text{const}$ при изменении размеров центра, что согласуется с данными эксперимента. Это также говорит о том, что центры чувствительности состоят из небольшого количества атомов серебра.

Полная светосумма после травления фотослоя уменьшается в 5,6 раза, поэтому можно записать $A_2/A_1 = n_{q2}/n_{q1} \approx 1/6$, или $n_{q1} = 6n_{q2}$. Если в соответствии со сказанным выше $n_{q2} = 1$, то $n_{q1} = 6$. Тогда $\Delta n_q = 5$ и количество центров светочувствительности на каждом микрокристалле в среднем равно 3.

Поскольку для проявления микрокристалла необработанной эмульсии в среднем требуется около 900 квантов света (см. рис. 1), имеем

$$900 = \frac{1}{\Phi} N^{n_n - n_q - 1}.$$

Считая $\Phi = 1$, $n_q = 6$, $N = 3$, находим из этого выражения $n_n = 13$. Для квантового выхода $\Phi = 0,5$ $n_n = 12$; $\Phi = 0,1$ $n_n = 11$.

После обработки эмульсии раствором AgNO_3 до резкого возрастания чувствительности светосумма фотовспышки люминесценции по сравнению с необработанными слоями увеличивается в 2 раза. При этом все центры становятся центрами проявления (эмульсия полностью вуалирована). Поэтому $n_n \leq 2n_q = 12$, отсюда следует вывод, что $\Phi < 0,5$.

Итак, результаты эксперимента можно объяснить, если считать, что для исследуемой поверхностной чувствительности микрокристаллов размер центров проявления $n_n \approx 11 \div 12$, а центры чувствительности необработанного слоя имеют шесть атомов серебра. При этом число конкурирующих центров чувствительности в среднем равно трем для каждого микрокристалла.

Полученные значения для N , n_q и n_n можно использовать при оценке предельной поверхностной чувствительности. В самом деле, если считать $N = 1$ или $n_q = n_n - 1$, то для проявления микрокристалла требуется десять квантов света (при $\Phi = 0,1$). Это значит, что можно достичь квантовую чувствительность в 90 раз большую, чем мы имели в случае модельной эмульсии.

Конечно, достижение такой чувствительности, по-видимому, нереально из-за трудностей на пути создания эмульсии с монодисперсными микрокристаллами как по размерам, так и по количеству и размерам центров чув-

ствительности. Однако полученные результаты говорят о том, что поверхность в общую светочувствительность микрокристалла может весьма значителен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Molotski M. I., Latyshev A. N., Chibisov K. V.— J. Phot. Sci., 1972, vol. 20, p. 201.
2. Латышев А. Н., Молоцкий М. И., Чибисов К. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 161.
3. Malinowski J.— In: Abridged Reports ICPSP-74. Dresden, 1974, paper 1.
4. Латышев А. Н., Чибисов К. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, с. 373.
5. Антаканова Л. Б., Латышев А. Н., Чибисов К. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 377.
6. Latyshev A. N., Kushnir M. A., Antakanova L. B.— Phot. Sci. and Technol., 1979, vol. 23, p. 338—340.
7. Стюенс Дж. Физические основы графической чувствительности. Изд-во иностр. лит., 1953. 201 с.
8. Чибисов К. В. Химия фотографической эмульсии. М.: Наука, 1975. 341 с.
9. Мейклар П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
10. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1978. с. 449—452.
11. Кушнир М. А.— В кн.: Всесоюзная конференция «Новые спектральные методы и приборы». Новосибирск, 1979.

А. Л. Каптужанский, Т. Э. Келса, Б. Т. Плаченов

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ПЕРВИЧНОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА В AgHal

При оценке предельной светочувствительности фотографических AgHal систем исходят из того, что квантовый выход фотолиза в них не превышает единицы [1]. Это утверждение экспериментально проверено и подтверждено для видимого света так много раз и так основательно [2], что, казалось бы, не остается причин ни сомневаться в нем, ни вообще обсуждать его. Однако действительный смысл этого утверждения, как будет отмечено ниже, отнюдь не так прост и однозначен и требует, по крайней мере, некоторых разъяснений.

Говоря о квантовом выходе фотолиза в AgHal-системах, обычно имеют в виду отношение двух экспериментально измеряемых величин: количества серебра (выраженного числом атомов), образовавшегося на единице площади AgHal-слоя в виде совокупности Ag-центров любых размеров, и светового потока (выраженного числом квантов), поглощенного на той же площади и вызвавшего образование этого количества Ag.

При измерении квантового выхода реальные трудности, и притом весьма значительные, представляет именно определение количества Ag, поскольку оно ведется в сложной системе, содержащей фоновое серебро (атомарное или непосредственно или в виде его солей). Для использования измеренных количеств Ag в дальнейших расчетах приходится предполагать, что фоновое Ag, как и фотолитическое, удается определить полностью, без потерь, какова бы ни была степень его дисперсности. Поэтому такие формы взаимодействия фонового и фотолитического серебра, как совместное образование ими агрегатов и иных центров, не учитываются: если они и имеют место, то обе составляющие таких смешанных центров — имеющаяся до и возникшая после экспонирования — предполагаются поддающимися раздельному определению в виде фонового и фотолитического серебра соответственно.

Именно здесь, на наш взгляд, лежит источник различных неясностей и обсуждаемого вопроса. Валовое количество серебра ничего не говорит о степени его дисперсности, и ни в какой простой связи эти характеристики между собой не находятся. К тому же практически любой метод аналитического определения Ag на микроскопическом уровне нарушает его диспер-

сность, а наиболее высокодисперсное Ag (на уровне отдельных атомов), если и сохранится, легко может оказаться вне пределов чувствительности метода и не будет замечено. В результате неточность определения такова, что может замаскировать образование совместных центров из атомов с указанными различиями.

Вполне можно представить себе такой случай: измерения после экспонирования выявят некоторое количество смешанного серебра — фотолитического и заранее имевшегося, образовавшегося с ним совместные центры, — и в то же время холостые опыты не покажут этого, заранее имевшегося серебра из-за слишком высокой его дисперсности. При этом формальные значения квантового выхода могут получиться выше единицы, хотя истинные значения и не превзойдут этот предел. Если до сих пор ни в одной серьезно обсуждаемой теории, кроме термодинамической Е. А. Галашина (см. далее), такие значения не встречаются, то, вероятно, лишь потому, что истинный (а не измеренный) квантовый выход в соответствующих опытах был достаточно далек от единицы и никакие его завышения по указанным причинам так и не довели его до единицы или больших значений.

Итак, само по себе появление значений квантового выхода, формально превышающих единицу, не исключено и при этом не обязательно противоречит общепринятым представлениям о механизме фотолиза в AgHal. Напротив, такие значения квантового выхода вполне совместимы с этими представлениями и имеют реальный смысл: они указывают на возникновение Ag-центров, использующих сразу два источника материала — фоновый и фотолитический. Внесем, однако, одно необходимое уточнение.

Говоря о существовании Ag (именно Ag, а не его солей) в эмульсионных микрокристаллах до экспонирования, мы отнюдь не становимся сторонниками непрерывного и однородного перехода центров чувствительности в центры проявления (или хотя бы в субцентры), например такого перехода, какой предполагается в последних работах Митчелла [3, 4]. Многочисленные данные, относящиеся к естественной регрессии или ускоренному разрушению скрытого изображения [5, 6], показывают большую степень его автономности: возникновение и исчезновение скрытого изображения протекают на центрах чувствительности, но не вместе с ними, а после разрушения скрытого изображения (если эта операция не проводилась излишне энергично) центры чувствительности возвращаются к первоначальным своим свойствам. Даже если центры чувствительности всегда имеют чисто серебряную природу (в пользу чего недавно появились серьезные доводы [7]), то следует считать, что обсуждаемое нами фоновое Ag, существующее до экспонирования, не обязательно то, которое составляет центры чувствительности: в отличие от него обсуждаемые фоновые атомы или центры могут существовать наряду с центрами чувствительности и вместе с фотолитическим серебром участвовать в образовании центров проявления, а не только служить местом их отложения.

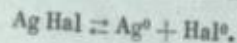
В статье обсуждаются установленные нами экспериментальные факты, относящиеся к существованию и условиям образования в AgHal малоатомных Ag-центров на стадиях, предшествующих экспонированию, и оценивается роль этих центров при фотолизе AgHal. Предположение о наличии в эмульсионных микрокристаллах центров Ag до экспонирования и вытекающая из этого возможность фотолиза с формальным квантовым выходом больше единицы были известны в литературе и до нас, в частности в термодинамической теории Галашина [8]. Однако ни одно из основных представлений этой теории нами не только не используется, но и не принимается. В ней речь идет о возникновении в ходе созревания AgHal-микрокристаллов пересыщения по свободному Ag. Последнее предполагается существующим в виде равновесного ряда зародышей металлической фазы от Ag₁ до Ag_n, причем *n* может быть и велико. Экспозиция по этой теории может вообще не создавать новых атомов серебра, а лишь помочь имеющимся атомам или агрегатам выделиться в отдельную фазу. Эта гипотеза наталкивается на ряд серьезных возражений, из которых первым является то, что ни существование пересыщения в AgHal, ни его возникновение в ходе созревания при-

мыми экспериментами не показаны. Среди других возражений отмечено, что создание непрерывного ряда Ag-агрегатов от Ag_1 до Ag_n в ходе синтеза возможно лишь при инжекции электронов в AgHal извне, т. е. в отсутствие электронодонорного окружения микрокристаллов, что не обязательно в месте, в частности при сернистой сенсibilизации.

В наших экспериментах [9] с помощью люминесцентных измерений известно, что в AgHal может быть растворено атомарно-дисперсное Ag^0 , при концентрации его изменяется в широких пределах в зависимости от условий термообработки. Это возможно лишь в случае, если раствор не насыщенный или не переходит границу насыщения (широкие изменения концентрации в области пересыщения представляются неправдоподобными). Таким образом реально следует представлять Ag в решетке AgHal (если оно есть) в виде термодинамически равновесного. Как будет видно из дальнейшего, гипотеза о пересыщении со всеми ее следствиями вообще не оказывается необходимой. Такое равновесное Ag должно было бы образовывать, как и в теории [1], непрерывный ряд взаимопревращающихся кластеров (от Ag_1 до Ag_n), но здесь нельзя не учитывать соображения, не свойственные термодинамике, которая принципиально не обсуждает вопросы механизма тех или иных процессов.

Вопрос о размерах кластеров Ag , возможных в кристалле AgHal до момента появления, должен рассматриваться обязательно с учетом соображений как пространственных, так и энергетических. Первые сразу же показывают, что n не может быть велико, поскольку размещение агрегатов Ag_n в объеме AgHal тем труднее, чем n больше. Вторые же показывают, что не существует скачкообразного перехода от Ag_1 к Ag_n по реакции $nAg_1 \rightarrow Ag_n$; вместо этого переход должен включать многие стадии, каждый раз с увеличением числа атомов на единицу. При этом следует иметь в виду, что энергия связи с изменением числа атомов изменяется немонотонно [3, 10], вследствие чего некоторые значения n предпочтительнее соседних с ними, и поэтому рост Ag-агрегата может задержаться на том или ином размере, отнюдь не ожидаемом из чисто термодинамических соображений.

Исследования авторов [9] состояли в измерении люминесценции собственных точечных дефектов в кристаллах AgBr и AgCl, выращенных из расплава и из водного раствора; подробное изложение этих результатов приводится в работе [11]. Анализ полученных данных показал, что в случае обнаруженных точечных дефектов обязательно входят нейтральные атомы Ag^0 , если кристаллы выращивали из расплава; то же обнаружено и в выращенных AgHal-эмульсиях. Если же кристаллы получали из раствора или выращивали из расплава, но затем обрабатывали в парах брома, свечение соответствующих центров отсутствовало. Однако дополнительный процесс таких кристаллов до 500—550 К приводил к созданию этих центров. Таким образом, атомы Ag^0 возникали в кристаллах AgHal при достаточно высоких температурах, как можно думать, в результате термолитиза:



Тогда неизбежно возникает вопрос: в каких местах решетки могут располагаться эти атомы?

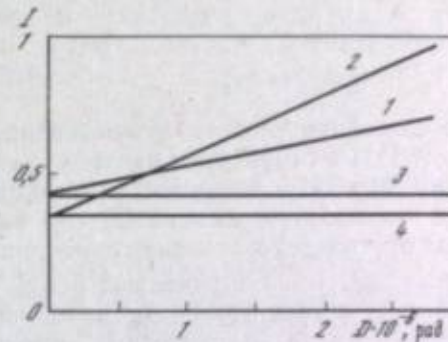
С одной стороны, расчеты [12] показывают, что атом Ag^0 в катионном узле решетки неустойчив и, следовательно, не может находиться в этом положении, особенно при высоких температурах; с другой стороны, по нашим данным, концентрация люминесцирующих точечных дефектов выше всего именно в наиболее совершенных образцах — крупных монокристаллах, т. е. дефекты локализованы преимущественно в объеме, а не на поверхности.

При рассмотрении моделей собственных дефектов, включающих атомы Ag^0 , необходимо учитывать, что в кристаллах, закаленных при высоких температурах (см. рисунок), концентрация центров свечения, оцениваемая по интенсивности люминесценции, довольно велика, не ниже 10^{-2} — 10^{-3} на атом, следовательно, либо эти центры стабильны вплоть до 500—550 К, либо образуются во время закалки кристаллов. С этой точки зрения след-

обсудить структуру центра Ag_2^0 в катионной вакансии. Благодаря наличию 5s-электрона в каждом атоме молекула Ag_2^0 обладает достаточно высокой энергией связи (1,74 эВ [3]). Помещенная в катионную вакансию, такая молекула из-за своей нейтральности будет лишь слабо взаимодействовать с кулоновским полем решетки, а упругие силы будут даже сжимать молекулу, поэтому можно ожидать, что молекула Ag_2^0 в катионном узле будет достаточно прочна.

Ситуация несколько изменится, если в катионную вакансию поместить центр Ag_2^+ . Хотя энергия связи такого молекулярного иона лишь немногим меньше, чем молекулы (1,63 эВ [3]), он будет сильно деформироваться полем

Изменение интенсивности свечения центров типа $Ag_2^0V_c$ (1, 3) и Ag_2^+ , Ag_1^+ (2 и 4) в зависимости от доз облучения γ -квантами ^{60}Co при температурах 78 К (1, 2) и 298 К (3, 4)



решетки; при этом энергия связи понизится, возможно даже на $\sim 0,5$ эВ, и такая система в кристалле будет не очень отличаться от состояния $Ag^+ + Ag^0$. Вовсе иной будет ситуация, при которой обе взаимодействующие частицы (Ag^+ и Ag^0) находятся в межузлиях: в этом случае влияние кулоновского поля на уменьшение энергии взаимодействия частиц невелико и почти все уменьшение энергии их связи произойдет за счет упругих сил отталкивания окружающих ионов в узлах решетки. Поэтому одиночные атомы Ag^0 могут быть в двух состояниях: либо в виде межузельных атомов Ag^0 , либо в виде ассоциатов с ионами Ag^+ .

Следует еще коснуться возможного нахождения Ag^0 в анионных узлах. Для щелочно-галогидных кристаллов, в частности KCl, известно [13], что нахождение Ag в анионных узлах решетки, будь то в нейтральной или отрицательно заряженной формах, энергетически выгодно и что при облучении переход серебра из катионной подрешетки в анионную происходит с достаточно высокой вероятностью. Для AgHal таких данных нет, а сами вакансии имеются лишь в чрезвычайно малой концентрации (в сравнении с катионными вакансиями). Поскольку, однако, известны возможности преднамеренного создания таких вакансий, то исключать из рассмотрения этот вариант не следует.

Что касается образования в термообработанных кристаллах агрегатов большего размера, начиная от трех атомов, то не следует ожидать их появления в сколько-нибудь существенных концентрациях: энергия связи третьего атома, который поневоле должен располагаться в другой элементарной ячейке решетки, будет сравнительно мала из-за экранирования его ионами решетки, и более вероятно, что он будет ассоциирован с ионом Ag^+ , находящимся в катионном узле своей ячейки. Необходимо отметить, что существование тройного центра, в котором одним из элементов является ион, энергетически гораздо выгоднее, чем существование нейтрального тройного центра. Это объясняется тем, что в ионном центре Ag_3^+ атомы Ag^0 будут занимать катионную вакансию и возникнет кулоновское взаимодействие такой Ag -молекулы с Ag^+ . Кроме того, размер иона Ag^+ значительно меньше, чем атома Ag^0 , вследствие чего длина связи в условиях решетки будет меньшей, а ее энергия соответственно большей.

Таким образом, произойдет своеобразная селекция: по энергетическим и пространственным соображениям из всего возможного набора агрегатных центров выделяются одно- и двухатомные центры и, по-видимому, только

с их существованием следует считаться в дальнейшем. В свою очередь, из одно- и двухатомных центров по соображениям устойчивости следует отдать предпочтение двухатомным.

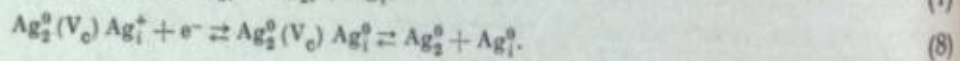
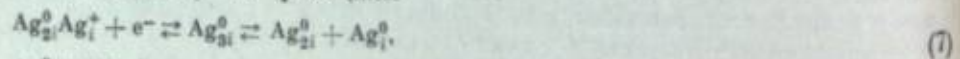
При температурах, при которых подвижны френкелевские дефекты, будет осуществляться взаимодействие этих центров с ионами Ag_i^+ по одной из следующих реакций:



Исследование свойств люминесценции точечных дефектов в AgBr привело нас [11] к структурам центров свечения, представленным правой частью реакций (2) и (4) и левой частью реакции (3). Оказалось, что хотя при комнатной температуре реакции (2)–(4) сильно сдвинуты влево, однако в кристаллах присутствует заметная термодинамически равновесная концентрация агрегатов Ag, ассоциированных с Ag_i^+ . Аналогичные реакции должны проходить и с участием атомов Ag^0 из анионной подрешетки, но роль их вследствие крайне малой концентрации анионных вакансий в термообработанных кристаллах AgBr невелика.

Из всего изложенного выше следует, что в кристалле до экспонирования уже существуют как заряженные, так и нейтральные агрегированные точечные дефекты, в состав которых входят атомы Ag^0 . При комнатных и более высоких температурах концентрация каждого из перечисленных дефектов не превышает термодинамически равновесную. При облучении кристалла возникают новые нейтральные атомы Ag^0 , их двойные агрегаты, а затем положительно заряженные димеры и тримеры. Однако благодаря реакциям положительно заряженных агрегатов с вакансиями V_c по реакциям (5) и (6) концентрация таких агрегатов будет оставаться постоянной. Последнее хорошо прослеживается по концентрации собственных центров люминесценции: в области температур, при которых вакансии неподвижны, в облучаемом кристалле концентрация этих центров возрастает, а при более высоких температурах достигает постоянного значения (см. рисунок).

При облучении кристалла идет и увеличение размеров собственных дефектов, например по реакциям



Как уже отмечалось, такие тримеры не слишком устойчивы, поскольку один из атомов Ag_i^0 должен находиться в другом межузлии.

В общем виде скорость образования центра, содержащего n атомов Ag^0 , составит

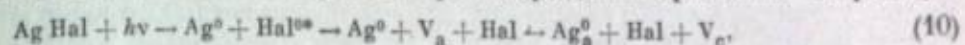
$$d[Ag_n^0]/dt = I \sigma_c [Ag_{n-1}^0] [Ag_i^+] D_0 \exp(-E_D/kT) - [Ag_n^0] \omega \exp(-E/kT) - I \sigma_p [Ag_{n-1}^0], \quad (9)$$

где I — интенсивность возбуждения; σ_c и σ_p — вероятности захвата электронов и дырок соответственно; D_0 — коэффициент диффузии; E_D и E — энергии активации для диффузии и диссоциации соответственно; ω — вероятность распада агрегата; n — число атомов в нем.

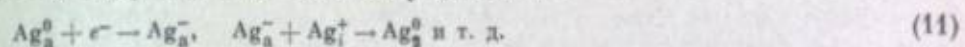
В области пониженных температур два последних члена в правой части меньше первого, и тогда чувствительность определяется энергией образования одного электрона и пороговым числом атомов в центре проявления. В области же более высоких температур создание устойчивого центра требует генерации нескольких электронов вблизи агрегата за время достаточно малое, чтобы центр в ходе своего роста успел пройти стадию не-

устойчивости, не распадаясь при этом. В области пониженных температур чувствительность должна лишь слабо зависеть от интенсивности возбуждающего света и плотности ионизации матрицы, а при повышенных температурах — от этих двух факторов, а также от температуры.

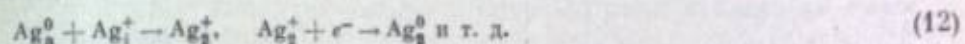
Преодоление области неустойчивости агрегатных центров энергетически наиболее выгодно, если центр находится рядом с анионной вакансией. Такая ситуация вполне вероятна при возбуждении кристалла по реакции



но может быть также создана специально, например, путем легирования кристалла поливалентными анионами. В этом случае образуются весьма устойчивые агрегаты, которые могут затем расти как по механизму Герни — Мотта, так и по механизму Митчелла:



или



Из всего сказанного выделим теперь некоторые аспекты, наиболее существенные с точки зрения фотографии, а также предельной чувствительности. Эти аспекты связаны с присутствием в AgHal агрегатных Ag-центров до экспонирования, а также с их малостью и способностью к достройке при экспонировании, что прямо следует из соображений, рассмотренных выше.

Прежде всего можно говорить о существовании специальных приемов создания таких центров до экспонирования. Этими приемами могут стать разнообразные способы объемного легирования AgHal поливалентными ионами, особенно анионами, на стадии формирования твердой фазы с целью образовать в ней нужные вакансии решетки и следующая затем термообработка AgHal для образования агрегатов; последнее возможно и для велегированных кристаллов, но с меньшей эффективностью. Из пространственных и энергетических соображений, рассмотренных выше, следует, что в результате всех таких преднамеренных операций, а также вследствие устанавливающегося теплового равновесия кристаллов AgHal с окружающей средой наиболее вероятны Ag-агрегаты, включающие тем или иным образом два атома Ag^0 и потому обладающие достаточно высокой стабильностью. Все операции, приводящие к образованию таких агрегатов, можно рассматривать как специальный вид химической сенсibilизации для создания именно Ag_2 -центров.

При экспонировании кристаллов такие агрегаты будут увеличиваться на один атом, переходя в Ag-тримеры, за счет поглощения всего лишь одного кванта, т. е. формальный квантовый выход может дойти до трех. Если придерживаться наиболее распространенного сейчас представления, что порог проявляемости соответствует группе Ag_4 [2], то потребуется общепорог проявления еще одного атома, для чего нужен еще один квант, т. е. и в этом случае возможен квантовый выход, доходящий до двух. Эти значения квантового выхода, будучи использованы в расчетах предельной чувствительности, приведут к ее уменьшению в сторону увеличения, но не более чем в 2,5 раза [1]. Однако для оценки предельных возможностей AgHal-систем возникновение при экспонировании сразу Ag_3 -центров, минуя Ag_1 и Ag_2 , не менее важно само по себе, чем как промежуточный шаг в облегченном образовании Ag_4 -центров.

Дело в том, что образование Ag_3 -центров независимо от того, будут ли они сразу расти до Ag_4 или не будут, имеет первостепенное значение при экспонировании фотографических слоев предельно слабыми световыми потоками. Явление неважизаместимости, которое в этих условиях ведет к снижению чувствительности на один-два порядка и даже более, полностью устраняется, если система содержит Ag_3 -центры [14]. Следовательно, экспонирование предельно слабыми световыми потоками с соответственно боль-

шими выдержками приведет в системе, заранее содержащей стабильные, не проявляемые Ag_2 -центры, к возникновению Ag_3 -центра в каждом микрокристалле после попадания в него первого же кванта. Как результат этого для рассматриваемых условий экспонирования будет достигнут огромный выигрыш по чувствительности, намного превосходящий тот 2,5-кратный, который упоминался выше.

Следовательно, предельно дисперсное (до уровня Ag_1 — Ag_2) серебро трудно уловимое в качестве фонового при измерении истинного квантового выхода в $AgNaI$, ведет формально к кажущемуся повышению квантового выхода вплоть до значений выше единицы, а по существу — к весьма неэффективной сенсibilизации, особенно для больших выдержек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вендровский К. В., Кацман В. Д. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 302—316.
2. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980, гл. 4.
3. Mitchell J. W. — Phot. Sci. and Eng., 1978, vol. 22, p. 1.
4. Mitchell J. W. — Phot. Sci. and Eng., 1978, vol. 22, p. 249; 1979, vol. 23, p. 1.
5. Yagoda H. Radioactive measurements with nuclear emulsions. N. Y.: J. Wiley and Sons, 1949. 356 p.
6. Картужанский А. Л., Борин А. В., Иванов В. О. Процессы старения и сохраняемость фотоматериалов. Л.: Химия, 1976. 193 с.
7. Белоус В. М., Толстова В. И., Чибисов К. В. — Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 384—387, 628—632, 905; т. 246, с. 632.
8. Галашин Е. А. Термодинамическая теория фотографической чувствительности: Дис. ... д-ра хим. наук. МГУ, 1971.
9. Kekhva T. E., Kartushanski A. I., Plachenov B. T., Belous V. M. — Abridged Reports ICPS-1974. Dresden 1974, paper 1/05.
10. Baetsold R. S. — J. Chem. Phys. 1971, vol. 55, p. 4355; Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 11.
11. Kartushanski A. L., Kekhva T. E., Plachenov B. T. — J. Signal AM, 1980, vol. 8, p. 265—274.
12. Буйжистров В. М. — ФТТ, 1980, т. 5, с. 3264.
13. Мельников Н. И., Житников Р. А., Баранов П. Г. — ФТТ, 1972, т. 5, с. 884.
14. Рябцев А. Н., Суходров Н. К. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1970, т. 15, с. 167—172.

В. И. Галашикова, Н. С. Жданова

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ

В последнее время серьезное значение придается попыткам построить новую логически замкнутую теорию образования скрытого изображения или хотя бы существенно модифицировать понятие центра чувствительности являющееся основополагающим в теории Герни и Мотта [1]. Наиболее показательна в этом отношении термодинамическая теория Галашинова — Чибисова [2], связывающая фотографическую чувствительность эмульсионных микрокристаллов не с локальными примесными дефектами, а с атомарным серебром, насыщающим поверхность эмульсионных микрокристаллов.

В соответствии с этими представлениями роль центров чувствительности в термодинамической теории приписывается кластерам, образующим статистическую коагуляционную структуру атомов серебра, а в качестве центров скрытого изображения предлагаются более крупные агрегаты из того же атомарного серебра. Особо следует отметить, что в этой теории какая-либо прямая зависимость между количеством фотолитического серебра, образующего микрокристалл при экспонировании, и мощностью центров скрытого изображения исключается. Таким образом, в термодинамической теории

сомнению подвергается не только само понятие центра чувствительности, но и фотолитическая природа серебра скрытого изображения.

Дискуссия вокруг теории фотографического процесса обусловлена тем, что Герни и Мотт, возлагая на процесс сенсibilизации фотографической эмульсии функцию формирования на поверхности эмульсионных микрокристаллов глубоких ловушек для электронов, не затрагивают вопроса ни о природе этих ловушек, ни об их числе. Тем самым теория Герни и Мотта дает не количественные соотношения, а качественные.

Вместе с тем можно показать, что все основные трудности, связанные с отсутствием единого подхода в теории фотографического процесса, снимаются в рамках представлений Герни и Мотта путем привлечения всего лишь двух количественных факторов: 1) порога проявления эмульсионного микрокристалла n_0 , выраженного минимальным количеством атомов серебра в центре скрытого изображения, сообщаящих микрокристаллу способность к проявлению; 2) числа центров чувствительности \bar{v} , приходящихся в среднем на один микрокристалл. Первый фактор при прочих равных условиях задает абсолютную чувствительность фотографической эмульсии, второй фактор с учетом закона распределения микрокристаллов по числу центров t определяет разброс микрокристаллов по чувствительности, обуславливающий фотографическую широту эмульсии.

Теория Герни и Мотта допускает предположение: центром проявления эмульсионного микрокристалла может служить любая сколь угодно малая, термически устойчивая группа атомов серебра. Это предположение основано на общности рассмотрения двух этапов фотографического процесса: процесса образования скрытого изображения и процесса проявления микрокристалла. Отсюда следует, что центр проявления может содержать всего три — четыре атома серебра [3]. С другой стороны, чувствительность реальных фотографических эмульсий, как правило, весьма далека от ее теоретического предела. Это обстоятельство объясняют обычно либо чрезмерно большим разбросом микрокристаллов по размерам, либо относительно малым квантовым выходом фотолитиза.

Рассмотрим некоторые соображения, касающиеся такого фундаментального фактора, как порог проявления эмульсионного микрокристалла n_0 . При оценке предельного значения порога проявления исходят из необходимости термической устойчивости центров проявления. Нетрудно показать, что это необходимое условие не является достаточным и что реализуемая на практике чувствительность фотографической эмульсии должна существенным образом определяться такой специфической особенностью эмульсионных микрокристаллов, как их способность к самопроизвольному проявлению, приводящая к появлению фотографической вуали.

Эту способность эмульсионных микрокристаллов естественно связать с природой центров чувствительности, в первую очередь с содержанием в них серебра, идентичного серебру скрытого изображения, способного инициировать процесс проявления [4], или его эквивалента. В строго детерминированных условиях для числа атомов серебра в центре чувствительности v (в случае бессеребряных центров v — количественная оценка эквивалента серебра) и в центре проявления n_0 должно иметь место неравенство $n_0 > v$, а минимальное количество атомов серебра скрытого изображения в центре проявления определяется как разность $n_0 - v$. В простейшем случае микрокристалла с одним центром чувствительности и при квантовом выходе фотолитиза, равном единице, эта разность и представляет собой минимальную квантовую экспозицию N_{min} , сообщаящую микрокристаллу способность к проявлению. В действительности, однако, вследствие статистического характера процесса сенсibilизации при любом среднем значении \bar{v} может оказаться, что в некоторых центрах $v > n_0$. В этом случае центр чувствительности будет выступать в фотографическом процессе в качестве центра вуалирования.

Несложный статистический расчет позволяет оценить пороговую мощность центров проявления n_0 , а следовательно, и величину минимальной экспозиции N_{min} в зависимости от среднего числа атомов серебра \bar{v} , содер-

жащихся в центре чувствительности. Если центры чувствительности каким-то образом распределены по числу атомов серебра в центре v , например как это представлено на рис. 1, то, задав порог проявления n_0 , вероятность самопроизвольного проявления микрокристалла P_0 можно определить по площади заштрихованного участка кривой $p(\bar{v}, v)$

$$P_0 = \sum_{v=n_0}^{\infty} p(\bar{v}, v).$$

Введя понятие допустимого уровня вуали, отождествляемого с вероятностью самопроизвольного проявления микрокристалла, и задавая его значение P_0 , из этого соотношения можно получить порог проявления для той или иной величины \bar{v} .

Вероятность P_0 того, что при заданном значении \bar{v} истинное число атомов серебра в центре чувствительности окажется больше или равно

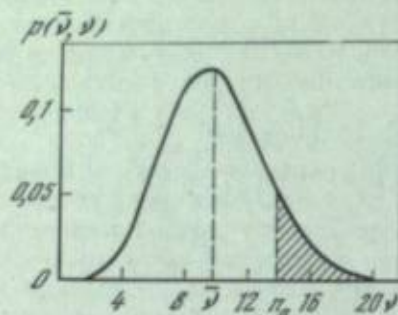


Рис. 1. Вероятность самопроизвольного проявления микрокристалла

некоторому случайному значению v , рассчитанная в предположении, что значения v распределены относительно среднего значения \bar{v} по закону Пуассона, приведена на рис. 2. Фиксируя допустимый уровень вуали P_0 и среднее число атомов серебра в центре чувствительности \bar{v} , получаем порог проявления микрокристалла n_0 (так, при $P_0 = 10^{-2}$ и $\bar{v} = 10$ порог проявления $n_0 = 18$). Тогда для оценки минимальной экспозиции N_{\min} можно воспользоваться разностью $N_{\min} = n_0 - \bar{v}$. Зависимость расчетной экспозиции N_{\min} от величины \bar{v} для нескольких значений допустимого уровня вуали P_0 представлена на рис. 3.

Как и следовало ожидать, для любого допустимого уровня вуали P_0 минимальная квантовая экспозиция N_{\min} с увеличением содержания серебра в центре чувствительности возрастает, а чувствительность эмульсии $S = 1/N_{\min}$ падает так, как это показано на рис. 4. Это особенно существенно в области малых экспозиций при низких допустимых уровнях вуали. Так, при допустимом уровне вуали $P_0 = 10^{-4}$, как это имеет место при регистрации релятивистских частиц в ядерной эмульсии, даже при одном атоме серебра в центре чувствительности ($\bar{v} = 1$) элементарная экспозиция N_{\min} должна составлять не менее шести квантов на микрокристалл. В реальных условиях минимальная экспозиция может оказаться много выше приведенных здесь оценочных значений, поскольку при наличии на поверхности микрокристалла нескольких центров чувствительности уровень вуали должен повышаться, а средняя мощность центров скрытого изображения падать.

Таким образом, на основании проведенного выше приближенного рассмотрения можно сделать следующие заключения:

- 1) доведение чувствительности фотографической эмульсии до ее теоретического предела может быть обеспечено только путем подавления склонности эмульсионных микрокристаллов к самопроизвольному проявлению;
- 2) восстановительная сенсibilизация не может обеспечить повышения чувствительности эмульсии при заданном допустимом уровне вуали;
- 3) корректным следует считать только такой тип сенсibilизации, при котором уровень вуали повышается медленнее, чем чувствительность эмульсии. Если уровень вуали повышается быстрее, чем чувствительность, сенсibilизация имеет смысл лишь при достаточно низком исходном уровне вуали.

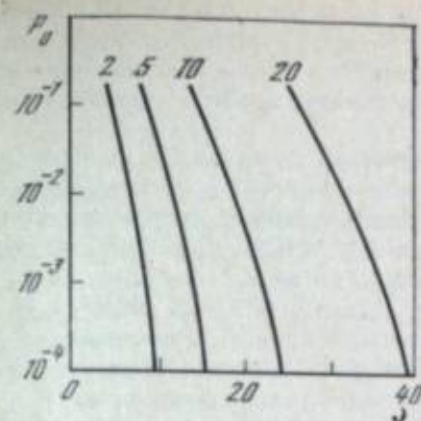


Рис. 2. Зависимость вероятности самопроизвольного проявления микрокристалла от числа атомов серебра в центре чувствительности

Цифры у кривых — значения \bar{v}

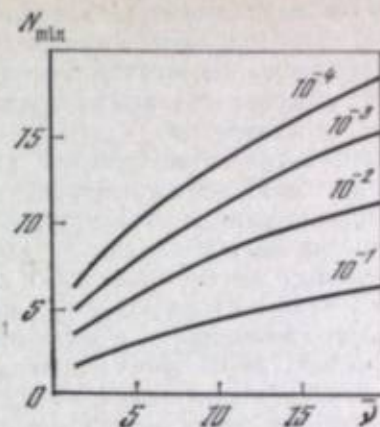


Рис. 3. Зависимость экспозиции от среднего числа атомов серебра в центре чувствительности

Цифры у кривых — значения P_0

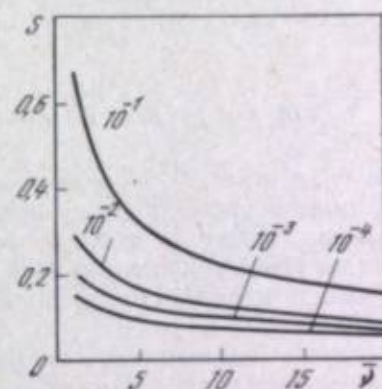


Рис. 4. Зависимость чувствительности микрокристалла от среднего числа атомов серебра в центре чувствительности

Цифры у кривых — значения P_0

В настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что микрокристаллы фотографической эмульсии могут иметь довольно широкий разброс по чувствительности даже в том случае, когда их размеры и форма практически одинаковы [5]. Для объяснения этого разброса используют статистический подход, позволяющий ввести понятие вероятности проявления микрокристалла P . При этом либо предполагается, что равноразмерные микрокристаллы физически тождественны [6], либо функция распределения микрокристаллов по чувствительности вводится чисто формальным путем без какого-либо физического обоснования [7].

При исследовании вопроса о распределении эмульсионных микрокристаллов по чувствительности, определяющем вероятность их проявления в зависимости от условий экспонирования, мы также исходим из того, что конечный результат фотографического процесса — плотность почернения после проявления — обусловлен статистическим характером его начальных этапов. Однако мы полагаем, что вероятностное рассмотрение процесса образования скрытого изображения не только исключает предположение о физической тождественности равноразмерных микрокристаллов, но и не может быть последовательно проведено без учета их индивидуальных особенностей. Такой особенностью следует считать число поверхностных центров чувствительности.

Ограничимся рассмотрением фотографической эмульсии, синтезированной в таких условиях, при которых примесные центры чувствительности формируются на случайных дефектах поверхности микрокристаллов. Тогда та или иная технология изготовления эмульсии может задать лишь среднее число центров чувствительности \bar{m} на микрокристалл данного размера, истинное же число центров m будет флюктуировать относительно среднего значения \bar{m} по закону Пуассона. В этом случае мощность центров скрытого изображения n , отвечающая заданной экспозиции на микрокристалл N , даже в микрокристаллах одного и того же размера окажется резко различной. И если в соответствии с допустимым уровнем вуали [4] ввести некоторую

пороговую мощность центров проявления n_0 , то вопрос о том, приобретет ли микрокристалл при экспозиции N способность к проявлению или нет, может быть решен однозначно. Отсюда следует, что в основе разброса равноразмерных микрокристаллов по чувствительности лежит их реальное различие по числу центров m .

Детальный расчет вероятности проявления микрокристалла P , помимо учета флуктуаций числа центров чувствительности на микрокристалле требует привлечения и ряда других статистических факторов: флуктуации экспозиции на микрокристалле N , вариаций в размещении серебра скрытого изображения по центрам, различия центров по их акцепторным свойствам, разброса в пороге проявления n_0 и т. п. Выполнить такой расчет затруднительно из-за громоздкости и отсутствия сведений о количественных характеристиках центров. Поэтому в проведенных нами расчетах [8] для упрощения предположено, что квантовый выход фотолиза равен единице, центры чувствительности по своим акцепторным свойствам одинаковы, а порог проявления n_0 жестко фиксирован. В соответствии с этим приближением вероятность проявления P для равноразмерных микрокристаллов вычислена по формуле

$$P = \sum_{m=1}^{\infty} p(\bar{m}, m) \sum_{N=n_0}^{\infty} p(N, N) Q(m, N, n_0),$$

где $p(\bar{m}, m)$ и $p(N, N)$ — вероятности того, что при средних значениях \bar{m} и N истинные значения числа центров чувствительности и экспозиции на микрокристалле будут m и N , а вариационный коэффициент $Q(m, N, n_0)$ представляет собой вероятность того, что при конкретных значениях m и N хотя бы один из центров скрытого изображения содержит не менее n_0 атомов серебра [9].

Аналогичные расчеты в том же приближении были выполнены в работе [10] с применением рекуррентных формул, выведенных на основе распределения бинома.

Предположение об идентичности центров чувствительности позволяет предложить для расчета вероятности проявления микрокристалла P несколько более простой подход. Действительно, если микрокристалл имеет m центров чувствительности, то при средней экспозиции на микрокристалле N среднее число квантов света на один центр будет равно N/m . Тогда вероятность проявления микрокристалла с m центрами можно рассчитать как вероятность того, что при средней экспозиции на центр N/m хотя бы в одном из центров накопится не менее чем n_0 атомов серебра. Для независимых центров эта вероятность равна

$$1 - \left[\sum_{n=0}^{n_0-1} p(N/m, n) \right]^m.$$

А так как микрокристалл может иметь любое число центров m , вероятность того, что при среднем числе центров \bar{m} микрокристалл приобретет способность к проявлению, будет соответственно равна

$$P = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} p(\bar{m}, m) \left[\sum_{n=0}^{n_0-1} p(N/m, n) \right]^m.$$

Типичные результаты расчета величины P в виде семейства характеристических кривых для $\bar{m} = 1, 2, 5$ и 10 при пороге проявления $n_0 = 5$ представлены на рис. 5. Параметры S и γ в зависимости от среднего числа центров чувствительности на микрокристалле \bar{m} , полученные из подобных кривых для нескольких порогов проявления n_0 , приведены на рис. 6 и 7. Здесь и далее речь идет об относительной чувствительности, измеряемой в единицах $1/n_0$ и определяемой по точке «инерции»; контрастность, как обычно, представляет собой тангенс угла наклона кривых.

Хотя кривые, приведенные на рис. 6 и 7, достаточно четко указывают на существенную зависимость параметров S и γ от среднего числа центров

Рис. 5. Зависимость вероятности проявления микрокристалла от экспозиции

Цифры у кривых — значения \bar{m}

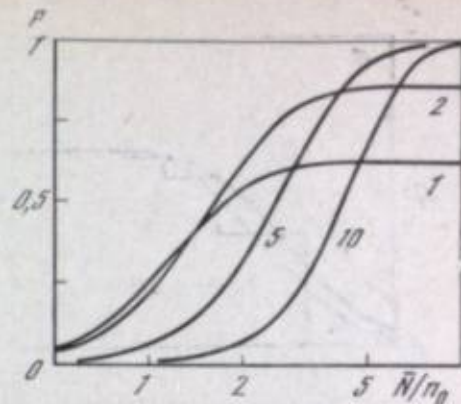
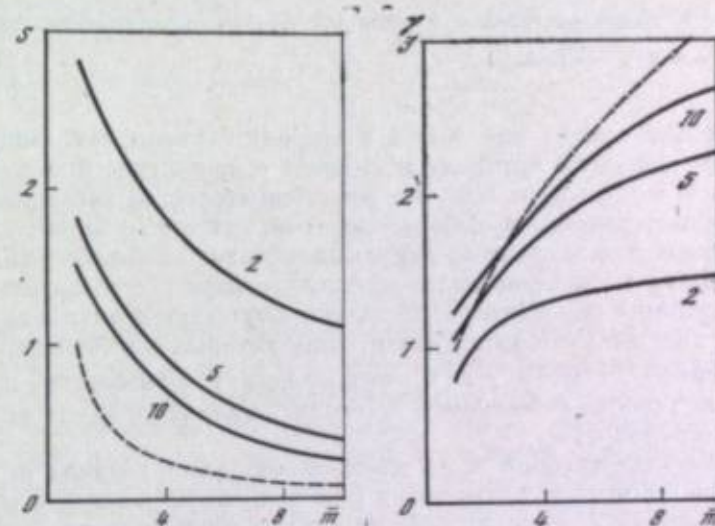


Рис. 6. Зависимость относительной чувствительности от числа центров на микрокристалле

Цифры у кривых — значения n_0

Рис. 7. Зависимость контрастности от числа центров на микрокристалле

Цифры у кривых — значения n_0



чувствительности на микрокристалл \bar{m} , нельзя не отметить, что величины S и γ довольно сильно зависят и от порога проявления микрокристалла n_0 . В связи с этим для выявления роли отдельных факторов были проведены специальные расчеты, в которых флуктуации интересующих нас физических величин вводились последовательно.

Такой подход позволяет предложить схему построения вероятности проявления микрокристалла P в виде, представленном на рис. 8, для $n_0 = 5$ и $\bar{m} = 1$ и 5 . На этой схеме пунктиром показана вероятность проявления P для равноразмерных и физически тождественных микрокристаллов, когда в качестве единственного фактора, обуславливающего разброс микрокристаллов по чувствительности, приняты флуктуации экспозиции N . В этом случае кривые для $\bar{m} = 1$ и 5 совпадают. Как известно, подобные кривые при повышении порога проявления n_0 слишком быстро увеличивают свою крутизну, что не согласуется с наблюдаемой на практике значительной фотографической ширитой эмульсий. Правда, в работе [11] показан простой прием, с помощью которого порог проявления микрокристалла приводится к $n_0 = 2 \div 4$, а контрастность γ — к желаемым значениям путем снижения квантового выхода фотолиза; однако использование этого приема в практических целях вряд ли можно считать приемлемым.

Совсем иначе обстоит дело, если начать построение вероятности проявления микрокристалла P с учета флуктуаций числа центров чувствительности m . В этом случае микрокристаллы с одним центром должны проявляться при экспозиции $N = n_0$, с двумя центрами — при экспозиции $N = 2n_0$ и т. д. Тогда вероятность P с увеличением экспозиции N будет меняться скачками так, как это изображено на схеме ступенчатой кривой. Ступенчатая кривая, отвечающая $\bar{m} = 5$, сдвинута относительно кривых. Ступенчатая кривая, отвечающая $\bar{m} = 5$, сдвинута относительно кривых.

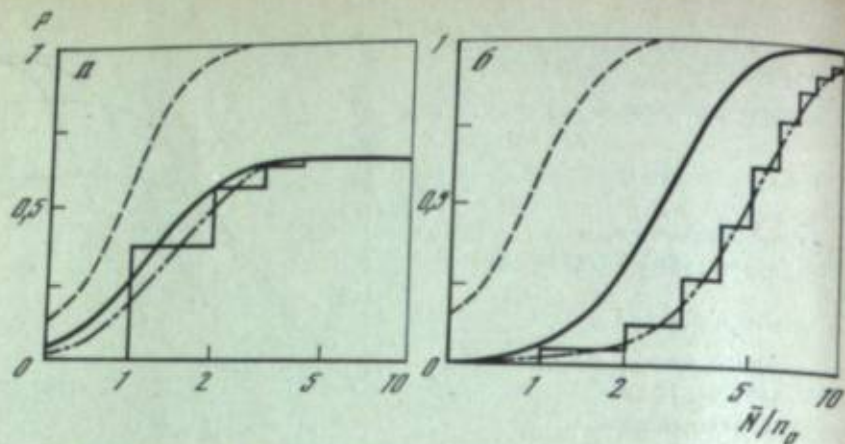


Рис. 8. Схема построения вероятности проявления микрокристалла P
 а — $\bar{m} = 1$; б — $\bar{m} = 5$

сительно кривой для $\bar{m} = 1$ в сторону больших экспозиций, имеет существенно большую крутизну и выходит в насыщение при $P_{\max} \approx 1$, тогда как для $\bar{m} = 1$ $P_{\max} \approx 0,6$. Все эти обстоятельства легко понять: уменьшение чувствительности при переходе от $\bar{m} = 1$ к $\bar{m} = 5$ объясняется конкуренцией центров, увеличение крутизны обусловлено относительным уменьшением разброса микрокристаллов по числу центров, а значительное отличие P_{\max} от единицы для малых \bar{m} обязано присутствию в эмульсии микрокристаллов без центров чувствительности, доля которых тем больше, чем меньше отношение $\bar{m} : p$ ($\bar{m}, 0) = e^{-\bar{m}}$. Это последнее обстоятельство представляет собой единственную возможность объяснить наличие в эмульсии инертных микрокристаллов [12].

Результат совместного учета флуктуаций величин m и N представлен на рис. 8 штрихпунктирными кривыми, из которых видно, что флуктуации экспозиции N сами по себе не играют никакой роли, а лишь сглаживают ступенчатые кривые, отражающие флуктуации числа центров m , не изменяя заметным образом ни наклона кривых, ни их положения относительно оси экспозиций. Более того, на этой стадии расчета форма и положение штрихпунктирных кривых практически не зависят и от величины порога проявления n_0 .

Существенный сдвиг в сторону меньших экспозиций и заметное изменение их наклона, особенно для малых порогов проявления n_0 и больших чисел \bar{m} , связаны со значительным увеличением вероятности проявления микрокристалла за счет статистических вариаций в распределении серебра скрытого изображения по центрам. Действительно, в микрокристалле с несколькими центрами m ($m > 2$) серебро скрытого изображения не обязано распределяться по центрам поровну, а любой перекоп в распределении серебра повышает вероятность образования центра проявления. Распределение N атомов серебра по m центрам описывается законом полинома, на основании которого и были рассчитаны вариационные коэффициенты $Q(m, N, n_0)$ [9].

Следует еще раз подчеркнуть, что само представление о статистических вариациях в распределении серебра скрытого изображения по центрам вытекает из наличия на поверхности микрокристалла нескольких центров чувствительности, а величина связанной с этим количественной поправки к вероятности проявления P заметно зависит от среднего числа центров чувствительности на микрокристалл \bar{m} . Окончательные результаты расчета представлены на рис. 8 сплошными кривыми.

По мере повышения порога проявления микрокристалла n_0 влияние вариаций в распределении серебра скрытого изображения по центрам уменьшается, в соответствии с чем относительная чувствительность эмульсии падает, а контрастность возрастает. При этом чувствительность приближается к своему предельному значению: $S \rightarrow 1/\bar{m}$. В качестве предельной оценки

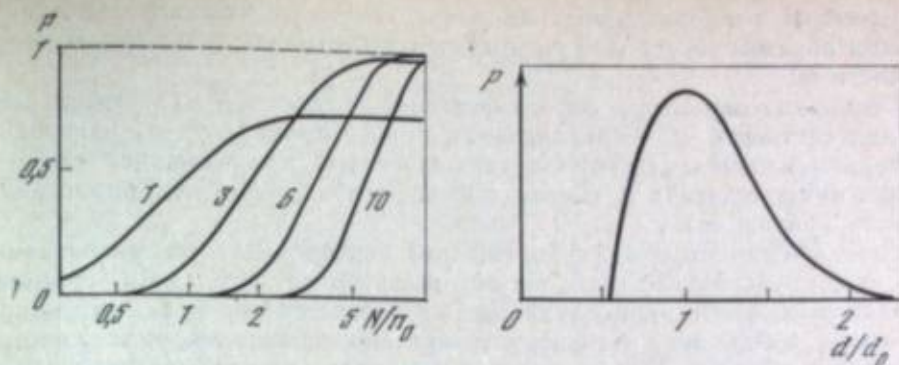
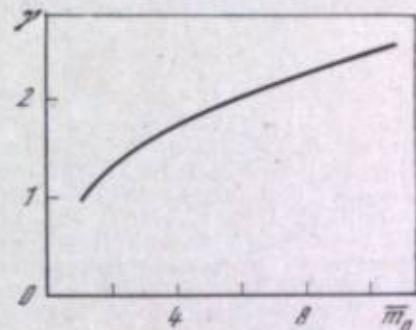


Рис. 9. Семейство характеристических кривых для одноярусного слоя эмульсии с разноразмерными микрокристаллами
 Цифры у кривых — значения \bar{m}

Рис. 10. Распределение микрокристаллов по размерам

Рис. 11. Зависимость контрастности от числа центров на микрокристалле для одноярусного слоя эмульсии с разноразмерными микрокристаллами



для контрастности γ можно использовать среднеквадратичное отклонение числа центров m от среднего значения \bar{m} : $\gamma \approx \sqrt{\bar{m}}$. Оценочные значения S и γ приведены на рис. 6 и 7 пунктирными линиями.

Таким образом, общий вид характеристических кривых, последовательное рассмотрение схемы построения вероятности проявления микрокристалла, зависимость параметров эмульсии от числа центров \bar{m} и предельные оценки для величин S и γ достаточно хорошо согласуются с предположением о том, что основным фактором, определяющим параметрические свойства фотографической эмульсии, является среднее число центров чувствительности на микрокристалл \bar{m} с учетом закона распределения микрокристаллов по числу центров m .

Интересно отметить, что и при введении заметного разброса микрокристаллов по размерам решающим фактором, обуславливающим распределение их по чувствительности, также является число центров на микрокристалл \bar{m} . На рис. 9 приведен результат расчета семейства характеристических кривых для одноярусного слоя фотографической эмульсии, микрокристаллы которой распределены по размерам так, как это показано на рис. 10 [13]. В этом случае величина P представляет собой вероятность проявления микрокристалла с учетом его вклада в почернение, т. е. относительную плотность почернения слоя. В расчете предполагалось, что эмульсионные микрокристаллы имеют форму сферы с диаметром d , а порог проявления микрокристалла n_0 настолько высок, что влиянием вариационных коэффициентов можно пренебречь. Оказалось, что для одного и того же распределения микрокристаллов по размерам контрастность эмульсии γ с увеличением числа центров чувствительности \bar{m}_0 существенно возрастает. На рис. 11 величина \bar{m}_0 отвечает максимуму распределения микрокристаллов по размерам. Более того, расчет показал, что значительное уширение или сужение распределения микрокристаллов по размерам, например в 2 раза, слабо влияет на результаты расчета контрастности эмульсии γ .

Таким образом, рассмотренные выше соображения и основанные на этих соображениях приближенные расчеты приводят к следующим выводам:

1) вероятностное рассмотрение процесса образования скрытого изображения несовместимо с предположением о физической тождественности эмульсионных микрокристаллов одного и того же размера;

2) разброс равноразмерных микрокристаллов по чувствительности m ; шашающим образом обусловлен распределением их по числу центров чувствительности m ;

3) основные параметры фотографической эмульсии — чувствительность S и контрастность γ — при заданном пороге проявления n_0 однозначно определяются числом центров чувствительности \bar{m} , приходящихся в среднем на один микрокристалл (с учетом закона распределения микрокристаллов по числу центров m).

В заключение мы хотели бы еще раз подчеркнуть, что развиваемый здесь аспект вероятностного рассмотрения фотографического процесса, основанный на учете индивидуальных особенностей эмульсионных микрокристаллов, позволяет предложить не противоречивый механизм формирования фотографической чувствительности, логически дополняющий теорию образования скрытого изображения Герни и Мотта.

ЛИТЕРАТУРА

- Gurney R. W., Mott N. F.— Proc. Roy. Soc., 1938, vol. 164, p. 151—166.
- Галашин Е. А., Чибисов К. В.— Докл. АН СССР, 1968, т. 178, с. 627—630.
- Галашин Е. А., Фок М. В.— В кн.: Междунар. конгр. по фотографической науке. Москва, 1970: Доклады. М.: Внешторгиздат, 1970. Секц. А, с. 163—166.
- Reinders W., Hamburger L.— Ztschr. wiss. Phot., 1932, Bd. 31, S. 32.
- Измайлов С. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1962, т. 7, с. 433; Калашникова В. И., Лемешко Б. Д.— ПТЭ, 1972, вып. 1, с. 69.
- Farhell G. C., Chanter J. B.— J. Phot. Sci., 1961, vol. 9, p. 73.
- Bayer V. E., Hamilton J. F.— J. Opt. Soc. Amer., 1965, vol. 55, p. 439, Кукс П. М.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1968, т. 13, с. 50.
- Frieser H., Klein E.— Phot. Sci. and Eng., 1960, vol. 4, p. 264.
- Аулова Л. П., Гришкина Т. В., Калашникова В. И., Михайлова О. В.— В кн.: Экспериментальные методы ядерной физики. М.: Атомиздат, 1975, вып. 1, с. 103.
- Гришкина Т. В., Аулова Л. П., Михайлова О. В., Пятков Ю. В.— Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1974, т. 19, с. 241.
- Volke C., Elzner C.— Ztschr. wiss. Phot., 1970, Bd. 64, S. 7; Volke C.— J. Signal AM, 1973, Bd. 1, S. 461.
- Shaw R.— J. Phot. Sci., 1973, vol. 21, p. 25.
- Thiry H.— Phot. Sci. and Eng., 1969, vol. 13, p. 144.
- Калашникова В. И., Гришкина Т. В., Михайлова О. В.— Докл. АН СССР, 1971, т. 197, с. 323.

Л. В. Красный-Адмони

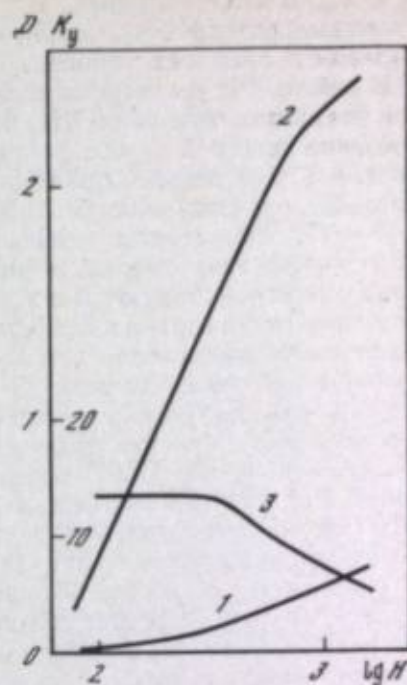
УДК 77.1.03

ПРЕДЕЛЬНОЕ УСИЛЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ КРАСИТЕЛЯМИ

В последнее время появилось большое количество публикаций, посвященных различным методам усиления серебряных изображений [1, 2]. Усиление первичных серебряных изображений осуществляется серебром, благородными металлами, красителями, полимерными и газообразными продуктами [1, 2]. Среди наиболее эффективных способов усиления существуют методы, основанные на усилении серебряных изображений красителями в процессах цветного проявления (ЦП) диффундирующими и недиффундирующими компонентами, методы каталитического образования красителей (КОК) и окрашивания кислотными красителями рельефа, полученного в результате дубящего проявления [1—4].

Важнейшей характеристикой светочувствительных систем, основанных на усилении, является эффективность усиления. В качестве критерия эффективности усиления в работах [1, 2] использовали коэффициент усиления

Рис. 1. Характеристические кривые, полученные при цветном проявлении фотографической бумаги, исходного (1) и усиленного (2) изображений, а также зависимость $K_y = f(\lg H)$ (3)



$K_y = D_y/D_{исх}$, где $D_{исх}$ — оптическая плотность исходного серебряного изображения; D_y — то же, усиленного изображения. Следует отметить, что коэффициент усиления по оптической плотности должен быть эквивалентен коэффициенту усиления, определенному из соотношения коэффициентов контраста и в какой-то мере из соотношения величин $S_{D+\text{const}}$. Поэтому в данном обзоре в качестве основного критерия использован наряду с сенситометрическими параметрами коэффициент усиления рассматриваемых светочувствительных систем. Помимо этого, в ряде случаев определяли предельное снижение содержания серебра в светочувствительном слое, при котором сохранялся необходимый уровень фотографических показателей.

Метод усиления серебряных изображений красителями, основанный на принципе цветного проявления, разрабатывается фирмами «Истман Кодак» [5, 6], «Агфа-Геверт» [7—10], «Фудзи-Фото» [11, 12]. Сообщается о применении закрепленных в слое компонент (гидрофобных или недиффундирующих), хотя встречаются упоминания и об использовании диффундирующих компонент [11, 12].

Характер усиления серебряных изображений красителями методом ЦП показан на рис. 1 [4]. Зависимость $K_y = f(\lg H)$ для процесса ЦП в целом подобна зависимости, установленной для процесса никелевого усиления [13], однако K_y в последнем случае заметно выше и сильно зависит от экспозиции. С целью повышения эффективности цветного проявления рекомендуется применение активирующих добавок — производных фенидона [7, 11, 12], полиоксизтиленгликолей [11, 12]. Высокий уровень светочувствительности, максимальной оптической плотности и близкий к нейтральному тон изображения можно получить при использовании в качестве цветного проявляющего вещества *n*-аминофенил-3-амино-пирразолина и некоторых его производных [14]. Однако во всех случаях предельный коэффициент усиления не превышает $K_y \approx 15 \div 20$.

Теоретически метод цветного проявления с диффундирующими компонентами может обеспечить неограниченное количество стадий усиления и неограниченно высокий коэффициент усиления благодаря чередованию операций окисления серебряного изображения и цветного проявления [1, 2, 15]. В работе [4] получены данные, экспериментально подтверждающие возможность многостадийного усиления в процессе ЦП (табл. 1). Увеличение числа стадий усиления дает сравнительно незначительный прирост

Таблица 1

Влияние числа стадий усиления в процессе ЦП на значения D_y и K_y при $D_{исх} \approx 0,4$

Фотографический материал	Число стадий усиления	D_y	K_y	Фотографический материал	Число стадий усиления	D_y	K_y
Пленка	1	1,8	4,6	Бумага	1	1,1	2,8
	2	2,1	5,3		2	1,4	3,4
	3	2,5	6,4		3	1,6	3,9

D_y и K_y . Можно полагать, что для достижения уровня показателей, характерных для процесса никелевого усиления, необходимое число стадий усиления в реальных условиях осуществить трудно.

В работе [16] отмечаются следующие недостатки системы с многостадийным усилением на основе ЦП: большое количество стадий обработки, образование цветной вуали вследствие окисления проявляющих веществ, некоторое разрушение красителя в растворе окислителя. В то же время метод ЦП с недиффундирующими компонентами позволил получить $K_y \approx 10-15$, практически одинаковый с коэффициентом, характеризующим ЦП с диффундирующими компонентами. Если учесть при этом, что метод с недиффундирующими компонентами отличается относительной экономичностью обработки и стабильностью обрабатываемых растворов, то он может найти применение при создании черно-белых фотографических материалов. В ряде патентов [7-12] предлагается использовать данную систему для получения рентгеновских материалов, причем сообщается о возможности снизить содержание серебра в рентгеновской пленке до 3-4 г/м² [9, 10]. В СССР разработана осциллографическая фотографическая бумага с цветными компонентами, предназначенная для обработки методом ЦП, содержанием серебра в 3 раза меньшим, чем в серийно выпускаемой осциллографической фотобумаге [4, 14].

В последнее время все больше появляется патентов, посвященных применению метода КОК для создания новых черно-белых и цветных фотоматериалов. Принцип данного метода основан на использовании проявленного серебра в качестве гетерогенного катализатора реакции окисления проявляющих веществ и их последующего взаимодействия с компонентами с образованием красителей.

Ряд крупных фирм занимается исследованиями в области процесса КОК, причем направления исследований несколько различаются. Для фирмы «Агфа-Геверт» работа в области КОК явилась логическим продолжением исследований процесса получения везикулярных изображений в результате гетерогенно-каталитической реакции разложения перекиси водорода на поверхности проявленного серебра, после чего в результате термической обработки на серебряном изображении формируется вторичное изображение из пузырьков кислорода [17, 18]. В разработанном фирмой «Агфа-Геверт» процессе КОК разложение перекиси водорода на поверхности проявленного серебра происходит в присутствии пирокатехина и аминов или окислителей ароматического или гетероциклического характера [3, 19-22]. Этот процесс позволяет получить значительное усиление ($K_y > 10$, например, в работе [22]). Большое внимание в ряде патентов уделяется подбору компонент для обеспечения нейтрального тона изображения [3, 19, 21]. Общая направленность патентов фирмы «Агфа-Геверт» связана с получением черно-белых изображений, в частности, в области рентгенографии [3, 19].

В работе [23] показано, как влияет усиление методом КОК на рентгеноситометрические характеристики рентгеновской пленки с содержанием серебра 4,5 г/м² (рис. 2). В этой работе подтверждено, что предельные значения K_y в процессе КОК заметно выше, чем при усилении методом ЦП. Как показано в [4], с увеличением продолжительности усиления величина K_y повышается в процессе КОК и падает в процессе ЦП (рис. 3). И в этом опыте значения K_y были выше для процесса КОК. В соответствии с данными работы [19] содержание серебра в фотографическом материале, предназначенном для обработки методом КОК, может быть снижено до 0,01 г/м².

При обработке фотографических бумаг с содержанием серебра 0,10-0,15 г/м² методом КОК могут быть получены значения максимальной оптической плотности 1,8-1,9 [24]. С этим согласуются рекомендации фирмы «Конишироку» применять метод КОК для обработки позитивных фотографических материалов, а также других типов фотографических материалов, в частности рентгеновских [25-28]. Усиление значительно повышает уровень максимальной оптической плотности и коэффициента кон-

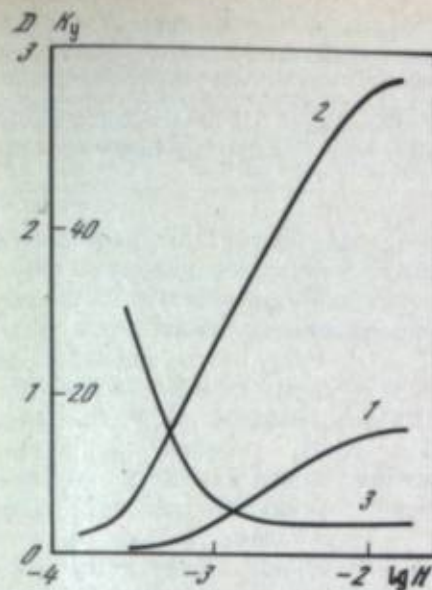


Рис. 2. Рентгеноситометрические зависимости, полученные при обработке рентгеновской пленки методом каталитического образования красителей, исходного (1) и усиленного (2) изображений, а также зависимость $K_y = f(\lg H)$ (3)

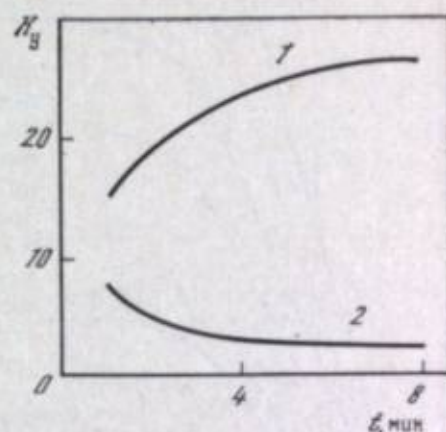


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления от продолжительности усиления в процессах каталитического образования красителей (1) и цветного проявления (2)

траста [26], а содержание серебра в рентгеновских пленках может быть снижено в 30 раз [25-28].

Фирма «Истман Кодак» проводит исследования процесса КОК в основном применительно к обработке цветных фотоматериалов [29-35]. В качестве соединений, участвующих в гетерогенно-каталитической реакции окисления, используются комплексы Со(III), например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ [31]. В присутствии проявленного серебра Со(III) превращается в Со(II), а восстановитель (в частности, проявляющее вещество) переходит в окисленную форму, способную к реакции сочетания с цветной компонентой [31]. Предлагается большое количество различных комплексов Со(III) для осуществления процесса КОК [31, 32, 34]. При этом комплексы могут вводиться как в усиливающий раствор, так и для повышения стабильности последнего в светочувствительный слой [32]. С целью повышения эффективности усиления рекомендуется вводить производные пиразолидона-3 в светочувствительный слой [30], увеличивать концентрацию комплекса Со(III) в усиливающем растворе [33], использовать в усиливающем растворе сочетание комплекса Со(III) и перекисных соединений [35]. Отмечается возможность снижения содержания серебра в фотографических материалах до 0,01-0,3 г/м² [31].

Фирма «Фудзи-Фото», как и «Истман Кодак», пытается реализовать принцип КОК в основном для обработки цветных фотоматериалов [16, 36-38]. В работах [16, 38] рассмотрено поведение различных окислителей, включая комплексы Со(III), перекись водорода, а также хлориты, бромиты и соответствующие им кислоты. В ряде опытов усиливающее действие возрастало в ряду $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 < \text{NaClO}_2 < \text{H}_2\text{O}_2$, тогда как стабильность усиливающих растворов была наиболее высокой при NaClO_2 и самой низкой при H_2O_2 . Для предотвращения образования цветной вуали рекомендуется вводить в усиливающий раствор органические и неорганические антивуалирующие вещества [37]. По рекомендациям «Фудзи-Фото» содержание серебра в цветных фотографических материалах может быть снижено до 0,12 г/м² [38].

В рассмотренных патентах отсутствуют сведения о предельном усилении. В работах [4, 23] установлено, что усиливающие растворы на основе пере-



Рис. 4. Характеристические кривые исходного серебряного изображения на фотографической пленке (1), а также изображений, полученных усилением рельефного изображения серебром (2), цветным проявлением (3), никелевым усилением (4), методом КОК (5) и окрашиванием в растворе кислотного красителя (6)

киси водорода, пирокатехина и *n*-фенилендиамин позволяют получить $K_T \approx 40 \div 50$. Это приблизительно соответствует эффективности никелевого усиления [13, 39]. Результаты исследования процессов усиления серебряных изображений на фотографической пленке методами ЦП, КОК, усиления рельефных изображений красителями и серебром и никелевого усиления по материалам работ [4, 23] показаны на рис. 4.

Последовательность операций обработки в исследованных методах усиления приведена в табл. 2. Высокие значения D_T достигаются при окрашивании рельефных изображений, что особенно заметно при сравнении с параметрами визуализированных серебром рельефных изображений (кривые 2 и 6 на рис. 4). Достаточно эффективным является усиление

в каталитических системах — КОК и никелевое усиление.

В целом на основании рассмотренных литературных данных можно указать ориентировочные величины предельных коэффициентов усиления, а также степени предельно допустимого снижения содержания серебра (C_{Ag}^0/C_{Ag}^y , где C_{Ag}^0 — содержание серебра в фотографическом материале, предназначенном для традиционной обработки; C_{Ag}^y — то же, для образца,

Таблица 2

Последовательность операций обработки в исследованных методах усиления

Номер операции обработки	Цветное проявление с диффундирующими компонентами [1, 2, 4]	Каталитическое образование красителей [1, 2, 4, 24]	Окрашивание рельефных изображений [1, 2, 40]	Усиление рельефного изображения серебром [1, 2, 41, 42]	Никелевое усиление [1, 2, 39]
1	Черно-белое проявление	Черно-белое проявление	Дубящее проявление	Дубящее проявление	Черно-белое проявление
2	Фиксирование	Фиксирование	Обработка в останаливающей ванне	Обработка в останаливающей ванне	Фиксирование
3	Промывка	Промывка	Фиксирование	Отмывка рельефа	Промывка
4	Обработка в растворе, содержащем феррицианид калия и бромид калия	Усиление в растворе на основе перекиси водорода, пирокатехина и <i>n</i> -фенилендиамина	Промывка	Засветка	Обработка в растворе феррицианида калия
5	Промывка при актиничном освещении	Промывка	Отмывка рельефа	Черно-белое проявление	Промывка
6	Цветное проявление в растворе на основе этилоксиэтилпарафенилендиамина и α -нафтола	—	Окрашивание в растворе красителя «Гидротипный голубой П»	Промывка	Усиление в растворе на основе гидразинборана и соли никеля
7	Промывка	—	Промывка	—	Промывка

Таблица 3

Величины предельных коэффициентов усиления и предельно допустимого снижения содержания серебра в фотоматериалах для различных методов усиления

Метод усиления	Предельный коэффициент усиления	Предельно допустимое снижение содержания серебра	Литература
Цветное проявление	20	10	[1, 2, 4, 9, 53]
Каталитическое образование красителей	10^2	10^1	[1, 2, 4, 31, 43]
Окрашивание рельефных изображений	10^2	10^1	[1, 2, 4, 43]
Усиление рельефных изображений серебром	10	10	[1, 2, 4]
Усиление неблагородными металлами	10^2	10^1	[1, 2, 13, 14]

предназначенного для обработки с усилением) для процессов с усилением красителями и сопоставительно для процессов с усилением металлами (табл. 3).

Представленные на рис. 4 и в табл. 2 данные позволяют рассмотреть три основных метода усиления серебряных изображений красителями [1, 2]. Метод окрашивания рельефных изображений позволяет получить при усилении изображений высокие значения K_T , однако операции отмывки рельефа и его окрашивания делают этот метод несколько громоздким. Кроме того, его осуществление неизбежно должно сопровождаться ухудшением резкостных свойств материала вследствие обязательного экспонирования со стороны основы. По-видимому, применение данного метода может оказаться целесообразным в некоторых специальных случаях [1, 2].

Метод усиления, основанный на принципе цветного проявления, характеризуется значительно более низким предельным коэффициентом усиления. Однако, как уже отмечалось, данный метод в варианте с закрепленными в слое компонентами благодаря относительной простоте может найти и уже начинает находить применение в области технической регистрации.

Для создания усовершенствованных как черно-белых, так и цветных фотоматериалов может быть использован метод КОК. Необходимо отметить, что по своим предельным свойствам данный метод не уступает процессу усиления неблагородными металлами. Рассмотренные выше материалы не исчерпывают всех возможностей процессов, основанных на усилении серебряных изображений красителями. Например, предлагается усиление серебряных изображений в процессе термического проявления красителями, возникающими в результате окисления бис- β -нафтолов [44]. Рекомендуется повышать максимальную оптическую плотность и контраст окрашенного рельефного изображения введением в дубящий проявитель комплексов $Co(III)$ [40].

Представляют интерес комбинированные методы усиления, например, в процессе, в котором одновременно происходит и физическое и цветное проявление [45], или в процессе, состоящем из последовательно протекающих бессиловых физического проявления и КОК [46].

В целом можно констатировать, что возрастающий поток патентов по процессам усиления серебряных изображений красителями и первые результаты исследования этих процессов свидетельствуют о перспективности этой области фотографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красный-Адмони Л. В., Алфимов М. В. Фотографические системы с многостадийным усилением. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978, Препринт.
2. Красный-Адмони Л. В., Алфимов М. В. — Успехи науч. фотографии, 1980, т. 20, с. 114—123.
3. Pat. 1268126 (Gr. Brit.), 1969.
4. Красный-Адмони Л. В., Каплина К. В., Рясинская Н. К., Заваля П. М. — В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред.: Теор. докл. М.: Госинхимфотопроект, 1979, с. 79.

5. Pat. 1160525 (Gr. Brit.). Coupler containing emulsions/Eastman Kodak Co. 28.06.66; N 11972/69. MKI G2C.
6. Pat. 1403418 (Gr. Brit.). Colour photographic material/Eastman Kodak Co. 12.10.72; N 47191/72. MKI G2C.
7. Pat. 1221935 (Gr. Brit.). Improvements relating to the preparation of photographic colour images/Willems J. F. 27.06.68. MKI G2C.
8. Pat. 1414455 (Gr. Brit.). Mixed photographic emulsions for radiography/Agfa-Gevaert. 9.11.72; N 51628/71. MKI G2C.
9. Pat. 1477638 (Gr. Brit.). Improved radiographic combination/Bollen R. H., Vandenaabeele H. 25.06.74. MKI H5R.
10. Pat. 2284139 (France). Matériau d'enregistrement radiographique/Doorselaer M. K., Bellen K. H. 3.09.74; N 38487/74. MKI G03C.
11. Pat. 2132393 (France). Procédé de formation d'une image couleur sur matériau photosensible exposé aux rayons X/Fuji Photo Film Co. Ltd. 2.04.71; N 20190/71. MKI G03C.
12. Pat. 3955983 (USA). Process for forming a color image on an exposed photosensitive material/Nakajima J., Yamada J., Imano H., Ohtahi K. 12.12.74. MKI 96-55.
13. Красный-Адмони Л. В., Кондратьев В. А., Безрусская В. Н. — В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред: Тез. докл. М.: Госниихмфотопроект, 1979, с. 77.
14. А. с. 682865 (СССР). Проявляющий раствор для обработки галогеносеребряных черно-белых фотографических материалов/Красный-Адмони Л. В., Капитан К. В., Шкатова Л. Н. и др. Заявл. 04.02.77, № 2449543/23-04; Опубл. в Б. И., 1979, № 32. MKI G03C.
15. Bird G. R. — Phot. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 261—267.
16. Pat. 4043814 (USA). Image intensification/Sciamamura I., Nakamura K. 6.11.75. MKI 96-10.
17. Pat. 1196200 (Gr. Brit.). Photographic vesicular images/Weyde E. 27.06.70. MKI G03C.
18. Пат. 278588 (СССР). Способ получения фотографических изображений/Вейде Е. Заявл. 15.10.67; Опубл. в Б. И., 1970, № 25. MKI G03C.
19. Пат. 342377 (СССР). Способ получения фотографических изображений/Матеев Р. Заявл. 11.12.69; Опубл. в Б. И., 1972, № 19. MKI G03C.
20. Pat. 1332692 (Gr. Brit.).
21. Pat. 1393727 (Gr. Brit.). Photographic processes to produce coloured images/Agfa-Gevaert AG. 24.04.72; N 18882/72. MKI G2C.
22. Pat. 1413017 (Gr. Brit.). Photographic processes/Agfa-Gevaert AG. 5.02.73; N 5628/73. MKI G2C.
23. Рясинская Н. К., Красный-Адмони Л. В., Завалин П. М., Оконечников В. В. — Тр. Ленингр. ин-та киноинж., 1980, с. 53—58.
24. Рясинская Н. К., Красный-Адмони Л. В., Завалин П. М. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 456—458.
25. Pat. 1519845 (Gr. Brit.). Producing amplified colour photographic images/Konishiroku Photo Ind. Co. Ltd. 10.07.75, N 29121/75. MKI G2C.
26. Pat. 1527508 (Gr. Brit.). Amplified colour images/Konishiroku Photo Ind. Co. Ltd. 16.12.75, N 51479/75. MKI G2C.
27. Pat. 4094682 (USA). Method for processing light-sensitive silver halide photographic material/Fujiwhara M., Masuo S., Masukawa T. et al. 20.10.75. MKI 96-55.
28. Pat. 4113490 (USA). Method for processing light-sensitive silver halide photographic materials/Fujiwhara M., Masuo S., Masukawa T. et al. 8.08.76. MKI 96-60R.
29. Pat. 3847619 (USA). Ion-paired cobaltic complexes and photographic elements containing same/Bissonette V. L., Mezey R. G., Sutton R. C. 20.11.72. MKI 96-108.
30. Pat. 3902905 (USA). Photographic elements containing image dye-providing layer units. 20.11.72. MKI 96-74.
31. Pat. 3923511 (USA). Photographic process and composition employing Co(III) complexes and silver halide solvents/Bissonette V. L. 1.10.73. MKI 96-22.
32. Pat. 1456542 (Gr. Brit.). Photographic silver halide materials/Eastman Kodak Co. 20.11.73; N 53719/73. MKI G2C.
33. Pat. 3989526 (USA). Processing compositions comprising inert transition metal complex oxidizing agents and reducing agents/Bissonette V. L. 5.09.74. MKI 96-48.
34. Pat. 4022616 (USA). Photographic process involving amplification with Co(III) complexes, silver-dye-bleaching and colorless dye formers which form bleachable dyes/Barr. C. R., Williams J. V. 1.03.76. MKI 95-20.
35. Pat. 4097278 (USA). Redox amplification process employing a combination of oxidizing agents/Bissonette V. L. 8.10.76. MKI 96-22.
36. Pat. 4045226 (USA). Image forming process by color intensification/Hara H., Miyazako T. 16.07.76. MKI G03C.
37. Pat. 1524438 (Gr. Brit.). Intensifying images in silver halide materials/Fuji Photo Film Co. L. Td. 21.07.76. N 30255/76. MKI G2C.
38. Pat. Gr. Brit. N 1525700 (1978).
39. А. с. 662901 (СССР). Светочувствительный фотографический материал для бессеребряного физического проявления/Красный-Адмони Л. В., Кондратьев В. А., Шкатова Л. Н. и др. Заявл. 04.02.77, № 2449291/23-04; Опубл. в Б. И., 1979, № 18.
40. Pat. 3970458 (USA). Imagewise hardening with inert transition metal complex oxidizing agents/Bissonette V. L. 28.11.73. MKI 96-55.
41. Красный-Адмони Л. В., Зайденберг Л. З. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1965, т. 10, с. 8—10.
42. Красный-Адмони Л. В. — Успехи науч. фотографии, 1968, т. 13, с. 174—180.
43. Красный-Адмони Л. В., Алфилов М. В. — В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих

- сред: Тез. докл. М.: Госниихмфотопроект, 1979, с. 77.
44. Pat. 3708304 (USA). Use of divalent metal salt image amplifiers in photosensitive and thermosensitive elements/Hiller G. L. 3.06.70; N 43173. MKI G03C.

45. Pat. 2750292 (USA). 1956.
46. Pat. 1457902 (Gr. Brit.). Photographic dye image-forming process/Eastman Kodak Co. 4.12.73; N 56196/73. MKI G2C and G2X.

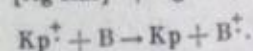
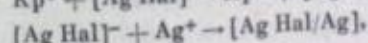
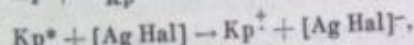
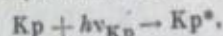
УДК 771.534.21.01

Б. Н. Шапиро

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ НЕГАТИВНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время широкое признание получил механизм спектральной сенсibilизации негативных фотоматериалов, связанный с переносом электрона от фотовозбужденного красителя (Kr^*) на галогенид серебра ($AgHal$) [1—6]. Этот механизм был рассмотрен еще в работах Герни и Мотта [7]. Реальность его показана прямыми физическими экспериментами путем измерения фотопроводимости $AgHal$ [8—10], спектров ЭПР катион-радикалов, образующихся при переносе электрона от Kr^* на $AgHal$ [11, 12], в опытах по обесцвечиванию красителей при импульсном фотолизе [13, 14], а также в фотоэлектрохимических экспериментах [15, 16].

В последующих актах за счет рекомбинации перешедших на $AgHal$ электронов с межзельными (или поверхностными) ионами серебра (Ag^+), которая преимущественно происходит на центрах чувствительности, образуется скрытое серебряное изображение ($[AgHal/Ag]$). Краситель из состояния катион-радикала Kr^+ может вернуться в исходное состояние (B), например от дефектных ионов Bg^- или I^- , либо от других молекул красителей, ионизационный потенциал которых в адсорбированном состоянии меньше по абсолютной величине потенциала ионизации молекулы, поглотившей квант. Источниками электронов для Kr^+ могут быть, кроме того, молекулы суперсенсibilизаторов [17] или продукты химической сенсibilизации [18]. В виде схемы этот процесс можно выразить следующим образом:



В рамках энергетического подхода к проблеме переноса электрона от Kr^* в зону проводимости (ЗП) галогенида серебра необходимым условием эффективной спектральной сенсibilизации негативных фотоматериалов является превышение уровня энергии возбужденного электрона в Kr^* над уровнем ЗП $AgHal$ или близость этих уровней. На рис. 1 показано положение дна ЗП и потолка валентной зоны ($B3$) $AgBr$ при 298 К относительно энергии электрона в вакууме (нулевой уровень) [19, 20]. Символы $\epsilon_{n,3}$ и $\epsilon_{n,1}$ относятся к энергии высшей заполненной и низшей вакантной молекулярных орбиталей красителя соответственно. Попытки сопоставить электронные уровни красителей с электронными зонами $AgHal$ предпринимались рядом исследователей (Тани, Кикучи, Нельсон, Джеймс, Гильман, Штурмер, Лебнер и др.). Обзор этих работ можно найти в работе [5].

Согласно кинетической модели Джеймса [21], для спектральной сенсibilизации негативного процесса не обязательно превышение $\epsilon_{n,1}$ красителя над уровнем ЗП (A на рис. 1). Переход электрона из Kr^* в ЗП возможен и тогда, когда $\epsilon_{n,1}$ лежит ниже ЗП (B на рис. 1). В этом случае электрон из Kr^* может быть захвачен поверхностной ловушкой и определенное время находиться в

этой ловушке до тех пор, пока в результате флюктуации термической энергии не будет возбужден в ЗП. Вероятность перехода электрона из ловушки ЗП, а следовательно, и вероятность образования скрытого изображения определяются временем жизни электрона в ловушке τ . Это время связано глубиной ловушки ΔE соотношением $\Delta E = (\ln \nu \tau) kT$, где ν — частота колебаний электрона в ловушке, приблизительно равная 10^{12} для электронов захваченного в кристалле; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Ниже приведена зависимость τ от ΔE :

ΔE , эВ	0,24	0,6	1,1
τ , с	10^{-8}	10^{-2}	10^0

Следует отметить, что образование скрытого изображения в процессе спектральной сенсibilизации определяется не только вероятностью появления фотоэлектронов в ЗП AgHal, но в значительной степени конкурентными реакциями, отвлекающими фотоэлектроны из ЗП и из поверхностных ловушек от построения скрытого изображения [22]. Вклад этих конкурентных реакций зависит как от энергетического состояния молекул красителей, так и от влияния факторов среды — кислорода, влаги, температуры, рAg и др. [23].

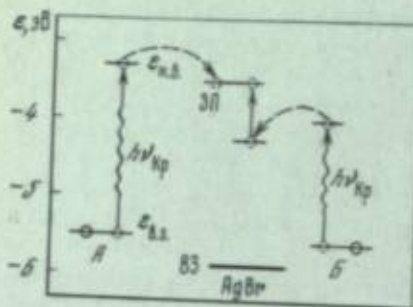


Рис. 1. Схема реакций электронного переноса в процессах спектральной сенсibilизации

В работе [5] отмечалось, что в настоящее время величины $\epsilon_{н.л}$ и $\epsilon_{в.л}$ красителей определяют, как правило, из данных фотографического и электрохимического экспериментов. Обычно для этой цели используют полярографические потенциалы полуволн, которые для обратимых окислительно-восстановительных систем практически совпадают с нормальными окислительно-восстановительными потенциалами. Так, для многих дваниновых красителей, которые применяются в качестве наиболее эффективных спектральных сенсibilизаторов, требование обратимости электродной реакции выполняется [24].

Для характеристики расположения уровней красителей и других компонент фотографической системы относительно электронных зон AgBr предложено [5] ввести понятие условных «потенциалов зоны проводимости и валентной зоны» $E_{ЗП}^0$ и $E_{ВЗ}^0$, которые в электрохимической шкале потенциалов оценены при рAg 8,0 $E_{ЗП}^0 = -1,1$ В и $E_{ВЗ}^0 = 1,2$ В (относительно Ag/AgCl-электрода). Далее высказано предположение, что если фотохимические и последующие химические реакции представляют собой совокупность окислительно-восстановительных реакций в фотографической системе, то к этим реакциям могут быть применимы современные представления теории реакций переноса электрона в полярных средах.

Согласно этой теории выполняется близкая к линейной зависимость между изменением свободной энергии переходного состояния ΔG^\ddagger и термодинамическими характеристиками элементарного окислительно-восстановительного акта [25—27]

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln k \approx a\Delta G^0 + b \approx anF\Delta E^0 + b, \quad (5)$$

где ΔG^0 — изменение стандартной свободной энергии реакции; k — константа скорости реакции; a и b — постоянные для определенного класса реакций; n — число электронов в электрохимической реакции; F — число Фарадея; ΔE^0 — разность стандартных потенциалов, В.

В таком случае скорость реакций электронного обмена между фотовозбужденными молекулами красителя Кр*, AgHal и другими компонентами фотослоя можно выразить кинетическими уравнениями, в которых энергия активации является функцией разности между нормальными окислитель-

но-восстановительными потенциалами систем, участвующих в электронном обмене. При подобном допущении скорость поступления электронов в зону проводимости (или поверхностную подзону [28]) AgHal, определяющая чувствительность негативного процесса, может быть выражена в виде суммы скоростей электронного потока в отдельных каналах реакций электронного переноса:

$$\sum_i \frac{dn_{i(\bar{e})}}{dt} = \sum_i k_i c_i = \sum_i A_i \exp(-\alpha_i \Delta E_i^0/T) c_i, \quad (6)$$

где $n_{i(\bar{e})}$ — количество электронов в ЗП (или подзоне); k_i — константа скорости электронного переноса; c_i — концентрация (или, точнее, активная концентрация) электронодонорной (восстановленной) формы i -й системы, образующейся после фотовозбуждения красителя и способной к электронному обмену с ЗП; A_i и α_i — постоянные для определенного класса реакций; ΔE_i^0 — разность нормального потенциала i -й системы, образующейся после фотовозбуждения красителя, и «условного потенциала ЗП» — $E_{ЗП}^0$.

Кинетика захвата электронов из ЗП компонентами фотографической эмульсии может быть представлена в виде суммы скоростей реакций, одной из которых является образование скрытого изображения:

$$\sum_j -\frac{dn_{j(\bar{e})}}{dt} = \sum_j k_j c_j n_{i(\bar{e})} = \sum_j A_j \exp(-\alpha_j \Delta E_j^0/T) c_j n_{i(\bar{e})}, \quad (7)$$

где c_j — концентрация электроноакцепторной (окисленной) формы j -й системы; ΔE_j^0 — разность потенциалов $E_{ЗП}^0$ и j -й системы.

Фотографическая чувствительность негативной эмульсии будет определяться соотношением скоростей реакций поступления электронов в ЗП и их необратимого связывания.

Более подробный кинетический анализ показывает, что при определенных допущениях (например, при равенстве A_i для всех красителей и при предположении, что десенсibilизация в области собственной чувствительности AgHal равна десенсibilизации в области спектральной чувствительности) спектральную чувствительность с поправкой на десенсibilизацию (при одном и том же значении рAg) можно выразить в виде

$$S'_\lambda = B \exp(-\alpha_1 \Delta E_1^0/T), \quad (8)$$

где ΔE_1^0 — разность между нормальным окислительно-восстановительным потенциалом системы Кр*/Кр и $E_{ЗП}^0$.

Обычно используемая для характеристики Кр* величина $E_{1/ред}$ относится к системе Кр*/Кр и должна быть по абсолютному значению несколько большей потенциала системы Кр*/Кр (за счет межэлектронного отталкивания).

Однако в связи с тем, что значение $E_{ЗП}^0$ также было оценено на основании величин $E_{1/ред}$ [5] (по результатам фотографического и электрохимического экспериментов), то можно принять $\Delta E_1^0 = E_{1/ред} - E_{ЗП}^0$. Следовательно,

$$\lg S'_\lambda = -m\Delta E_1^0 + \text{const.} \quad (9)$$

На рис. 2 приведена зависимость логарифма спектральной чувствительности с поправкой на десенсibilизацию $100 \lg S'_\lambda$ от ΔE_1^0 , построенная по данным работ [29, 30]. Значения электрохимических потенциалов взяты из [10, 24]. Из рисунка видно, что зависимость между $\lg S'_\lambda$ и ΔE_1^0 близка к линейной.

Эффективность спектральной сенсibilизации принято характеризовать с помощью относительного квантового выхода Φ_r , который равен отношению количества квантов света с длиной волны, соответствующей собственному поглощению AgHal (как правило, 410 или 430 нм), к числу квантов с длиной волны λ , для которой Φ_r определяется при условии, что те и другие кванты

приводят к одинаковой плотности почернения фотографического слоя [31]:

$$\varphi_r = A_{430} S_\lambda \cdot 430 / A_\lambda S_{430} \lambda,$$

где A_{430} и A_λ — соответственно коэффициенты поглощения эмульсионного слоя при 430 нм и при длине волны λ ; S_{430} и S_λ — светочувствительность фотографического слоя при соответствующих длинах волн.

Измерения φ_r для ряда цианиновых красителей были выполнены еще в работах [31—33]. Показано, что для наиболее эффективных тиакарбоцианиновых красителей критерий $\varphi_r = 0,7 \div 1,3$. Необходимо отметить, что φ_r зависит от агрегатного состояния красителя, его концентрации и в большинстве случаев при концентрациях, соответствующих оптимуму спектральной чувствительности, несколько меньше максимального достигаемого значения [31, 33]. Для J-состояния красителя, как правило, наблюдаются большие значения φ_r , чем для M- и H-состояний [33].

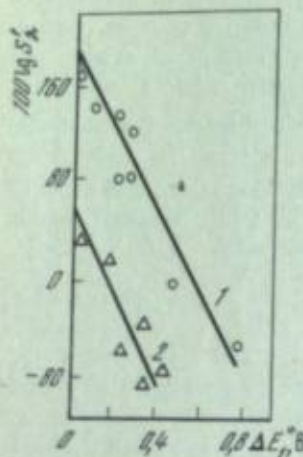


Рис. 2. Зависимость логарифма спектральной чувствительности с поправкой на десенсибилизацию от ΔE_1^0

1 — AgBr(I)-эмульсия со средним размером микрокристаллов $i = 0,8$ мкм; 2 — то же, с $i = 0,2$ мкм; (S + Au)-сенсибилизация; концентрация красителей $4 \cdot 10^{-4}$ моль/моль AgHal

Изучению влияния на φ_r относительного расположения уровней красителей и электронных уровней AgHal для большого количества красителей различного строения посвящена работа [29], в которой применяли химически сенсibilизированную AgBr(I)-эмульсию с кубическими микрокристаллами размером 0,2 мкм. Показано уменьшение φ_r по мере углубления $\epsilon_{н.в}$ красителя. На рис. 3 приведена зависимость $\lg \varphi_r$ от ΔE_1^0 , построенная на основании данных работы [29]. Характер этой зависимости можно выразить соотношением, аналогичным уравнению (9):

$$\lg \varphi_r = -m_1 \Delta E_1^0, \quad (11)$$

т. е. имеется тенденция к линейной зависимости между $\lg \varphi_r$ и ΔE_1^0 .

Таким образом, φ_r экспоненциально уменьшается с ростом ΔE_1^0 . Это можно связать с уменьшением доли прямых электронных переходов между Kp^* и 3Π (особенно при больших значениях pAg). По-видимому, подобный канал переноса электронов от Kp^* является основным для эффективных спектральных сенсibilизаторов для видимой области спектра, для которых $\varphi_r \approx 1$. У этих красителей ΔE_1^0 не превышает 0,2 В и электронный переход может осуществиться за время жизни возбужденного состояния красителя ($10^{-9} - 10^{-10}$ с [34—36]). Уменьшение эффективности спектральной сенсibilизации при смещении в длинноволновую область спектра [34, с. 217], вероятно, связано с ростом энергетического зазора ΔE_1^0 . Например, по данным Веста [37], при переходе от тиакарбоцианина к тиадикарбоцианину φ_r уменьшается приблизительно на порядок.

На рис. 4 приведена диаграмма энергетических уровней тиацианиновых красителей с различной длиной полиметиновой цепи (I).

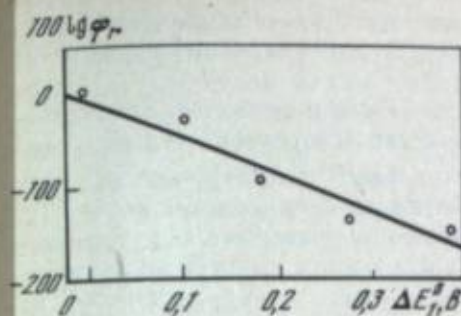
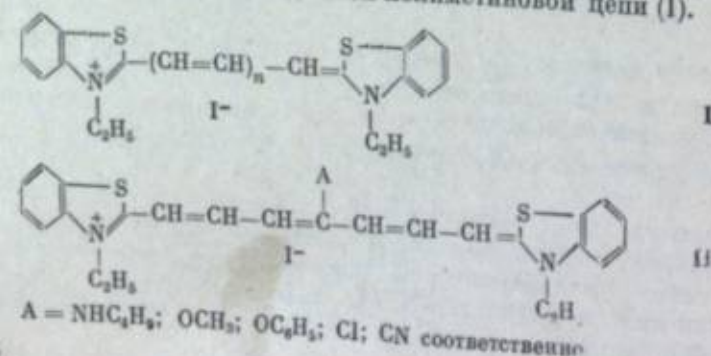


Рис. 3. Зависимость логарифма относительного квантового выхода от ΔE_1^0 .

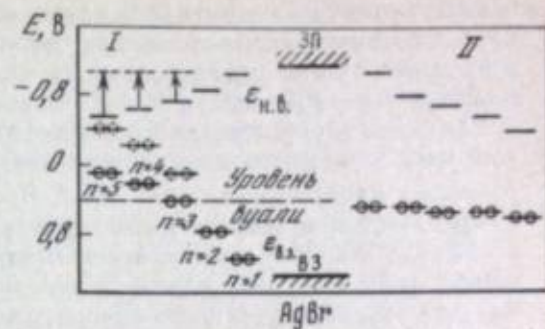


Рис. 4. Диаграмма энергетических уровней тиацианиновых красителей с различной длиной полиметиновой цепи (I) и тиадикарбоцианиновых с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями (A) в мезо-положении цепи (II)

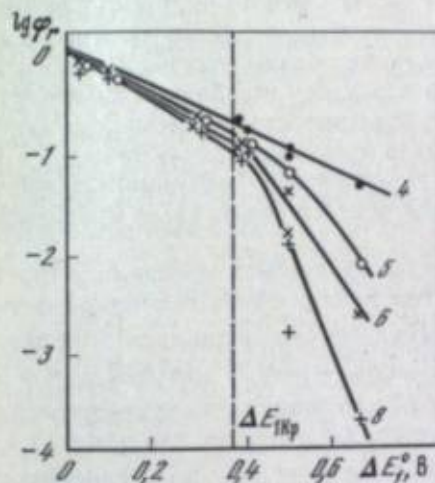


Рис. 5. Зависимость $\lg \varphi_r$ от ΔE_1^0 для тиацианинов при различных значениях pAg

Цифры у кривых — значения pAg

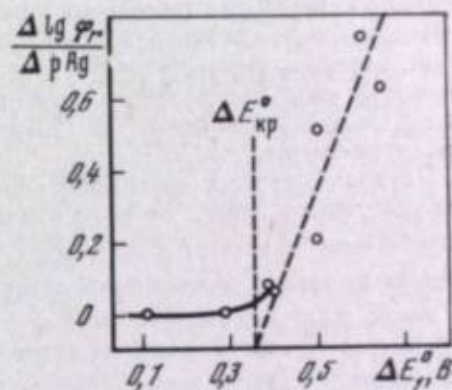


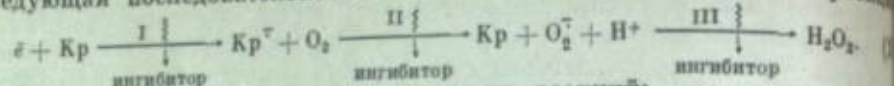
Рис. 6. Зависимость $-\Delta \lg \varphi_r / \Delta p Ag$ от ΔE_1^0

Особомелнозернистая AgBr-эмульсия с $i = 0,05$ мкм, концентрация красителей $6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/моль AgHal

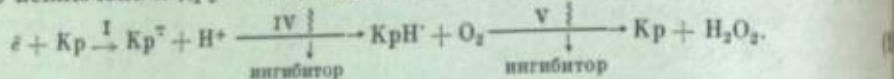
Диаграмма построена по полярографическим потенциалам, полученным Л. Г. Куркиной ($E_{1/ред}$ на капающем ртутном электроде, $E_{1/ок}$ на вращающемся стеклографитовом электроде в метаноле относительно насыщенного каломельного электрода). Действительно, как следует из рисунка, по мере удлинения полиметиновой цепи красителя, сопровождающегося смещением максимума спектральной сенсibilизации $\lambda_{max}^{сенси}$ (для M-полосы) в длинноволновую область спектра, уровни $\epsilon_{н.в}$ углубляются и растет величина ΔE_1^0 .

Если исходить из зависимости (11), то естественным представляется путь повышения φ_r для инфракрасных красителей, связанный с синтезом и применением красителей, у которых значения $\epsilon_{н.в}$ были бы близки по величине ко дну 3Π или к $\epsilon_{н.в}$ тиакарбоцианина (т. е. с $E_{1/ред} = -0,9 \div -1,0$ В, см. рис. 4). Однако подобный путь увеличения φ_r имеет ограничение. На рис. 4 приведен электрохимический потенциал серебряных центров (при pAg 8,0), равный 0,4 В по данным работ [38, 39]. В работах [18, 40, 41] показано, что электрохимический потенциал серебряных центров, образующихся при восстановительной сенсibilизации, также близок к 0,4 В.

ного переносчика электронов (катализатора) на O_2 и H_2O [22], т. е. возможна следующая последовательность окислительно-восстановительных реакций:



Не исключена и другая последовательность реакций:



Применение длительного вакуумирования или высушивания для повышения φ_r в реальных условиях эксплуатации фотографических слоев весьма неудобно. Однако эффект, подобный вакуумированию, может быть достигнут при ингибировании реакций (18), (19) на одной из стадий I—V. Подобный путь особенно перспективен для повышения φ_r инфрахроматических красителей. Для ингибирования стадии I молекулы красителя должны быть отделены от поверхности AgHal, на дефектах которой может происходить захват электронов от Kr^* . Речь идет о своеобразной изоляции молекулы красителя от AgHal, которая, однако, не должна препятствовать переносу электрона от Kr^* . Подобная изоляция важна и с точки зрения элиминирования реакции рекомбинации электронов с катион-радикалами красителей. Возможно, что подобный вариант реализуется при суперсенсibilизации красителей с помощью поверхностно-активных веществ [50, 51], а также потенциаторов Ристера [52] и некоторых производных тетраазаниденов. Работы «изоляторов» могут играть и некоторые суперсенсibilизаторы для инфрахроматических красителей [53].

Весьма перспективным представляется ингибирование реакций с O_2 и H^+ на стадиях II—V. В этой связи следует отметить, что гиперсенсibilизация фотослоев обработкой в триэтаноламине или других основаниях, вероятно, сводится к элиминированию стадий III и IV благодаря уменьшению активности протонов. Рост чувствительности инфрахроматических слоев с ростом pH отмечался, например, в работах [45, 46].

Однако есть и другой путь ингибирования стадии III: изоляция молекулы красителя от протонов с помощью гидрофобных органических соединений. Если этот путь может быть реализован, то дополнительное повышение φ_r достигается увеличением поверхностной концентрации акцепторов электронов. При этом в качестве акцепторов электронов можно использовать вместо ионов серебра, приводящих к вуалированию эмульсии, другие неорганические соединения или органические молекулы, в том числе десенсibilизаторы. Подобными ловушками могут быть спектральные сенсibilизаторы с большим значением ΔE_1^0 . При ингибировании реакции на стадии III электроны, захваченные от Kr^* десенсibilизаторами (а также O_2), за счет теплоты решетки должны в конце концов через ЗП или поверхностную подзону AgHal достигнуть центров чувствительности и дать скрытое изображение. В этом случае речь идет о реализации эффекта Капри синего на высокочувствительных эмульсиях. Если элиминировать реакции II и V с O_2 , то роль промежуточных акцепторов электронов наряду с Ag^+ могут играть протоны. Возможно, что рост светочувствительности инфрахроматических фотослоев во влажной атмосфере (без O_2) [49] связан с электроноакцепторными свойствами ионов H^+ .

Изложенный анализ факторов, определяющих эффективность спектральной сенсibilизации, свидетельствует о том, что величина φ_r определяется соотношением скоростей ряда окислительно-восстановительных реакций, протекающих в реальных фотографических слоях вслед за фотовозбуждением молекул спектральных сенсibilизаторов. Выделены основные факторы, влияющие на φ_r , а именно, ΔE_1^0 , r_{Ag} и содержание O_2 и H^+ в фотослое. Дана оценка влияния каждого из факторов на величину φ_r . Показано, что для красителей с $\Delta E_1^0 < 0,2$ В величина φ_r близка к пределу, равному единице. Одним из наиболее перспективных путей повышения φ_r для красителей с $\Delta E_1^0 > 0,3 \div 0,4$ В, в том числе для инфрахроматических, является разработка методов ингибирования окислительно-восстановительных реакций электронов с O_2 и H^+ .

ЛИТЕРАТУРА

- West W., Gilman P. B. — Phot. Sci. and Eng., 1969, vol. 13, p. 221—230.
- Gilman P. B. — Photochem. and Photobiol., 1972, vol. 16, p. 211—218.
- Nelson R. C. — J. Phot. Sci., 1975, vol. 23, p. 75.
- Gilman P. B. — Pure and Appl. Chem., 1977, vol. 49, p. 359—377.
- Шапиро Б. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 143—156.
- Carroll B. H. — Phot. Sci. Eng., 1977, vol. 24, p. 151—163.
- Gurney R. W., Mott N. F. — Proc. Roy. Soc. A, 1938, vol. 164, p. 151—167.
- Saunders Y. J., Tyler R. W., West W. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 199—205.
- Saunders Y. J. — Phot. Sci. Eng., 1977, vol. 24, p. 163—176.
- Gilman P. B. — Phot. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 475—485.
- Tani T. — Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 356—363.
- Tani T. — Phot. Sci. and Eng., 1979, vol. 23, p. 55—70.
- Ehrlich S. H. — J. Photochem., 1975, vol. 3, p. 403—408.
- Ehrlich S. H. — Phot. Sci. and Eng., 1976, vol. 20, p. 5—14.
- Tributsch H., Gerischer H. — Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1969, Bd. 73, S. 850—854.
- Gerischer H., Willig F. — Top. Curr. Chem., 1976, Bd. 61, S. 31—84.
- Gilman P. B. — Phot. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 418—428.
- Leubner I. H. — Phot. Sci. and Eng., 1976, vol. 20, p. 61—68; 1978, vol. 22, p. 270—281.
- Berry C. R. — J. Phot. Sci., 1970, vol. 18, p. 169—175.
- Berry C. R. — Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 93—95.
- James T. H. — Phot. Sci. and Eng., 1972, vol. 16, p. 120—125.
- James T. H. — Phot. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 100—108.
- Babcock T. A., Michrina B. P., McCue P. A., James T. H. — Phot. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 373—381.
- Large R. F. — In: Photographic Sensitivity/Ed. R. J. Cox. L.; N. Y.: Acad. press, 1973, p. 241—263.
- Marcus R. A. — Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, vol. 15, p. 155—196.
- Sutin N. — Ann. Rev. Nucl. Sci., 1962, vol. 12, p. 285—328.
- Догонадзе Р. П., Кузнецов А. М. — Итоги науки. Электрохимия, 1969, т. 9, с. 5—94.
- Gilman P. B., Evans F. J., Kozzelak T. D. — Phot. Sci. and Eng., 1977, vol. 21, p. 296—312.
- Sturmer D. M., Gaugh W. S., Bruschi B. J. — Phot. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 49—55, 56—63.
- Sturmer D. M., Gaugh W. S. — Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 344—351.
- West W., Carroll B. H. — J. Chem. Phys., 1951, vol. 19, p. 417—427.
- Spence J., Carroll B. H. — J. Phys. Chem., 1948, vol. 52, p. 1090—1103.
- Калмоз Э. Ф., Натансон С. В. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1960, т. 5, с. 452—453; Кинотехника, 1963, т. 2, с. 40—55.
- Миз К., Джеймс Т. — В кн.: Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1973, с. 301.
- Теренин А. Н. — В кн.: Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1976, с. 516, 518.
- Muenter A. A. — J. Phys. Chem., 1976, vol. 80, p. 2178—2183.
- West W. — Phot. Sci. and Eng., 1962, vol. 6, p. 92—101.
- Berriman R. W., Gilman P. B. — Phot. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 235—243.
- Evans F. J., Gilman P. B. — Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 333—339.
- Влияние химической сенсibilизации на спектральную чувствительность мелкодисперсных AgBr-эмульсий/Харитонов А. И., Шапиро Б. И. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 2516-79 Деп.
- Харитонов А. И. Исследование факторов, определяющих свойства инфрахроматических мелкодисперсных фотослоев, с целью разработки фотопластинок для оптоэлектроники: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: Госинхимфотопрокт, 1979. 20 с.
- Мейкара П. В. — В кн.: Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972, с. 338.
- Collier S. S., Gilman P. B. — Phot. Sci. and Eng., 1972, vol. 16, p. 413—420.
- Gilman P. B. — J. Signal AM, 1976, Bd. 4, S. 5—23.
- Tani T. — Phot. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 165—172.
- Jenkins R. L., Farnell G. C. — J. Phot. Sci., 1976, vol. 24, p. 41—49.
- Харитонов А. И., Шапиро Б. И., Куркина Л. Г. и др. — Тр. Госинхимфотопрокт, 1979, вып. 28, с. 187—191.
- Tamura M., Hada H., Shin-ichi F., Ikegane S. — Phot. Sci. and Eng., 1971, vol. 15, p. 200—208.
- Babcock T. A. — AAS Photo-Bulletin, 1976, N 13, p. 3—8.
- Лифшиц Э. Б., Натансон С. В., Лежков И. И. — Успехи науч. фотографии, 1962, т. 8, с. 44—55.
- Натансон С. В., Лифшиц Э. Б. — Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 23—42.
- Riester O. — Phot. Sci. and Eng., 1969, vol. 13, p. 13—17; 1974, vol. 18, p. 295—301.
- Шапиро Б. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 64—75.

III. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БЕССЕРЕБРЯНЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

В. Ф. Разумов, М. В. Алфимов

УДК 621.372.5

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССАХ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИИ ИНФОРМАЦИИ

Данная работа посвящена анализу нового принципа фотографической записи информации с использованием фазовых превращений вещества. В литературе имеется всего несколько разрозненных работ, рассматривающих фотографические процессы, в которых так или иначе используется фазовое превращение вещества [1—4]. Основу этих процессов составляет явление фотостимулированного фазового превращения вещества, при котором фазовый переход происходит непосредственно при воздействии света на вещество [5—7]. Однако использование фазовых превращений вещества в фотографических системах не ограничивается только лишь фотоиницированными фазовыми превращениями. Другим, принципиально новым типом фотографических процессов с фазовым превращением является описываемый в данной работе фотографический процесс, в котором фазовое превращение вещества есть способ усиления скрытого изображения.

На основе рассматриваемой в работе термодинамической модели фотоиницирования фазового превращения вещества делается вывод, что наиболее перспективными являются фотографические процессы второго типа, которые позволяют наряду с известными процессами усиления [8—10] повысить светочувствительность бессеребряных фотографических материалов, в которых скрытое изображение создается за счет фотохимического действия света.

ФОТОИНИЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Экспериментальные данные о влиянии света на фазовые превращения вещества известны очень давно [11, 12]. Из работ последних лет нужно отметить исследования фотоиндуцированных фазовых переходов типа пар—расплава и расплава—кристалл в антрацене и его производных [4, 13, 14], фотохимического инициирования кристаллизации аморфных диарилэтиленов [15—18], фотостимулированного фазового перехода в мышьяке [2] и ряд других исследований [19—22]. Однако до сих пор нет ясного понимания механизма влияния света на фазовые превращения вещества.

Возможные механизмы инициирования светом фазового превращения вещества

Исходя из известных эффектов взаимодействия света с веществом, можно предложить три основных типа механизмов инициирования светом фазового превращения: 1) фототермическое, 2) фотофизическое; 3) фотохимическое.

1. Фототермическое инициирование обусловлено тепловым действием света, т. е. локальным разогревом вещества. Самый простой случай фототермического инициирования состоит в том, что если вещество находится при температуре $T < T_0$, где T_0 — температура фазового перехода, то локальный разогрев $\Delta T > T_0 - T$, вызванный действием света, приводит к фазовому переходу. Энергия, которую несет свет, преобразуясь в тепловую энергию, увеличивает температуру вещества, а также поглощается в виде скрытой теплоты фазового перехода. При этом конечная теплопроводность веще-

ства приводит к выравниванию локального разогрева и, когда действие света прекращается, происходит обратное фазовое превращение, т. е. восстанавливается исходное фазовое состояние вещества. Наиболее эффективно процесс фототермического инициирования происходит при температуре вещества T_0 , и большая часть энергии преобразуется в скрытую теплоту фазового перехода. Пример такого фототермического инициирования фазового превращения (плавление парафина) описан в работе [23].

Более сложным случаем фототермического инициирования является фотостимулированное фазовое превращение с участием метастабильных фазовых состояний. Для метастабильных систем фототермическое инициирование может сводиться либо к увеличению степени метастабильности (например, в случае перегретой жидкости), либо к уменьшению вязкости вещества (например, в случае переохлажденной жидкости), что в том и другом случае приводит к развиту процесса фазового превращения (вскипанию или кристаллизации).

2. Фотофизическое инициирование сводится к тому, что под действием света происходят изменения в электронной структуре вещества и, как следствие этого, изменяются термодинамические константы вещества. Такими фотостимулированными изменениями электронной структуры могут быть электронно-возбужденные состояния атомов и молекул, экситонные возбуждения в твердом теле, неравновесные носители заряда и т. д. В работах [24—26] рассматривается возможность стабилизации гетерофазной флюктуации при локализации электронов в области такой флюктуации. К процессам фотофизического инициирования нужно отнести и фотостимулированные фазовые превращения, наблюдаемые в сегнетоэлектриках [7].

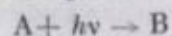
3. Механизм фотохимического инициирования состоит в том, что под воздействием света происходит фотохимическое превращение части молекул исходного вещества. Получающаяся в результате этого смесь исходного вещества с продуктами его фотохимического превращения имеет отличные от исходного вещества термодинамические константы.

На практике не всегда бывает просто установить, к какому из перечисленных выше трех механизмов инициирования относится то или иное наблюдаемое явление. Возможны также и различные комбинированные механизмы с различным вкладом термического, физического или химического процессов.

Суть предлагаемой классификации процессов фотоиницирования состоит в том, что на ее основе можно строить конкретные модели фотостимулированных фазовых превращений вещества, которые позволят объяснить наблюдаемые явления или предсказать характер ожидаемых явлений. В дальнейшем мы более подробно остановимся на процессах фотохимического инициирования фазового превращения вещества.

Термодинамическая модель фотохимического инициирования фазового превращения вещества

Рассмотрим простейшую модель процесса фотохимического инициирования фазового превращения. Будем считать, что N_0 молекул вещества А при температуре T занимают объем V_0 и при этом рассматриваемая система находится в некотором фазовом состоянии α . Пусть далее в процессе воздействия света произошло фотохимическое превращение



и пусть n_0 — число образовавшихся в объеме V_0 новых молекул В, при этом будем считать, что $n_0 \ll N_0$.

Рассмотрим теперь процесс фазового превращения вещества А из исходного фазового состояния α в новое фазовое состояние β при наличии в объеме V_0 n_0 молекул вещества В. Будем считать, что зародыш новой фазы β , имеющий занимает объем V , состоит из N молекул вещества А и n молекул вещества В. Изменение свободной энергии системы в результате образования такого зародыша можно записать как

$$\Delta F(N, n) = \Delta F_0(N) + \Delta E(N, n) - T\Delta S(N, n). \quad (2)$$

Значение $\Delta F_c(N, n)$ представляет собой изменение свободной энергии системы с образованием зародка фазы β объемом V , состоящего из N молекул вещества А, т. е. и в отсутствие примесных молекул В:

$$\Delta F_c(N) = N \Delta \mu(T) + \gamma S^*$$

где $\Delta \mu(T)$ — изменение химического потенциала при фазовом переходе

$$\Delta \mu = \mu_\beta - \mu_\alpha$$

и величина γ равна произведению поверхностного натяжения σ на геометрический фактор ξ , учитывающий форму зародка. Для сферического зародка:

$$\xi = 6\sqrt{4\pi r^2}$$

где r — радиус зародка А в фазовом состоянии β .

Величина $\Delta E(N, n)$ есть изменение внутренней энергии системы, считая пометку, что n молекул вещества В оказались в области гетерофазной фазы зародка. Эту величину можно записать в виде:

$$\Delta E(N, n) = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n (\epsilon_{ij} - H)_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n (\epsilon_{ij} - H)_{ij} = - \int_V \int_V (\epsilon_{ij}(R) - \epsilon_{ij}(R)) \delta(\epsilon - H) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = - \pi \Delta \epsilon$$

где ϵ_{ij} — потенциал межмолекулярного взаимодействия молекул А и В или функции межмолекулярного расстояния $\epsilon = |\epsilon - H|$; $\epsilon_{ij}(R)$ и $\epsilon_{ij}(R)$ — радиальные функции распределения вещества А в фазовых состояниях α и β [27]. Таким образом, смысл величины $\Delta \epsilon$ состоит в том, что она представляет собой изменение энергии взаимодействия молекул В со всеми окружающими молекулами А при фазовом превращении вещества.

Величина $\Delta S_c(N, n)$ — изменение энтропии системы в результате появления молекул вещества В в объеме V зародка фазы β . Если считать, что $V \ll V_c$, то пренебрежимо малым взаимодействием молекул В между собой, то:

$$\Delta S_c(N, n) = n \ln \frac{V_c}{V} = -n \ln \frac{V_c}{V}$$

где \bar{v}_β — среднее число молекул В, приходящее на единицу объема V :

$$\bar{v}_\beta = \frac{n}{V} = \frac{N \bar{v}_\beta}{V} = \frac{N \bar{v}_\beta}{V}$$

Значение \bar{v}_β — концентрация молекул В в объеме V . Тогда для системы уравнений:

$$\begin{cases} \bar{v}_\beta = \frac{n}{V} \\ \bar{v}_\beta = \frac{N \bar{v}_\beta}{V} \end{cases}$$

получим зависимость критичности зародка от фазы:

$$\bar{v}_\beta = \frac{N \bar{v}_\beta}{V} = \frac{N \bar{v}_\beta}{V}$$

$$\bar{v}_\beta = \frac{N \bar{v}_\beta}{V} = \frac{N \bar{v}_\beta}{V}$$

$$\bar{v}_\beta = \frac{N \bar{v}_\beta}{V} = \frac{N \bar{v}_\beta}{V}$$

где ΔF_c^* — свободная энергия образования критического зародка в чистом веществе А; N^* — число молекул в таком зародке.

Найденные значения молекул В приводит:

(1) к идентичности точки фазового перехода, определяемому согласно уравнению (12) по формуле:

$$\Delta T = T_c - T_c = \frac{CT_c^*}{\Delta F_c^*} [1 - \exp(-\Delta \epsilon / T_c)]$$

где ϵ — энергия фазового перехода в расчете на одну молекулу;

(2) к изменению скорости зародышеобразования. Формулу (13) можно использовать, рассматривая равновесие двух фаз, если условия равновесия

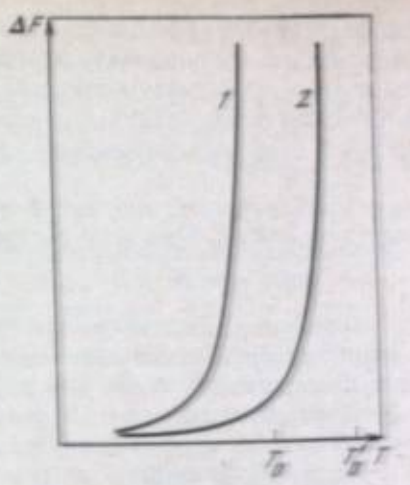
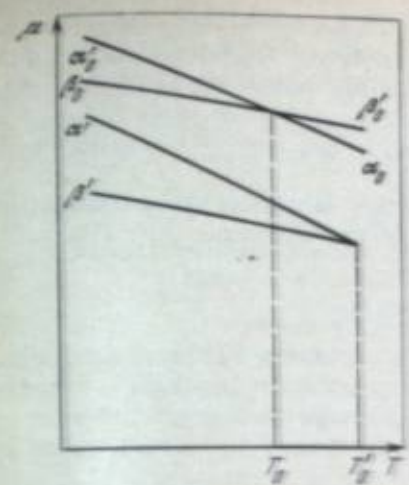


Рис. 1. Зависимость химических потенциалов от температуры

μ_α^0 и μ_β^0 — химические потенциалы чистого вещества А в фазовых состояниях α и β соответственно; μ_α и μ_β — химические потенциалы вещества А при наличии примесных молекул В

Рис. 2. Зависимость свободной энергии образования критического зародка в чистом (1) и примесном (2) веществе от температуры

для двух фаз записать в виде [28]

$$\begin{aligned} p_\alpha &= p_\beta, & T_\alpha &= T_\beta, \\ \mu_\alpha^x(p, T) - C_\alpha T &= \mu_\beta^x(p, T) - C_\beta T. \end{aligned} \quad (14)$$

Разлагая μ_α^x и μ_β^x в ряд в окрестности точки (p_0, T_0) , получим

$$\Delta T = T_c^0 - T_c = T_c^0 (C_\alpha - C_\beta) / \Delta \epsilon, \quad (15)$$

где разность концентраций вещества В в фазах α и β вещества А можно представить согласно формуле (11) в виде

$$C_\alpha - C_\beta = C [K_1 - \exp(-\Delta \epsilon / T_0)]. \quad (16)$$

На рис. 1 показаны зависимости химических потенциалов вещества А в фазовых состояниях α и β от температуры при наличии молекул В и в их отсутствие, при этом предполагается, что $\Delta \epsilon < 0$. На рис. 2 представлены зависимости свободной энергии образования критического зародка от температуры фазового перехода T_c и температуры. По мере приближения к температуре фазового перехода в чистом веществе А свободная энергия образования критического зародка стремится к бесконечности, в то время как свободная энергия образования критического зародка при наличии в системе молекул В в точке T_c имеет конечное значение (если $\Delta \epsilon < 0$). Таким образом, вблизи температуры фазового перехода T_c отношение скорости зародышеобразования в присутствии примесного вещества В к скорости зародышеобразования для чистого вещества А неограниченно возрастает.

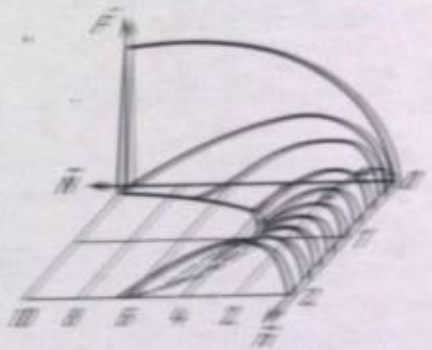


Рис. 3. Поверхность свободной энергии образования критического зародка

Представим изменение свободной энергии (2), используя формулы (10)–(12). Получим

$$\Delta F(N, n) = \frac{\Delta F(N/N^*, n/n^*)}{\Delta F^*} = 3N^{2/3} - 2N \left[1 - \frac{T_c^*}{2\Delta F^*} (1 + \bar{n} \ln \bar{n} - \bar{n}) \right]. \quad (17)$$

На рис. 3 показана поверхность $\Delta F = f(N, n)$. Образование устойчивого зародка может идти различными путями, однако существует один наиболее вероятный путь процесса (на рис. 3 показан стрелкой), который тре-

будет преодоления наименьшего барьера. Функциональная связь $\lambda = \lambda(N)$, которая описывает координату процесса (наиболее вероятный путь реакции) дается вторым уравнением системы (9). Подставляя это уравнение в уравнение (2), получаем

$$\Delta F(N) = \Delta F_0(N) + TCN [1 - \exp(-\Delta\varepsilon/T)]$$

— изменение свободной энергии системы при движении по наиболее вероятному пути процесса. При этом согласно (9) соотношение

$$\lambda = CN \exp(-\Delta\varepsilon/T)$$

я есть уравнение, описывающее координату реакции.

Рассмотрим образование критического зародыша как процесс движения системы по выбранной выше координате реакции. Функция распределения зародышей по размерам $f = f(N, \lambda(N), t)$, которая в общем случае является функцией времени, удовлетворяет кинетическому уравнению типа уравнения Фокера—Планка [29]

$$\partial f / \partial t = -\partial J / \partial N,$$

где J — плотность потока в пространстве размеров зародышей:

$$J = -B(N) [\delta f / \delta N + (f/T) \delta (\Delta F(N)) / \delta N].$$

Величина $B(N)$ играет роль коэффициента диффузии зародышей по размерам.

Далее, так же как и в работе [30], можно получить стационарное решение уравнения (20) в виде

$$J/J_0 = -J_{ст} \int_N^{\infty} \delta N / B(N) f_0,$$

где $f_0 = \text{const} \exp(-\Delta F(N)/T)$, а установившийся стационарный поток зародышей (скорость зародышеобразования) определяется как

$$J_{ст} = \left[\int_0^{\infty} \delta N / B(N) f_0 \right]^{-1} \approx \sqrt{2\pi T} B(N^*) f_0(N^*) / \Delta N_0^{*2} \times \\ \times (\Delta\mu + TC [1 + \exp(-\Delta\varepsilon/T)] / \Delta\mu)^2.$$

Теперь можно получить отношение скорости зародышеобразования в присутствии примесных молекул B к скорости зародышеобразования в чистом веществе:

$$J_{ст} / J_{ст}^0 = (\Delta\mu + TC [1 + \exp(-\Delta\varepsilon/T)] / \Delta\mu)^2 B(N^*) / B(N_0^*) \times \\ \times \exp[(\Delta F_0^* - \Delta F^*) / T].$$

Если рост зародыша осуществляется за счет диффузии молекул из окружающей среды, то можно показать, что

$$B(N^*) / B(N_0^*) \sim N_0^* / N^*.$$

Подставляя формулы (11) и (25) в формулу (24), получаем

$$J_{ст} / J_{ст}^0 = \left[1 + \frac{TC}{\Delta\mu} [1 + \exp(-\Delta\varepsilon/T)] \right]^2 \exp \frac{\Delta F_0^* - \Delta F^*}{T}.$$

Нестационарное решение уравнения (20), впервые полученное в работе [30], можно представить в виде

$$J(t) = J_{ст} \exp(-t/\tau),$$

где τ — время установления стационарного потока, которое пропорционально

$$\tau \sim N_0^{*2} / B(N^*).$$

Таким образом, в принятом нами приближении

$$\tau / \tau_0 \sim (N^* / N_0^*)^2 = (\Delta\mu / (\Delta\mu + TC [1 + \exp(-\Delta\varepsilon/T)]))^2.$$

— отношение времени установления стационарного потока при наличии примеси в веществе (C — относительная концентрация вещества B) к времени установления стационарного потока в чистом веществе A .

Рассмотренная выше модель позволяет получить характеристики процесса зародышеобразования в зависимости от концентрации примесного вещества.

Численные оценки процесса фотохимического инициирования кристаллизации переохлажденных расплавов органических веществ

Для того чтобы более наглядно представить роль примесных молекул в процессе зародышеобразования, сделаем численные оценки для случая кристаллизации переохлажденных расплавов органических соединений. Температура плавления органических веществ находится обычно в интервале 300—400 К, энтальпия переходов составляет примерно 10 кДж/моль. Поэтому положим, что $q/T_0 = 5$. Будем считать, что плотность вещества $\rho = 10^{21}$ см⁻³, $\sigma = 10$ эрг/см², а $\Delta\varepsilon \sim q$. Введем величину j , которая характеризует степень метастабильности (переохлаждения) вещества:

$$j = (T_0 - T) / T_0. \quad (30)$$

Если приведенные выше численные значения подставить в формулу (26), то получим

$$\frac{J_{ст}}{J_{ст}^0} = (1 + 30C/j)^2 \exp \left\{ \frac{5}{j^2} \left[1 - \frac{1}{(1 + 30C/j)^2} \right] \right\}. \quad (31)$$

Из рис. 4, видно, что чем меньше степень переохлаждения вещества, тем больше отличаются скорости зарождения. Следовательно, для получения наибольшего эффекта при фотохимическом инициировании нужно, чтобы температура вещества была как можно ближе к точке фазового перехода, т. е. чтобы степень метастабильности исходного фазового состояния была как можно меньше. При этом нужно иметь в виду, что при уменьшении степени переохлаждения вместе с увеличением отношений $J_{ст} / J_{ст}^0$ и τ_0 / τ резко уменьшается абсолютное значение скоростей зарождения и соответственно увеличивается абсолютное значение времени развития фазового превращения.

Характерно также, что скорость зародышеобразования пороговым образом зависит от концентрации примесного вещества, т. е. при данном переохлаждении скорость зародышеобразования, начиная с некоторой пороговой концентрации, резко возрастает. Эта зависимость аналогична зависимости скорости зародышеобразования от переохлаждения j в случае гомогенной нуклеации [31], т. е. в отсутствие примесных молекул. Отметим также, что при одной и той же степени переохлаждения различие в скоростях зарождения новой фазы проявляется при значительно меньших концентрациях примесного вещества, чем различие во времени выхода на стационарное значение скорости зарождения.

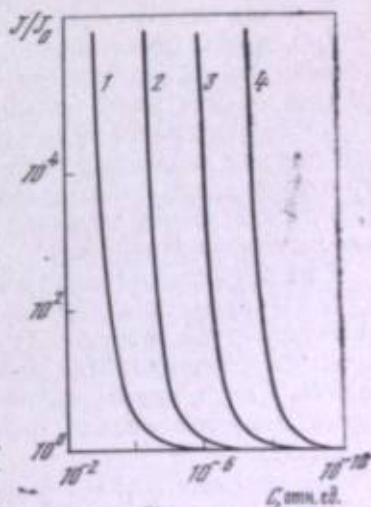


Рис. 4. Зависимость отношения скоростей зародышеобразования от доли превращенных молекул C при различных переохлаждениях: $j = 3 \cdot 10^{-1}$ (1), 10^{-1} (2), $3 \cdot 10^{-2}$ (3), 10^{-2} (4)

**Роль возбужденных состояний
и обратимых фотохимических реакций
в процессах инициирования светом фазовых превращений**

В рамках изложенной модели можно представить несколько вариантов процесса фотоницирования фазового превращения вещества. Рассмотрим сначала самый простой случай фотохимического инициирования, который состоит в том, что под действием света происходит необратимая фотохимическая реакция (1). При малых степенях превращения концентрация образующегося в результате экспозиции вещества В равна

$$C = \varphi k_{\lambda} I_{\lambda} t / \rho, \quad (32)$$

где I_{λ} — интенсивность падающего света; φ — квантовый выход фотохимической реакции (1); ρ — плотность вещества А; t — время действия света. Для простоты будем рассматривать оптически тонкие слои вещества, при этом $k_{\lambda} l \ll 1$; k_{λ} — показатель поглощения вещества А; l — длина оптического пути, проходимого светом.

В этом случае нужно рассмотреть два различных варианта фотохимического инициирования: 1) начальное фазовое состояние α является термодинамически устойчивым фазовым состоянием, т. е. $T > T_0$; 2) исходное фазовое состояние является метастабильным, т. е. $T < T_0$ (см. рис. 1).

В первом случае в процессе действия света по мере увеличения концентрации C вещества В будет происходить увеличение температуры фазового превращения¹ согласно формуле (13), так как образующаяся в результате фотохимического превращения бинарная смесь имеет по принятым нами допущениям более высокую температуру фазового превращения. В некоторый момент времени t' , который определяется формулой

$$t' > \frac{\varphi \rho (T - T_0)}{\varphi I_{\lambda} k_{\lambda} T_0^2 [1 - \exp(-\Delta \epsilon / T)]}, \quad (33)$$

фазовое состояние α станет метастабильным, так как температура фазового перехода T_0 данной бинарной смеси А + В к этому моменту времени будет больше температуры T . Дальнейшее увеличение концентрации $C > C'$ приведет к увеличению степени переохлаждения j и развитию процесса фазового перехода в новое фазовое состояние β .

Во втором случае, когда $T < T_0$ и фазовое состояние α является метастабильным, но фазовое превращение не происходит в силу того, что при данном переохлаждении величина $J_{ст}^0$ очень мала, действие света приводит к увеличению концентрации C вещества В и, согласно формуле (24), при достижении определенной концентрации C скорость зарождения $J_{ст}$ экспоненциально увеличивается и происходит фазовое превращение вещества.

В обоих случаях существует определенная предельная экспозиция $H' = I_{\lambda} t'$, необходимая для инициирования фазового превращения. Если интенсивность падающего света достаточно мала, так что характерное время инициирования много больше характерного времени τ установления квазистационарного равновесия в системе, то t' будет обратно пропорционально интенсивности падающего света. При этом можно считать, что в каждый момент времени скорость зародышеобразования будет описываться формулами (23)–(29) рассмотренной выше модели, в которых концентрация C вещества В является функцией времени.

При больших интенсивностях света, при которых рассчитанное по формуле (33) время инициирования t' сравнимо с характерным временем τ , квазистационарное равновесие в системе не успеет установиться и для описания процесса инициирования необходимо решение более сложной кинетической задачи. Так, в случае аморфного фазового состояния α можно за короткое время получить сильно переохлажденное состояние и вместо ожидаемой

кристаллизации вещества (которая будет иметь место при малых интенсивностях света) произойдет переход в стеклообразное состояние.

Рассмотрим теперь более сложный случай фотохимического инициирования, при котором фотохимическая реакция (1) приводит к образованию нестабильного продукта В. В этом случае концентрация C продукта В будет определяться не экспозицией, а интенсивностью падающего света:

$$C = \varphi I_{\lambda} k_{\lambda} / K_{обр} \rho, \quad (34)$$

где $K_{обр}$ — константа скорости обратного процесса.

Для определенности будем считать, что обратный процесс является термическим, а не фотохимическим, т. е. $K_{обр}$ — функция температуры и не зависит от интенсивности света, и что характерное время развития процесса зарождения фазового состояния² много больше времени жизни фотохимического продукта В, т. е. $\tau_0 \gg K_{обр}^{-1}$. Формула (34) записана для оптически тонкого слоя вещества А, т. е. $k_{\lambda} l \ll 1$. В этом случае при данном переохлаждении j вещества при интенсивностях² света $I > I'$ в пучке света будет наблюдаться фазовый переход. После выключения света восстанавливается исходное фазовое состояние с характерным временем порядка $K_{обр}^{-1}$.

Таким же образом можно было бы рассмотреть и ряд других вариантов фотохимического инициирования, как, например, обратимые фотохимические превращения ($A \xrightarrow{h\nu} B \xrightarrow{h\nu} A$) или случай, когда В не растворяется в фазе β вещества А ($\Delta \epsilon \rightarrow \infty$), и т. д. Мы не будем останавливаться на всех этих вариантах, так как из приведенных выше примеров инициирования становится совершенно ясно, как на основе предложенной модели подходить к описанию того или иного случая.

Аналогичным образом можно рассмотреть и влияние электронно-возбужденных состояний в процессах фотоницирования фазовых превращений. Концентрацию возбужденных состояний можно определять по формуле (34), где $\varphi = 1$, а $K_{обр}$ — обратное время жизни возбужденного состояния. Величина $\Delta \epsilon$, которая входит в формулы (6), (10)–(12), представляет собой изменение при фазовом превращении энергии взаимодействия возбужденной молекулы А с окружающими ее невозбужденными молекулами. Можно легко оценить, какой должна быть интенсивность падающего света, чтобы получить $C \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$. Полагая, что $k_{\lambda} \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ и $K_{обр} \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$, получим $I \approx 10^{19} \div 10^{20}$ фотон/(см²·с). Таким образом, наблюдение фотоницированных фазовых превращений с участием электронно-возбужденных состояний требует значительных интенсивностей света.

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЕЩЕСТВА

Как уже указывалось выше, есть несколько работ, в которых предлагается использовать фотоницированные фазовые превращения вещества в качестве фотографического процесса [1–4]. Для этих фотографических процессов характерны наличие неравновесного исходного фазового состояния и существенная одностадийность процесса, т. е. конечное изображение в фотоматериале получается непосредственно при экспонировании фотослоя в результате фотоницированного фазового превращения.

Мы считаем, что использование фазовых превращений вещества в фотографических системах нельзя ограничивать только лишь фотостимулированными фазовыми превращениями. Ниже попытаемся проанализировать возможность и перспективность использования фазовых превращений вещества на различных стадиях фотографического процесса.

¹ Везде, где специально не оговорено, считается, что $\Delta \epsilon < 0$, т. е. облучение светом приводит к увеличению температуры фазового перехода ($T_0' > T_0$).

² Интенсивность I' определяется по формуле (33) при $C = C'$.

Любой фотографический процесс состоит из нескольких последовательных стадий. Такими стадиями являются: 1) получение первичного скрытого изображения; 2) усиление (проявление) скрытого изображения; 3) закрепление изображения; 4) визуализация (считывание) изображения. В некоторых фотографических процессах некоторые стадии могут совмещаться или отсутствовать совсем. Согласно этому фотографические процессы, в которых могут быть использованы фазовые превращения, условно разделим на три группы. Исходя из того, на какой из указанных выше стадий фотографического процесса используется фазовое превращение: 1) фазовое превращение как способ получения первичного скрытого изображения в фотоматериале; 2) фазовое превращение как способ усиления (проявления) первичного скрытого изображения; 3) фотографические процессы на основе фотоиндуцированных переходов.

Первая группа процессов характеризуется тем, что фазовое превращение является способом создания первичного скрытого изображения. Во второй группе процессов фазовое превращение используется для усиления (проявления) предварительно полученного в процессе экспозиции скрытого изображения. К третьей группе мы отнесем процессы, в которых стадии получения скрытого изображения и проявления совмещены и основаны на фотоиндуцированном превращении вещества.

Такое разделение, хотя и является условным, позволяет в общих чертах проанализировать предельные фотографические характеристики. Мы будем далее рассматривать только одну такую характеристику — светочувствительность [32]. Светочувствительность определяется как квантовой эффективностью первичного фотографического процесса получения скрытого изображения, так и коэффициентом усиления. При этом возможны два случая: 1) необходимо создать определенную концентрацию центров скрытого изображения; 2) той же или другой процесс усиления, но коэффициент усиления в этом случае определяется не концентрацией центров скрытого изображения, а коэффициентом усиления.

В первом случае светочувствительность определяется предельной концентрацией центров скрытого изображения, заданной концентрацией центров скрытого изображения, а в первом случае светочувствительность будет определяться эффективностью первичного процесса создания скрытого изображения. Во втором случае, когда коэффициент усиления сравнителен с коэффициентом центра скрытого изображения, коэффициент усиления сравнителен с коэффициентом усиления скрытого изображения. Будет означать ли коэффициент усиления скрытого изображения эффективность первичного процесса.

Как известно, фазовое превращение вещества происходит при определенных условиях: энергетическое, перемещение, перегрев и т.д. и принцип достаточно образования одного зародыша критического размера, чтобы путем его дальнейшего роста произошло фазовое превращение всего объема вещества. Для полного перехода вещества в новое фазовое состояние необходимо в процессе роста зародыша поддерживать постоянную степень метастабильности вещества. Таким образом, можно считать, что локальное фотоиндуцированное фазовое превращение может вызвать в конечном счете фазовый процесс, основанный на фазовом превращении вещества, имеет некоторую величину.

По-видимому, правильно говорить здесь не о концентрации центров скрытого изображения, а о числе элементарных актов фотохимического или фотофизического процесса элементарного светочувствительного вещества, приходящихся на единицу его объема. Вязким фотографическим процессом является процесс, для которого каждая элементарная единица фотоиндуцированного центра скрытого изображения имеет некоторую величину, которая может инициировать процесс усиления и при этом коэффициент усиления принципиально не ограничен.

С другой стороны, чтобы инициировать фазовое превращение, нужно создать зародыш определенных размеров, для чего требуется определенная экспозиция. Поэтому можно заключить, что фотографические процессы с фотоиницированными фазовыми превращениями скорее относятся к фотографическим процессам первого типа, светочувствительность которых определяется квантовой эффективностью первичного процесса создания скрытого изображения, или, другими словами, квантовой эффективностью процесса инициирования фазового превращения. Итак, анализ светочувствительности фотографических процессов на фотостимулированных фазовых переходах сводится к оценке квантовой эффективности процесса инициирования фазового превращения, причем это относится ко всем трем группам фотографических процессов.

Что касается процессов первой группы, то здесь труднее всего сделать какие-либо конкретные оценки, во-первых, потому, что нет никакого экспериментального материала в этой области, и, во-вторых, что хотя в принципе и можно создать скрытое изображение путем фазового превращения микроскопических участков вещества (которые каким-то способом затем проявляются), но в каждом конкретном случае будет свой конкретный механизм. В качестве примера предложим процесс, когда под действием света происходит образование неравновесного носителя заряда (скажем, в полупроводнике электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости), который стабилизирует случайно возникшую гетерофазную флуктуацию, размеры которой много меньше критического. Такая флуктуация становится стабильной, но расти дальше не может, так как ее образование соответствует минимуму термодинамического потенциала, а не максимуму, как это характерно для критического зародыша.

Фазовый переход как способ усиления скрытого изображения. Вторая группа фотографических процессов, где фазовое превращение является способом усиления (проявления) скрытого изображения, которое было предварительно создано в процессе экспозиции, представляется нам наиболее перспективной. Рассмотрим фотографический процесс, в котором скрытое изображение создается фотохимическим способом. Это соответствует фотохимическому механизму инициирования фазового превращения. В этом случае фотографический материал должен представлять собой эмульсию, в которой микрочастицы светочувствительного вещества А распределены в объеме материала-носителя, например в желатине или в полимерной матрице. Размер микрочастиц и их концентрация будут в конечном счете определять разрешающую способность материала. Далее под действием света в веществе происходит необратимое фотохимическое превращение (1).

Рассмотрим фазовое превращение $\alpha \rightleftharpoons \beta$ вещества А. Для определенности будем считать, что β — твердое кристаллическое состояние, α — жидкое (изотропное) состояние, T_0 — температуры плавления. При этом рассмотрим две различные ситуации в зависимости от начального фазового состояния светочувствительного вещества А — стабильного или метастабильного.

Начнем с самого простого случая, когда вещество А находится при температуре $T > T_0$ в жидком состоянии α . Далее фотослой экспонируется и пусть полученная экспозиция равна H . Если время экспозиции $t > t'$, то в экспонированных эмульсионных частицах вещества А вычисляется фазовый переход в кристаллическое состояние β . Если время экспозиции $t < t'$, то фазовое превращение не происходит, но при этом имеет место запись скрытого изображения. В каждой эмульсионной частице, на которую попал свет, образуется некоторое количество вещества В, концентрация которого определяется некоторым количеством вещества А. Если теперь охладить фотослой до температуры T_0 , лезет формулой (32). Если теперь охладить фотослой до температуры T_0 такой, что $T_0 < T_0' < T$, то все эмульсионные частицы, получившие экспозицию $H > I_0'$, перейдут в фазовое состояние β , в то время как неэкспонированные частицы и частицы, получившие экспозицию $H < I_0'$, останутся в исходном фазовом состоянии α .

В результате такого охлаждения происходит проявление (усиление) скрытого изображения, и коэффициент усиления можно оценивать как отношение

общего числа частиц в эмульсионной частице к числу частиц, претерпевших фотохимическое превращение в процессе экспозиции. Рассмотренный вариант фотографического процесса имеет тот недостаток, что если температура T_0 плавления вещества А ниже комнатной температуры, то изображение будет существовать только при пониженных температурах вблизи T_0 — температуры проявления. Если же T_0 выше комнатной температуры и исходным состоянием вещества А является кристаллическое фазовое состояние β , то изображение будет проявляться при повышенных температурах вблизи T_0 , а переход к комнатной температуре также приводит к «стиранию» изображения.

Таким образом, необходим еще процесс закрепления изображения, который позволил бы такого типа материал сделать пригодным для практического использования. Другой недостаток состоит в том, что при проявлении изображения необходимо определенное время выдерживать фотослой в узком интервале температур $T_0 < T < T'_0$, причем чем более высокую светочувствительность мы хотим получить, тем уже этот интервал и тем более высокая точность поддержания температуры необходима.

Рассмотрим второй случай, который позволяет расширить температурный интервал проявления и решить вопрос о фиксации (закреплении) изображения. Предположим, что вещество А легко переохлаждается, т. е. при комнатной температуре существует в переохлажденном аморфном состоянии. Некоторые органические вещества обладают этим свойством, причем многие из них могут очень долго находиться в таком состоянии. После экспонирования нужно прогреть слой до температуры, при которой скорость зародышеобразования в чистом веществе А еще мала и вещество еще долго может находиться в переохлажденном состоянии, в то время как в экспонированных эмульсионных частицах с заметной скоростью происходит фазовое превращение. После того как в экспонированных микрочастицах произошло фазовое превращение вещества, фотослой охлаждают до комнатной температуры. Превращенные экспонированные частицы при этом так и остаются в кристаллическом состоянии β , а неэкспонированные — в переохлажденном аморфном состоянии α . Таким образом, скрытое изображение, полученное при экспонировании при комнатной температуре, в процессе прогрева проявляется (усиливается), а при последующем охлаждении до комнатной температуры видимое (усиленное) изображение фиксируется и будет храниться до тех пор, пока не произойдет спонтанная кристаллизация неэкспонированных участков фотослой.

Сделаем простейшую оценку светочувствительности описанного выше фотоматериала. На рис. 4 приведены графики зависимости $J_{ст}/J_{ст}^0$ от C для типичных органических веществ. При $j = 10^{-2}$ и $C = 10^{-4}$ величина $J_{ст}/J_{ст}^0 \approx 10^2$. Пусть характерный размер эмульсионных частиц $l \sim 10^{-4}$ см и $k_2 \sim 10^4$, тогда экспозиция H (фотои/см²), необходимая для получения заданной концентрации $C = 10^{-4}$, согласно формуле (32) будет $H = \rho C / \varphi k_2 \sim 10^9$, светочувствительность $S \approx 10^{19}$ см²/Дж, что соответствует примерно 10^3 ед. ГОСТа.

Следовательно, существует принципиальная возможность создания высокочувствительных фотографических материалов, в которых скрытое изображение образуется за счет фотохимического превращения незначительной части молекул исходного светочувствительного вещества и затем усиливается (проявляется) в результате фазового превращения. При этом энергия, необходимая для фазового превращения, поступает от внешнего источника, а не запасается предварительно в самой системе. На последнее обстоятельство нужно обратить особое внимание.

Ранее обсуждался вопрос о принципиальной возможности создания высокочувствительных фотографических процессов на основе фотостимулируемых фазовых превращений вещества, где свету отводилась роль «спускового крючка» [4]. Механизм «спускового крючка» предполагает, что

* Здесь положено $\varphi = 1$ и не учитывается рассеяние света эмульсионными частицами.

в системе запасен «излишек» энергии (система находится в метастабильном состоянии), который в конечном счете является движущей силой фазового превращения.

Предлагаемый нами механизм фотохимического инициирования фазового превращения существенно отличается от механизма «спускового крючка». К этому вопросу мы еще вернемся при рассмотрении фотографических процессов третьей группы, где стадии записи скрытого изображения и усиления (проявления) совмещены.

Описанные выше фотографические процессы, в которых фазовое превращение используется на стадии усиления (проявления) скрытого изображения, могут быть реверсивными, если фотохимическое превращение, в результате которого создается скрытое изображение, будет обратимым. Такими обратимыми фотохимическими реакциями могут быть реакции димеризации или изомеризации, причем зачастую обратное превращение тоже происходит под действием света, но в другой спектральной области. Таким образом, на одной длине волны можно производить запись изображения, а на другой — стирание изображения.

Реверсивность такого фотографического процесса может быть достигнута и при необратимом фотохимическом превращении. Действительно, после экспонирования и проявления можно легко стереть изображение, нагревая фотослой до температуры $T_{ст} > T'_0$. Далее можно опять записывать новое скрытое изображение, а процесс проявления (усиления) проводить теперь уже при температуре $T'_0 < T < T_0$. Затем опять можно стереть полученное изображение. При каждой новой перезаписи температура проявления увеличивается. Ясно, что такую процедуру нельзя повторять бесконечно, число циклов перезаписи будет ограничено.

Фотографические процессы на фотоиндуцированных фазовых переходах. Перейдем к рассмотрению третьей группы фотографических процессов, в которых стадии записи скрытого изображения и проявления (усиления) совмещены и основаны на фотоиндуцированных фазовых превращениях. Почти все описанные в литературе фотографические процессы с фотоиндуцированными фазовыми превращениями относятся к этой группе. В первую очередь сюда нужно отнести все фотопроцессы с термическим инициированием фазового превращения. Если быть точным, то стадии записи скрытого изображения в этих фотопроцессах нет вообще, а есть только одна стадия получения видимого (конечного) изображения непосредственно при воздействии света. Здесь можно выделить два типа процессов.

1. В процессах первого типа вещество фотослой находится при температуре вблизи точки фазового перехода, и благодаря локальному разогреву происходит фазовое превращение. В принципе, даже если исходная температура фотослой будет очень близка к T_0 и теплопроводность вещества достаточно мала, все равно трудно получить высокую светочувствительность. Простейшая оценка без учета теплоотвода дает для такого процесса

$$S = 1/ql, \quad (35)$$

где l — характерный размер элемента изображения. При $q \approx 10^{-20}$ Дж, $\rho \approx 10^{21}$ см⁻³ и $l \approx 10^{-4}$ см получаем $S \approx 10^3$ см²/Дж. Практически осуществить такой процесс трудно, так как через некоторое время после экспонирования за счет конечной теплопроводности температура фотослой выравнивается, локальный разогрев, вызванный светом, исчезает и изображение стирается. Поэтому в любом случае необходим процесс закрепления полученного изображения, который на самом деле будет определяющим процессом такого фотографического материала.

В качестве примера можно привести фотографический материал на основе термически инициируемого фазового перехода [23]. Фотослой представля-

* В идеальном случае, если даже локального разогрева не было и энергия света перешла в энтропию фазового перехода, все равно теплообмен с окружающей средой может привести к сдвигу фазового равновесия и, как следствие этого, к уменьшению контраста и к стиранию изображения.

ет собой парафин, в котором хаотически распределены магнитные микроцентры. Во время экспонирования фотослой помещают в магнитное поле. Под действием света парафин плавится, что приводит к резкому уменьшению вязкости, и магнитные диполи выстраиваются в упорядоченные цепочки. После экспонирования парафин опять кристаллизуется, но в тех местах, куда попал свет, магнитные диполи упорядочены, а там, где свет не действовал, диполи распределены хаотически.

2. Процесс второго типа с термическим инициированием — процесс, который идет по механизму «спускового крючка». Так, фотослой представляет собой сильно переохлажденную жидкость, которая не кристаллизуется на высокой вязкости при данной температуре. Как известно, вязкость переохлажденных жидкостей экспоненциально зависит от температуры, поэтому можно так подобрать температуру, что незначительного локального разогрева жидкости под действием света будет достаточно для начала кристаллизации, а так как при этом выделяется скрытая теплота фазового перехода, то размеры увеличиваются, что приводит к ускорению фазового превращения. На основе такого механизма «спускового крючка», по-видимому, и происходит запись изображений в переохлажденных органических веществах [3].

Другой возможный вариант термического инициирования по механизму «спускового крючка» состоит в том, что действие света приводит к увеличению степени метастабильности вещества, а скорость зародышеобразования экспоненциально зависит от степени метастабильности.

Итак, кроме фотопроцессов с термическим инициированием, в которых стадии получения скрытого изображения нет, к фотографическим процессам третьей группы нужно отнести все процессы, в которых первичное действие света является обратимым. Под обратимостью здесь понимаются изменения в веществе (физические, химические и т. п.), которые происходят в процессе экспозиции и быстро исчезают, как только прекращается действие света.

Скрытое изображение существует в течение очень короткого времени, и поэтому проявление (усиление) такого скрытого изображения должно проходить непосредственно в процессе экспозиции. По-видимому, можно ввести естественный критерий для времени жизни скрытого изображения, если последнее сравнивать с характерным временем процесса проявления (усиления) скрытого изображения, т. е. с временем τ (см. формулу (28))². Если время жизни скрытого изображения много меньше τ , то данный фотографический процесс будем относить к третьей группе процессов, в которых нет отдельной стадии получения скрытого изображения.

Для таких фотографических процессов характерно, что для проявления (усиления) изображения необходимо в течение характерного времени τ развития процесса усиления (проявления) поддерживать определенную степень фотопревращения (концентрацию C , см. формулу (33)) вещества, достаточную для инициирования фазового перехода. Исходя из этого, можно получить оценку для светочувствительности такого фотографического процесса. При $C' \ll 1$ из формулы (34) получаем

$$C' = \varphi k_{\lambda} I \tau_c / \rho, \quad (36)$$

где τ_c — время жизни скрытого изображения.

Тогда светочувствительность составит

$$S = \varphi k_{\lambda} / C' \rho. \quad (37)$$

Величина τ_c есть константа для данного физического или химического процесса, поэтому светочувствительность определяется не экспозицией, а интенсивностью падающего света. В данном случае получается как бы «абсолютная» невыполнимость закона взаимозаменяемости, и поэтому трудно с обычных позиций сделать численную оценку светочувствительности.

² Такое сравнение тоже в некотором смысле является условным, так как время τ определяет только время установленная стационарного потока зародышеобразования, тогда как время, в течение которого произойдет фазовое превращение всей эмульсионной частицы, может быть гораздо больше.

Рассмотрим конкретный пример, когда молекулярными центрами скрытого изображения являются электронно-возбужденные молекулы [17]. Характерное время жизни электронно-возбужденных состояний органических молекул составляет 10^{-9} с. Допустим, что достаточная для инициирования степень превращения вещества $C' \approx 10^{-6}$, тогда $S \approx 10^8$ см²/Дж, но при этом интенсивность падающего света должна быть по формуле (36) около 10 Дж/(см²·с).

Способы визуализации изображения в фотографических слоях с фазовым превращением

Рассмотрим фотографический эффект при фазовом превращении вещества. Известно, что в традиционных фотоматериалах фотографический эффект сводится либо к амплитудной, либо к фазовой модуляции света, т. е. проявляется либо в изменении оптической плотности, либо в изменении показателя

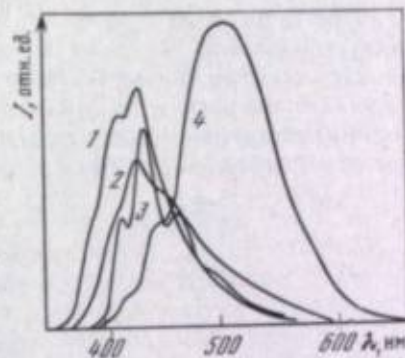


Рис. 5. Спектры флуоресценции транс-1,2-ди-(1-нафтил)-этилена

1 — в растворе при 300 К; 2 — в аморфном состоянии; 3, 4 — в двух различных кристаллических модификациях

преломления материала. При фазовом превращении вещества можно выделить четыре вида изменений, которые можно использовать как фотографический эффект.

1. Изменение оптической плотности вещества, связанное с тем, что при фазовом превращении происходит изменение сил межмолекулярного взаимодействия, что в свою очередь приводит к изменению сил осцилляторов электронных переходов. При этом обычно наблюдается сдвиг спектра поглощения вещества [33, 34].

2. Изменение спектрально-люминесцентных свойств вещества при фазовых превращениях. Эти изменения сводятся к изменению спектров люминесценции и квантовых выходов люминесценции. Фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое для многих веществ сопровождается резким увеличением квантового выхода люминесценции. Так, расплав антрацена даже вблизи точки плавления не флуоресцирует, кристаллы антрацена, наоборот, появляются в расплаве, флуоресцируют с квантовым выходом, близким к единице [35]. *цис*-Изомеры диарилэтиленов в переохлажденном аморфном состоянии не флуоресцируют, а переход в кристаллическое состояние приводит к резкому возрастанию квантового выхода люминесценции [18]. На рис. 5 представлены спектры флуоресценции аморфного транс-1,2-ди-(1-нафтил)-этилена и двух его кристаллических модификаций.

3. Изменение показателя преломления вещества при фазовом превращении. В этом случае фотографический эффект может, например, проявляться в изменении рассеяния света.

4. Все остальные «вторичные» изменения, которые могут быть использованы в качестве фотографического эффекта. Невозможно предугадать все эти «вторичные» эффекты и предсказать их возможности. Пример одного такого «вторичного» эффекта фазового превращения мы уже приводили, когда описывали материал на тепловом способе записи изображения [23], в котором очень оригинальным способом используется изменение вязкости вещества при плавлении. Можно использовать различие адсорбционной способности аморфной и кристаллической фаз (обрабатывая фотослой красителями [3]), различную растворимость фаз и т. д.

Таким образом, в фотоматериалах, основанных на фотоиндуцированных фазовых переходах, существуют вполне реальные пути получения самых различных фотографических эффектов или, другими словами, получения хорошего контраста изображения.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ

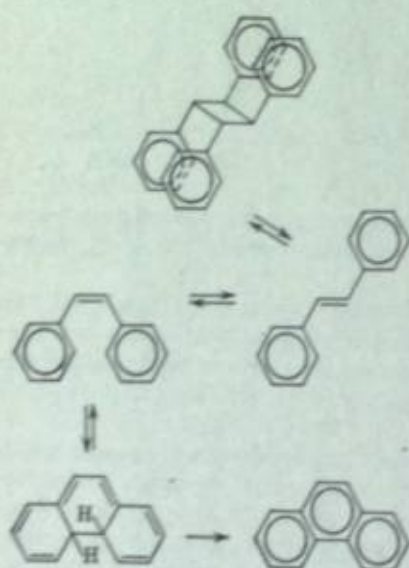
Последние годы интенсивно изучаются фотохимические и фотофизические процессы в диарилэтиленах [36], что можно объяснить большим разнообразием фотохимических превращений диарилэтиленов. Диарилэтиленами называют органические соединения следующего вида:



где арильными заместителями Ar_1 и Ar_2 могут быть фенил, нафтил, фенантрил, антрил, пиренил и т. д.

Такие соединения могут находиться в двух устойчивых изомерных формах — *цис*- и *транс*-изомеры, отличающиеся пространственным расположением арильных фрагментов относительно центральной двойной $C=C$ -связи.

Ниже представлена схема фотохимических превращений диарилэтиленов на примере наиболее изученного соединения из этого класса — стильбена.



Собственно можно выделить три фотохимические реакции диарилэтиленов; *цис-транс*-изомеризация, димеризация и фоточиклодегидрирование.

Нами была поставлена задача изучения фотохимических превращений диарилэтиленов в твердом состоянии, когда каждая молекула твердого тела является молекулой диарилэтилена. Фотохимия конденсированного состояния вещества имеет ряд особенностей, связанных с тем, что на характер фотохимических (и вообще химических) превращений оказывает влияние структура кристаллической решетки, в свою очередь фотохимическое превращение может повлечь за собой изменение структуры вещества [37].

Диарилэтилены, будучи в мелкодисперсном состоянии, легко переохлаждаются. На рис. 6 изображена экспериментальная установка для получения мел-

кодисперсных образцов, которые представляют собой аморфные микрочастицы вещества размером несколько микрометров каждая, распределенные по поверхности стеклянной подложки. Установка состоит из диффузионной камеры: 1 и 5 — медные термостатируемые блоки, к которым тефлоновым кольцом 3 плотно прижаты стеклянные пластины 2 и 4 толщиной 0,3 мм. На верхнюю пластинку 2 наносится вещество. Температура верхней пластинки больше температуры нижней. Пары вещества конденсируются, и получающиеся микрочастицы вещества оседают на стеклянную подложку 4. Расстояние между плоскостями 2 и 4 изменяется в пределах 0,5–20 мм за счет набора сменных колец 3. Внутренний диаметр камеры равен 16 мм. Изменяя температуры стеклянных подложек 2 и 4 и расстояние между ними, можно изменять размер микрочастиц образца.

Кроме описанного выше метода, мы применяли более простой способ получения образцов. Для этого сначала готовили раствор соответствующего диарилэтилена. В качестве растворителей использовали специально очищенные бензол, толуол, этиловый спирт, гексан, диэтиловый эфир. Затем несколько капель такого раствора помещали на тщательно очищенную стеклянную подложку. В процессе испарения растворителя (при комнатной

температуре) вещество диарилэтилена осаждалось из раствора на стеклянную подложку в виде микрочастиц. Размер микрочастиц и их число на единицу поверхности подложки можно регулировать, подбирая растворитель, концентрацию вещества и температуру подложки.

На рис. 7 представлены кинетические кривые, полученные в процессе облучения светом ртутной лампы ($\lambda = 366$ нм), мелкодисперсного аморфного образца (средний размер частиц 5 мкм) *цис*-изомера 1,2-ди(1-нафтил)-этилена. Линию ртути 366 нм выделяли набором стеклянных фильтров УФС-8 и БС-7, интенсивность света измеряли термоэлементом РТН-20С. На рис. 8 даны спектры флюоресценции твердого образца в различные моменты времени облучения. Наблюдения твердых образцов под микроскопом показывают, что в процессе облучения происходит кристаллизация вещества.

Из представленных экспериментальных данных следует, что при действии света в твердом *цис*-изомере идет образование *транс*-изомера, т. е. реакция *цис-транс*-фотоизомеризации. При этом кинетика флюоресценции образца отличается от кинетики, которая обычно наблюдается при облучении растворов диарилэтиленов, и сходна с кинетикой рассеяния света образцом. Это объясняется тем, что изменение флюоресценции вещества связано с изменением его фазового состояния, ибо изменение рассеяния света можно объяснить образованием кристаллической фазы вещества. Действительно, наблюдения образцов при облучении в люминесцентном микроскопе показывают, что люминесцирует только кристаллическая фаза вещества, а аморфная не люминесцирует. Исходя из того, что спектр флюоресценции образца соответствует спектру флюоресценции *транс*-изомера, можно предположить, что в процессе изомеризации при достижении определенной концентрации *транс*-изомера происходит его кристаллизация и соответственно появляется флюоресценция *транс*-изомера.

На рис. 9 приведены кинетические кривые флюоресценции твердых образцов при различных размерах микрочастиц. Оказывается, что чем меньше размер частиц, тем меньше период индукции кинетики флюоресценции. Это также можно объяснить существованием некоторой критической концентрации *транс*-изомера, при которой начинается кристаллизация вещества. Действительно, если считать, что микрочастицы образца представляют собой полусферы радиусом R , то концентрация *транс*-изомера в такой микрочастице будет равна

$$C = \frac{3H}{2R^3} [R^2 - 2l^2 + 2l(R+l)e^{-R/l}], \quad (38)$$

где $l = 1/k_\lambda$ — характерная длина поглощения света веществом.

Таким образом, при уменьшении размеров микрочастиц при заданной экспозиции концентрация C увеличивается. Следовательно, чем меньше размер микрочастиц образца, тем меньшая экспозиция необходима для достижения заданной концентрации *транс*-изомера в данной микрочастице. На рис. 10 представлены кинетические кривые флюоресценции образцов при разных температурах. При увеличении температуры образца уменьшается период индукции, однако форма кривой сохраняется и наблюдается фотоиндуцированная кристаллизация.

Кинетические кривые флюоресценции твердых образцов при комнатной температуре при различных интенсивностях возбуждающего света накладываются друг на друга, и лишь при малых значениях увеличивается интенсивность флюоресценции при уменьшении интенсивности света при той же экспозиции. Это может быть связано с тем, что, кроме фотоиндуцированного

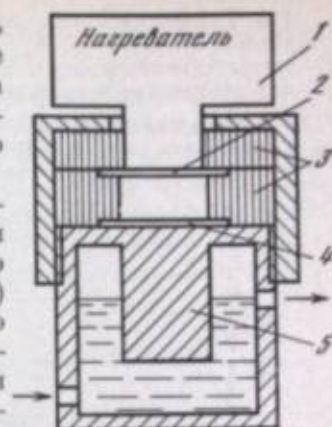


Рис. 6. Термостатируемая ячейка для получения мелкодисперсных образцов органических соединений

Рис. 7. Зависимость интенсивностей флуоресценции (I), рассеяния света ($I_{\text{расс}}$) и концентрации *транс*-изомера твердого мелкодисперсного образца *цис*-1,2-ди-(1-нафтил)-этилена от экспозиции

1 — флуоресценция образца ($\lambda = 425$ нм);
2 — рассеяние света ($\lambda = 576$ нм);
3 — концентрация *транс*-изомера в процессе облучения

Рис. 8. Изменение спектров флуоресценции твердого образца *цис*-1,2-ди-(1-нафтил)-этилена в процессе облучения

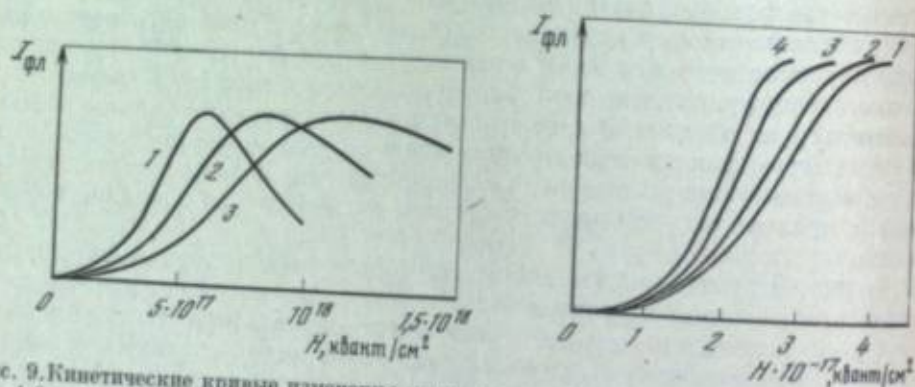
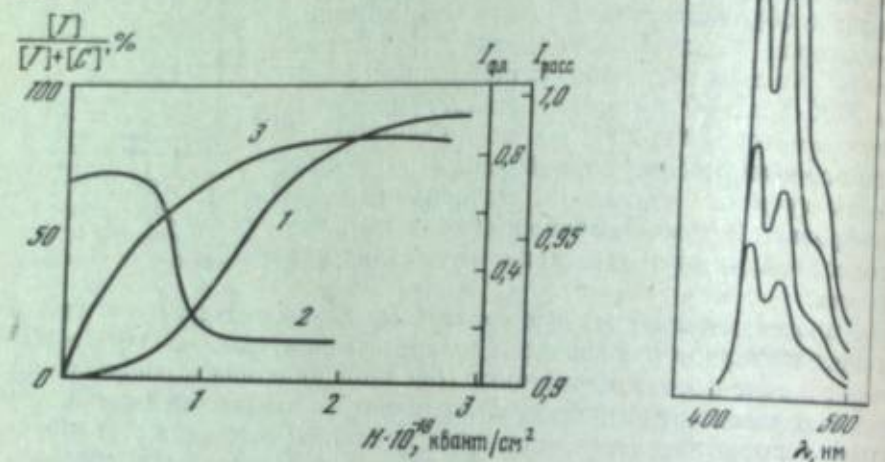


Рис. 9. Кинетические кривые изменения интенсивности флуоресценции твердых образцов *цис*-1,2-ди-(1-нафтил)-этилена в процессе облучения при размерах микрочастиц 1 (1), 3 (2) и 5 мкм (3)

Рис. 10. Кинетические кривые флуоресценции твердых образцов *цис*-1,2-ди-(1-нафтил)-этилена при температурах 30 (1); 40 (2), 60 (3), 70° С (4)

процесса, есть еще и «темновой» процесс увеличения интенсивности флуоресценции, т. е. темновой процесс кристаллизации вещества.

Можно считать, что *транс*-изомер в любой концентрации в переохлажденном аморфном веществе *цис*-изомера должен инициировать кристаллизацию последнего. Однако согласно изложенным выше представлениям скорость процесса кристаллизации будет определяться не только самой концентрацией *транс*-изомера, но и кинетическими константами вещества при данной температуре. Поскольку вязкость *цис*-изомера при комнатной температуре довольно большая, то при малых концентрациях *транс*-изомера требуется очень много времени для того, чтобы произошла кристаллизация вещества. С другой стороны, при данной температуре может существовать такая концентрация *транс*-изомера, при которой данное фазовое состояние становится абсолютно неустойчивым и происходит фазовое превращение. При очень больших вязкостях такой предельной концентрации может и не быть. Так, при облучении *цис*-изомера 1,2-ди(1-нафтил)-этилена в стеклообразном со-

стоянии при 77 К фазовое превращение не происходит даже при очень длительном облучении [37].

Для того чтобы ускорить процесс кристаллизации при малых концентрациях *транс*-изомера, очевидно, нужно увеличить температуру вещества. Были поставлены следующие эксперименты. Аморфный образец *цис*-1,2-ди(1-нафтил)-этилена облучали светом с экспозицией, на два-три порядка меньшей, чем экспозиция, соответствующая периоду индукции кинетики флуоресценции. Естественно, при этом никакого фазового превращения не наблюдали. После экспонирования образец прогревали в интервале температур 50—90° С, и тогда происходила кристаллизация вещества.

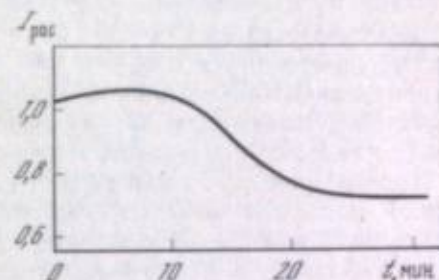


Рис. 11. Изменение рассеяния света ($\lambda = 578$ нм) в процессе кристаллизации твердого образца при 60° С

На рис. 11 показана кинетика рассеяния света образцом, который предварительно облучали светом с экспозицией 10^{-4} Дж/см². На рис. 12 приведены микрофотографии, иллюстрирующие процесс темновой кристаллизации предварительно облученного образца в различные моменты времени прогрева. Таким образом, наблюдается инициированное фотохимической реакцией фазовое превращение вещества.

Можно сделать простую оценку коэффициента усиления. Размер частиц порядка 10^{-4} см, следовательно, число молекул в одной такой частице около

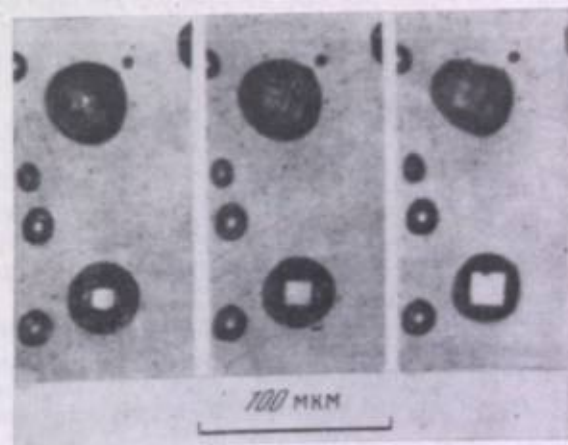


Рис. 12. Рост кристаллической фазы в процессе прогрева твердого образца

10^9 , а число поглощенных квантов света около 10^7 , квантовый выход *цис-транс*-фотоизомеризации равен 10^{-2} , тогда число превращенных молекул равно 10^5 . Следовательно, коэффициент усиления, равный в данном случае отношению числа молекул, вовлеченных в фазовое превращение, к числу превращенных молекул, составит 10^4 .

Фотографический процесс на основе фотоиницированной кристаллизации диарилэтиленов

Процесс фотохимического инициирования кристаллизации аморфных диарилэтиленов позволяет продемонстрировать основные принципы фотографической регистрации информации, основанные на фазовых превращениях вещества.

Раствор *цис*-1,2-ди(1-нафтил)-этилена в бензоле (10^{-4} М) медленно испаряли на стеклянной подложке в замкнутом объеме при комнатной температуре.

В результате испарения растворителя на стеклянной подложке оставалось вещество *цис*-изомера в виде поликристаллических микрочастиц размером 10—30 мкм. Затем образец облучали светом ртутной лампы ДРШ-250 ($\lambda = 366$ нм), при этом на образец накладывали трафарет. Экспозиции облучения находились в пределах 10^{17} — 10^{18} фотон/см².

В процессе экспозиции в тех участках образца, на которые попадал свет, происходила фотохимическая реакция *цис-транс*-изомеризации и часть молекул переходила из *цис*-формы в *транс*-форму. При этом температура плавления получающейся бинарной смеси *цис*- и *транс*-изомеров была выше температуры плавления *цис*-изомера. Температура плавления *цис*-изомера равна 104—105° С, а *транс*-изомера 165° С. Если теперь нагреть облученный через трафарет образец до 105—110° С, то те участки образца, на которые не попал свет, расплавятся, а облученные участки будут по-прежнему находиться в кристаллическом состоянии. Таким образом, изображение, которое соответствует наложенному при экспозиции трафарету, получается благодаря сдвигу температуры фазового перехода вещества.

При быстром испарении раствора *цис*-1, 2-ди-(1-нафтил)-этилена на стеклянной подложке остается вещество *цис*-изомера в виде аморфных микрочастиц размером 10—30 мкм. Затем такой образец экспонировали через трафарет. Экспозиции облучения находились в пределах 10^{15} — 10^{16} фотон/см². Такие экспозиции не приводят к изменению фазового состояния. Если теперь образец нагреть до 100° С, то в процессе нагревания происходит кристаллизация экспонированной части, в то время как неэкспонированная часть образца остается в аморфном состоянии. Таким образом, при нагревании в облученных участках образца наблюдается фазовое превращение вещества *цис*-изомера, инициированное молекулами *транс*-изомера, коэффициент усиления первичного действия света составляет 10^3 — 10^5 . В данном примере изображение получается благодаря тому, что скорость зарождения кристаллической фазы в метастабильном переохлажденном аморфном состоянии значительно увеличивается в присутствии примеси *транс*-изомера. При экспозиции 10^{17} — 10^{18} фотон/см² кристаллизация облученных участков образца наступает без дополнительного нагрева при комнатной температуре.

Раствор *цис*-стильбена в бензоле (10^{-3} — 10^{-4} М) испаряли на стеклянной подложке. Получающиеся при этом аморфные микрочастицы *цис*-изомера имели размер 10—30 мкм. Экспонирование образцов проводили через трафарет светом ртутной лампы $\lambda = 313$ нм. Экспозиции облучения находились в пределах 10^{16} — 10^{18} фотон/см². Затем образец нагревали и выдерживали при 50—80° С. В результате *цис*-изомер в неэкспонированных участках испаряли и, таким образом, получалось изображение, соответствующее трафарету.

Если в приведенных выше примерах под светочувствительностью экспериментальных образцов понимать экспозицию, необходимую для кристаллизации (или другого фазового перехода) облученных микрочастиц вещества, то в данном случае достигается светочувствительность $S = 10^4$ см²/Дж.

В заключение нужно признать, что интенсивные исследования в области бессеребряной фотографии вызваны рядом объективных причин. В литературе чаще всего указывают на одну из таких причин — дефицит серебра, одолаживает новые требования к традиционным фотографическим материалам, расширяется область их практического использования. Еще несколько десятков лет назад фотографические материалы применялись в основном только лишь как средство для получения изображений с натуры. В результате длительных и всесторонних исследований созданы светочувствительные материалы на основе галогенида серебра, которые практически соответствуют всем требованиям традиционной фотографии.

В настоящее время область применения светочувствительных материалов не ограничивается традиционной фотографией. Микроэлектроника и полиграфия, обработка и хранение информации, вычислительная техника и голография, тиражирование всевозможной документации — вот далеко не полный

перечень новых областей, в которых используются светочувствительные материалы. В каждой из этих областей светочувствительные материалы должны обладать определенным комплексом характеристик, достигнуть которых на галогеносеребряных материалах зачастую принципиально невозможно. Для решения этих задач необходим целенаправленный поиск новых принципов фотографической регистрации.

За сравнительно небольшой срок в области бессеребряной фотографии достигнуты значительные успехи. Разработано большое число различных фотографических процессов, а также получено и исследовано огромное количество светочувствительных веществ для записи информации. Известные в настоящее время бессеребряные фотоматериалы обладают рядом уникальных свойств, таких, как высокое разрешение, реверсивность, «сухое» проявление изображения и т. д. Единственный параметр, по которому бессеребряные материалы не могут конкурировать с галогеносеребряными, — это светочувствительность. Подавляющее большинство бессеребряных фотоматериалов имеют светочувствительность 10^1 — 10^4 см²/Дж, и есть только единичные примеры, когда светочувствительность достигает 10^6 — 10^7 см²/Дж.

Изложенный в данной работе принцип фотографической регистрации информации на основе фазовых превращений вещества нужно рассматривать как еще один альтернативный подход к решению задачи создания высокочувствительных бессеребряных фотоматериалов. Проведенный анализ показывает, что нет каких-либо принципиальных ограничений светочувствительности фотографического процесса на основе фазовых превращений, а простейшие теоретические оценки дают предельную величину светочувствительности, равную 10^{10} см²/Дж. Первые экспериментальные исследования позволили сразу же получить светочувствительность 10^4 — 10^5 см²/Дж, что, по-видимому, для первого шага нужно расценивать как очень неплохое достижение.

Мы надеемся, что дальнейшие исследования покажут возможность получения высокочувствительного бессеребряного фотографического процесса на основе фазового превращения вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галашин Е. А. — В кн.: Междунар. конгр. по фотографической науке. Москва, 1970: Доклады. М.: Внешторгиздат, 1970. Секц. Е, с. 205.
2. Календарев Р. И., Ольшангер Б. А., Фридкин В. М. и др. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 165—170.
3. Pat. 4006022 (USA). Recording process utilizing supercooled organic compounds/Ohtsuka S., Taguchi S., Nanjo S. 19.11.73. МК1 96-48R.
4. Галашин Е. А., Галашин Е. А., Никольцев В. В., Яковлев В. Б. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 239—254.
5. Tundall G. — Proc. Roy. Soc., 1869, vol. 17, p. 92.
6. Галашин Е. А. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, с. 366—369.
7. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979.
8. Березин И. В., Варфоломеев С. Д., Каланская И. Ф., Никольская И. И. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 255—262.
9. Коленков В. М., Машталер Н. И., Барачевский В. А. — Там же, с. 142—151.
10. Сеуридов В. В., Кондратьев В. А. — Там же, с. 43—64.
11. Фишер В. М., Исследования над пересыщенными растворами солей. Рига, 1913. 165 с.
12. Кен А., Юнг Г. Фотохимия. М.: Л.: Гизлегпром, 1933. 223 с.
13. Аптекарь И. Л., Галашин Е. А. — Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 421.
14. Аптекарь И. Л., Галашин Е. А., Галашин Е. А., Яковлев В. Б. — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 453—458.
15. Алафинов М. В., Разумов В. Ф. — Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 599—601.
16. Alphonso M. V., Razumov V. F. — Mol. Cryst. and Liquid Cryst. Letters, 1978, vol. 49, p. 95.
17. Алафинов М. В., Разумов В. Ф. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1166.
18. Алафинов М. В., Разумов В. Ф. — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 561—562.
19. Междидов В. Х., Пейзулаев Ш. И., Аржиев С. Х. Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный, 1977, ч. 1, с. 189.
20. Bourgois J. C., Germain P. — Phys. Lett. A, 1975, Bd. 54, blz. 444.
21. Парибок-Александрович И. А. — ФТТ, 1969, т. 11, с. 2019.
22. Katz J. L., Wen F. C., McLaughlin T.,

Reisch R. J. — Science, 1977, vol. 196, p. 1209.

23. А. с. 717706 (СССР), Тепловой способ записи изображений/Моисов А. Я. Заявл. 01.04.77, № 246202/18-10; Опубл. в Б. И., 1980, № 7.

24. Лифшиц И. М. — Успехи физ. наук, 1964, т. 83, с. 617.

25. Кривоглаз М. А. — ФТТ, 1969, т. 14, с. 2230.

26. Дикне А. М., Кривоглаз М. А. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 1705—1717.

27. Фишер И. З. Статистическая теория жидкости. М.: Физматгиз, 1961, 280 с.

28. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Физматгиз, 1964, с. 333.

29. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979, с. 505.

30. Зельдович Я. Б. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1942, т. 12, с. 525.

31. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1942.

32. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980, с. 499.

33. Бахшеев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972, 263 с.

34. Казаченко Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1978, 175 с.

35. Прингсгейм П. Флуоресценция и фосфоресценция. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, с. 316.

36. Коваленко Н. П., Алфимов М. Ф., Шек Ю. Б. Спектрально-люминисцентные свойства и фотоизомеризация диарилэтиленов. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1977, 37 с.

37. Алфимов М. В., Разумов В. Ф. — В кн.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981.

Ю. А. Черкасов

УДК 772.823

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Молекулярные твердые тела характеризуются сильным внутримолекулярным и слабым межмолекулярным взаимодействиями, что принципиально позволяет рассчитывать на возможность записи оптической информации на молекулярном уровне. Поэтому предельные характеристики молекулярных твердых тел как регистрирующих сред, в частности светочувствительность и разрешающая способность, принципиально ограничены только квантовой и волновой природой света. Физический смысл квантового ограничения заключается в том, что для передачи определенной информации требуется некоторое минимальное число фотонов, флюктуация которого за счет статистического распределения плотности фотонов должна быть малой [1]. Волновая

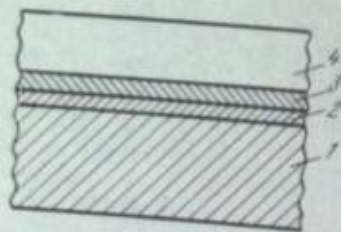


Рис. 1. Молекулярная регистрирующая среда, выполненная в виде высококоразрешающей пленочной структуры

1 — лавсановая основа (20—100 нм);
2 — металл (10 нм);
3 — сенситизатор (~100 нм);
4 — молекулярный фотопроводник (1—5 нм)

природа света приводит к ограничению разрешающей способности, так что минимальный размер разрешаемого элемента l сравним с длиной волны λ , т. е. $l \sim \lambda$.

Однако, кроме указанных двух ограничений, практически существуют другие факторы, прежде всего реальная структура регистрирующей молекулярной среды. Обычно она не представляет собой массивного оптически однородного образца, а выполняется в виде пленочной структуры, как правило, многослойной (рис. 1). В работе рассмотрены предельные и реальные характеристики молекулярных регистрирующих сред, использующих для регистрации оптической информации преобразование фотонов в свободные носители заряда [2].

МЕХАНИЗМ ФОТОГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Отличительная особенность молекулярных твердых тел, накладывающая ограничение на величину их светочувствительности, состоит в фотогенерации носителей заряда через состояние связанной электронно-дырочной пары, обусловленной низкой подвижностью носителей заряда за счет слабого межмолекулярного взаимодействия [3, 4]. Схематически процесс создания фотоном свободных носителей показан на рис. 2. Кривые 1 и 2 на рисунке — зависимость кулоновской энергии взаимодействия электрона и дырки, возникающих после поглощения фотона, от расстояния между ними при отсутствии и наличии внешнего электрического поля.

Носители возбуждаются при энергии $\hbar\omega - \Delta E_G$ выше края зоны, где ΔE_G — энергетическая ширина запрещенной зоны. Пунктирной линией изображен процесс термолизации носителя (электрона), в течение которой он теряет полученный от фотона излишек кинетической энергии $\hbar\omega - \Delta E_G - E_c$. Термолизация оканчивается при разделении дырки и электрона на расстоянии r_0 (здесь E_c — кулоновская энергия пары носителей). Величина свободного пробега в аморфных молекулярных твердых телах приблизительно равна межатомному расстоянию, поэтому движение в процессе термолизации можно считать диффузным. При таком механизме фотогенерации квантовый выход η является функцией электрического поля, энергии фотонов и температуры. Вид характерных зависимостей для типичных молекулярных твердых тел приведен на рис. 3. Предельно высокий квантовый выход (около 100%) может быть достигнут только в сильных электрических полях свыше 10^8 В/см [5] (рис. 3, а), при этом η возрастает при увеличении энергии фотона (рис. 3, б) и температуры (рис. 3, в) [6].

К увеличению квантового выхода фотогенерации η в молекулярных твердых телах приводит конденсация изолированных электронно-дырочных пар в жидкость. Существуют две возможности для такой конденсации: увеличение радиуса пар и их плотности. Первая возможность может быть реализована снижением температуры молекулярного твердого тела. Однако при этом одновременно резко понижается абсолютное значение η . Вторая возможность может быть реализована за счет высокой интенсивности фотовозбуждения.

Существование эффекта высокотемпературной конденсации связанных электронно-дырочных пар в молекулярном твердом теле иллюстрирует рис. 3, г [7], где приведена зависимость η фотогенерации для КПЗ на основе поливинилкарбазола и тринитрофлуоренона (ПВК : ТНФ) от количества поливинилкарбазола и тринитрофлуоренона (ПВК : ТНФ) от количества фотонов, поглощаемых в 1 см^2 за 1 с. Измерения выполнены для энергии фотонов 2,32 эВ при $T = 300 \text{ К}$ и $E = 1 \cdot 10^6$ В/см. Большая плотность фотовозбуждения достигнута с использованием второй гармоники неодимового лазера с длительностью импульса 15 нс. Как видно из рис. 3, г, увеличение плотности фотовозбуждения $F > 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ приводит к росту η примерно на 300%.

Оценка времени жизни τ сконденсированных пар может быть получена из соотношения $\tau \approx (r_{кул}^3 F_{кр})^{-1}$, где $F_{кр}$ — критическая плотность фотовозбуждения, соответствующая началу перекрытия кулоновских полей (т. е. началу возрастания η); $r_{кул}$ — кулоновский радиус. При $F_{кр} \approx 10^{22} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и $r_{кул} \leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ $\tau > 10^{-5} \text{ с}$, что много больше времени жизни изолированных пар, оцениваемого по времени возвращения фотовозбужденного электрона к дырке, равного $\tau \approx 10^{-11} \text{ с}$ (для подвижности $\mu \approx 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Отметим, что, хотя связанные пары с точки зрения фотоэлектрических свойств проявляются как экситоноподобные состояния, они не проявляют оптических свойств экситонов. Специально выполненными нами исследованиями показано, что в спектре поглощения КПЗ на основе ПВК : ТНФ в области 400—800 нм не обнаруживаются полосы поглощения, которые могли бы быть приписаны экситонам, при снижении температуры вплоть до 4,2 К.

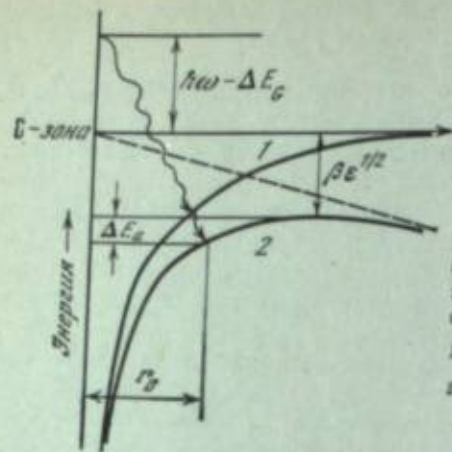


Рис. 2. Схема преобразования фотонов в свободные носители заряда с разделением связанной электронно-дырочной пары в электрическом поле для молекулярного твердого тела [1].
 1 — $V_{кул}$;
 2 — $V_{пр} = eEr$; $\Delta E_d = (e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0) - \beta E^{1/2} + eEr$.

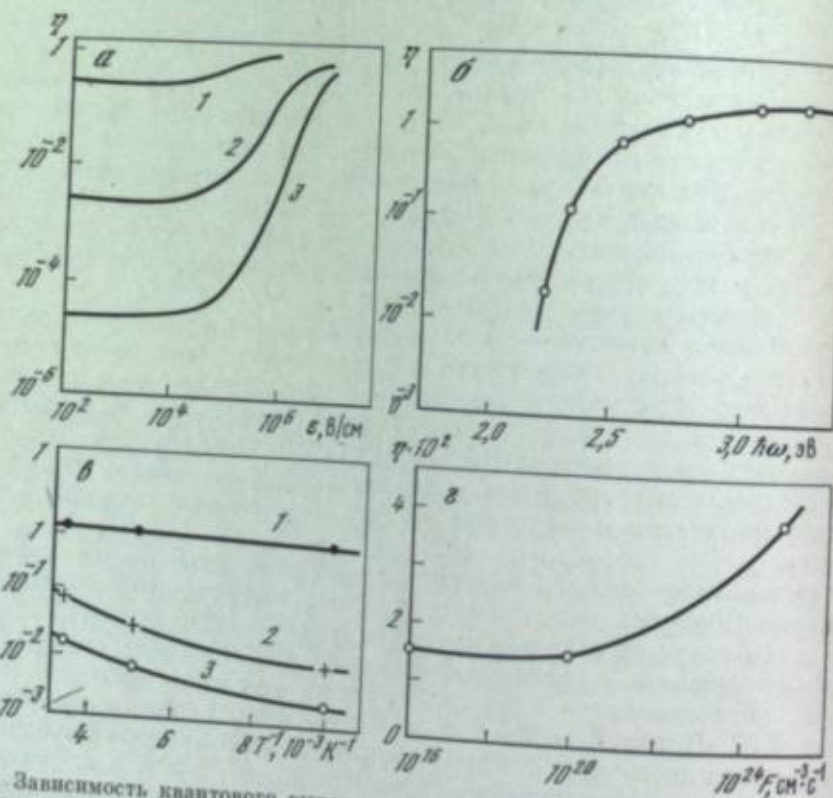


Рис. 3. Зависимость квантового выхода для молекулярного твердого тела от величины электрического поля \mathcal{E} (а), энергии фотона (б), температуры T (в) и плотности фотовозбуждения F (г).

а — селен; б — КПЗ ПВК; ТНФ.

а: 1 — $\lambda = 400$ нм, $\tau_0 = 70$ нм; 2 — $\lambda = 550$, $\tau_0 = 1,5$; 3 — $\lambda = 620$ нм, $\tau_0 = 0,8$ нм;
 в: 1 — $h\nu = 3,1$ эВ; 2 — 2,3; 3 — 2,2 эВ

Молекулярные твердые тела обычно поглощают фотоны, соответствующие по энергии коротковолновой части видимого спектра. Для увеличения поглощения в более длинноволновой части спектра, а также повышения квантовой эффективности преобразования фотонов в носители заряда используют явление сенсibilизации фотоэффекта. Для молекулярных твердых тел сенсibilизация может быть трех типов: 1) структурная; 2) спектральная;

3) инжекционная [2].
 1. Структурная сенсibilизация молекулярных твердых тел. Явление структурной сенсibilизации состоит в повышении величины или расширения спектра фотоэлектрической чувствительности фотопроводника при из-

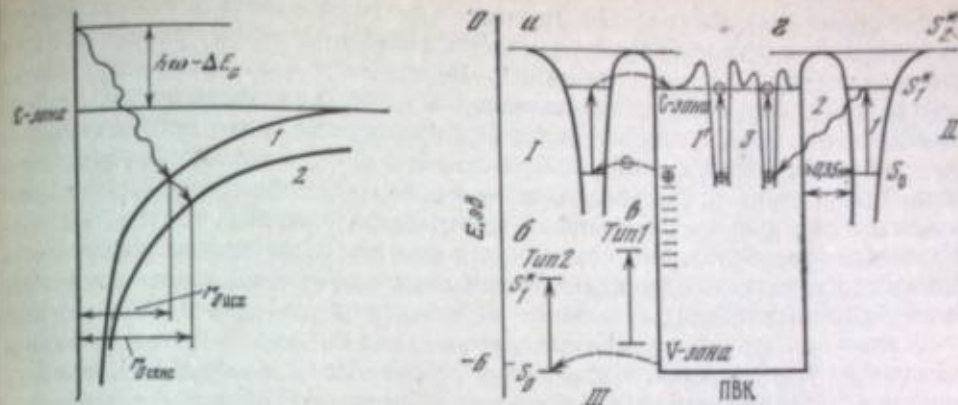


Рис. 4. Схема структурной сенсibilизации по механизму увеличения эффективности фотогенерации

1 — $V_{кул}$ до сенсibilизации;
 2 — после сенсibilизации

Рис. 5. Энергетическая схема молекулярного фотопроводника и красителя сенсibilизатора в случае сенсibilизации по механизму передачи электрона (а—в) и механизму передачи энергии (в) молекулой красителя фотопроводнику

I — передача электрона красителем;
 II — передача энергии красителем;
 III — передача дырки красителем

менении структуры его молекул или их упаковки. Сенсibilизация данного типа может быть осуществлена изменением структуры молекулы, заменой отдельных атомов или групп атомов в молекуле, изменением упаковки молекул в твердой фазе, введением акцепторных или донорных молекул, образованием комплексов с переносом заряда.

Структурная сенсibilизация приводит, во-первых, к увеличению числа или сечения поглощающих центров точно так же, как спектральная сенсibilизация атомарных твердых тел органическими красителями. Во-вторых, к увеличению η за счет создания условий, облегчающих фотогенерацию носителей заряда через состояние связанной электронно-дырочной пары, т. е. к увеличению диэлектрической проницаемости, созданию сильных внутренних электрических полей, увеличению подвижности носителей (рис. 4). Анализ сенсibilизации молекулярных структур, в частности на основе селена и полимеров винилового ряда, выполненный в работе [8], показал, что предельная квантовая чувствительность сред с относительно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 8 \div 10$), например селена и селенида кадмия, приближается к 100% во всей видимой части спектра (при $T \approx 300$ К и $\mathcal{E} > 10^5$ В/см).

2. Спектральная сенсibilизация молекулярных твердых тел. Явление спектральной сенсibilизации состоит в возникновении новых полос в спектральной сенсibilизации фотопроводника при адсорбции молекул органических красителей на твердой фазе или введение их в молекулярный фотопроводник. В результате поглощения фотонов адсорбированными молекулами красителя появляются свободные носители заряда в адсорбате. Типичным примером спектральной сенсibilизации является рассмотренная нами в работе [8] сенсibilизация органическими красителями молекулярных кристаллов, аморфных и аморфно-кристаллических полимеров винилового ряда, в частности поли-N-винилкарбазола, комплексов с переносом заряда, а также сенсibilизация фотохромными красителями, допускающая фотонное усиление. Здесь основное внимание уделено механизму сенсibilизации, позволяющему оценить предельную квантовую чувствительность.

Существующие в настоящее время гипотезы о механизме спектральной сенсibilизации красителями молекулярных твердых тел точно так же, как

и атомарных твердых тел [9], опираются на две возможности протекания процесса [8]: передачу фотоэлектрона возбужденной молекулой красителя фотопроводнику или передачу энергии возбуждения от молекулы красителя к фотопроводнику, под действием которой в последнем появляется свободный носитель заряда. Мель и Вольф [10] предполагают, что механизм фотогенерации в области сенсibilизации подобен тому, который имеет место в сильнолегированных полупроводниках при низкой температуре. Электрон занимает изолированный донорный центр, расположенный ниже зоны проводимости адсорбента, так что волновая функция электрона частично перекрывается с волновой функцией близлежащего примесного центра. Поглощение фотона приводит к переносу заряда между этими локализованными состояниями, который осуществляется прыжковым или туннельным механизмом или их комбинацией. Мыльников и Теренин [11] предполагают, что возможны оба механизма: процесс генерации фотоносителей включает оптическое возбуждение молекул красителя и последующую инжекцию электронов из красителя в фотопроводящую полимерную матрицу или передачу энергии возбуждения от молекулы красителя к зарядам, находящимся в ловушках. При определенной величине переданной энергии заряд может быть затем переведен в зону проводимости полимера.

Схема сенсibilизации молекулярных твердых тел приведена на рис. 5. Для того чтобы происходила передача электрона, энергетический уровень электрона сенсibilизатора должен находиться не ниже дна зоны проводимости фотопроводника (рис. 5, а). Для инжекции дырок энергетический уровень дырки сенсibilизатора должен быть не выше потолка валентной зоны фотопроводника (рис. 5, б). Если известны величины потенциала ионизации и сродства к электрону системы фотопроводник — сенсibilизатор, можно оценить выполнимость этих условий для данного сенсibilизатора.

Энергетические требования для инжекции носителей из сенсibilизаторов в различные молекулярные фотопроводники, в том числе в ПВК, сформулированы Тани [12]. Им дано объяснение тому факту, что у цианиновых и ксантеновых красителей, слабосенсibilизирующих ПВК, наблюдается повышение эффективности сенсibilизации при введении электронодонорных заместителей. ПВК представляет собой пример фотопроводника, у которого фотоносителями являются дырки.

В первом случае (рис. 5, в) инжекция дырок из красителя (цианиновый краситель (тип 1)) невозможна, поскольку требуется значительная энергия для перевода электрона из валентной зоны ПВК на соответствующий уровень сенсibilизатора, прежде чем дырка может быть инжектирована в полимер. Даже при наличии генерации дырок в сенсibilизаторе они не могут быть инжектированы в фотопроводник, и уровень энергии, необходимый для перевода электронов с уровня сенсibilизатора в зону проводимости ПВК и инжекции электронов из сенсibilизатора в фотопроводник, не будет достигнут.

Во втором случае (рис. 5, г), если цианиновый краситель (тип 2) имеет электронодонорные группы, дырки, генерированные в сенсibilизаторе, могут легко получить электроны из валентной зоны ПВК, что приводит к сенсibilизированной инжекции дырок в полимер. Экспериментальные данные подтверждают, что спектральная сенсibilизация фотопроводимости ПВК цианиновыми красителями невелика, а введение электронодонорных групп в цианиновый краситель заметно увеличивает эффективность спектральной сенсibilизации ПВК [13]. Таким образом, в рассматриваемой модели электронодонорные заместители снижают электронные уровни в красителе, превращая его из типа 1 в тип 2. Результаты, полученные Икеда и др. [14], коррелируют с данным механизмом.

Необходимость разделения кулоновски связанной пары носителей заряда, возникающей при поглощении фотона молекулой красителя-сенсibilизатора, приводит к отличию механизма сенсibilизации молекулярных фотопроводников по сравнению с атомарными. Кулоновское взаимодействие электрона и дырки пары в системе молекулярный проводник — краситель зависит от величины сродства к электрону данного красителя. Так, в ряду

триарилметановых красителей, отличающихся только заместителями, более высокий квантовый выход при сенсibilизации ПВК получен для красителя с радикалом OCH_3 , характеризующимся большим сродством к электрону по сравнению с радикалом $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. В пиррилевых красителях электроотрицательность заместителей не так значительна, поскольку пиррилевое кольцо само имеет большое сродство к электрону и играет такую же роль, как метоксигруппа. Введение в краситель электронодонорных групп и другие воздействия на краситель будут приводить к уменьшению кулоновского взаимодействия возникающей при поглощении фотона экситоноподобной электронно-дырочной пары. Уменьшение кулоновского взаимодействия увеличивает вероятность создания из такой пары свободных носителей заряда и соответственно увеличивает квантовый выход.

Если в веществе с экситонной генерацией фотоносителей работает механизм передачи энергии, спектральную сенсibilизацию можно рассматривать как энергетическую накачку сенсibilизируемого фотопроводника энергией, поглощаемой сенсibilизатором. Поэтому квантовый выход в области сенсibilизации будет определяться квантовым выходом сенсibilизируемого фотопроводника [15]. Молекулярные фотопроводники с экситонной генерацией фотоносителей в этом случае находятся в очень невыгодных условиях, так как по сравнению с атомарными фотопроводниками квантовый выход внутреннего фотоэффекта в видимой области спектра в них обычно низок. Условия диссоциации экситонов могут быть облегчены и соответственно квантовый выход повышен, например, созданием на основе исходных полимеров комплексов с переносом заряда [15].

При рассмотрении сенсibilизации представляют интерес случаи двух крайних концентраций молекул красителя по отношению к сенсibilизируемому полимеру или КПЗ на его основе. Первый — высокие концентрации красителей. Изучению этого случая посвящено наибольшее количество работ, и в настоящее время получены обширные данные по квантовому выходу комплексов на основе ПВК при сенсibilизации триарилметановыми, пиррилевыми красителями, монометицианинами, триметицианинами [14]. Величина квантового выхода в области сенсibilизации достигает 50%. Однако при больших концентрациях краситель выделяется в отдельную фазу, так что, кроме спектральной сенсibilизации красителем, имеет место инжекционная сенсibilизация, характерная для гетерофазных систем.

Для установления механизма спектральной сенсibilизации обычно важно знать коэффициент полезного действия для красителя при сенсibilизации данного фотопроводника. КПД может быть определен как отношение η для красителя в области сенсibilизации фотопроводника к η для фотопроводника. При таком определении КПД характеризует эффективность использования поглощенной энергии красителем по сравнению с поглощением этой же энергии фотопроводником: $\text{КПД} = \eta_{\text{сенси}}/\eta_{\text{фп}} (\hbar\omega = \text{const}, \mathcal{E} = \text{const}, T = \text{const})$.

Поэтому в отличие от обычно рассматриваемой эффективности сенсibilизации ϕ , определяемой как отношение величины светочувствительности (или фототока) в области сенсibilизации к соответствующей величине в собственной области, КПД полностью характеризует стадию фотогенерации, исключая влияние стадий переноса и рекомбинации носителей заряда. В соответствии с принятым определением [9] $\phi = S_{\text{max сенси}}/S_{\text{соб. фп}}$. Только при условии, что $\eta_{\text{фп}}$ не зависит от энергии фотона, величины электрического поля и температуры, величина ϕ характеризует КПД использования энергии сенсibilизатором и изменение числа поглощающих центров (или их сечения) в области сенсibilизации по сравнению с исходным.

При измерении КПД важно соблюдать перечисленные в определении условия постоянства $\hbar\omega$, \mathcal{E} и T , обусловленные принципиальными различиями в механизме фотогенерации для атомарных (ионных) фотопроводников типа AgHal , ZnO (с высокой подвижностью носителей) и молекулярных фотопроводников (с низкой подвижностью). В первом случае при $\hbar\omega \geq \Delta E_G$ поглощение зонное, $\eta \approx 100\%$ и не зависит от $\hbar\omega$ и T . Во втором случае при $\hbar\omega > \Delta E_G$ вероятность зонного поглощения мала, поглощение молеку-

лярное, фотогенерация идет через состояние связанной электронно-дырочной пары и $\eta = f(\hbar\omega, \mathcal{E}, T)$ как в собственной области, так и в области сенсibilизации.

Для молекулярного твердого тела $\eta \approx 100\%$ может быть достигнуто при $\hbar\omega > \Delta E_G + \Delta E$, где $\Delta E \approx 7-15$ эВ (при $T \approx 300$ К) и только в случае $\mathcal{E} > 10^8$ В/см. Такая большая дополнительная энергия требуется на преодоление парой носителей взаимного кулоновского барьера. Значение η может быть получено из данных о спектре η . В частности, для оптически прозрачных пленок ПВК, его комплексов (до и после сенсibilизации роданином В) количество поглощенной энергии и квантовый выход для фотогенерации с достаточно высокой точностью могут быть определены почти во

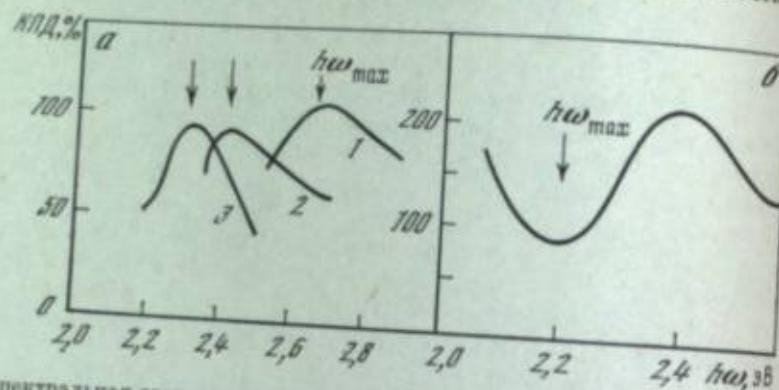


Рис. 6. Спектральная зависимость КПД органических красителей как сенсibilизаторов: а — трифениламин (1), флуоресценция (2), эритрозин (3) при сенсibilизации окиси цинка; б — роданин при сенсibilизации молекулярного фотопроводника на основе ПВК. $\hbar\omega_{max}$ — энергия фотона в максимуме поглощения красителя

области спектра. Значения η и КПД в рассматриваемом случае для максимума поглощения красителя при 567 нм ($T = 293$ К, $\mathcal{E} = 7 \cdot 10^8$ В/см) составляют [16]:

Слой	ПВК	КПЗ	ПВК сенсibilизация роданином В	КПЗ
η , %	~1	3,3	1,1	3,6
КПД, %	~1	3,3	~100	~100

Как видно из приведенных данных, КПД сенсibilизатора в максимум поглощения, несмотря на различную исходную величину для ПВК и КПЗ, постоянен и близок к 100%. На этом основании в работе [16] сделано заключение, что механизм спектральной сенсibilизации обусловлен энергетическим накачкой полимера красителем, т. е. при не очень больших концентрациях красителя, если он не выделяется в отдельную фазу, сенсibilизация обусловлена передачей энергии от красителя к фотопроводнику.

На рис. 6 представлен спектр КПД красителя, измеренный как отношение η красителя в области сенсibilизации фотопроводника к η фотопроводника в области сенсibilизации красителем. Следует отметить более сложный характер спектральной зависимости, чем для атомарных фотопроводников (рис. 6, а). КПД красителя при сенсibilизации атомарного фотопроводника ZnO также зависит от энергии фотона, однако спектр КПД коррелирует как со спектром поглощения красителя, так и со спектром фотопроводимости и КПЗ на его основе (на рисунке не показано) не коррелирует со спектром поглощения и фотопроводимости. Далее, в случае сенсibilизации атомарного фотопроводника квантовый выход достигает 100% и КПД также близок к 100%. В случае сенсibilизации молекулярного фотопроводника (рис. 6, б) в области сенсibilизации молекулярного фотопроводника квантовом поглощения красителя 100%, при больших и меньших энергиях фотонов увеличивается примерно до 250%. Это свидетельствует о том, что при

сенсibilизации молекулярных твердых тел не только возникают дополнительные центры поглощения, но и изменяются условия фотогенерации. Это может быть связано, например, с образованием КПЗ полимер — краситель, приводящим к созданию дополнительных возможностей фотогенерации [2]. Появление в спектре электронного поглощения ПВК при сенсibilизации красителем роданином В новой полосы в области 1,2 мкм, отсутствующей у ПВК и роданина В, является доказательством образования КПЗ в системе краситель — фотопроводник. Кроме того, введение красителя приводит к повышению η не только в области сенсibilизации КПЗ, но и в более коротковолновой области, что служит указанием на облегчение условий фотогенерации. Поэтому сенсibilизация красителями молекулярных твердых тел открывает путь повышения η в области спектра более широкой по сравнению со спектром поглощения красителя-сенсibilизатора. Если влияние красителей в области спектральной сенсibilизации молекулярных твердых тел проявляется в создании дополнительных поглощающих центров (за счет изменения числа или сечения поглощения исходных центров) и облегчении условий фотогенерации, то в коротковолновой области оно проявляется в основном в улучшении условий для фотогенерации.

Обратимся снова к схеме сенсibilизации (см. рис. 5). Реализация механизма передачи электрона красителем (рис. 5, а) требует ухода электрона из кулоновского поля дырки. Существование этого кулоновского барьера объясняет отсутствие уширения уровней S_1^* при адсорбции молекул красителей. Такое уширение должно наблюдаться при электронном обмене молекулы сенсibilизатора и фотопроводника. Толщина барьера определяется геометрией молекулы и обычно принимается $> 0,35$ нм. Принципиальной является зависимость КПД от электрического поля. Рассматриваемые ранее модели с переносом электрона не включают стадий, на которые влияет электрическое поле. Сенсibilизация с высоким КПД независимо от механизма требует наличия промежуточных уровней, которые должны быть заполнены в случае электронного фотопроводника или свободны в случае дырочного. При механизме передачи заряда уровни участвуют в восстановлении красителя, в случае механизма передачи электрона — в фотогенерации свободных носителей заряда.

Схема механизма переноса энергии представлена на рис. 5, г. Характерная особенность данной схемы в отличие от рассмотренной ранее (рис. 5, а-в) состоит в произвольном расположении уровней молекулы красителя и фотопроводника. Поглощенная молекулой красителя энергия $\hbar\omega$ передается на уровни фотопроводника. Перевод носителей с уровней в зону проводимости исходного состояния нейтрален или положителен, и эта стадия фотогенерации зависит от величины электрического поля. Существование отрицательно заряженных групп в красителе приведет к снижению кулоновского барьера и увеличению η процесса 1-3 по сравнению с процессом 1'.

3. Инжекционная сенсibilизация молекулярных твердых тел. Инжекционная сенсibilизация — это возникновение инжекционного фототока в гетерофазной системе фотопроводник — сенсibilизатор при создании фотоинжекционного контакта твердой фазы фотопроводника с твердой фазой сенсibilизатора. В инжекционно-сенсibilизированной гетерофазной системе в результате поглощения фотона сенсibilизатором появляются свободные носители заряда в сенсibilизируемом фотопроводнике. Обычно граница контакта сенсibilизируемого фотопроводника, сформированная в виде пленочной гетероструктуры или суспензии твердой фазы сенсibilизатора в сенсibilизируемом фотопроводнике, удалена на расстояние многих молекулярных слоев от места поглощения фотонов. Это принципиально отличает инжекционную сенсibilизацию от спектральной сенсibilизации кристаллов и молекулярно-дисперсных твердых тел, при которой молекулы сенсibilизатора, поглощающие фотоны, находятся обычно на расстоянии не более нескольких молекулярных слоев или же в непосредственном контакте с молекулами фотопроводника или с поверхностью кристалла.

Таблица 1

Инжекционно-сенсibilизируемые молекулярные фотопроводники и сенсibilизаторы

Фотопроводник	Сенсibilизатор	Литература
Антрацен (монокристалл)	Органические красители, золото, щелочные металлы	[17]
Поливинилкарбазол (ПВК)	Аморфный селен	[18]
Тринитрофлуоренон (ТНФ)	"	[20]
ПВК, ТНФ:ПВК, ТНФ:ПВК, сенсibilизированные красителями ПВК	Аморфные аналоги кристаллических структур селена	[21]
	Сернистый кадмий, твердые растворы Cd (S, Se), Cd (Se, Te)	[22]
	Селенид кадмия (монокристалл)	[23]
	Селенид кадмия (поликристалл)	[24]
	Золото, медь, алюминий	[25]
ТНФ : ПВК	Аморфный селен	[26]
Аморфный селен	Кристаллический селен	[27]
	Трехсернистая сурьма	[28]
	Трехселенистый мышьяк	[29]
Сера	Органические красители	[30]
Аморфный аналог моноклинического селена	Органические красители	[31]
	Аморфный аналог тригонального селена	[32]

Явление инжекционной сенсibilизации наблюдается для достаточно широкого класса молекулярных твердых тел органической и неорганической природы в кристаллическом, поликристаллическом и аморфном состоянии, основные из которых сведены в табл. 1. Не рассматривая здесь детально различные системы фотопроводник — сенсibilизатор, отметим только, что в сенсibilизации как органических, так и неорганических фотопроводников квантовая эффективность достаточно высока ($\eta > 50\%$), при сенсibilизации ПВК поликристаллическим селенидом кадмия $\eta > 60 \div 70\%$ во всей видимой области спектра [23], при сенсibilизации аморфного селена фталонинном $\eta < 70\%$ [28].

Инжекционная сенсibilизация точно так же, как и спектральная, в принципе может быть обусловлена механизмом переноса заряда или механизмом переноса энергии из слоя сенсibilизатора в слой фотопроводника. В случае любого из этих механизмов должен быть рассмотрен источник покрытия дефицита энергии, обуславливающий создание в сенсibilизируемом фотопроводнике носителей заряда под действием фотона с энергией меньшей, чем энергия, соответствующая длинноволновой границе светочувствительности фотопроводника.

В настоящее время установлено, что доминирующий механизм инжекционной сенсibilизации практически во всех системах, указанных в табл. 1, включает генерацию подвижных носителей в сенсibilизирующем слое, в которой следует их инжекция в фотопроводящий транспортный слой. Дополнительно к этому служит различная полевая зависимость сенсibilизированной фотопроводимости, а также превышение величины сенсibilизированной фотопроводимости над УФ-фотопроводимостью фотопроводника (даже в случае сильного поглощения). В связи с этим сенсibilизация может оставаться эффективной для толщин сенсibilизатора, превышающих диффузионную длину пробега синглетных экситонов.

Существует много примеров, в которых инжектированный ток является быстро изменяющейся функцией приложенного поля [30]. Для объяснения такого явления анализируют неупругое рассеяние инжектированных носителей в области потенциального барьера. Наиболее часто рассматривают появление барьера единственно из-за поля изображения, хотя может играть роль и другой реальный барьер. Схема инжекционной сенсibilизации для такого случая представлена на рис. 7 [30]. Волнистая линия показывает момент рас-

сеяния, резкое снижение соответствует неупругому рассеянию. Из рисунка видны три возможные судьбы инжектированных носителей: в процессе 1 происходит обменное рассеяние, возвращающее носители в сенсibilизатор без значительной потери энергии. Процесс 2 также вовлекает обменное рассеяние, но носители теряют свою кинетическую энергию в результате некоторого неупругого процесса, происходящего при $x < x_m$. Этот ток так же, как и в процессе 1, не вносит вклад в инжектированный ток. Последний процесс 3 влечет неупругие потери кинетической энергии при $x > x_m$. Этот ток дает основной вклад в ток инжекции. Результирующее уравнение для фотоинжекции представляет собой одномерный аналог хорошо известной формулы Ондрагера для выхода из трехмерного потенциального ящика и позволяет достаточно хорошо описать инжекционную сенсibilизацию, например ПВК [22].

Кроме рассмотренных способов сенсibilизации, может быть реализована так называемая комбинированная сенсibilизация, при которой наряду с инжекционной сенсibilизацией молекулярного фотопроводника имеет место спектральная сенсibilизация красителем и структурная сенсibilизация, например, образованием КПЗ. Отметим, что при такой сенсibilизации механизмы сенсibilизации в значительной степени могут быть независимы и величина фоточувствительности в различных спектральных областях определяется тем механизмом, который в отдельности приводит к наибольшей величине фоточувствительности. Теоретический предел для η в структурах без усиления скрытого изображения составляет 100% [8], и, таким образом, достигнутые величины эффективности близки к предельным.

ИНФОРМАЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Рассмотрим две основные характеристики, определяющие информационную емкость среды: 1) плотность записи информации и 2) величина светочувствительности. Плотность записи будем оценивать по частотно-контрастной характеристике (ЧКХ), величину светочувствительности с учетом рассмотренного выше квантового выхода — усилением G зарегистрированного оптического изображения.

Молекулярная регистрирующая среда, как отмечено ранее, обычно выполняется в виде пленочной структуры. ЧКХ связана со светорассеянием в структуре, которое зависит от толщины пленки L , доли поглощенной энергии, коэффициента преломления, коэффициента отражения и толщины основы. Экспериментальные исследования ЧКХ выполнены формированием в молекулярной структуре с помощью оптического и голографического методов протяженной одномерной пространственной решетки заданного контраста с последующим оптическим измерением контраста решетки, уменьшенного светорассеянием. Определенные таким образом значения коэффициентов передачи контраста (КПК) для типичных молекулярных сред типа ПВК : ТНФ и ПВК : Se (для толщин структуры 3 мкм и длины волны 550 нм) приведены на рис. 8 и ниже:

l/λ	100	10	1
$v, \text{мм}^{-1}$	~ 10	~ 100	~ 1000
КПК, %	99	80-90	≥ 20

Как видно из этих данных, понижение КПК, обусловленное отражением на границах структуры при низком светорассеянии в объеме, начинается

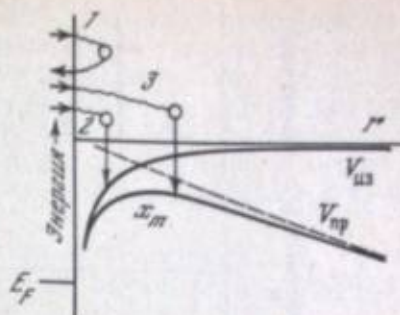


Рис. 7. Энергетическая схема молекулярного фотопроводника в случае инжекционной сенсibilизации по механизму передачи электрона [30]

Таблица 2

Усиление G ($G_{\text{скр}}$ — по скрытому изображению, $G_{\text{виз}}$ — при визуализации) и сенситометрические характеристики молекулярных регистрирующих и галогеносеребряных сред

Фотографический процесс	Регистрирующая среда	Характеристики						R , мм^{-1}
		$G_{\text{виз}}$	$\Delta\lambda$, нм	η , %	$S_{\text{ср}}$, ед. ГОСТа	$H_{\text{мин}}$, Дж/см ²		
Классическая фотография	AgHal	10^7	400—730	~100	130—180	10^{-8}	>100	
	AgHal	10^3	400	100	0,02	10^{-8}	~10 000	
	Спиропраны	1				$10^{-2}-10^{-3}$	>2500	
	ПВК: Se	10^3	400—650	100—1	0,1—0,2	10^{-8}	200—700	
1) с проявителем: мелким пигментом	ПВК: Se	10^6	400—650	100—1	1—2	10^{-7}	20—40	
	ПВК: Se	10^7	400—650	100—1	10—20	10^{-8}	20—100	
	ПВК: CdSe	10^7	400—730	100	130—180	10^{-8}	20—100	
2) с электронным чувствительным: с термопластическим преобразованием: рельефный процесс	ПВК: Se	10^6	400—650	100—1	1—2	10^{-7}	>4000	
	ПВК: CdSe	10^6	400—730	100	20—40	10^{-7}	400	
3) морозный процесс	ПВК: Se	$2-4 \cdot 10^6$	400—730	100	2—8	$2-5 \cdot 10^{-4}$	>100	
	Se—Se		400—730	100				
4) на гетероструктурах								

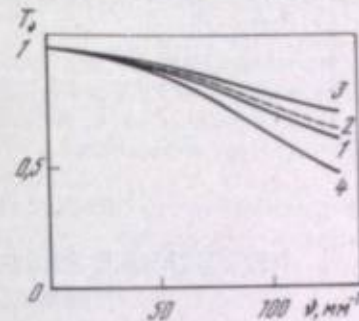
Примечание. $G_{\text{скр}} = 40$ в электрофотографическом процессе на гетероструктурах, во всех остальных случаях $G_{\text{скр}} = 1$.

при размере регистрируемого элемента $l \approx 100 \lambda$, т. е. далеко от предельного соотношения $l \approx \lambda$. При $l \approx 10 \lambda$, соответствующем пространственной частоте $\nu \approx 100 \text{ мм}^{-1}$ ($\lambda = 550 \text{ нм}$), КПК не может быть получен выше 90%, при $l \approx \lambda$ КПК = 20%. Повышение КПК для оптически однородных молекулярных сред достигается понижением толщины пленочной структуры или снижением коэффициента отражения на ее границах. Понижение толщины, однако, сопровождается обычно понижением светочувствительности из-за уменьшения доли поглощенной энергии.

Светочувствительность молекулярных структур определяется, кроме КПД преобразования фотонов в носители заряда, величиной последующего

Рис. 8. Частотно-контрастные характеристики молекулярной регистрирующей среды, выполненной в виде тонкопленочной структуры, при $\lambda = 550 \text{ нм}$

1 — структура на основе ПВК при структурной сенсбилизации образованием КПЗ с ТНФ;
2 — на основе ПВК при спектральной сенсбилизации органическим красителем;
3, 4 — на основе ПВК при инжекционной сенсбилизации селеном и селенидом надмия соответственно



усиления скрытого изображения при его визуализации. Эффективное усиление скрытого изображения на молекулярных структурах сопоставляют с известным усилением в галогеносеребряном фотографическом процессе при одинаковом отношении сигнал/шум для визуализированного изображения. Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что в отличие от существующих представлений об отсутствии усиления эффективное усиление при электрофотографической визуализации достигает 10^3-10^7 (в зависимости от способа визуализации), а при термопластической визуализации оно составляет $(1-4) \cdot 10^6$. Усиление галогеносеребряного фотографического процесса, относительно которого выполнено определение эффективного усиления, составляет 10^7 .

Таким образом, молекулярные регистрирующие среды позволяют получить одновременно высокую светочувствительность и высокий коэффициент передачи контраста в области рабочих пространственных частот.

ЛИТЕРАТУРА

- Алфимов М. В., Назаров В. Б. — В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред. Черноголовка, июль 1979; Тез. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 3—4.
- Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. — Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1119—1149.
- Photoconductivity and related phenomena/Ed. Mort J., Pai D. M. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Sci. Publ. Co., 1976, p. 501.
- Knights J. E., Davis E. A. — J. Phys. and Chem. Solids, 1974, vol. 35, p. 543—553.
- Pai D. M., Enck R. C. — Phys. Rev. B, 1975, vol. 11, p. 5163—5174.
- Черкасов Ю. А., Захарова Н. Б. — Успехи химии, 1977, т. 46, с. 2240—2263.
- Черкасов Ю. А. — Изв. вузов. Физика, 1976, вып. 2, с. 86—101.
- Черкасов Ю. А. — Успехи науч. фотографии, 1980, т. 20, с. 142—152.
- Акимов Н. А. — Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 43—54.
- Mehl W., Wolf N. E. — J. Phys. and Chem. Solids, 1964, vol. 25, p. 1221—1231.
- Mylnik V., Terenin A. — J. Polym. Sci., 1968, vol. 16, p. 3655—3665.
- Tani T. — Phot. Sci. and Eng., 1973, vol. 17, p. 11—20.
- Бородкина М. С., Малахова Н. А., Чельцова Т. В. — В кн.: Фотоника органических полупроводников/Под ред. Курика М. В. Киев: Наук. думка, 1977, с. 114—132.
- Iheda M., Sato H., Morimoto K., Murakami J. — Phot. Sci. and Eng., 1975, vol. 19, p. 60—64.
- Gaidelis V., Montrimas E., Sidaravicius I. — In: Pap. from the Intern. Congr. of Phot. Sci. Rochester: Rochester Inst. of Technol., 1978, p. 248—250.
- Черкасов Ю. А. — Оптика и спектроскопия, 1975, т. 39, с. 1140—1143.
- Gerischer H., Michel-Beyerle M. E., Reberstrost F., Tributsch H. — Electrochim. acta, 1968, vol. 13, p. 1509—1519.
- Williams R., Dresner J. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 2133—2143.

19. Regensburger P. J. — Photochem. and photobiol., 1968, vol. 8, p. 429—440.
20. Emerald R. L., Mort J. — J. Appl. Phys., 1974, vol. 45, p. 3943—3946.
21. Лопатко А. Д., Черкасов Ю. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, с. 228—230.
22. Salaneck W. R. — Appl. Phys. Lett., 1973, vol. 22, p. 11—13.
23. Cherkasov Yu. A., Burov P. A., Lopatko A. D. — In: Pap. from the Intern. Congr. of Phot. Sci. Rochester: Rochester Inst. of Technol., 1978, p. 254.
24. Lakatos A. J., Mort J. — Phys. Rev. Lett., 1968, vol. 21, p. 1444—1446.
25. Mort J., Emerald R. L. — J. Appl. Phys., 1974, vol. 45, p. 175—178.
26. Черкасов Ю. А. — Опт.-мех. пром-сть, 1962, № 12, с. 23—27.
27. Лимантов И. А., Черкасов Ю. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1963, т. 8, с. 449—450.
28. Ing S. W., Chang J. S. — J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 478—488.
29. Захарова Н. Б., Черкасов Ю. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1974, т. 16, с. 380—382.
30. Silver M., Shaw M. P. — In: Photoconductivity and related phenomena/Lakatos A. J., Mort J., Pai D. M. Amsterdam; Oxford: New York: Elsevier Sci. Publ. Co., 1976, p. 1—26.

Н. Г. Находкин, М. Е. Новоселец

УДК 621.372.4

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКИХ СРЕД

Понятие информационных характеристик регистрирующей среды вводится при рассмотрении фотографического процесса с точки зрения теории связи. Принципы такого рассмотрения заложены в работах [1, 2] и получили впоследствии широкое распространение в теории фотографических и когерентно-оптических систем [3—5].

С точки зрения теории связи любая регистрирующая среда, в том числе термопластическая, является информационной системой, которая преобразует с задержкой во времени пространственные оптические сигналы. При работе среды в реальном масштабе времени с одновременной регистрацией, проявлением и считыванием, а также при регистрации движущегося или изменяющегося объекта регистрирующая среда может производить не только пространственное, но и пространственно-временное преобразование сигнала.

Входным сигналом для таких регистрирующих сред обычно служит распределение интенсивности света на поверхности среды $I(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — координата в плоскости среды; для регистрации неизменяющихся сигналов при выполнении закона взаимозаменяемости служит распределение оптической экспозиции $H(\mathbf{r}) = \tau I(\mathbf{r})$, где τ — время экспонирования; в качестве выходного сигнала для фотографических систем обычно принимается распределение оптической плотности $D(\mathbf{r})$ (или почернения), а для когерентно-оптических — распределение комплексного коэффициента пропускания $k(\mathbf{r})$. Для фазовых сред, к которым относятся и термопластические, выходной сигнал записывается в виде распределения фазового сдвига $\Phi(\mathbf{r})$, однозначно связанного с $k(\mathbf{r})$:

$$k(\mathbf{r}) = k_0 \exp[-i\Phi(\mathbf{r})]. \quad (1)$$

Фазовый сдвиг термопластических сред обусловлен деформацией их поверхности $h(\mathbf{r})$:

$$\Phi(\mathbf{r}) = 2\pi(n_0 - 1)h(\mathbf{r})\lambda, \quad (2)$$

где n_0 — показатель преломления среды; λ — длина волны восстанавливающего излучения.

Наиболее просто связь входного и выходного сигналов описывается в линейной теории преобразования; она однозначно характеризуется функцией импульсного отклика $f(\mathbf{r})$

$$\begin{cases} k(\mathbf{r}) \\ \Phi(\mathbf{r}) \end{cases} = \int_{(\mathbf{r}')} f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') H(\mathbf{r}') d^2r' \quad (3)$$

или передаточной функцией $F(\omega) = \bar{f}(\omega)$

$$\begin{cases} \bar{k}(\omega) \\ \bar{\Phi}(\omega) \end{cases} = F(\omega) H(\omega), \quad (4)$$

где знак \sim обозначает двумерный фурье-образ соответствующей величины, например

$$F(\omega) = \bar{f}(\omega) = \int_{(\mathbf{r}')} f(\mathbf{r}') \exp(-i\omega\mathbf{r}') d^2r'. \quad (5)$$

Интегрирование выражений (3) и (5) производится по всей области (\mathbf{r}') определения подынтегральной функции.

Однако линейная теория является в большинстве случаев грубым приближением функционального описания регистрирующей среды и достаточно полно отражает ее свойства для малых входного и выходного сигналов. В общем случае преобразование сигнала нелинейно и необходимо использовать более сложные методы описания преобразования.

В теории информационных систем для их наглядного описания применяются блок-схемы, а для математического описания — операторы. В линейном приближении среда моделируется фильтром, оператором которого является интеграл свертки (3) с ядром $f(\mathbf{r}')$ или передаточная функция $F(\omega)$. Для нелинейного преобразования не существует вида оператора, который бы в самом общем случае описывал взаимосвязь входного и выходного сигналов, поэтому рассматриваются либо частные случаи, либо приближенные методы функционального описания.

Описание фотографических слоев обычно производится совокупностью передаточных и экспозиционных функций (частотно-контрастных характеристик и характеристических кривых) [3—5]. Этот метод соответствует блок-схеме, состоящей из последовательно соединенных линейного фильтра и локально-нелинейного элемента (без пространственной памяти) [3, 4]. И хотя даже для галогеносеребряных эмульсий более последовательна трехступенчатая модель Келли [3, 6], этот метод получил широкое распространение и используется для описания всех типов сред, в том числе термопластических.

В голографии часто применяется метод, основанный на представлении об идеальной регистрирующей среде, введенный Лином [7], который показал, что для такой среды корень квадратный из дифракционной эффективности линейно зависит от коэффициента контрастности γ . По методу Лина, который также используется для термопластических сред¹ (ТС), функциональное описание (ФО) производится характеристиками $\sqrt{\eta}(H)$, $\sqrt{\eta}(\gamma)$ и $\sqrt{\eta}(\omega)$, что также соответствует двухступенчатой модели среды.

Чтобы установить применимость описания сигнала, изображенной на рис. 1.

На первом этапе скрытое зарядное изображение вносится в термопластическую пленку либо электронным лучом, либо оптическим экспонированием предварительно заряженной поверхности. Распределенный в пленке заряд создает электрическое поле E . Это поле приводит, в свою очередь, к появлению электрических сил. Если теперь пленку разогреть до размягчения, то под действием этих сил начнется течение полимера, что приводит к образованию рельефа на свободной поверхности, который обусловлен коэффициентом пропускания ТС при восстановлении. Все перечисленные этапы формирования отклика соединены на схеме сплошными линиями, пунктирными линиями показаны обратные связи. Так, электрическое поле вызывает перераспределение заряда в скрытом изображении, к этому же приводит и течение размягченного термопластика, ибо заряд увлекается потоком жидкости. Геометрический рельеф будет искажать и электрическое поле, и поле скоростей, и деформирующие нагрузки.

¹ Под названием термопластических подразумеваются также фототермопластические среды.



Рис. 1. Блок-схема преобразования сигнала термопластической среды

- 1 — скрытое зарядовое изображение;
- 2 — электрическое поле;
- 3 — электрические силы;
- 4 — поле скоростей течения;
- 5 — рельеф;
- 6 — коэффициент пропускания

Таким образом, ТС — сложная информационная система с глубокими разветвленными обратными связями. Анализ преобразования сигнала в каждом из ее элементов показывает, что фильтрующие и нелинейные свойства ТС формируются одними и теми же процессами и не могут быть разделены. Поэтому ТС нельзя моделировать не только двухступенчатой структурной схемой, но и любой другой, состоящей из последовательно соединенных фильтров и локально-нелинейных элементов. Следовательно, к ТС неприменимы в полной мере и традиционные методы функционального описания.

С точки зрения теории связи термопластическая среда является пространственным аналогом радиоэлектронных нелинейных инерционных систем, для описания которых предложено использовать функциональные ряды Вольтерра (ФРВ) [8]. Представляется вполне естественным обобщить метод ФРВ для ТС и подобных сред, которые мы будем называть пространственно-инерционными. Этот метод можно представить как обобщение известного метода описания регистрирующих сред посредством степенных рядов [3, 9].

Например, степенной ряд, аппроксимирующий произвольную локальную связь $\Phi[H] = \sum_i f_i H^i$, заменяется на ряд

$$\Phi[H(\mathbf{r})] = \sum_{i=0}^n \hat{f}_i[H(\mathbf{r})] = f_0 + \sum_{i=1}^n \int_{(r^{2i})} f_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \prod_{j=1}^i H(\mathbf{r}_j) d^2 r_j, \quad (6)$$

первый член которого ($i = 1$) описывает линейную передачу сигнала с линейной функцией импульсного отклика $f_1(\mathbf{r})$, а последующие — нелинейные искажения соответствующего порядка.

Связь фурье-образов $\Phi(\omega)$ и $H(\omega)$ в этом случае описывается функциональным рядом

$$\tilde{\Phi}(\omega) = F_1(\omega) H(\omega) + \sum_{k=2}^n [F_k(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_k) \prod_{i=1}^k H(\omega_i)]^{\otimes}, \quad (7)$$

члены которого характеризуются линейной $F_1(\omega)$ и нелинейными

$$F_k(\omega_1, \dots, \omega_k) = \int_{(r^{2k})} f_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) \prod_{j=1}^k \exp(-i\omega_j \mathbf{r}_j) d^2 r_j$$

передаточными функциями, которые являются многомерными фурье-образами $f_k(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k)$. Знак \otimes в выражении (7) обозначает операцию сворачивания

или 2k-мерного фурье-образа к двумерному

$$[F(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_k)]^{\otimes} = \frac{1}{(2\pi)^{2k}} \int_{(\omega^{2k})} F(\omega_1, \omega_2, \dots, \dots, \omega_{k-1}, \omega - \omega_1 - \omega_2 - \dots - \omega_{k-1}) \prod_{j=1}^{k-1} d^2(\omega_j). \quad (8)$$

Как известно, в линейном приближении распределению экспозиции $H(\mathbf{r}) = H_0 + H_1 \cos \omega \mathbf{r}$ соответствует такое же распределение $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_0 + \Phi_1 \cos \omega \mathbf{r}$, причем взаимосвязь Φ_1 и H_1 описывается передаточной функцией $F_1(\omega) = \Phi_1/H_1$. Формулы (7) и (8) показывают, что нелинейные передаточные функции (НПФ) описывают амплитуды комбинационных решеток $\Phi(\mathbf{r})$, появляющихся при проявлении набора гармоник $H(\mathbf{r}) = H_0 + \sum_i H_i \cos \omega_i \mathbf{r}$. Например, за счет искажений второго порядка каждой пары гармоник $H = H_p \cos \omega_p \mathbf{r} + H_q \cos \omega_q \mathbf{r}$ соответствуют нелинейные гармоники на разностной и суммарной пространственных частотах $\omega_p \pm \omega_q$. Их амплитуды соответственно равны $\Phi^{(2)} = F_2(\omega_p, \pm \omega_q) H_p H_q$. Амплитуды комбинационных гармоник третьего порядка $\omega_p \pm \omega_q \pm \omega_s$ определяются функцией $\Phi^{(3)} = F_3(\omega_p, \pm \omega_q, \pm \omega_s) H_p H_q H_s$.

Для расчета и анализа передаточных функций необходимо использовать физическую модель среды. Анализ блок-схемы ТС показывает, что ее можно моделировать композицией трех подсистем: 1) экспонирования — преобразование $H(\mathbf{r})$ в распределение плотности заряда $\sigma(\mathbf{r})$; 2) проявления — преобразование $\sigma(\mathbf{r})$ в $h(\mathbf{r})$, сопровождающегося самосогласованным изменением $\sigma(\mathbf{r})$; 3) восстановления — преобразование $h(\mathbf{r})$ в $k(\mathbf{r})$.

Результаты работ [10, 11] показывают, что для некогерентной и когерентной (но с симметричным расположением объектного и опорного пучков) записи пространственная инерционность формирования σ мала по сравнению с инерционностью проявления. Поэтому такая подсистема описывается локальной фоторазрядной характеристикой (ФРХ) $\sigma(H)$. Вторая подсистема является наиболее сложной и специфической для ТС, описание ее передаточных функций $G_i(\omega_1, \dots, \omega_i)$ рассматривалось нами в работах [12—14]. Подсистема восстановления описывается локальными соотношениями (1) и (2). Пользуясь правилами композиции подсистем, изложенными в работе [8], по их функциональному описанию легко найти набор передаточных функций ТС в целом (для функционала $k[H]$).

Кроме искажений регистрируемого сигнала, термопластическая среда вносит в восстановленное изображение случайные шумы, которые можно учесть в самом общем случае путем разделения передаточных функций на детерминированное и случайное слагаемые.

Несмотря на то что набор передаточных функций с заданной точностью (ограниченной количеством членов ФРВ) описывает преобразование произвольного сигнала, он не дает наглядного представления о качестве регистрирующей среды. К передаточным функциям неприменимо также понятие предельных характеристик, так как эти функции заданы на многомерном пространстве $\{\omega_i\}$ и зависят от большого количества параметров ТС и параметров режима обработки. Поэтому для описания характеристики: разрешающая способность, полоса регистрируемых пространственных частот, дифракционная эффективность, чувствительность, информационная емкость и чувствительность, динамический диапазон, отношение сигнал/шум и т. д. Эти характеристики связаны с передаточными функциями и могут иметь предельные значения. Для определения этих значений необходимо найти функциональную связь числовых характеристик с параметрами ТС, регистрируемого сигнала и режима обработки и вычислить абсолютный и условный экстремумы.

Поскольку сформулированная задача очень сложна и ранее не рассматривалась, мы ограничимся лишь оценкой предельных значений и анализом методов более точного их определения.

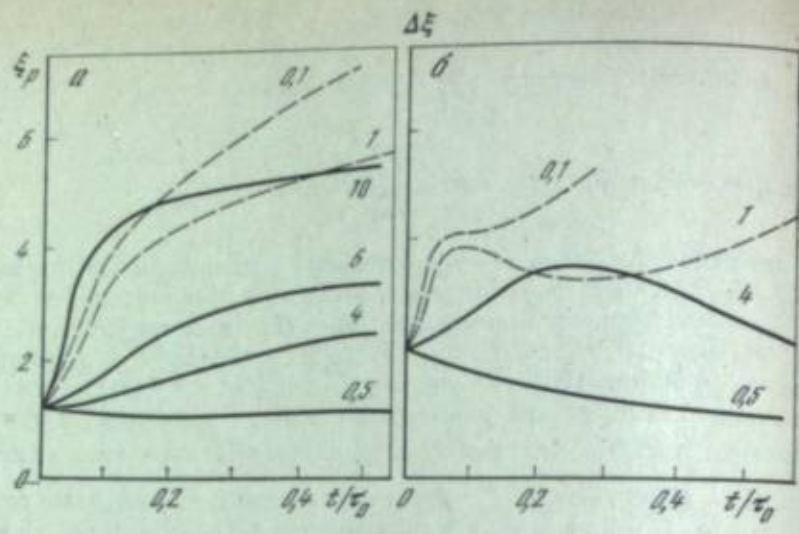


Рис. 2. Зависимость оптимальной пространственной частоты (а) и полосы пропускания (б) от t/τ_0 .
 Для сплошных кривых $(\tau_p, \tau_v) > \tau_0$, их параметр φ/φ_0 ; для пунктирных $\varphi/\varphi_0 = 8$, параметр τ_p/τ_0 ($\tau_p/\tau_0 > 1$). Цифры у кривых — значения параметров

Предельные значения некоторых информационных характеристик можно оценить уже по линейному приближению, передаточная функция ТС для которого определяется подсистемой проявления и связывает фурье-образ $h(\mathbf{r})$ и глубины модуляции заряда $m(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})/\sigma_0$:

$$\tilde{h}(\omega) = \tilde{m}(\omega) G_1(\omega).$$

Как известно, эта функция имеет квазирезонансный вид и характеризуется оптимальной пространственной частотой ω_p и полосой пропускания $\Delta\omega$. Проведенный нами анализ показал, что их приведенные значения $\xi_p = \omega_p d$ и $\Delta\xi = \Delta\omega d$ зависят прежде всего от таких безразмерных параметров, как соотношение диэлектрических постоянных ТС и окружающей среды ϵ/ϵ' , безразмерных времен t/τ_0 , τ_p/τ_0 , τ_v/τ_0 , где t — время проявления; τ_p , τ_v — время поверхностной и объемной релаксации заряда соответственно [13]; $\tau_0 = 2\mu d/T$ (μ и T — вязкость и поверхностное натяжение ТС соответственно), безразмерного потенциала φ/φ_0 , где $\varphi_0 = \sqrt{Td/\epsilon\epsilon_0}$.

Существенное влияние на характер этих зависимостей оказывает процесс электрокапиллярной неустойчивости, который характеризуется инкрементом ее развития $K(\varphi, \xi)$ или эффективным временем релаксации $\tau_{ж} = -K^{-1}$ [14–16]. Как показано в работе [15], неустойчивость имеет место для потенциалов выше критического $\varphi > \varphi_{кр}$, когда $K(\xi_0) > 0$, где ξ_0 — оптимальная пространственная частота неустойчивости.

В качестве примера на рис. 2 показаны зависимости ξ_p и $\Delta\xi$ от t/τ_0 при разных φ/φ_0 . Анализ таких зависимостей показал, что предельные значения $\xi_p \approx \xi_0$ и $\Delta\xi$ примерно равны:

$$(\xi_p)_{\max} \approx 10, \quad (\Delta\xi)_{\max} \approx 6 \div 8. \quad (10)$$

Они соответствуют оптимальному выбору τ_p/τ_0 и могут быть достигнуты при проявлении в области неустойчивости $K(\xi_p)t > 1$, $K(\xi_p)\tau_v > 1$. Таким образом, предельные значения оптимальной частоты и полосы пропускания (мм^{-1}) ограничиваются толщиной слоя термопластика (мкм)

$$\Gamma_p \approx 1,6 \cdot 10^4/d, \quad \Delta\Gamma \approx 10^4/d. \quad (11)$$

Значение передаточной функции на оптимальной частоте при этом удовлетворяет условию

$$G_1(\xi_p) < \frac{\epsilon}{\epsilon'} \frac{1}{\xi_p} \exp \left[\left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2 \frac{t}{\tau_0} / \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon'} \right) \right]. \quad (12)$$

Отметим, что проявление вне области неустойчивости характеризуется гораздо меньшими значениями передаточной функции:

$$G_1(\xi_p) < \frac{0,37\tau_{ж}}{\xi_p\tau_0} \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2 \approx \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^2 / 2,7\xi_p^2 \ll 1. \quad (13)$$

Многие информационные характеристики ТС определяются уровнем случайного шума, который обусловлен в основном хаотической деформацией (ХД) поверхности $h(\mathbf{r})$. Минимальный уровень этого шума обусловлен гидродинамическими и электрическими флуктуациями в слое термопластика, статистическая теория которых построена нами в работах [12, 17]. Результаты этой теории сводятся к следующему. В размягченном незаряженном термопластическом слое (например, на этапе стирания предыдущей информации) устанавливаются равновесные гидродинамические флуктуации, которые создают ХД со спектральной плотностью ($\xi > 1$):

$$\tilde{h}_{хд}^2(\omega) \approx \frac{3}{2} \frac{k\Theta}{T} \frac{\tau_{ж}}{\tau_0} \omega d^2 \approx \frac{3}{2} \frac{k\Theta}{T} d^2, \quad (14)$$

где k , Θ — постоянная Больцмана и температура слоя.

Эта ХД может усиливаться, если проявление производится в области неустойчивости, при этом

$$\tilde{h}_{хд}^2(\omega, t) \approx \tilde{h}_{хд}^2 \exp[2K(\xi, \varphi)t]. \quad (15)$$

Кроме того, за счет гидродинамических и электрических флуктуаций в процессе проявления происходит увеличение спектральной плотности ХД по сравнению с $\tilde{h}_{хд}^2$, которое можно учесть, если ввести эффективный начальный хаотический рельеф $\tilde{h}_{хд\text{эф}}^2 > \tilde{h}_{хд}^2$. Для описания этого рельефа, а также спектральной плотности ХД в целом в работе [18] мы предложили использовать шумовую температуру ТС

$$\Theta_m(\omega) = \frac{2}{3} \frac{\tilde{h}_{хд\text{эф}}^2}{d^2} \frac{T}{k}, \quad (16)$$

которая может во много раз превышать температуру проявления ($\Theta_m > \Theta$) и по аналогии с описанием шума радиотехнических устройств Θ_m служить мерой качества беззернистых регистрирующих сред. Для ТС минимальное значение Θ_m должно в 2–3 раза превышать комнатную температуру ($\Theta_m > 10^3 \text{ K}$).

Случайный шум ТС ограничивает информационную емкость C , которая определяется как количеством разрешаемых элементов на данной площади, определяется как количеством разрешаемых элементов в каждом элементе. Показано [5], что для так и числом уровней разрешения в каждой регистрирующей среде или когерент-определения информационной емкости регистрирующей среды или когерент-определения информационной емкости регистрирующей среды или когерент-определения информационной емкости регистрирующей среды можно использовать теорию пропускной способности канала связи, основанную Шенноном [19]. Формула для оценки плотности информации (на единицу площади) ТС была получена нами [20] и имеет следующий вид:

$$C \approx S_0 \log_2 [1 + \tilde{h}^2(\omega_1)/\tilde{h}_x^2(\omega_1)], \quad (17)$$

где S_0 — площадь области пространственных частот Γ , занимаемая спектром сигнала $h(\mathbf{r})$; ω_1 — центральная пространственная частота сигнала.

Для оценки предельного значения C будем считать, что $\omega_1 \approx \omega_p$, а спектр сигнала занимает всю область регистрируемых пространственных частот в кольце $|\omega| \in [\omega_p - \Delta\omega/2, \omega_p + \Delta\omega/2]$, площадь которого $S_0 \approx 2\pi\Gamma \Delta\omega < 40/d^2$. Вполне очевидно также, что среднее квадратичное значение $h(\mathbf{r}) - \langle h^2 \rangle \approx \tilde{h}^2(\omega_p) S_0$ ограничено толщиной ТС. Поскольку линейное приближение справедливо для $h < d$ и $\omega h < 1$, условно примем $\langle h^2 \rangle \ll s^2 d^2$, где $s < 0,1$. Спектральная плотность $\tilde{h}_x^2(\omega_p)$, во всяком случае, больше $1/2 k\Theta_m d^2/T$. Подставив эти оценки в выражение (17), найдем принципиальное

ограничение для C (бит/см²):

$$C = S_0 \log_2 \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\epsilon^2 T}{S_0 k \theta_m} \right) < \frac{2 \cdot 10^{-2}}{3} \frac{T}{k \theta_m}. \quad (18)$$

Коэффициент l введен, чтобы учесть усиление ХД в области неустойчивости $l = \exp 2Kt$, вне этой области $l = 1$. Для оценки ограничения C будем считать $T \approx 10^{-4}$ Н/см, $\theta_m \approx 10^3$ К в этом случае для всех толщин, вплоть до $d \rightarrow 0$:

$$C < \frac{2 \cdot 10^{-2}}{3} \frac{T}{k \theta_m} \approx 10^{11}.$$

С увеличением d предельное значение C быстро уменьшается, особенно при проявлении вне области неустойчивости ($K < 0$). В этом случае $\xi_p \approx \Delta \xi \approx 1$, $S_0 \approx 1/10d^2$ и для $d \approx 1$ мкм $C < 2 \cdot 10^8$ бит/см², а для $d > 10$ мкм $C < 3 \cdot 10^6$ бит/см². При $K > 0$, несмотря на усиление ХД, может иметь место увеличение C (для тех же толщин ТС) примерно на порядок, обусловленное ростом S_0 .

Рассмотрим чувствительность термопластических сред. Хотя это понятие определяется неоднозначно, можно выделить два типа чувствительности: информационную Δ^{-1} [5] и голографическую светочувствительность S [7, 21]. Первая была рассмотрена ранее [22], где величина Δ , обратная чувствительности, определяется минимальным количеством квантов света или электронов, приходящихся на один разрешаемый элемент и необходимых для образования минимально обнаруживаемой деформации h_{\min} . Поскольку нет строгих критериев для h_{\min} , то более последовательно определять Δ количеством электронов или фотонов n , необходимых для передачи одного бита информации: $\Delta = n/C$.

Для оценки Δ надо прежде всего связать количество электронов или фотонов n с вызванной ими глубиной модуляции $m = enp/\sigma_0$. Коэффициент p равен эффективному квантовому выходу ТС для фотонов или коэффициенту усиления при образовании скрытого изображения (за счет вторичной эмиссии, наведенной проводимости и т. д.) для электронов [22], e — заряд электрона. В таком случае

$$\Delta = \frac{m \sigma_0}{epC} \approx \frac{mqe \epsilon_0}{epdS_0} \log_2 \left[1 + \frac{2}{3} \frac{m^2 G_1(\xi_p) T}{IS_0 k \theta_m} \right]. \quad (19)$$

Наибольшая чувствительность Δ^{-1} достигается при оптимальном выборе m для $K > 0$. Ограничивая φ пробойными значениями потенциала (по данным, полученным в нашей лаборатории $\varphi/d < 200$ В/мкм), получаем

$$\Delta > 100d/p. \quad (20)$$

В выражении (20) использовались те же значения параметров, что и для оценки C ; кроме того, считалось, что $\epsilon \approx 3$, $\epsilon' \approx 1$. Предельным значением p для электронов следует считать, по данным работы [22], $p_e < 10^2$, а для фотонов $p_\phi < 1$, ибо, несмотря на возможные процессы усиления, ТС обладает малым поглощением и на практике (см., например, [23]) $p_\phi < 0,1$.

Проанализируем теперь голографическую светочувствительность $S = \sqrt{\eta/\gamma H}$, которая обычно определяется для голограммы двух плоских волновых фронтов. В линейном приближении оптический коэффициент контрастности γ пропорционален m , причем $m \leq p_\phi \gamma H/\sigma_0$, а значение $\sqrt{\eta}$ (для $\Phi < 0,6$ рад) равно $\Phi/2 = \pi(n_0 - 1)mdG_1(\omega)/\lambda$, где n_0 — показатель преломления. Следовательно,

$$S < \frac{\pi(n_0 - 1) p_\phi d^2 G_1(\xi_p)}{\varphi \lambda \epsilon \epsilon_0} \approx 2 \cdot 10^5 p_\phi G_1(\xi_p) \frac{d^2}{\varphi}. \quad (21)$$

Анализ показывает, что максимальное значение $G_1(\xi_p) = 10^8$ при $\varphi \approx \varphi_{\text{пр}}$. Тогда формулу (21) можно привести к более простому виду

$$S < 10^{11} p_\phi d. \quad (22)$$

В выражениях (21) и (22) приняты следующие значения параметров: $n_0 = 2$, $\lambda = 0,56$ мкм. Если положить также $p_\phi < 0,1$, то для слоев толщиной 1 мкм получим предельное значение $S = 10^6$ см²/Дж.

Перейдем к анализу предельных характеристик, связанных с нелинейными свойствами ТС. Для этого воспользуемся рассмотренным выше методом функционального описания и конкретным расчетом НПФ, сделанным в нашей работе [13]. Установим прежде всего границы применимости линейного приближения. В качестве его критерия используем отношение интенсивностей света, дифрагированного на нелинейных и линейных гармониках: $K_n = 10 \lg I_n/I_L$. Условно примем $K_n < 10$ дБ. В этом случае ограничения на m и Φ мало зависят от спектра сигнала: $m < 0,1$, $\Phi < 0,6$ ($\eta < 9\%$) [24, 25]. Труднее указать ограничения соотношения h/d , связанного с нелинейностью проявления. Это соотношение при прочих равных условиях существенно зависит от спектра сигнала. Например, для совокупности двух решеток ω_1 и ω_2 нелинейные искажения могут изменяться более чем на порядок при изменении угла θ между ними [12, 13]. Наиболее существенно это ограничение в области неустойчивости для слоев с непроводящей поверхностью. Если нет никаких ограничений на спектр сигнала, то $h/d < 10^{-2}$. Для узкополосных сигналов $|\omega_1 - \omega_2|$ значение $d < 1$; $(|\omega_1|, |\omega_2|) \sim \omega_p$; отношение $h/d < 5 \cdot 10^{-2}$. Вне области неустойчивости ограничение h/d еще меньше: $h/d < 0,1$.

Сравним ограничения, обусловленные восстановлением и проявлением. Первое из них можно переписать как $h < 0,6\lambda/2\pi(n_0 - 1)$, а второе — $h/d < L < 10^{-2}$ как $d > h/L$. Существует значение d_1 , начиная с которого ($d > d_1$) нелинейность проявления мала по сравнению с нелинейностью восстановления. Это значение для видимой области спектра ($\lambda \approx 0,56$ мкм) не превышает 5 мкм, для узкополосных сигналов $d \approx 1$ мкм, а при $K < 0$ $d_1 \approx 0,5$ мкм.

Нелинейные искажения ограничивают динамический диапазон ТС, который определяется соотношением максимального γ_{\max} (при заданном уровне нелинейности $K_n < 10$ дБ) и минимального γ_{\min} регистрируемых сигналов:

$$D = 10 \lg \gamma_{\max}/\gamma_{\min}. \quad (23)$$

Для оценки максимального значения D будем считать, что экспонирование ведется в пределах линейного участка фоторазрядной характеристики (ФРХ), ведется в пределах линейного участка фоторазрядной характеристики (ФРХ), ведется в пределах линейного участка фоторазрядной характеристики (ФРХ), так что $\gamma_{\max}/\gamma_{\min}$ можно заменить m_{\max}/m_{\min} — соотношением среднеквадратичных коэффициентов модуляции заряда. Наибольший динамический диапазон ожидается при $d > d_1$, если m_{\max} ограничивается лишь условием $\Phi < 0,6$:

$$\frac{2\pi(n-1)d}{\lambda} m_{\max} G_1(\xi_1) < 0,6. \quad (24)$$

Минимальный сигнал соответствует равенству среднеквадратичных значений регулярной и хаотической деформаций при ($K < 0$):

$$m_{\min}^2 d^2 G_1^2(\xi_1) \approx \frac{3}{2} \frac{k\theta_m}{T} d^2 S_0^{(c)}, \quad (25)$$

где $S_0^{(c)}$ — площадь в плоскости пространственных частот, по которой производится усреднение сигнала и шума: $S_0^{(c)} \leq S_0$.

Даже если для выделения слабого сигнала на фоне шумов производится пространственная фильтрация, $S_0^{(c)}$ не может уменьшаться бесконечно, так как регистрируемый сигнал обладает спектром конечной протяженности; обычно его протяженность соизмерима с Δv , поэтому будем считать

$$S_0^{(c)} = \Delta \Gamma_c^{(2)} = \Delta \xi_c^2 / 4\pi^2 d^2 \approx \Delta \xi_c^2 / 4\pi^2 d^2.$$

Окончательное выражение для оценки D с учетом выведенных ранее значений параметров ТС приобретает вид

$$D \approx 10 \lg \frac{10,6\lambda}{\Delta \xi_c \sqrt{3k\theta_m T}} \approx 23 - 10 \lg \Delta \xi_c. \quad (26)$$

Для $\Delta \xi_c \approx 1$, что составляет 0,1 предельной полосы пропускания ТС, $D \leq 23$ дБ. Сужение спектра до $\Delta \xi_c \approx 0,1$ позволяет увеличить предельное значение: $D \approx 33$ дБ.

В области неустойчивости за счет усиления шума ХД уменьшается при прочих равных условиях на величину $10 \lg (e'/e \xi_1 G_1(\xi_1))$.

Таким образом, для получения большого динамического диапазона желательно не использовать высоких потенциалов проявления $\varphi > \varphi_{кр}$. Кроме того, такой диапазон может быть достигнут только для узкополосных сигналов. Так, чтобы получить $D \approx 30$ дБ на слоях толщиной $d \approx 2$ мкм при проявлении вне области неустойчивости, следует ограничивать ширину спектра сигнала значением 20 мм^{-1} , а в области неустойчивости (для $\varphi/\varphi_0 \approx 6$, $\xi_1 \approx 5$) — 10 мм^{-1} .

Остановимся на такой важной характеристике ТС, как отношение сигнал/шум (S/N). В линейном приближении это отношение определяется отношением регулярной и хаотической деформаций ТС. Если считать шумом световой поток рассеянной ХД в направлении изображения, то S/N равно отношению среднеквадратичного значения $h(r) - \langle h^2 \rangle$ и $h_x - \langle h_x^2 \rangle$, причем усреднение h_x производится только для области пространственных частот сигнала, площадь которой S_v , т. е. учитывается только шум, имеющий ту же пространственную частоту, что и восстановленный сигнал. В таком случае

$$S/N = 10 \lg \{ \langle h^2 \rangle / \langle h_x^2 \rangle \} \leq 10 \lg \frac{r \langle h^2 \rangle}{lk \theta_m d^2 S_v^{(c)}} \quad (27)$$

При $l = 1$ $K < 0$; $l = \exp 2Kt$ $K > 0$.

Формула (27) справедлива для ограниченных значений $S_v^{(c)}$. В противном случае можно получить сколь угодно большое значение S/N при уменьшении ширины спектра восстанавливаемого сигнала $\Delta \xi_c$.

Вне области неустойчивости

$$\frac{S}{N} < 10 \lg \frac{8\pi^2 m^2 T d^2}{3k \theta_m \Delta \xi_c^2} G_1^2(\xi_p) \approx 10 \lg \frac{2 \cdot 10^7 m^2 d^2}{\Delta \xi_c^2} \quad (28)$$

Для $\Delta \xi_c \approx 1$, $m < 0,1$, $d = 1$ мкм $S/N < 50$ дБ. Если же учитывать весь шум, рассеянный ТС (без пространственной фильтрации по спектру сигнала), то S/N уменьшается примерно на 8 дБ.

В области неустойчивости

$$\frac{S}{N} < 10 \lg \frac{m^2 d^2 e^2 T}{\xi_p^2 e^2 k \theta_m} \frac{1}{S_v^{(c)}} \quad (29)$$

Если $m < 10^{-4}$, $\Delta \xi_c > 1$, то для $d \approx 1$ мкм $S/N < 30$ дБ.

Полученные ограничения не совсем точны, так как относятся к сигналам, величина которых может выходить за рамки линейного приближения. Обсудим поэтому влияние нелинейных искажений на шумы ТС. Эти искажения приводят, во-первых, к перераспределению спектральной плотности шума в плоскости изображения, во-вторых, к появлению интермодуляционных шумов, обусловленных перекрестными нелинейными гармониками сигнала, попадающими в область пространственных частот изображения.

Первое обстоятельство подробно изучено в работах [26, 27]. Оказалось, что за счет нелинейного взаимодействия сигнала и шума возможно подавление последнего в первом порядке дифракции; причем распределение спектральной плотности шума становится анизотропным, так как существуют направления наибольшего подавления шума. Но наряду с этим в области частот изображения появляется дополнительный случайный шум, спектральная плотность для коэффициента пропускания которого

$$\tilde{k}^2(\omega \pm \omega_1) \leq \eta \tilde{\Phi}_x^2(\omega) * \tilde{\Phi}_x^2(\omega) \quad (30)$$

пропорциональна дифракционной эффективности η сигнала; $\Phi_x = 2\pi (n_0 - 1) h_x / \lambda$; значок * обозначает операцию свертки и не зависит от того, попадает ли пространственная частота сигнала в область неустойчивости. Этот

шум всегда локализован в окрестности изображения. Поэтому можно считать, что его среднеквадратичное значение ограничивает S/N даже при $\Delta \xi_c \rightarrow 0$:

$$\frac{S}{N} < \int_{(r)} \tilde{\Phi}_x^2(r) * \tilde{\Phi}_x^2(r) d^2 r < \frac{\lambda^4}{(2\pi)^8} \left(\frac{2T}{3lk \theta_m} \right)^2 \frac{1}{\xi_p^4} \quad (31)$$

Для $\lambda = 0,56$ мкм, $\xi_0 \approx 6$ $S/N < 40$ дБ.

Отметим, что за счет нелинейного взаимодействия сигнала и шума в процессе проявления это отношение может ухудшаться.

Кроме перераспределения спектральной плотности шума, вызванного воздействием шума на сигнал, нелинейное взаимодействие меняет случайным образом амплитуду самого сигнала, т. е. приводит к появлению мультипликативного шума. К сожалению, этот шум еще практически не изучен и нет возможности найти его предельный уровень. По нашим оценкам он не должен превышать уровень случайного шума, описанного выше. Его влияние на качество изображения мало, ибо такой шум не создает помех в виде ореолов вокруг элементов изображения, а лишь увеличивает его зернистость.

Ряд особенностей по сравнению с обычными фотоматериалами имеет интермодуляционный шум ТС. Так, при $d < d_1$ характер нелинейных искажений и их уровень, как уже отмечалось выше, зависят от спектра регистрируемого сигнала. Поэтому для анализа интермодуляционного шума используем статистический подход: будем производить статистическое усреднение по многим реализациям $H(r)$. При этом корреляционные моменты выходного сигнала ТС $k(r)$ будут связаны посредством операторов ТС $F_1(\omega_1, \dots, \omega_l)$ с корреляционными моментами $\langle H(r_1) \dots H(r_n) \rangle$. Если $H(r)$ имеет гауссову статистику, то моменты любого порядка выражаются через $\langle H(r_1) H(r_2) \rangle$.

В качестве иллюстрации рассмотрим шумы фурье-голограммы на ТС случайного диффузного объекта ограниченных размеров (рис. 3). С этой целью используем подход Гудмена и Найта, обобщив его для сложных регистрирующих сред, описанных методом функциональных рядов Вольтерра.

Для такой голографической схемы $\langle H(r_1) H(r_2) \rangle$ однозначно связано с распределением интенсивности в плоскости объекта, а спектральная плотность восстановленного изображения пропорциональна корреляционной функции коэффициента пропускания ТС. Будем считать, что интермодуляционный и случайный шумы статистически независимы. Такое предположение должно быть справедливым для больших значений S/N , при которых можно не учитывать взаимодействие гармоник сигнала через гармоники шума, и малых нелинейных искажений.

Схематически распределение интенсивности в плоскости изображения, вычисленное по методу ФРВ, показано на рис. 4. Кривая 1 отражает линейный выходной сигнал, кривая 2 — полезную передачу объекта — полезный выходной сигнал, кривая 3 — распределение, которое также линейно зависит от сигнала, но со случайной, зависящей от самого сигнала, передаточной характеристикой. Эта составляющая интенсивности не искажает форму выходного сигнала и при визуальном наблюдении не воспринимается как шум. Кривая 4 описывает распределение интермодуляционного шума; отношение сигнал/шум (без учета случайного шума) определяется, следовательно, отношением интенсивности первого и третьего слагаемых. Кривые 4 и 5 относятся к распределению случайного шума в основном порядке дифракции (на частотах, входящих в область неустойчивости) и в окрестности изображения (за счет нелинейного взаимодействия сигнала и шума) соответственно.

Для интермодуляционного шума предельное значение S/N зависит прежде всего от дифракционной эффективности, размеров области пространственных частот, глубины модуляции заряда. Уровень этого шума увеличивается по мере расширения спектра регистрируемого сигнала. При $\Delta \xi_c \rightarrow 0$ предельное значение $S/N \leq 2/\eta^2$.

Более последовательный анализ шума может быть проведен численными методами на ЭВМ. Этот анализ проводился нами в два этапа. Сначала вычислялись нелинейные передаточные функции $G_l(\omega_1, \dots, \omega_l)$, при этом

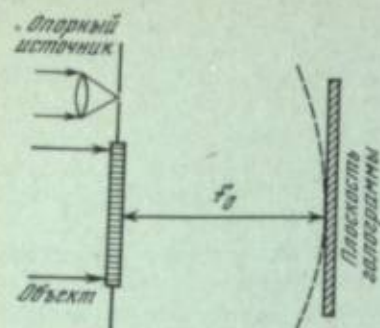


Рис. 3. Схема безлинзовой фурье-голограммы

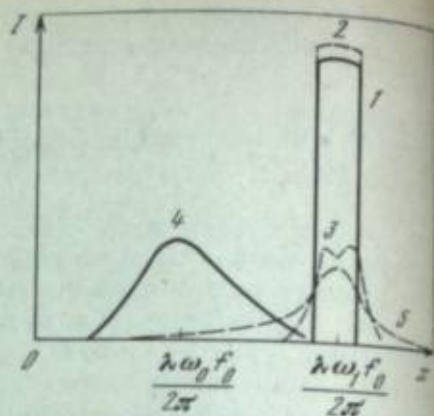


Рис. 4. Схема составляющих распределения интенсивности изображения

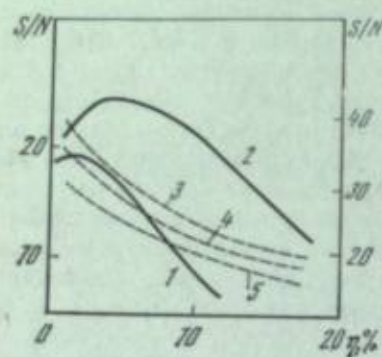


Рис. 5. Зависимости S/N от дифракционной эффективности при проявлении в области неустойчивости (левая шкала — сплошные кривые) и вне ее (правая шкала — пунктирные)

1, 2 — $d = 4$ мкм; $\Delta\xi = 1$; 1 — $\tau_s > |\tau_M|$; 2 — $\tau_s \sim 0,2 |\tau_M|$; 3 — $d = 1$ мкм; 3 — $\Delta\xi = 0,5$; 4 — 1; 5 — 2

мы ограничились расчетом трех первых функций. Затем эти функции аппроксимировали в окрестности спектра сигнала $\Delta\xi < 1$ аналитическими выражениями, которые использовали уже для конкретного расчета распределения интенсивности света в плоскости изображения и отношения сигнал/шум.

Примеры зависимости S/N от дифракционной эффективности, вычисленные для диффузного объекта, представляющего собой равномерно освещенную полосу бесконечной длины, показаны на рис. 5.

Интересно отметить, что при проявлении в области неустойчивости существует оптимальное значение η (по нашим оценкам в зависимости от параметров ТС $\eta = 1 \div 5\%$), при котором S/N максимально. В противном случае такого оптимума нет: шумы уменьшаются с уменьшением η , но не бесконечно — S/N ограничивается значением по формуле (31).

Анализ показал, что нет оптимального набора параметров, обеспечивающего абсолютный максимум S/N . Но существует ряд условных максимумов при наложении дополнительных условий, например ограничений на η , ψ/ψ_0 и т. д. В частности, если проявление ведется при $K > 0$ (что может быть условием получения достаточно высокой чувствительности) для слоев с непроводящей поверхностью ($d = 4$ мкм) максимальное значение $S/N \approx 20$ дБ для сигналов с полосой $\Delta f_c \approx 100$ мм⁻¹.

Для описания информационных свойств термопластической среды ее следует рассматривать как сложную информационную систему с глубокими и разветвленными обратными связями. Нелинейные и фильтрующие свойства термопластических сред не разделяются, и их нельзя однозначно описывать совокупностью передаточных и экспозиционных характеристик.

В качестве наиболее общего функционального языка описания термопластических сред может быть использован язык, построенный на основе нелинейных операторов Вольтерра. Эти операторы могут быть непосредственно определены из модели термопластической среды, которая включает как описание процессов преобразования регулярного сигнала, так и описание случайных шумов. Построенный функциональный язык подобен языку описа-

ния радиоэлектронных систем, что дает возможность использовать для анализа характеристик термопластических и других сложных нелинейных сред методы, накопленные в радиоэлектронике.

Операторы функционального языка связаны с известными числовыми информационными характеристиками качества регистрирующих сред: полочной регистрируемых пространственных частот, оптимальной пространственной частотой регистрируемого сигнала, информационной емкостью, информационной чувствительностью и голографической светочувствительностью, динамическим диапазоном, отношением сигнал/шум. Найдена связь указанных характеристик с операторами термопластической среды.

Важнейшей характеристикой термопластической среды, ограничивающей информационную емкость, информационную чувствительность, динамический диапазон и отношение сигнал/шум, является распределение спектральной плотности хаотической деформации поверхности термопластического слоя. Минимальный уровень этой спектральной плотности определяется гидродинамическими и электрическими флуктуациями в слое термопластика.

Анализ показал, что нельзя указать предельного значения практически ни одной из информационных характеристик. Эти значения зависят от ограничений, накладываемых на параметры термопластического слоя (прежде всего на толщину и электрические характеристики) и параметры сигнала, главным образом на его спектр. Причем требования к параметрам для улучшения предельного значения различных параметров не совпадают или даже противоречат друг другу. Например, уменьшение толщины увеличивает полосу пропускания, информационную емкость и информационную чувствительность. Вместе с тем происходит уменьшение голографической чувствительности и отношения сигнал/шум.

Все предельные параметры не могут быть достигнуты одновременно, так как приближение к предельным значениям одних характеристик сопровождается ухудшением других (увеличение полосы регистрируемых частот вызывает увеличение шума и уменьшение динамического диапазона, а улучшение отношения сигнал/шум и динамического диапазона сопровождается потерей чувствительности и т. д.). Однако полученные в работе результаты не дают еще возможности вычислить взаимосвязь всех предельных характеристик. Для этого необходимо решить (используя функциональный язык) многопараметрическую вариационную задачу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fellgett P. — J. Opt. Soc. Amer., 1953, vol. 43, p. 271—282.
2. Elias P. — J. Opt. Soc. Amer., 1953, vol. 43, p. 229—232.
3. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1978. 670 с.
4. Гудмен Дж. Введение в фурье-оптику. М.: Мир, 1970. 364 с.
5. Передача и обработка информации голографическими методами/Гуревич С. Б., Константинов В. Б., Соколов В. К., Черных Д. Ф. М.: Сов. радио, 1978. 304 с.
6. Kelly D. H. — J. Opt. Soc. Amer., 1960, vol. 50, p. 269—276.
7. Lin E. H. — J. Opt. Soc. Amer., 1971, vol. 61, p. 203—208.
8. Пупков К. А., Капалин В. И., Ющенко А. С. Функциональные ряды в теории нелинейных систем. М.: Книга, 1976. 448 с.
9. Kozma A. — Apt. acta, 1968, vol. 15, p. 527—551.
10. Прыжин Ю. А., Черкасов Ю. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 24, с. 23—25.
11. Prjachin Yu. A., Cherkasov Yu. A. — In: Pap. from the Intern. Congr. of Phot. Sci. Rochester: Rochester Inst. of Technol., 1978, p. 255—264.
12. Находкин Н. Г., Новоселец М. К. — В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1977, вып. 8, с. 3—14.
13. Находкин Н. Г., Новоселец М. К. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 279—289.
14. Находкин Н. Г., Новоселец М. К., Бутенко А. Д. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, с. 273—285.
15. Бутенко А. Д., Новоселец М. К. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 168—174.
16. Бутенко А. Д., Новоселец М. К. — В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1977, вып. 8, с. 109—118.
17. Находкин Н. Г., Новоселец М. К. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 24, с. 23—25.

- нематографии, 1977, т. 22, с. 367—371.
18. Назодкин Н. Г., Новоселец М. К. — В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред: Тез. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 24—25.
19. К. Шеннон. Математическая теория связи. — В кн.: Работы по теории информации и кибернетике. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 243.
20. Назодкин Н. Г., Новоселец М. К. — В кн.: 3-я Всесоюз. конф. по голографии. Ульяновск, 1978: Тез. докл. Л.: ЛНИФ, с. 291—292.
21. Барачевский В. А., Ковенков В. М. — В кн.: Регистрирующие среды для голографии. Л.: Наука, 1975, с. 26—41.
22. Назодкин Н. Г. — В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1969, вып. 2, с. 3—15.
23. Найденов В. П., Слободяник В. В., Федорова Л. И. и др. — В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1977, вып. 8, с. 85—90.
24. Назодкин Н. Г., Кувшинский Н. Г. — В кн.: Пространственные модуляторы света. Л.: Наука, 1977, с. 53—74.
25. Urbach J. S., Meier R. W. — Appl. Opt., 1969, vol. 8, p. 2269.
26. Назодкин Н. Г., Новоселец М. К. — Журн. научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 351—357.
27. Назодкин Н. Г., Новоселец М. К., Соколов Н. И. — В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1979, вып. 10, с. 121—131.

М. Т. Костышин

ПРЕДЕЛЬНАЯ РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ

Разрешающая способность обычных фотографических материалов определяется размерами зерна эмульсии. Светочувствительная система полупроводник — металл, как известно, состоит из тонких слоев полупроводника и металла [1]. Можно думать, что разрешающая способность системы будет определяться максимальными размерами кристаллитов металла или полупроводника. Это на самом деле имеет место в тех системах полупроводник — металл, в которых в качестве полупроводника служат поликристаллические вещества. Однако нередко в качестве полупроводника используют халькогенидные стекла, слои которых практически не имеют кристаллитов. Ясно, что предельная разрешающая способность таких фотографических материалов не может определяться размерами кристаллов вещества слоя полупроводника, а будет обусловлена величиной диффузионного пути (или глубиной выхода) возбужденных состояний вещества полупроводникового слоя. В обычных фотографических материалах разрешающая способность определяется размерами кристаллов только потому, что поликристаллы, в которых разыгрываются все процессы, имеют размеры меньше длины диффузионного пути возбужденных состояний галогенидов серебра.

Для исследования влияния возбужденных состояний полупроводника на светочувствительность систем полупроводник—металл рассмотрим зависимость светочувствительности этих систем от толщины слоя полупроводника.

Можно полагать, что величина светочувствительности будет каким-то образом коррелировать с количеством поглощенного света. В тонких слоях имеет осциллирующий характер количества поглощенного света от толщины слоя (рис. 1). В соответствии с этим и зависимость светочувствительности от толщины слоя полупроводника имеет осциллирующий характер (рис. 2) [2], что сильно усложняет установление связи светочувствительности и длины диффузионного пути возбужденных состояний. Однако если создать такие условия, при которых интерференцией можно пренебречь, то картина существенно прояснится. Этого можно добиться в том случае, когда коэффициент поглощения вещества слоя полупроводника настолько большой, что поглощение света происходит в основном вблизи передней поверхности слоя полупроводника, так что лучами, отраженными от границы раздела полупроводник—металл, практически можно пренебречь.

УДК 752

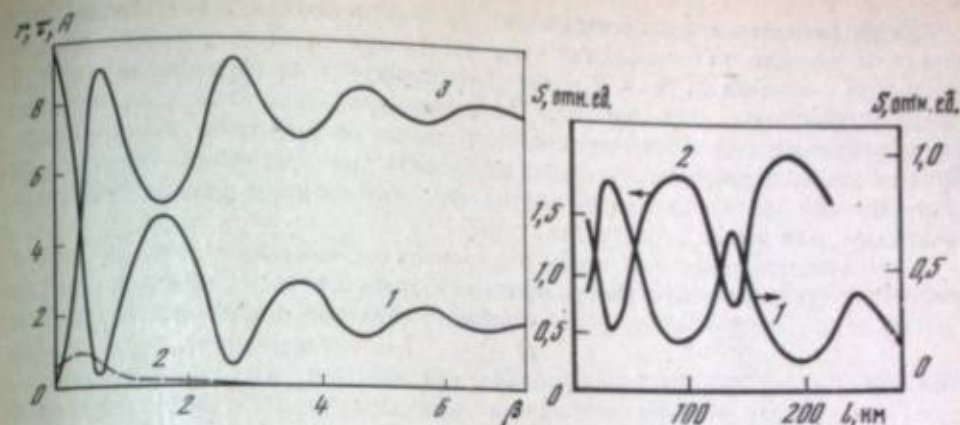
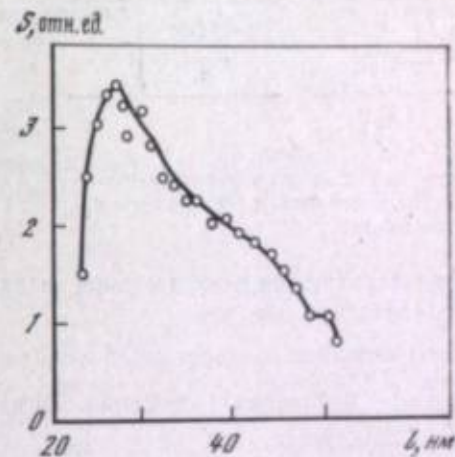


Рис. 1. Зависимость коэффициентов отражения r (1), пропускания τ (2) и поглощения $A = 1 - r - \tau$ (3) слоя от относительной толщины слоя $\beta = l/\lambda$ (l — толщина слоя, λ — длина волны)

Показатель преломления $n = 2,5$, поглощения $k = 0,4$

Рис. 2. Зависимость светочувствительности системы полупроводник — металл от толщины слоя полупроводника при слабом (1) и среднем (2) поглощении

Рис. 3. Зависимость светочувствительности системы полупроводник — металл от толщины слоя полупроводника (Ag_2S_3) в области сильного поглощения вещества полупроводникового слоя ($\lambda = 337$ нм)



Зависимость светочувствительности от толщины слоя полупроводника в этом случае представлена на рис. 3, из которого видно, что по мере увеличения толщины слоя полупроводника величина светочувствительности сначала растет, достигает при некоторой толщине максимума, а дальше начинает спадать.

Величина светочувствительности системы полупроводник — металл зависит от количества возбужденных состояний как в слое полупроводника, так и в слое металла. Исключением из этого может служить система, облучаемая в области прозрачности вещества полупроводникового слоя. В этом случае величина светочувствительности определяется эффективностью внутренней фотоэмиссии электронов из металлического слоя и эффективностью диффузии фотонов металла в слой полупроводника под влиянием поля, созданного частицами, выбитыми фотонами из металла и захваченными в слое полупроводника.

В качестве первого приближения рассмотрим систему полупроводник—металл, состоящую из двух граничащих друг с другом толстых (неинтерференционноспособных) слоев, с тем, чтобы избежать влияния интерференции. В этом случае интенсивность света на глубине x в слое полупроводника толщиной dx будет выражаться произведением интенсивности света, прошедшего границу раздела воздух — полупроводник, $I_0(1 - R_1)$ и функции распределения интенсивности по толщине полупроводника $f_r = \exp(-kx)dx$:

$$dI = I_0(1 - R_1) \exp(-kx)dx. \quad (1)$$

Введение функции распределения f_r в данном случае неоправданно. Однако в дальнейшем при рассмотрении светочувствительности систем полупроводник—металл, в которых слой полупроводника тонкий (интерференционноспособный), это усложнение приведет к значительному упрощению изложения.

Интенсивность света, прошедшего слой полупроводника и дошедшего до границы раздела полупроводник—металл, I_2 при переходе границы уменьшается до значения $I_2(1 - R_2)$, где R_2 — коэффициент отражения границы раздела полупроводник—металл. На начальном этапе при рассмотрении взаимодействия света с веществом полупроводникового слоя можно пренебречь светом, отраженным от границы раздела полупроводник—металл, а в слое металла (когда поглощает только он) — от границы раздела металл—подложка или металл—полупроводник.

Светочувствительность системы полупроводник—металл определяется так же, как и светочувствительность обычных фотографических материалов: как величина, обратная количеству света $H = It$, где I — интенсивность падающего света, а t — время, необходимое для образования определенного фотографического эффекта. В случае систем полупроводник—металл таким фотографическим эффектом будет либо изменение пропускания $\Delta\tau$ системы, либо изменение отражения Δr , связанное с диффузией некоторого числа (Q) атомов металла в слой полупроводника. Светочувствительность можно определить из выражения

$$S = Q/H = Q/It. \quad (2)$$

Для нахождения относительной величины светочувствительности можно воспользоваться тем, что

$$Q = a\Delta\tau, \quad (3)$$

где a — некоторая постоянная. Тогда

$$S = a\Delta\tau/It. \quad (4)$$

Расчет величины светочувствительности системы полупроводник—металл [3—5] в общем случае, когда в формировании светочувствительности принимают участие как вещество полупроводникового, так и металлического слоев, довольно сложен. Значительно проще рассчитать светочувствительность системы в области прозрачности вещества полупроводникового слоя, т. е. в том случае, когда светочувствительность системы определяется внутренним фотоэффектом из слоя металла, захватом эмитированных электронов на ловушках полупроводника и диффузией ионов металла в полупроводник. Допустим, что облучение ведется со стороны металла (рис. 4).

Для теоретического описания величины светочувствительности необходимо определить число атомов Q , которое переходит из слоя металла в слой полупроводника. Будем считать, что оно пропорционально числу возбуждений P , созданных за единицу времени светом в слое полупроводника и перешедших границу раздела полупроводник—металл за время облучения t , т. е.

$$Q = \gamma Pt, \quad (5)$$

где γ — коэффициент, обратно пропорциональный числу электронов, выбитых светом из металла, захваченных в слое полупроводника и израсходованных на то, чтобы вытянуть один ион металла из слоя металла в слой полупроводника. Тогда из равенств (2) и (5) получим

$$S = \gamma Pt/It = \gamma P/I. \quad (6)$$

Для того чтобы рассчитать Q , найдем число возбужденных состояний, созданных светом в слое металла за единицу времени и преодолевших границу раздела. Будем считать, что какое-то число возбужденных состояний, созданных светом в слое металла, приведет к эмиссии электронов (или дырок) из металла в полупроводник, захвату на ловушках полупроводника и по-

следующему выходу из металла в полупроводник частиц вещества металлического слоя.

Из уравнения (1) найдем интенсивность света dI , поглощенного в некотором слое толщиной dx , находящемся на расстоянии x от передней границы. Поглощенный свет dI создает $dP' = kdI/h\nu$ возбужденных состояний. До границы раздела металл—полупроводник из этих возбужденных состояний дойдет только некоторая часть, равная

$$B = \delta \exp[-(l-x)/L], \quad (7)$$

где l — толщина слоя металла; L — длина диффузионного пути; $l-x$ — расстояние от места возбуждения до границы раздела металл—полупроводник.

Иначе говоря, от слоя толщиной dx , находящегося на расстоянии x от границы раздела подложка—металл, до границы раздела металл—полупроводник дойдет следующее число возбужденных состояний:

$$dP = Bk dI = \delta\gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - R_1) k \exp(-kx) \exp\left(-\frac{l-x}{L}\right) dx, \quad (8)$$

а от всего слоя

$$P = \int_0^l Bk dI = \delta\gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - R_1) \frac{kL}{1 - kL} [\exp(-kl) - \exp(-l/L)]. \quad (9)$$

Легко видеть, что из выражений (6) и (9) следует

$$S = \delta\gamma \frac{1 - R_1}{h\nu} \frac{kL}{1 - kL} [\exp(-kl) - \exp(-l/L)]. \quad (10)$$

Аналогично можно рассчитать количество возбужденных состояний, созданных светом в слое металла и дошедших до границы раздела металл—полупроводник при облучении системы со стороны полупроводника. Интенсивность света, прошедшего границу раздела полупроводник—металл, равна

$$I_M = I_0(1 - R_1)(1 - R_2) \exp(-k_1 l_1), \quad (11)$$

где R_2 — коэффициент отражения границы полупроводник—металл; k_1 и l_1 — коэффициент поглощения и толщина слоя полупроводника соответственно.

Количество возбужденных состояний в слое металла толщиной dx , находящемся на расстоянии x_2 от границы раздела полупроводник—металл,

$$\frac{dI_M}{h\nu} = \frac{I_M}{h\nu} k_2 \exp(-k_2 x) dx. \quad (12)$$

Аналогично предыдущему будем считать, что из возбужденных состояний слоя металла только часть

$$B_2 = \theta \exp(-x_2/L_2), \quad (13)$$

а именно

$$dP_2 = k_2 B_2 dI_M/h\nu, \quad (14)$$

дойдет до границы раздела металл—полупроводник, пересечет границу и захватится на ловушках полупроводника, что приведет к выходу ионов металла в слой полупроводника.

Легко рассчитать, что

$$P_2 = \theta \frac{I_M}{h\nu} k_2 \int_0^l \exp[-(k_2 + 1/L_2)x] dx = \theta \frac{I_M}{h\nu} \frac{k_2 L_2}{1 + k_2 L_2} (1 - \exp[-(k_2 + 1/L_2)l_2]). \quad (15)$$

Прежде чем исследовать светочувствительность систем полупроводник—металл в общем, рассмотрим самый простой случай светочувствительности в области прозрачности вещества полупроводникового слоя. Здесь светочувствительность обусловлена только поглощением света в слое металла, эмиссией электронов из металла в полупроводник, захватом электронов в слое полупроводника центрами захвата и последующей диффузией положительно заряженных ионов металла в слой полупроводника к ловушкам.

При облучении системы полупроводник—металл со стороны полупроводника величина светочувствительности будет определяться соотношением (15), а при облучении со стороны металла — соотношением (10), в котором значения параметров относятся к веществу слоя металла. Как видно из уравнений, величина светочувствительности зависит от толщины слоя металла. Поэтому исследования зависимости светочувствительности от толщины слоя металла позволяют определить длину диффузионного пути (или глубину выхода) возбужденных состояний в веществе слоя металла. В этом случае длина диффузионного пути возбужденных состояний формально определяется строго.

В том случае, когда поглощает и вещество полупроводникового слоя, зависимость светочувствительности системы полупроводник—металл от толщины слоя полупроводника можно получить только приближенно. В выражении (15) $I_m/h\nu$ — число квантов, прошедших границу раздела полупроводник—металл. Если толщина слоя металла и длина волны постоянны, то число возбужденных состояний пропорционально $I_m/h\nu$, т. е. пропорционально числу квантов света, прошедших границу раздела полупроводник—металл и вступивших в металл. Остается записать количество продуктов реакции через P_1 и P_2 . На начальном этапе, когда слоя продуктов реакции еще нет, оно будет определяться по закону действующих масс в виде произведения $Q = P_1 P_2$, а светочувствительность, определяемая как по количеству продуктов реакции, так и по количеству израсходованного вещества слоя металла, будет пропорциональна произведению возбужденных состояний в веществах слоя как металла, так и полупроводника.

В общем случае светочувствительность системы полупроводник—металл следует записать в виде суммы светочувствительности S_m в области прозрачности вещества полупроводникового слоя и светочувствительности системы в области поглощения вещества исходного полупроводникового слоя S_{nm} , определяемой произведением числа возбужденных состояний, созданных светом, которым ведется облучение, как в слое полупроводника, так и в слое металла:

$$S_{\text{общ}} = S_m + S_{nm}, \quad (16)$$

где S_m^{\square} определяется из соотношения (15), а S_{nm} — произведением соотношений (15) и (10).

Соотношения (10) или (15) позволяют определить длину диффузионного пути из зависимости светочувствительности S от толщины слоя полупроводника l , если эти измерения вести при одной длине волны и при одинаковом изменении Δt . В частности, значение длины диффузионного пути можно определить по положению максимума светочувствительности из зависимости $S(l)$. В самом деле, из соотношений (10) следует, что кривая $S(l)$ имеет максимум при условии $l_{\text{max}} = L \ln kL/(kL - 1)$. Если в области больших толщин полупроводникового слоя с большим значением коэффициента поглощения в уравнении (10) господствует второй член ($k \gg 1/L$), то из наклона зависимости $\ln S(l)$ также можно определить длину диффузионного пути возбужденных состояний в полупроводнике: $L = \Delta l / \Delta \ln S$.

Проведенные измерения зависимости светочувствительности системы AgBr—Ag от толщины слоя AgBr позволили оценить длину диффузионного пути возбужденных состояний в AgBr по положению максимума в 330 нм [3]. Из наклона зависимости светочувствительности системы AgBr—Ag от толщины слоя в области после максимума длина диффузионного пути оказалась равной 200 нм.

Длина диффузионного пути возбужденных состояний в слоях AgBr, полученных осаждением выпаренного в вакууме AgBr, сильно отличается от значений L в кристаллах [6, 7], где диффузия дырок наблюдалась на расстояниях 0,5 мм. Это и понятно, поскольку в микрокристаллах диффузия возбужденных состояний на макроскопические расстояния невозможна. Длина диффузионного пути возбужденных состояний в слоях трехсернистого мышьяка, определенная из зависимости светочувствительности системы As_2S_3 —Ag от толщины слоя As_2S_3 при облучении в области сильного поглощения трехсернистого мышьяка по наклону участка после максимума, оказалась равной около 80 нм. Глубина выхода возбужденных состояний из металла в полупроводник (из Ag в As_2S_3) — около 25—30 нм [5].

В приведенном анализе рассматривается длина диффузионного пути для движения возбужденных состояний в направлении, перпендикулярном плоскости фотографического слоя. Поэтому, строго говоря, длина диффузионного пути возбужденных состояний будет определять разрешающую способность в этом направлении, т. е. продольную разрешающую способность. Однако ее можно принять также за верхний предел разрешающей способности систем полупроводник—металл и в плоскости пластинки. Другими словами, разрешающая способность в плоскости изображения систем полупроводник—металл, имеющих длину диффузионного пути L , будет не хуже, чем L^{-1} .

В реальных системах полупроводник—металл толщина слоев как полупроводника, так и металла невелика, так что в полупроводнике наблюдаются сильные интерференционные эффекты. Зависимость светочувствительности таких систем от толщины также будет сильно осциллировать, поэтому отражением света от границы раздела полупроводник—металл пренебрегать нельзя. Величину светочувствительности можно определить изложенным выше методом, если использовать распределение напряженности электрического поля в зависимости от расстояния до передней границы [8]. В этом случае, заменив количество возбужденных состояний на данной глубине полубесконечного пространства [1] на соответствующее значение для тонкого слоя [9], можно найти зависимость светочувствительности системы полупроводник—металл от толщины слоя полупроводника. Иными словами, в этом случае можно описать зависимость светочувствительности систем полупроводник—металл от толщины слоя полупроводника в той области спектра, в которой наблюдается интерференционная картина.

Для того чтобы определить разрешающую способность реальной системы полупроводник—металл в области поглощения вещества полупроводникового слоя, необходимо знать длину диффузионного пути вещества полупроводникового слоя. Для этого надо исследовать зависимость светочувствительности системы полупроводник—металл от толщины слоя полупроводника. В общем виде выражение для светочувствительности системы полупроводник—металл в области поглощения вещества полупроводникового слоя будет описываться соотношением (16), в котором величину S_m можно пренебречь.

Поскольку в выражении для зависимости светочувствительности от толщины слоя полупроводника длина диффузионного пути возбужденных состояний служит параметром, то подбором этого параметра можно добиться того, чтобы контрастность или видимость картины, полученная экспериментально, совпадала с расчетными значениями. Определенное с помощью такого метода значение длины диффузионного пути возбужденных состояний в системе As_2S_3 —Ag равно 12—13 нм. Как было сказано выше, глубина выхода возбужденных состояний из слоя металла достигает 25—30 нм, поэтому предельное значение разрешающей способности систем As_2S_3 —Ag не хуже $2 \cdot 10^4 \text{ мм}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костишин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф. — ФТТ, 1966, т. 8, с. 571.
2. Костишин М. Т., Романенко П. Ф. — Укр. физ. журн., 1968, т. 13, с. 1345—1349.

3. Костышин М. Т., Стронский А. В., Индустный И. З., Завида В. П. — Укр. физ. журн., 1978, т. 23, с. 844—848.
4. Goldschmidt D., Rudman P. S. — J. Non-Cryst. Solids, 1976, bd. 22, blz. 229.
5. Костышин М. Т., Минько В. И. — Укр. физ. журн., 1980, т. 25, с. 334.
6. Henkeroth U., Skpitz P. — Phys. status solidi, 1966, Bd. 13, N 1, S. 285—291.
7. Georgiev M., Mallnovski J. — J. Phys. and Chem. Solids, 1967, vol. 28, N 6, p. 931—938.
8. Костышин М. Т., Касарум О. П. — Укр. физ. журн., 1980, т. 25, с. 292—295.
9. Розенберг Г. В. Оптика тонкослойных покрытий. М.: Физматгиз, 1958, с. 104.

Г. Н. Ганчо, Э. Б. Моцкус, Н. А. Федорова,
И. А. Морозов

УДК 772.0

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА С ЖИДКИМ ПРОЯВЛЕНИЕМ НА ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЛОЯХ

В статье анализируются физические ограничения предельных характеристик изображений, получаемых на электрофотографических слоях (ЭФС) из прозрачных органических фотополупроводников при жидком методе проявления. Электрофотографический процесс (ЭФ-процесс) на органических ЭФС уже имеет практическое применение. Он использован для изготовления одноцветных [1] и многоцветных [2] диапозитивов, находит применение в микрофильмировании [3—5].

Исследования по электрофотографии на органических ЭФС ведутся в трех основных направлениях. Одно направление — изучение характеристик проявленных изображений в зависимости от условий проведения операций ЭФ-процесса [4—6]. Другие направления — изучение физических свойств органических ЭФС [7—9] и электрокинетических параметров жидких проявителей [10—12].

Взаимосвязь характеристик стадий экспонирования и проявления в ЭФ-процессе, с одной стороны, и свойств органических ЭФС и проявителей — с другой, в совокупности определяют качество проявленного изображения.

В статье проводится анализ указанных взаимосвязей с целью выявления предельных возможностей ЭФ-процесса. Рассмотрены основные стадии ЭФ-процесса и параметры получаемых изображений — оптическая плотность, разрешающая способность, резкость передачи границ элементов изображения и т. п.

ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

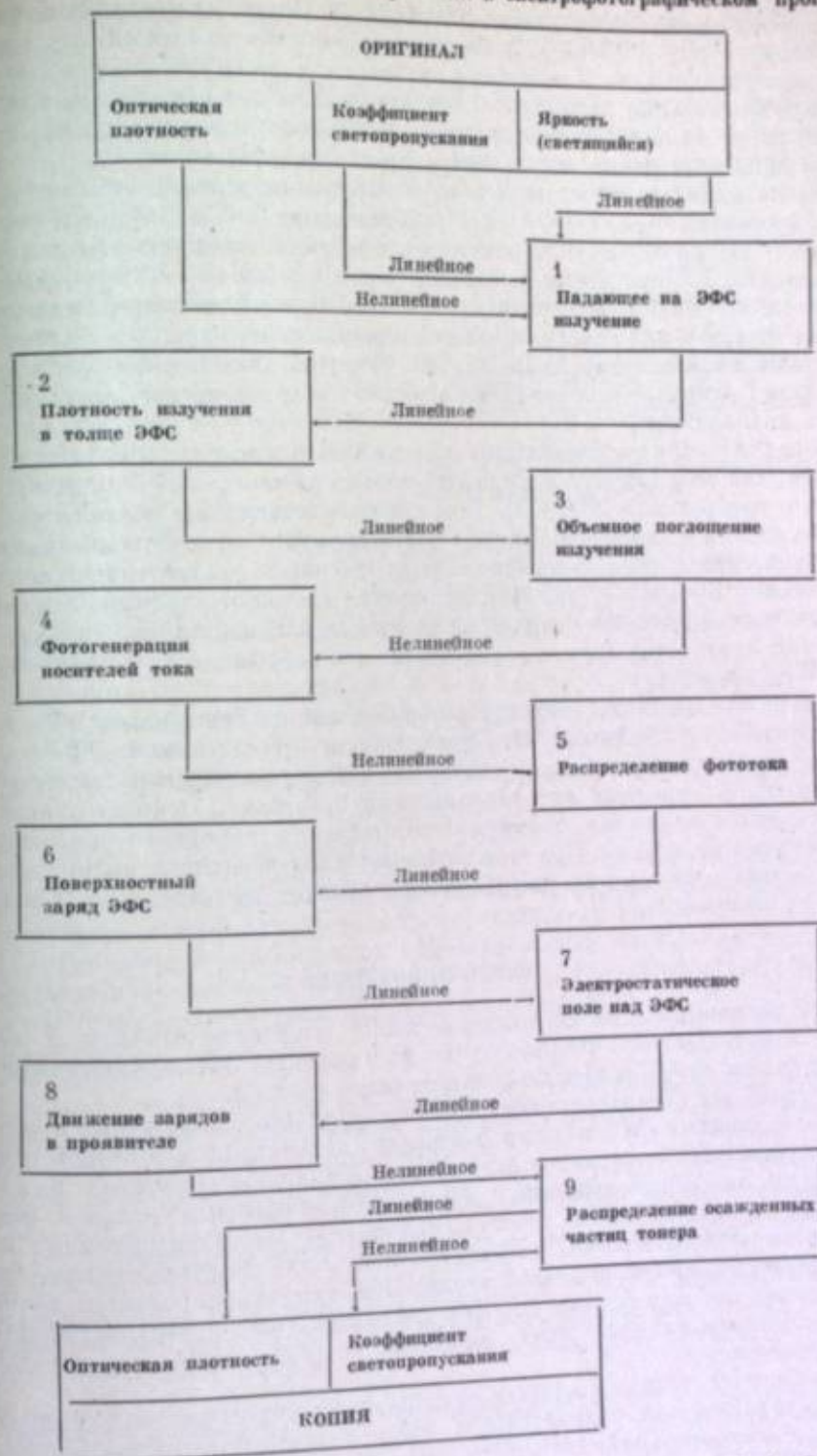
Простейший ЭФ-процесс состоит из трех основных операций: равномерная зарядка ЭФС, экспонирование, проявление [13]. Практически еще добавляют операцию закрепления проявленного изображения.

Рассмотрим физические преобразования изображения в ЭФ-процессе (см. схему). Можно выделить три основных этапа:

1) переход от параметров оригинала к распределению наложенной на ЭФС интенсивности излучения; 2) формирование зарядного изображения в виде распределения зарядов на поверхности ЭФС; 3) проявление зарядного изображения.

Первый этап является общим для всех процессов записи информации на светочувствительные слои. Обусловленные этим этапом ограничения предельных характеристик ЭФ-процесса могут быть выявлены, например, путем анализа ЧКХ оптической системы. Теория и практика этого вопроса хорошо разработаны и здесь не рассматриваются. Отметим, что этот переход является линейным, если в качестве входного сигнала берется коэффициент светопропускания или яркость светящегося оригинала, и нелинейным, если — оптическая плотность.

Схема физических преобразований изображения в электрофотографическом процессе



Второй этап включает пять преобразований (1—2, 2—3, 3—4, 4—5, 5—6) на схеме. Преобразования 1—2, 2—3, связанные с рассеянием и поглощением света в материале слоя, могут быть описаны уравнением переноса излучения и являются линейными [14]. Фотогенерация свободных дырок и электронов (преобразование 3—4) рассматривается на основе квантовомеханических свойств молекул и надмолекулярной структуры фотополупроводниковых слоев [15]. Это преобразование, как правило, является сугубо нелинейным. Механизм фотогенерации носителей относится к самим

органическим ЭФС и здесь не рассматривается, используются только результаты, необходимые для изучения ЭФ-процесса. Переход к фототоку и поверхностному заряду ЭФС (преобразования 4—5, 5—6) достаточно строго описывается уравнениями Максвелла в квазистатическом приближении [16—18]. Эти преобразования являются нелинейными, так как в неоднородном поле неравномерного поверхностного заряда ЭФС происходит искривление траекторий движения носителей и перераспределение фототока.

Проявление электростатического изображения (третий этап) включает преобразования 6—7, 7—8, 8—9. Преобразование 6—7 от заряда к электростатическому полю над ЭФС описывается в рамках электростатики, хорошо изучено [19, 20] и является линейным. Преобразование 7—8 от электростатического поля в объеме проявителя к полю скоростей движения заряженных частиц тонера обычно рассматривается в рамках электрофореза и в этом приближении является линейным [21, 22]. (Учет обеднения проявителя и возникающих в процессе проявления объемных зарядов делает это преобразование нелинейным.)

Переход 8—9 к распределению осажденных частиц тонера является нелинейным, так как частицы осаждаются только на тех участках, где они движутся к поверхности ЭФС [23]. Там, где поле отталкивает частицы от ЭФС, нет осаждения и какой-либо связи с полем скрытого зарядного изображения.

Оптическая плотность на «просвет» слоя осевших частиц тонера подчиняется закону Бугера — Бера [12], и поэтому переход от распределения осажденных частиц тонера к оптической плотности копии (или спектральной оптической плотности) является линейным, а к коэффициенту светопропускания — нелинейным.

Около половины физических преобразований изображения в ЭФ-процессе являются нелинейными. Это препятствует применению к ЭФ-процессу теории передачи информации в линейных системах и требует развития дополнительных собственных методов описания процесса¹. Основным является теоретическое описание формирования скрытого зарядного изображения и кинетики проявления. При этом возникает и задача анализа нелинейностей, приводящих к искажению изображений и ограничению предельных возможностей ЭФ-процесса.

ЭКСПОНИРОВАНИЕ

При экспонировании поглощенное в ЭФС излучение вызывает фотогенерацию носителей тока. Фототок приводит к разрядке ЭФС и, таким образом, формируется скрытое зарядное изображение (рис. 1).

Предельные характеристики скрытого зарядного изображения определяются следующими физическими факторами: дискретным характером начального заряда ЭФС, рассеянием излучения в ЭФС и на его границах, распределением поглощения излучения в объеме ЭФС, квантовым выходом фотогенерации носителей тока и его зависимостью от электрического поля, транзитом носителей в ЭФС (захват, рекомбинация, диффузия), искривленном траекторий движения носителей в толще ЭФС при экспонировании, темновой генерацией носителей тока, дрейфом носителей вдоль поверхности ЭФС.

Рассмотрим влияние этих факторов на предельные характеристики ЭФ-процесса.

При зарядке ЭФС в коронном разряде на его поверхности адсорбируются положительные или отрицательные ионы различной валентности. Максимальное значение напряженности поля в органических ЭФС составляет $\sim (1-2) \cdot 10^5$ В/мм, при этом среднее расстояние между одно- или двухвалентными ионами $\delta \approx 10^{-5}$ мм ≈ 10 нм. Полагая, что минимальная ширина линий изображения должна быть в 5—10 раз больше межионного расстояния, мы приходим к заключению, что дискретный характер заряда ЭФС гипотетически может ограничить разрешающую способность ЭФ-процесса зна-

чением $n_{\max} = [(10-20)\delta]^{-1} \approx (5-10) \cdot 10^3$ мм⁻¹. Эта оценка весьма близка к экспериментальному значению разрешающей способности $2,8 \cdot 10^3$ мм⁻¹, полученному термопластическим способом на органическом ЭФС из поливинилкарбазола (ПВК) [24].

Флюктуации числа фотонов из-за относительно низкого квантового выхода фотогенерации, вероятно, не ограничивают предельных характеристик ЭФ-процесса. В этом смысле ЭФ-процесс отличается от галогеносеребряной фотографии, где флюктуации фотонов играют существенную роль [25], хотя органические ЭФС в определенной мере физически эквивалентны одноярусной фотоэмульсии [26].

Рассеяние излучения в органических ЭФС незначительно и может быть вызвано мельчайшими сферолитами полимера, причем индикатриса рассеяния сильно вытянута вперед [27]. Во всяком случае, рассеяние в органических ЭФС меньше, чем в голографических фотоматериалах, где при размере зерен 5—10 нм разрешающая способность достигает $(5-10) \cdot 10^3$ мм⁻¹ [28]. Таким образом, можно предполагать, что рассеяние излучения в оптически однородных органических ЭФС практически не ограничивает предельных характеристик ЭФ-процесса.

Поглощение излучения и квантовый выход фотогенерации носителей тока определяют фоточувствительность ЭФС и ЭФ-процесса в целом. В квазистационарном режиме световой разрядки ЭФС его фоточувствительность по критерию полуспада потенциала имеет значение [16]

$$S_{0,5} = \frac{(n-1) \epsilon \beta_0 |E_0|^{n-1} [1 - \exp(-kh)] (1-R)}{\epsilon_0 \epsilon_1 (2^{n-1} - 1) w_k} \quad (1)$$

где E_0 — начальное электрическое поле в ЭФС; w_k — энергия кванта; k, h — соответственно показатель поглощения и толщина ЭФС; R — его коэффициент отражения; e — абсолютное значение заряда электрона; $\epsilon_0 \epsilon_1$ — диэлектрическая проницаемость ЭФС; β_0 и n характеризуют полевую зависимость квантового выхода фотогенерации носителей тока $\beta(E)$:

$$\beta(E) = \beta_0 |E|^n \quad (2)$$

Для органических ЭФС на основе ПВК или полиэпоксипропилкарбазола (ПЭПК) в видимой области спектра показатель степени $n \approx 2 \div 3$ и $\beta \approx 10^{-1} \div 10^{-3}$ при $E_0 \approx 100$ В/мм [7, 29, 30].

Расчет по формуле (1) показывает, что при $n=2, \epsilon_1=3, kh \geq 1, R=0,1, E_0=100$ В/мм и при 100%-ном квантовом выходе максимальная теоретическая фоточувствительность $S_{0,5}|_{\max} \approx 120$ ($\lambda=450$ нм) и 200 м²/Дж ($\lambda=750$ нм).

В органических ЭФС даже самая эффективная сенсibilизация в видимой области спектра пока дает квантовый выход фотогенерации не более 10—50%, а в длинноволновой части видимой области квантовый выход еще меньше [29].

Перейдем к анализу кинетических явлений при дрейфе фотогенерируемых носителей в толще ЭФС. Обычно считают, что носители движутся по силовым линиям поля [17, 18, 31, 32]. Действительно, при толщине ЭФС около 5 мкм и подвижности около 10^{-10} м²/(В·с) в поле 50 В/мм по формуле Эйнштейна и диффузионный сдвиг даже для носителей, генерируемых вблизи подложки, около 0,07 мкм [31]. Он может сказываться лишь на частотах около $(5-10) \cdot 10^3$ мм⁻¹.

Скорость световой разрядки ЭФС определяется нормальной компонентой фототока у поверхности ЭФС, которая пропорциональна суммарной фотогенерации носителей вдоль их траектории движения. Теоретическая модель, учитывающая искривление траекторий в толще ЭФС при его неравномерном



Рис. 1. Схема экспонирования ЭФС и принятая система координат

¹ В схеме преобразований не рассмотрена операция зарядки ЭФС, так как зарядка является в общем подготовительной операцией и прямо не связана с передачей изображения в ЭФ-процессе.

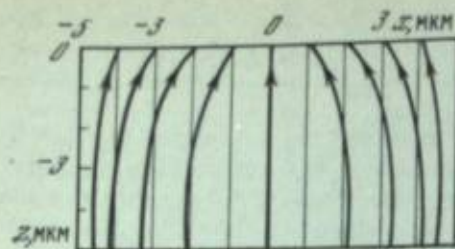


Рис. 2. Искривление траекторий движения фотоносителей в толще ЭФС при экспонировании изображения синусоидальных линий абсолютного контраста частотой 100 мм^{-1}
 ЭФС — $h = 5 \text{ мм}$; $\epsilon_4 = 3$; $\beta \sim |E|^n$; экспозиция $H = 2H_{0,5}$.

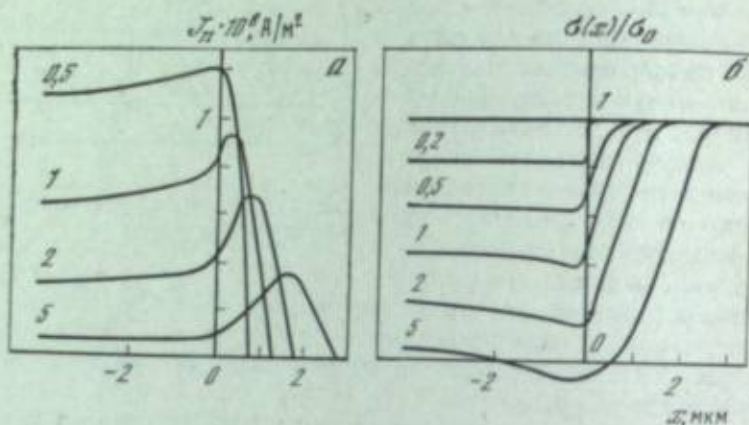


Рис. 3. Распределение нормальной компоненты фототока у поверхности ЭФС (а) и изменение его поверхностного заряда (б) при экспонировании идеального края
 Цифры у кривых — экспозиция в ед. $H/H_{0,5}$; ЭФС — $h = 5 \text{ мм}$; $\epsilon_4 = 3$; $\beta \sim |E|^n$

поверхностном заряде и полевую зависимость квантового выхода (2), приводит к следующему выражению для скорости световой разрядки [31]:

$$\frac{\partial \sigma(\mathbf{r}_n, t)}{\partial t} = \frac{ek\beta_0}{w_k} E_z(\mathbf{r}_n, t) \int_0^{s_0} I(\mathbf{r}(s)) |E(s, t)|^{n-1} ds, \quad (3)$$

$$\mathbf{r}(0) = \mathbf{r}_n, \quad \mathbf{r}(s_0) = \mathbf{r}_n,$$

где $\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_n$ — радиус-векторы конца и начала траектории движения носителей (\mathbf{r}_n — на поверхности ЭФС и \mathbf{r}_n — на подложке); s — координата вдоль траектории от ее начала; s_0 — длина всей траектории; σ — поверхностный заряд ЭФС; E_z — нормальная (z) компонента поля; I — интенсивность излучения в толще ЭФС.

Анализ силовых линий поля показывает, что в толще ЭФС они искривлены и стягиваются к участкам ЭФС с наибольшим зарядом (рис. 2). Это приводит к искажениям и ограничению предельных характеристик зарядного изображения.

При экспонировании синусоидальных линий из-за искривления траекторий фототок перераспределяется на неосвещенные линии и соответственно уменьшается на освещенных линиях. Если полевая зависимость квантового выхода фотогенерации не учитывается, то спад заряда на освещенных линиях уменьшается и контраст зарядного изображения синусоидальных линий на частотах выше $50-100 \text{ мм}^{-1}$ падает. Но это уменьшение контраста ограничено и на более высоких частотах уже не зависит от частоты [17].

Как показал теоретический анализ [31], в органических ЭФС с показателем степени полевой зависимости квантового выхода $n = 2 \div 3$ имеет место другая ситуация. На высоких частотах заряд неосвещенных линий увеличивает поле в толще ЭФС и под разряженными освещенными линиями. Это приводит к большей фотогенерации, и, хотя часть носителей из-за искривленность траекторий уходит в стороны на неосвещенные линии, тем не менее скорость разрядки освещенных линий возрастает. На низких частотах этот эф-

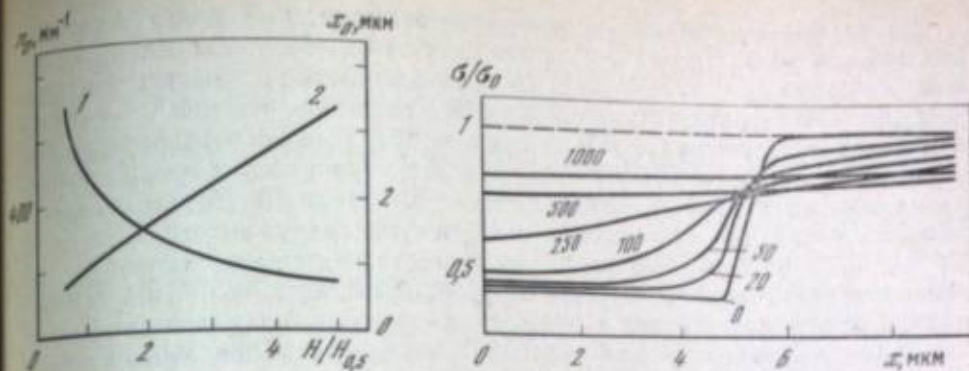


Рис. 4. Максимальная частота эффективной полосы пропускания ν_0 (1) и ширина зоны размытия края x_0 (2) в зарядном изображении края
 ЭФС — $h = 5 \text{ мм}$; $\epsilon_4 = 3$; $n = 2 \div 3 (\beta \sim |E|^n)$

Рис. 5. Размытие зарядного изображения линии шириной 10 мм в результате дрейфа зарядов по поверхности ЭФС
 ЭФС — $h = 5 \text{ мм}$; $\epsilon_4 = 3$. Цифры у кривых — время (с) хранения зарядного изображения линии после окончания экспонирования. Ввиду симметрии показана половина линии

фект не играет роли. Другими словами, контраст на высоких частотах оказывается выше, чем на низких, и увеличивается на 20—30% [31].

При экспонировании реальных изображений со случайной структурой искривление траекторий приводит к размытию резких границ элементов изображения. Моделирование передачи резкости границ проведено на примере экспонирования идеального края [18] и края не абсолютного контраста с различным оптическим размытием [32]. Численное решение (3) показало, что носители, фотогенерируемые в освещенной области ЭФС, дрейфуют в толще слоя и переходят через границу изображения края в неосвещенную область, при этом на границе фототок максимален (рис. 3). Размытие края составляет 20—40% толщины ЭФС и растет с увеличением экспозиции. Получаемое размытие края при толщине ЭФС около 5 мм соответствует эффективной полосе пропускания до $300-500 \text{ мм}^{-1}$ при экспозиции $H \approx (1 \div 2) H_{0,5}$ и снижается до $150-180 \text{ мм}^{-1}$ при $H \approx (4 \div 5) H_{0,5}$ (рис. 4).

Приведенные данные показывают, что искривление траекторий в толще ЭФС не ограничивает разрешения при экспонировании решетки линий и в то же время не позволяет получить резкую границу при экспонировании изображения края. Такое необычное сочетание объясняется тем, что искривление траекторий носителей тока зависит от пространственного распределения излучения в экспонируемом изображении.

Время хранения информации, например при записи с экрана электронно-лучевой трубки, и сохранность зарядного изображения после экспонирования определяются двумя факторами: темновая термостимулированная генерация носителей и дрейф зарядов по поверхности ЭФС. Первое уменьшает контраст, а второе приводит к размытию зарядного изображения [33].

Темновой спад в органических сенсibilизированных ЭФС зависит от значающей генерации ограничивает предельное время хранения информации до десятков минут.

Размытие изображения из-за поверхностного дрейфа описывается уравнением непрерывности

$$\frac{\partial \sigma(x, t)}{\partial t} = -\mu_t \frac{\partial [E_t(x, t) \sigma(x, t)]}{\partial x}, \quad (4)$$

где μ_t — эффективная поверхностная подвижность для дрейфа зарядов по поверхности ЭФС; E_t — тангенциальная (x) составляющая поля на поверхности.

Поверхностная подвижность для селеновых ЭФС около $10^{-12} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [34]. Насколько нам известно, для органических ЭФС эффективную поверхностную подвижность еще не определяли.

Из численного решения (4) видно, что поверхностный дрейф играет существенную роль. На рис. 5 показано размытие изображения линии шириной 10 мкм при $\mu_t = 10^{-14} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Линия практически расплылась примерно за 1 мин. Экспериментальные исследования показали, что при отрицательной зарядке органических ЭФС на основе комплекса с переносом заряда полиэпоксикарбазола (ПЭПК) + (3—5) мол. % тринитрофлуоренона (ТНФ) время размытия таких линий колеблется от 10—40 с до 10—20 мин. Следовательно, оценка для эффективной поверхностной подвижности составляет $10^{-13} - 10^{-15} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ (изменения подвижности связаны с состоянием поверхности ЭФС, неконтролируемой адсорбцией влаги, и, возможно, с изменением химического состава поверхности и структуры полимера из-за окисления и др.). Отметим, что для этих же ЭФС подвижность электронов в объеме составляет примерно от 10^{-19} до $10^{-12} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [30].

Таким образом, предельное время хранения информации на органических ЭФС определяется в основном дрейфом зарядов по поверхности. Для времени хранения около 10 мин поверхностная подвижность должна быть не более $10^{-15} \text{ м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Из проведенного анализа стадии экспонирования видно, что предельные характеристики скрытого зарядного изображения достаточно высоки: чувствительность до $10^2 \text{ м}^2/\text{Дж}$, разрешающая способность до $(5-10) \cdot 10^3 \text{ мм}^{-1}$ (для изображения решетки линий), размытие границ 20—40% толщины ЭФС, время хранения информации до десятков минут. Эти теоретические оценки показывают, что в сравнении с достигнутым имеются значительные возможности повышения чувствительности и разрешающей способности ЭФ-процесса на органических ЭФС.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ СКРЫТОГО ЗАРЯДНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Важные закономерности ЭФ-процесса могут быть поняты в результате анализа пространственного распределения электростатического поля зарядного изображения, так как именно распределение поля в объеме проявителя определяет эффективность проявления и, в конечном счете, качество визуализированного изображения.

При проявлении электрофотографическая система в общем состоит из ряда диэлектрических слоев: слой фотополупроводника на токопроводящей подложке (возможен промежуточный подслой между ними в гетероструктурах); защитный слой на фотополупроводнике (присутствует не всегда); слой жидкого проявителя, либо ограниченный контрэлектродом, либо имеющий конечную толщину и граничащий с полубесконечной воздушной средой. Электростатическое поле зарядного изображения есть сумма полей от поверхностных зарядов на границах раздела, объемных зарядов слоев и зарядов экранирования в проводящей подложке и на контрэлектроде. Дополнительное равномерное поле может быть создано подачей напряжения между подслоем и контрэлектродом.

Анализ распределения поля зарядного изображения удобно производить с помощью амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) преобразований заряд — потенциал и заряд — поле.

Потенциал в общем виде выражается через функцию Грина уравнения Пуассона

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Omega(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (5)$$

где φ — потенциал; G — функция Грина; Ω — плотность зарядов (поверхностных и объемных).

Система плоскопараллельных слоев, а следовательно и функция Грина, обладает осевой симметрией. Это сразу дает возможность конкретизировать общее выражение (5). Выберем координаты x, y параллельно, а координату z перпендикулярно к границам раздела слоев. Осевая симметрия означает,

что функция Грина зависит от проекции расстояния $(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ на плоскость (x, y) :

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G[z, z', \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}], \quad (6)$$

и потому интеграл в уравнении (5) есть свертка по переменным x', y' :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int_z (G * \Omega) dz'$$

Это выражение с помощью фурье-преобразования можно записать в виде

$$\varphi = F^{-1} \left(\int_z \{H(z, z', \sqrt{\omega^2 + p^2}) F[\Omega]\} dz' \right),$$

где F, F^{-1} — операторы прямого и обратного фурье-преобразования, а фурье-преобразование функции Грина $H = F[G]$ имеет смысл АЧХ преобразования заряд — потенциал.

Электростатическое поле с учетом уравнения (6) запишется в виде

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\text{grad } \varphi = F^{-1} \left(\int_z \{\mathbf{K} \cdot F[\Omega]\} dz' \right),$$

где

$$\mathbf{K} = i(j\omega H) + j(jpH) + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} H = -F[\text{grad } G]$$

есть векторная АЧХ заряд — поле, естественным образом связывающая скалярную функцию распределения зарядов с вектором электростатического поля.

Векторная АЧХ \mathbf{K} есть фурье-преобразование от градиента функции Грина. Ее компоненты-функции есть АЧХ для соответствующих компонент поля. Наибольший интерес для анализа процесса проявления представляют АЧХ нормальной компоненты поля K_n и ее фурье-преобразование E_n :

$$K_n = \frac{\partial}{\partial z} H = F[E_n], \quad E_n = F^{-1}[K_n].$$

В интерпретации для ЭФ-процесса зависимость функций K_n, E_n от нормальной координаты z рассматривается как параметрическая, а основными аргументами считаются тангенциальные координаты x, y или пространственные частоты ω, p . По тангенциальным координатам переход от одномерного распределения зарядов к двумерному в силу выражения (6) осуществляется простой заменой $\omega \rightarrow \sqrt{\omega^2 + p^2}$, и потому без потери общности можно рассматривать зависимости только по одной частотной координате ω .

Приведенные выражения включают интегрирование объемных зарядов по нормальной координате. В связи с недостаточными экспериментальными исследованиями распределения объемных зарядов в реальных ЭФС обычно ограничиваются изучением только поверхностных зарядов [22, 35]. Если поверхностные заряды сосредоточены на одной плоскости — поверхности ЭФС, то формулы значительно упрощаются:

$$\varphi = F^{-1}[H \cdot F[\sigma]] = G * \sigma, \quad \mathbf{E} = F^{-1}[\mathbf{K} \cdot F[\sigma]] = \mathbf{E}' * \sigma, \quad (7)$$

где $\mathbf{E}' = -\text{grad } G = F^{-1}[\mathbf{K}]$.

Обычно имеется двухслойная система: ЭФС с толщиной фотополупроводникового слоя h и слой проявителя толщиной d , ограниченный контрэлектродом. Для компонент поля в слое проявителя АЧХ имеют вид (заряды расположены на поверхности ЭФС) [19, 20]:

$$K_t = 2A \text{sh } \omega h \cdot \text{ch } \omega'(d-z) \quad K_z = -2jA \text{sh } \omega h \cdot \text{sh } \omega(d-z),$$

где $A = [\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2) \text{sh } \omega(h+d) + \epsilon_0(\epsilon_1 - \epsilon_2) \text{sh } \omega(d-h)]^{-1}$; ϵ_2 — диэлектрическая проницаемость проявителя. Ось z направлена в глубь слоя проявителя и $z = 0$ на поверхности ЭФС.

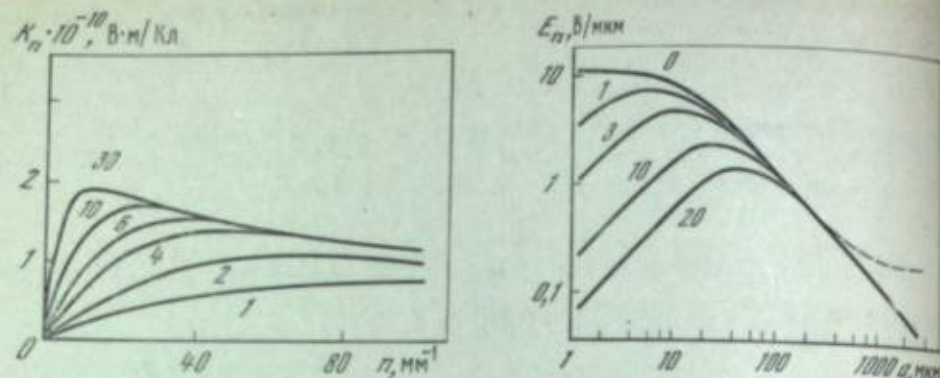


Рис. 6. Амплитудно-частотные характеристики для нормальной компоненты поля над поверхностью ЭФС на расстоянии 1 мм

Расстояние до контрэлектрода 0,2 мм; $\epsilon_1 = 3$; $\epsilon_2 = 2,2$. Цифры у кривых — толщина ЭФС, мм

Рис. 7. Нормальная компонента поля по центру зарядного изображения прямоугольной линии в зависимости от ширины линии

Цифры у кривых — расстояние до поверхности ЭФС; ЭФС — $\epsilon_1 = 3$; $\Delta V = 100$ В. Проявитель — $\epsilon_2 = 2$. Пунктир — контрэлектрод на расстоянии 0,5 мм от поверхности ЭФС

Если контрэлектрод отсутствует или он установлен достаточно далеко от ЭФС, так что $2\omega d \gg 1$ и $z \ll d$, то выражения наиболее простые:

$$K_n = \frac{1 - \exp(-2|\omega|h)}{\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2)[1 + B \exp(-2|\omega|h)]} \exp(-|\omega|z),$$

$$K_t = -jK_n \operatorname{sign} \omega, \quad (8)$$

где $B = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$.

В дальнейшем при анализе проявления микроизображений используют более простые выражения (8), так как при обычном расстоянии до контрэлектрода $d \geq 0,2$ мм для частот выше $3-5 \text{ мм}^{-1}$ $2\omega d \gg 10$ и погрешность не превышает 0,01%.

Пример АЧХ нормальной компоненты поля дан на рис. 6. На высоких частотах АЧХ быстро уменьшается, что связано с асимптотическим множителем в АЧХ $\exp(-|\omega|z)$. Характерным является расстояние от поверхности ЭФС около 0,5—1 мм, равное приблизительно толщине осевших частиц тонера с оптической плотностью $D \approx 1$. На этом расстоянии при толщине ЭФС 2—5 мм можно добиться почти равномерного значения АЧХ в диапазоне 50—100 мм^{-1} . Такой диапазон соответствует штриховым микроизображениям с высотой символов 0,1—0,5 мм или линиям шириной 0,01—0,05 мм. Уменьшение толщины ЭФС приводит к снижению поля над слоем, особенно на частотах ниже 20—30 мм^{-1} , и, следовательно, к понижению эффективности проявления крупных деталей. Это повышает разрешающую способность ЭФ-процесса, так как меньше сказываются неравномерности зарядки, экспозиции и т. п. Детальный анализ поля решетки из трех штрихов показал, что для увеличения разрешающей способности толщину ЭФС следует уменьшать до нескольких микрометров и для толщины 0,5—1 мм при жидком проявлении возможно получение разрешающей способности около 500—1000 мм^{-1} [23]. Экспериментально на селеновом ЭФС толщиной 0,3 мм получено разрешение 630 мм^{-1} [36].

Уменьшение АЧХ заряд — поле на высоких и низких частотах приводит к тому, что в ЭФ-процессе при записи штриховых микроизображений есть оптимальная ширина линий, у которых оптическая плотность максимальна. Оптимальная ширина линий соответствует максимуму в зависимости поля зарядного изображения линии от ее ширины (рис. 7). Расчет показал, что оптимальная ширина уменьшается с уменьшением толщины ЭФС, однако при этом падает и величина электростатического поля линий. Для жидкого проявления в объеме проявителя необходимо создать поле около 0,1—1 В/мм.

Анализ поля линий показывает, что это ограничивает минимальную толщину ЭФС от 0,1 до 0,5 мм (начальный потенциал зарядки около 10—50 В), а передаваемые ЭФ-процессом предельно тонкие линии будут иметь ширину около 0,2—1 мм. Для сравнения укажем, что в настоящее время достигнуто получение линий 5—10 мм с плотностью 0,5—1 на органических ЭФС толщиной около 4 мм [2—6].

ЖИДКОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ СКИ БЫТОГО ЗАРЯДНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Физическая модель кинетики проявления, достаточно хорошо описывающая реальную картину проявления и позволяющая выявить предельные параметры проявленных изображений, должна учитывать следующие основные факторы: наличие в проявителе как заряженных частиц тонера, создающих видимое изображение, так и ионов обеих полярностей, приводящих к бесполезной разрядке ЭФС при проявлении; разнонаправленность нормальной компоненты поля над отдельными участками слоя; уменьшение концентрации частиц тонера во время проявления; уменьшение поля, вызванное компенсацией первоначального зарядного изображения осаждающимися зарядами; размеры частиц тонера; толщину слоя осевших частиц тонера, так как электростатическое поле зарядного изображения быстро убывает при удалении от поверхности слоя; зависимость электрокинетических параметров проявителя от поля; диффузионное движение частиц тонера.

Реальные микроизображения одновременно содержат различные по размеру элементы и линии шириной около 10—1000 мм. Существенное отличие проявления зарядного изображения столь разных по размеру элементов заключается в сильном различии объема, из которого происходит осаждение тонера. Это связано с характером распределения силовых линий электростатического поля в объеме проявителя. При толщине ЭФС в несколько микрометров и расстоянии до контрэлектрода около 0,2 мм практически все линии начинаются и оканчиваются на поверхности ЭФС (рис. 8). Проникновение силовых линий в глубь объема проявителя тем слабее, чем меньше размеры элемента изображения, а поле мелких элементов очень быстро убывает при удалении от поверхности ЭФС. Практически силовые линии сосредоточены в приповерхностной области $z \leq (2n)^{-1}$, где n — основная пространственная частота элементов микроизображения. Для 100 мм^{-1} силовые линии простираются на глубину всего $z \leq 5$ мм. Модуль $|E|$ зависит от расстояния z и не зависит от x .

На рис. 9 показано изменение максимальной глубины осаждения, с которой частицы тонера достигают поверхности ЭФС (толщиной 5 мм) при разном времени проявления. Расчет проведен для центральной силовой линии ($x_0 = 0$) без учета компенсации заряда ЭФС. По характеру изменения глубины осаждения от времени можно выделить три диапазона частот: высокие частоты ($\geq 80 \text{ мм}^{-1}$), для которых глубина почти не меняется; низкие частоты ($\leq 10 \text{ мм}^{-1}$), где она растет с увеличением времени; промежуточный диапазон 20—60 мм^{-1} , для которого рост глубины осаждения замедляется с увеличением времени.

При проявлении высоких частот можно выделить два временных интервала. Расчет движения частиц тонера с подвижностью $\mu_{\text{тон}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ показал, что в начале проявления за время около 10^{-3} с из приповерхностного слоя 5—10 мм все частицы тонера, двигаясь по силовым линиям, осаждаются на ЭФС. В результате образуется обедненный приповерхностный слой проявителя. Количество осадившегося тонера и оптическая плотность линий незначительны, а заряд ЭФС не скомпенсирован. За счет разности концентраций возникает диффузионный приток частиц тонера и ионов в обедненный приповерхностный слой. Здесь они попадают в зону действия поля и, двигаясь по силовым линиям, осаждаются на ЭФС. Так как наиболее далеко простираются центральные силовые линии (см. рис. 8), то и осаждение происходит преимущественно в центр линий. Это приводит к утоньшению линий, наблюдаемому экспериментально [5].

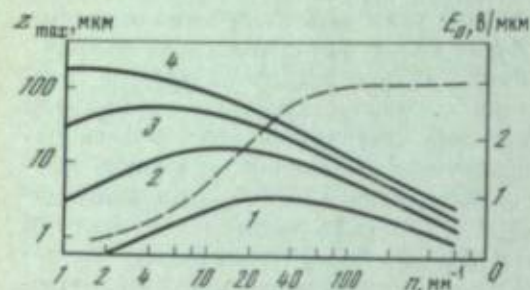
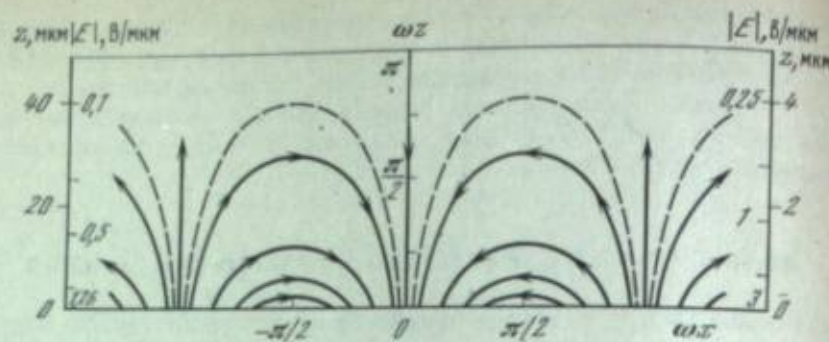


Рис. 8. Силовые линии поля зарядов изображения синусоидальных линий ЭФС — $h = 5$ мкм; $\epsilon_1 = 3$; $\Delta V = 100$ в. Проявитель — $\epsilon_2 = 2$. Левая шкала — расстояние от поверхности ЭФС и модуль поля $|E| = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}$ для 10 мм $^{-1}$, правая — для 100 мм $^{-1}$.

Рис. 9. Влияние максимального расстояния в глубь объема проявителя (по центру линий), с которого частицы тонера достигают поверхности ЭФС за время 10^{-2} (1), 10^{-2} (2), $0,1$ (3) и 1 с (4), на пространственную частоту элементов микроизображения ЭФС — $h = 5$ мкм; $\epsilon_1 = 3$; $\Delta V = 100$ В. Проявитель — $\epsilon_2 = 2$; $\mu_{\text{тон}} = 2 \cdot 10^{-4}$ м 2 /(В·с). Пунктирная кривая — амплитуда поля на поверхности ЭФС при $t = 0$ (правая шкала)

При проявлении низких частот частицы тонера движутся по силовым линиям и осаждаются на ЭФС из большого объема. Осаждаемый заряд значителен, и происходит компенсация заряда ЭФС, а поле и скорость в конечной стадии проявления уменьшаются.

При проявлении средних частот реализуется промежуточный режим, при котором за время 10^{-2} с образуются локальные приповерхностные обедненные зоны около краев линий. Но на центр линий частицы тонера осаждаются с достаточно большого расстояния (~ 60 мкм). И здесь экспериментально наблюдается утоньшение линий [5].

Эффект сужения линий, приводящий к искажениям при электрографическом микрофильмировании, является крайне нежелательным. Локальное обеднение приповерхностного слоя проявителя будет меньше, очевидно, с увеличением концентрации тонера. Однако при этом могут запылить линии средних и низких частот, так что при увеличении концентрации тонера необходимо одновременно сокращать и время проявления.

Изменение заряда ЭФС в процессе проявления описывается нелинейной системой двух интегродифференциальных уравнений [22]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\alpha_+ E_z, & \mathbf{r} \in L_+ (\mathbf{r}: E_z \leq 0), \\ \frac{\partial \sigma(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\alpha_- E_z, & \mathbf{r} \in L_- (\mathbf{r}: E_z \geq 0), \end{aligned} \quad (9)$$

где по уравнению (7) $E_z(x, y, z, t) = E_n * \sigma = F^{-1} [K_n F[\sigma]]$; $\alpha_{\pm} = \langle q_{\pm} \mu_{\pm} n_{\pm} \rangle$ — проводимость проявителя от положительно (α_+) и отрицательно (α_-) заряженных ионов и частиц тонера (q — заряд иона или частицы, μ — подвижность, n — счетная концентрация).

Первое уравнение относится к тем участкам на поверхности ЭФС, на которых нормальная компонента поля направлена к его поверхности и потому происходит осаждение положительных зарядов (L_+). Второе уравнение описывает изменение заряда ЭФС на тех участках, на которых поле направлено от поверхности ЭФС и происходит осаждение отрицательных зарядов (L_-) (рис. 10).

Начальное условие системы имеет вид

$$\sigma(\mathbf{r}, t)|_{t=0} = \sigma_n(\mathbf{r}),$$

где $\sigma_n(\mathbf{r})$ — распределение зарядов на ЭФС перед началом проявления.

Плотность осажденных на ЭФС зарядов $\Omega(\mathbf{r}, t) = \sigma(\mathbf{r}, t) - \sigma_n(\mathbf{r})$ и оптическая плотность проявленного изображения в силу выполнения закона Бугера—Бера [12] связаны линейной зависимостью. Например, для проявленного изображения

$$D_h(\mathbf{r}, t) = \gamma \Omega(\mathbf{r}, t) = \gamma \Omega(\mathbf{r}, t) \frac{1 + \text{Sign} \Omega(\mathbf{r}, t)}{2}, \quad (10)$$

где γ — коэффициент пропорциональности, связанный с соотношением частиц тонера и ионов в проявителе [22]. Анализ решений системы (9) изложен в [22, 23, 37, 38].

Ограничения предельных характеристик ЭФ-процесса, связанные с процессом жидкого проявления, заключаются в следующем. Численные решения (9) на ЭВМ показывают, что на высоких пространственных частотах эффективность проявления монотонно падает с увеличением частоты. Физически резкое уменьшение эффективности проявления на высоких частотах связано с конечной толщиной слоя осевших частиц тонера. Частицы тонера и их заряды расположены над поверхностью ЭФС, и создаваемое ими поле в объеме проявителя больше, чем поле таких же по величине зарядов, но расположенных на поверхности ЭФС. Действительно, для начального заряда ЭФС в виде синусоидальных линий с амплитудой σ_0 поле в объеме проявителя по уравнениям (7), (8) имеет вид

$$E_z \approx \frac{\sigma_0}{\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2)} [1 - \exp(-2\omega h)] \exp(-\omega z) \cos \omega x, \quad (11)$$

а поле зарядов с амплитудой Ω_0 , находящихся на расстоянии z_0 от поверхности ЭФС,

$$E_{z0} \approx \frac{\Omega_0}{\epsilon_0(\epsilon_1 + \epsilon_2)} [1 - \exp[-2\omega(h + z_0)]] \exp[-\omega(z - z_0)] \cos \omega x \quad (z \geq z_0).$$

Приравнивая эти поля, найдем, что начальное поле в объеме проявителя полностью компенсируется полем от зарядов осевших частиц и проявление прекращается, когда

$$\Omega_0 \approx -\sigma_0 \frac{1 - \exp[-2\omega(h + z_0)]}{1 - \exp(-2\omega h)} \exp(-\omega z_0) \approx -\sigma_0 \exp(-\omega z_0). \quad (12)$$

При проявлении высоких частот плотность осажденных частиц тонера уменьшается с увеличением частоты приблизительно по экспоненциальному закону. Важным является выбор параметра z_0 — средней толщины слоя осевших частиц тонера. Как следует из приведенных ниже параметров проявителя, средняя толщина этого слоя $z_0 \approx 0,2 \div 0,5$ мкм. С учетом неплотной упаковки частиц в слое $z_0 \approx 1$ мкм. Примерно такая же оценка справедлива и для цветных проявителей.

На рис. 11 показана плотность осажденных зарядов (пропорциональная оптической плотности) в центре линий в зависимости от их частоты и при разном времени проявления. Пренебрежение конечной толщиной слоя частиц тонера (рис. 11, а) приводит к тому, что разрешающая способность процесса проявления неограничена, имеется лишь спад на низких частотах, вызванный соответствующим низкочастотным спадом АЧХ звена заряд-поле. Учет конечного размера частиц тонера приводит к спаду на частотах выше $50-100$ мм $^{-1}$. С возрастанием времени проявления увеличивается разрыв оптических плотностей между высокими, с одной стороны, и низкими и средними частотами — с другой. Практически это приводит к уменьшению разрешения, так как случайные неоднородности зарядки и экспонирования, дефекты ЭФС и т. п. дают низкочастотное фоновое осаждение частиц тонера, которое поглощает высокочастотные линии слабой плотности.

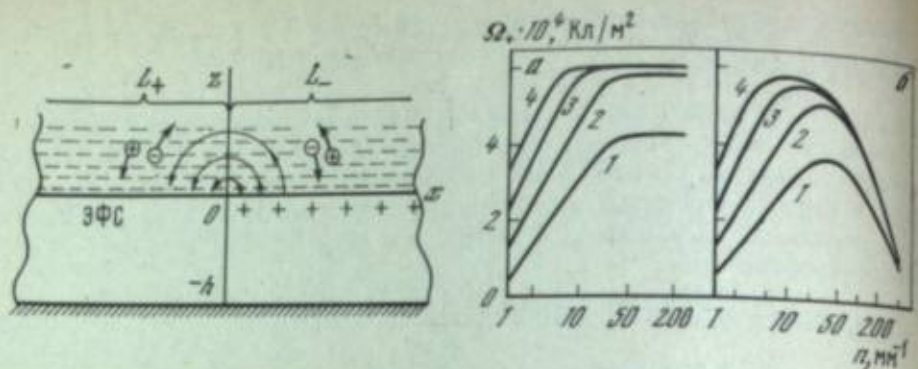


Рис. 10. Разделение поверхности ЭФС на области L_+ ($E_z < 0$) и L_- ($E_z > 0$) для зарядного изображения полуплоскости

Рис. 11. Плотность осажженных зарядов в центре синусоидальных линий в зависимости от их частоты без учета конечной толщины слоя (а) и при средней толщине слоя осажженного тонера 0,5 мкм (б)

ЭФС — $h = 5$ мкм; $\epsilon_2 = 3$. Проявитель — $\epsilon_1 = 2$; $\alpha_+ = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\alpha_- = 0,2\alpha_+$. Время проявления, с: 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2

Во всех случаях насыщение в первую очередь достигается на частотах выше 50—100 мм⁻¹. Это говорит о том, что для получения максимальной разрешающей способности ЭФ-процесса проявление следует прерывать в начальной стадии. Для приведенных на рис. 11 данных оптимальное время проявления 0,2—0,4 с, при этом диапазон удовлетворительно проявляющихся частот простирается от 5—10 до 300—400 мм⁻¹. Максимум оптической плотности линий растет с увеличением времени проявления и сдвигается в сторону низких частот. Компенсация начального заряда ЭФС составляет 40—75%, снижаясь до 2—30% на высоких частотах.

Кривые рис. 11 можно рассматривать как кинетические частотные характеристики проявления синусоидальных линий. Однако в силу нелинейности системы (9) они не являются универсальными и их нельзя использовать для расчета плотности изображений произвольной конфигурации.

Моделирование различной концентрации ионов в проявителе показало, что при увеличении ионной проводимости проявителя время проявления до насыщения уменьшается, однако падает и плотность линий. Такой же эффект имеет место и для малых времен проявления при незначительном количестве ионов.

При проявлении электрофорезное движение частиц тонера происходит в достаточно больших полях зарядного изображения (1—10 В/мкм). В столь сильных полях заряд и подвижность частиц тонера зависят от поля [39], а измерение параметров проявителя обычно проводят в малых полях — не более 0,1—0,5 В/мкм [10—12].

Для определения электрокинетических параметров проявителей в сильных полях разработана экспериментальная методика, основанная на регистрации тока через электрофоретическую ячейку с плоскими электродами. Напряжение на ячейку подается коротким импульсом — около 10^{-2} — 10^{-3} с. При этом объемные заряды в проявителе не успевают образовываться и потому ток ячейки постоянен, а масса осажженных частиц тонера линейно зависит от длительности импульса. Для определения ионной проводимости измеряют электрокинетические параметры центрифугата проявителя [10].

Результаты измерений приведены в таблице. Если определять разрешающую способность проявителя по формуле $R_{\text{пр}} \approx (8r)^{-1}$ [40], то по данным таблицы предельное разрешение около 125—600 мм⁻¹. Проявители обеспечивают на органических ЭФС толщиной около 4 мкм проявление линий шириной 10—400 мкм (или буквенно-цифрового текста с высотой символов 50—150 мкм) с оптической плотностью 1,1—2,1, а разрешающая способность ЭФ-процесса превышает 200 мм⁻¹. Ниже представлены значения разрешающей

Электрокинетические параметры фреоновых жидких проявителей

Тонер	E , В/мкм	$\mu_{\text{тон}} \cdot 10^9$, м ² /(В·с)	\bar{r} , мкм	$\alpha \cdot 10^9$, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	$q_0 \cdot 10^6$, Кл/м ²	$\epsilon_{\text{тон}}/\epsilon_0$	$\eta \cdot 10^{-4}$	τ_0 , мкм
Синий 92	2	8	0,2	1,3	4	120	0,25	0,15
Красный 94	2	8	0,5	2,5	2	390	1	0,2
Зеленый 95	2	18	0,5	1,3	4	780	0,6	0,3
Черный 111	0,1	5	0,9	2	1,7	1100	2,6	0,45
	0,5	9	0,9	2	3	1900	1,5	0,45
	1	11	0,9	2	3,6	2300	1,2	0,45
	3	14	0,9	2	4,4	2800	1	0,45
	5	15	0,9	2	4,7	3000	0,9	0,45

Примечание. Концентрация тонера 6 мг/м².

способности ЭФ-процесса при различной экспозиции:

$\lg H/H_{0,5}$	-0,9	-0,6	-0,3	0	0,3	0,6
Позитив — позитив	150	180	200	>200	>200	200
Негатив — позитив		140	180	180	160	150

Разрешающая способность меньше предельной теоретической, что связано с конечной толщиной осажженного на ЭФС слоя тонера, составляющей 0,2—0,5 мкм при оптической плотности $D \approx 1$ (см. таблицу).

Основная возможность повышения разрешающей способности проявителей заключается в уменьшении среднего радиуса частиц. Экстраполяция данных таблицы в сторону уменьшения радиуса частиц показывает, что при ограничении нижнего значения заряда 10—20 зарядами электрона радиус частиц тонера составит $r \approx 0,1 \div 0,15$ мкм. При этом практически максимальная разрешающая способность жидких проявителей будет 800—1200 мм⁻¹.

Для выяснения влияния дисперсности проявителя на оптическую плотность использовали формулу Наттинга [14]

$$D = 0,43\pi r^2 N = D_0 (m/m_0) (r_0/r), \quad (13)$$

где m — нанос частиц тонера на слой; D_0 — оптическая плотность при наносе m_0 и радиусе частиц r_0 .

Максимальный нанос при проявлении приближенно оценивается значением

$$m_{\text{max}} \approx \Delta\sigma_{\text{max}}/Q = \epsilon_0 \epsilon_1 E_{z \text{ max}}/Q, \quad (14)$$

где $\Delta\sigma_{\text{max}}$ — максимальный зарядный рельеф ЭФС; $E_{z \text{ max}}$ — соответствующее ему поле в ЭФС (для органических ЭФС $\epsilon_1 \approx 3$, $E_{z \text{ max}} \approx 100$ В/мкм и $\Delta\sigma_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ Кл/м²).

Для выяснения предельных характеристик по формулам (13), (14) необходима зависимость удельного заряда от среднего радиуса частиц тонера. Экспериментально показано [41], что для жидких проявителей сохраняется зависимость удельного заряда от среднего радиуса частиц, т. е. изменение заряда частиц, удельной поверхности и подвижности от среднего радиуса описывается уравнениями:

$$q = q_0 (r^2/r_0^2) \approx r^2, \quad Q = Q_0 (r_0/r) \approx r^{-1}, \quad \mu = \mu_0 (r/r_0) \approx r. \quad (15)$$

Объединяя (13)—(15), найдем

$$D_{\text{max}} = \frac{D_0}{m_0} \frac{r \Delta\sigma_{\text{max}}}{Q_0},$$

и потому максимальная оптическая плотность не зависит от дисперсности проявителя.

При выполнении соотношений (15) гипотетический проявитель, обеспечивающий разрешение примерно 10^3 мм⁻¹, будет иметь $r \approx 0,1$ мкм, $q \approx$

$\approx 10^{-18}$ Кл, $Q \approx 0,1$ Кл/кг и $\mu \approx 2 \cdot 10^{-9}$ м²/(В·с). Можно ожидать, что для такого проявителя существенным окажется тепловое движение частиц тонера.

При $r \approx 0,1$ мкм средняя тепловая скорость частиц $V_{\text{тепл}} = \sqrt{3kT/m} \approx 4 \cdot 10^{-2}$ м/с, а дрейфовая при проявлении в поле 10 В/мкм — $v_{\text{др}} = \mu E \approx 2 \cdot 10^{-2}$ м/с. Уменьшение дрейфовой скорости и возрастание броуновского движения являются естественными факторами, ограничивающими возможность уменьшения радиуса частиц и, следовательно, разрешающую способность жидкого проявителя и ЭФ-процесса с жидким проявлением.

В ЭФ-процессе жидкое проявление обеспечивает высокое усиление: на каждый компенсируемый частицей тонера элементарный заряд приходится $n_1 \approx 10^8$ атомов углерода (см. таблицу). Но в практически используемых органических ЭФС квантовый выход фотогенерации свободных носителей $\beta \approx 10^{-2} \div 10^{-3}$, так что общий коэффициент усиления ЭФ-процесса составляет $\beta n_1 \approx 10^5 \div 10^6$. Это примерно на два порядка меньше, чем в галогеносеребряной фотографии. Тем не менее в ЭФ-процессе принципиально можно достичь такой же фоточувствительности, как и в галогеносеребряной фотографии, если будут найдены органические фотополупроводники или способы их сенсibilизации, обеспечивающие максимальную или близкую к максимальной эффективность фотогенерации.

Можно надеяться, что будет решена и задача получения в ЭФ-процессе с жидким проявлением $R_{\text{пр}} \approx 1000$ мм⁻¹ и одновременно достаточной оптической плотности. Общий дефицит серебра в мире стимулирует такие исследования. Практическая реализация результатов этих исследований приведет к созданию новых дешевых фоточувствительных материалов и процессов для микрофильмирования и ультрамикрофильмирования информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппарат для изготовления диапозитивов. — Дзёхо капри, 1974, vol. 17, N 3, p. 216—217. На яп. яз.
2. Ганчо Г. Н., Громова О. В., Корольковас Л. Т., Моцкус Э. Б. — В кн.: V Междунар. конгр. по репрографии: Докл. А-2. За (микрофизика M11/14). Прага, 1979.
3. Habib D. P., Plamadore J. D. — J. Microgr., 1974, vol. 7, N 6, p. 249—254.
4. Громова О. В., Корольковас Л. Т., Ниренберг Р. Л. и др. — In: Intern. Congr. of Phot. Sci. Dresden, 1974, p. 129—130.
5. Gancho G. N., Monttrimas E. A., Mozkus E. B. — J. Signal AM, 1979, Bd. 7, N 3, s. 197—206.
6. Zech R. G., Dirks J. F., Ralston L. M. — Appl. Opt., 1977, vol. 16, N 6, p. 1642—1651.
7. Рыбалко Г., Адомоните Я., Людьявичус А. и др. — Успехи науч. фотографии, 1976, т. 17, с. 203—210.
8. Гайдялис В., Каладе Ю., Монтримас Э., Тамошинас С. — Литов. физ. сб., 1979, т. 19, № 2, с. 269—278.
9. Gill W. D. — J. Appl. Phys., 1972, vol. 43, N 12, p. 5033—5040.
10. Kohler R., Giglberger D., Bestenreiner F. — Phot. Sci. and Eng., 1978, vol. 22, N 4, p. 218—227.
11. Муллер В. М., Топоров Ю. П., Алёникова И. П. и др. — Коллоид. журн., 1978, т. 11, с. 1118—1125.
12. Ганчо Г. Н., Моцкус Э. Б., Ниренберг Р. Л. — В кн.: РИНОРТ, 1975, № 6, ВИМИ, деп. № 3-4143.
13. Гренишин С. Г. Электрoграфический процесс. М.: Наука, 1970. 376 с.
14. Фризер Х. Фотографическая регистрация информации. М.: Мир, 1978. 670 с.
15. Скорцов В. И., Алфимов М. В. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 193—206.
16. Chen I., Emerald R., Mort J. — J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, p. 3490—3495.
17. Гайдялис В. И., Каладе Ю. А. — Литов. физ. сб., 1972, № 3, с. 469—479.
18. Rushing A. J., Hoesterey D. C., Fritz G. F. — In: Intern. Conf. of Electrophot. Rochester, 1973. N. Y., 1974, p. 200—205.
19. Ионкус С., Ванягас В. — Литов. физ. сб., 1969, т. 9, № 5, с. 911—922.
20. Ионкус С., Ванягас В. — Там же, с. 923—933.
21. Анфилов И. В., Фридкин В. М. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1959, т. 4, с. 32—34.
22. Ганчо Г. Н. — Вop. радиоэлектроник. Сер. общетехн., 1978, № 12, с. 75—97.
23. Ганчо Г. Н., Моцкус Э. Б. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 129—136.
24. Killat U., Terrell D. R. — Opt. acta, 1977, vol. 24, N 4, p. 441—452.
25. Вендровский К. В., Кацман В. Д. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 302—316.
26. Satoru H., Sei-ichi T. — Electrophotography, 1976, vol. 15, N 2, p. 30—37.
27. Prudhome R., Bourland L., Natarajan R., Stein S. — J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1974, vol. 12, p. 1955—1968.
28. Кириллов Н. И. — В кн.: Регистрирующие среды для голографии. Л.: Наука, 1975, с. 5—25.

29. Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. — Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1119—1149.
30. Гайдялис В., Монтримас Э., Сидаравичус И., Ундзенас А. — В кн.: V Междунар. конгр. по репрографии: Докл. 5-2.2 (микрофизика M4/14, M4/15). Прага, 1979.
31. Ганчо Г. Н., Моцкус Э. Б. — Литов. физ. сб., 1979, т. 19, с. 581—593.
32. Моцкус Э. Б., Ганчо Г. Н., Федорова Н. А. — Вop. радиоэлектроник. Сер. общетехн., 1978, № 12, с. 98—117.
33. Schmidlin F. W. — In: Photoconductivity and related phenomena/ Ed. by Mort I., Pai D. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Sci. Publ. Co, 1976, p. 421—478.
34. Петретис Б., Карпавичюс В., Ринкунас Р. — J. Signal AM, 1977, vol. 5, N 4, p. 263—269.
35. Жилевич И. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, с. 436—439.
36. Бондаренко О. М., Гренишин С. Г., Лусина В. М., Подвигалкин П. М. — В кн.: 2-я Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы», Кишинев, 1975: Тез. докл., секция 2. Кишинев: Изд-во Кишинев. ун-та, 1975, с. 88—90.
37. Ганчо Г. Н., Моцкус Э. Б., Федорова Н. А. — В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред. Черноголовка, июль 1979: Тез. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 28—29.
38. Моцкус Э. Б., Морозов П. А., Ганчо Г. Н. — В кн.: Всесоюз. конф. «Формирование оптического изображения и методы его коррекции». Могилев, 19—21 сентября 1979: Тез. докл. Минск: ИФ АН БССР, 1979, с. 57—58.
39. Моцкус Э. Б., Ганчо Г. Н. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 19—21.
40. Герме В. — Литов. физ. сб., 1970, т. 10, с. 577—582.
41. Bestenreiner F. et al. — In: Intern. Conf. of Electrophot. Rochester, 1973, N. Y., 1974, p. 9.

А. В. Ванников, А. Д. Гришина

УДК 773.93

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СЛОЕВ

В статье рассматриваются предельные свойства некоторых регистрирующих полимерных слоев, запись изображения на которых не требует специального оборудования или химико-фотографической обработки.

Важными характеристиками регистрирующего слоя являются его чувствительность и спектральная область чувствительности. Имеется сообщение [1] о возможности регистрации рентгеновского излучения на слоях из поливинилового спирта, содержащих лейкооснование красителя метиленового галубого и другие добавки, стабилизирующие лейкоформу. Исследование модельных систем спиртовых растворов дает основание предположить, что возможно инициировать ионизирующим излучением цепной процесс, в результате чего образуется краситель. Достигнутое значение рентгеновской чувствительности для бессеребряных полимерных слоев составляет 1 рад. Однако предложенная система не нашла дальнейшего развития, по-видимому, из-за неустойчивости лейкоформы красителя и, следовательно, неоднородности полученных результатов. Красную границу чувствительности полимерных слоев назвать затруднительно, так как для записи предложено использовать пироэлектрический эффект, проявляющийся на пленках поливинилфторида [2].

Как известно, пироэлектрический эффект не является селективным, не имеет красной границы чувствительности и связан с изменением электрической поляризации полимерной пленки при незначительном изменении температуры. Световой пучок любой длины волны несет информацию о фотограуруемом объекте и локально изменяет плотность электрических зарядов на поверхности регистрирующей пленки. Проявление в пироэлектрических слоях, как и в электрофотографическом способе, осуществляется заряженными порошком красителя. Слои допускают простое снятие копий и многоразовое использование. Чувствительность таких слоев довольно низкая, однако позволяет использовать их как промежуточные формы при многоразовом копировании изображения. Максимальная чувствительность для полимерных слоев составляет 10^7 см²/Дж при $D = 1,0$ [3—5].

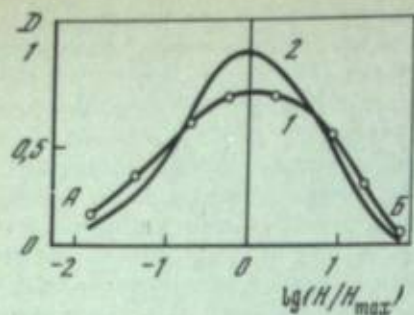


Рис. 1. Характеристическая кривая, полученная в пленках полистирола
1 — экспериментальная кривая;
2 — рассчитанная по уравнению (1).
 H_{max} — экспозиция при D_{max}

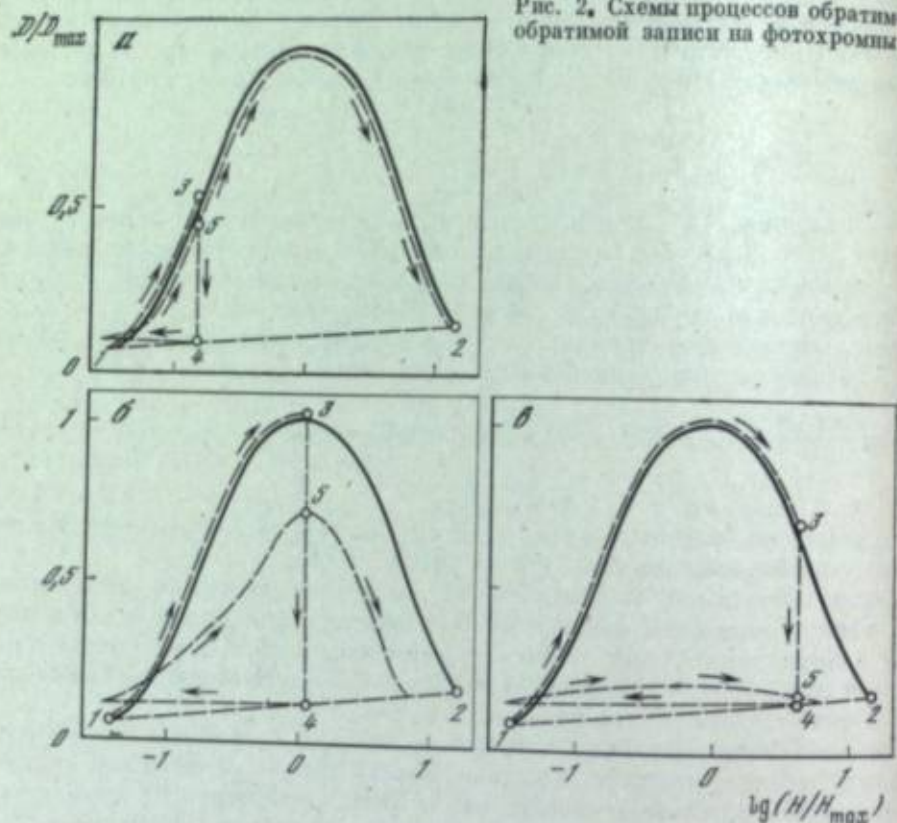


Рис. 2. Схемы процессов обратной и необратимой записи на фотохромных слоях

Изменение окраски на экспонированных участках слоя обусловлено необратимой ионной диссоциацией КПЗ, которая осуществляется после перехода комплекса в возбужденное диссоциативное состояние, отвечающее полному переносу заряда от донора к акцептору. Положение диссоциативного уровня определяется типами комплексов, различающихся степенью переноса заряда δ , в основном и возбужденном состояниях соответственно:

$$D^{\delta}A^{-\delta} \equiv (D, A \rightleftharpoons D^{+1}A^{-1}) \text{ (обозначим } DA_0),$$

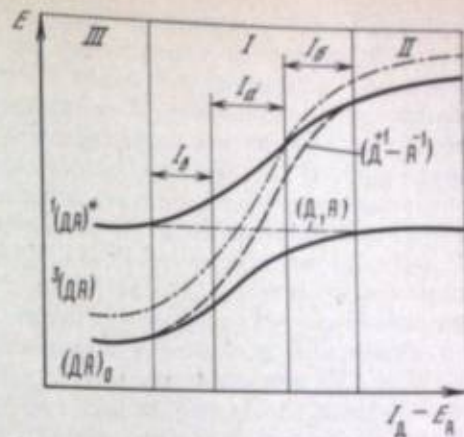
$$D^{1-\delta}A^{-1+\delta} \equiv (D^{+1}A^{-1} \rightleftharpoons D, A) \text{ (обозначим } {}^1DA^*), \quad (2)$$

В собственно КПЗ (в формуле (2) $0 < \delta < 1$; рис. 3, область I) нет полного переноса заряда ни в основном, ни в возбужденном состояниях. Полному переносу заряда отвечает триплетное состояние КПЗ [16], которое представляет собой чисто ионную триплетную конфигурацию ${}^3(D^{+1}A^{-1})$ дативной составляющей комплекса. В конденсированной фазе положение дативных синглетного ${}^1(D^{+1}A^{-1})$ и триплетного уровней (см. рис. 3) определяется соотношением

$$\left. \begin{aligned} E(D^{+1}A^{-1})_S \\ E(D^{+1}A^{-1})_T \end{aligned} \right\} = I_D - E_A - Q - P + (C \pm K)_{\pm 0}^{2V}, \quad (3)$$

Рис. 3. Взаимное положение основного $(DA)_0$, возбужденного ${}^1(DA)^*$ и триплетного ${}^3(DA)$ уровней в комплексах с различным значением $I_D - E_A$

I_D — потенциал ионизации донора;
 E_A — средство к электрону акцептора; D, A отвечает состоянию без связи, $D^{+1}A^{-1}$ — состоянию с полным переносом заряда

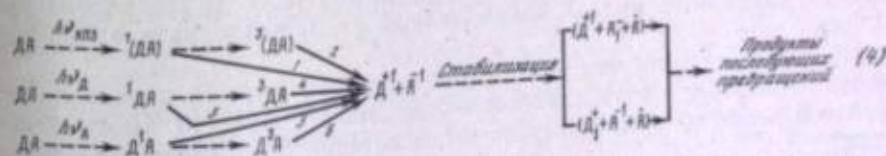


где $E(D^{+1}A^{-1})_S, E(D^{+1}A^{-1})_T$ — энергии дативной составляющей комплекса в синглетном и триплетном состояниях соответственно; Q — энергия кулоновского притяжения между ион-радикалами D^{+1} и A^{-1} ; $P = [2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)a^3]\mu^2$ [17]; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; a — радиус полости, поляризованной диполем $\mu = er_{DA}$; r_{DA} — координата взаимодействия между ион-радикалами D^{+1} и A^{-1} ; $(C + K)$ и $(C - K)$ — энергии кулоновского отталкивания электронов в синглетном и триплетном состояниях дативной структуры; $2V$ — вклад в дативное состояние структуры с ковалентной связью (условно обозначен промежуточной черточкой в формуле $D^{+1}A^{-1}$).

Для большинства донорно-акцепторных систем из-за вклада $2V$ триплетный уровень комплекса превышает положение синглетного дативного на величину $J = E(D^{+1}A^{-1})_T - E(D^{+1}A^{-1})_S = 2(V - K)$ (см. формулу (3)).

В контактных комплексах (в формуле (2) $\delta = 0$; см. рис. 3, область II) валентному переносу заряда отвечает возбужденный синглетный уровень ${}^1(DA)^* \equiv (D^{+1}A^{-1})_S$ (и триплетный), а в ион-радикальных солях (в формуле (2) $\delta = 1$; см. рис. 3, область III) — основной DA_0 (и триплетный). Как показано на рис. 3, в КПЗ по мере уменьшения разности $I_D - E_A$ положение триплетного уровня постепенно снижается из положения, превышающего возбужденный синглетный уровень $E(D^{+1}A^{-1})_T = J + E(D^{+1}A^{-1})_S = J + E({}^1DA^*)$ в контактных комплексах, до положения, близкого к основному уровню $E(D^{+1}A^{-1})_T = E(DA)_0 + J$ в предельном случае ион-радикальных солей.

Ионная диссоциация может быть осуществлена вследствие перехода в возбужденное состояние как самого комплекса ($h\nu_{KПЗ}$), так и его донорного ($h\nu_D$) или акцепторного ($h\nu_A$) компонентов:



где D^{+1} и A^{-1} — катион- и анион-радикалы; D_1^+ — катион; A_1^- — анион; \dot{A} — свободный радикал.

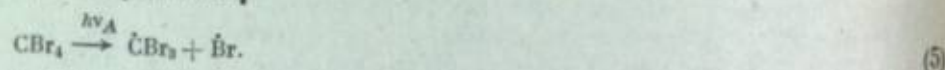
При локальном фотовозбуждении отдельной компоненты комплекса ионная диссоциация обусловлена снижением разности $I_D - E_A$ до значений $\sim [(I_D - E_A) - h\nu_D]$ или $\sim [(I_D - E_A) - h\nu_A]$ вследствие снижения I_D или увеличения E_A на величину, близкую к энергии возбуждения соответствующей компоненты. В этих случаях ионная диссоциация комплекса обеспечивается переходом в диссоциативное квазиосновное ион-радикальное состояние (см. рис. 3, «горизонтальный» переход).

Использование систем на основе КПЗ в бессеребряных процессах записи информации представляется перспективным, поскольку первичный акт

фотохимической реакции — переход заряда от Д к А — не ограничивается взаимной диффузией реагирующих компонентов. Процесс является одно-квантовым, следовательно, может протекать под воздействием маломощных световых потоков. В комплексе оптический переход в диссоциативное состояние является разрешенным и ему отвечает высокий коэффициент экстинкции. В светочувствительных системах в качестве донорных или акцепторных компонент комплекса используются соединения, имеющие спектр оптического поглощения в УФ-диапазоне, — виологены [18, 19], амины [18, 20], лейкоформы красителей [3, 4, 21], поливинилкарбазол [22, 23] и другие гетероциклические соединения [5, 18, 23], а также галогенметаллы; в видимом диапазоне — катионные красители [18, 24—26], ферроцены [18, 27—29]; в ближнем ИК-диапазоне — катионные цианиновые красители в качестве донорной [30] или акцепторной [31] компоненты. Область спектральной чувствительности охватывает диапазон от УФ- до ИК-области. Общие принципы оценки предельного значения красной границы светочувствительности бес-серебряных систем даны в работе [32].

При выборе компонент комплекса для светочувствительных слоев руководствуются двумя подходами: 1) продукты фотохимического восстановления акцептора (лейкоформа красителей, катион-радикалы виологенов) используются в качестве центров осаждения металла при последующем физическом проявлении [33]; 2) изображение создают непосредственно продукты фотохимических (а также последующих термических) реакций, а именно, полимерные слои, включающие КПЗ из доноров аминов (Ам): дифенилбензил-амин (ДФБА), дибензиланилина (ДБА) и акцепторов галогенметанов [34—36].

Механизм первичных стадий фотохимических реакций в слоях на основе галогенметанов определяется диапазоном использованных длин волны, а также природой донорной компоненты. При фотовозбуждении галогенметана (чувствительного к свету с $\lambda < 280$ нм) первичной стадией является его диссоциация на радикалы:



В результате образования радикалов сродство к электрону акцептора увеличивается от 1,17 эВ для CBr_4 до 3,37 эВ для Br [37] (см. рис. 3, горизонтальный переход из области Iб или IIв область III). Это обуславливает протекание в темноте окислительно-восстановительной реакции с участием нового акцептора — атома галогена. При фотовозбуждении донора или комплекса (область спектральной чувствительности от УФ- до ИК-области) первичным актом независимо от природы донора является фотоперенос электрона от донора к акцептору. На последующих стадиях установлено [29] цепное окисление гетероциклических полимеров (поливинилкарбазола, полиэпоксипропилкарбазола). Развитие цепного процесса приводит к увеличению эффективного квантового выхода ответственной за окраску катионной соли в 20 раз.

Подробно изучены системы, включающие в качестве донорной компоненты лейкоформу кристаллического фиолетового (КрН) [3, 4], а также производное винилидена или стирола [5], в котором фотоперенос электрона завершается образованием красителя по реакции $\text{KpH}^+ \xrightarrow{-\text{H}} \text{Kp}^+$. Замечательным свойством этих систем является то, что образующийся Kp^+ может быть использован в процессе оптического усиления в качестве сенсibilизатора реакции ионной диссоциации КПЗ. Именно это свойство позволило достичь высокой светочувствительности (10^7 см²/Дж), сравнимой с получаемой при физическом проявлении и приближающейся к характерной для мелкозернистых бромосеребряных фотоэмульсий.

Недостатком слоев с оптическим усилением изображения является в случае винилиденов и производных стирола сохранение после фиксирования фона, обусловленного присутствием окрашенного донора. Слои на основе КрН, как отмечается в [4], имеют непродолжительную сохраняемость в нормальных условиях вследствие хорошо известного быстрого преобразования

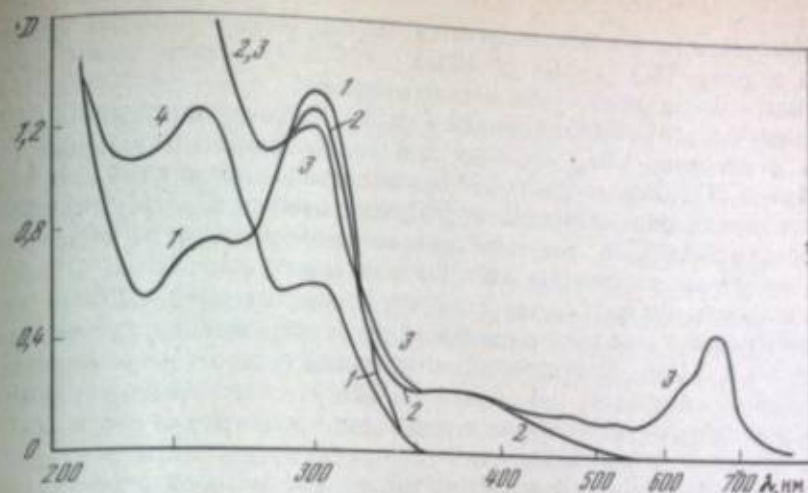


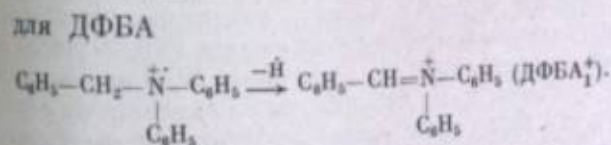
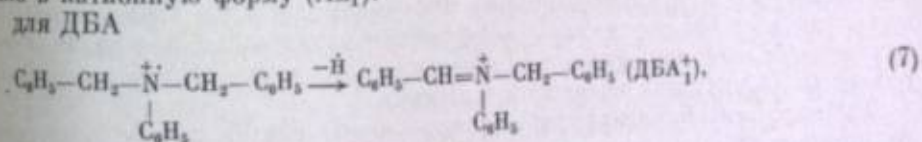
Рис. 4. Спектры оптического поглощения пленок на поливинилхлориде, включающих ДФБА (1), ДФБА + CBr_4 (2, 3), ДБА (4)
1 — до облучения; 2 — после облучения $\lambda_{\text{пад}} = 365 \pm 15$ нм в течение 20 с, $I_0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ Вт/см², толщина пленок 10 мкм; [ДБА] = [ДФБА] = 0,12; [CBr₄] = 2,5 М

на неэкспонированных участках лейкоформы в катионный краситель в результате взаимодействия с кислородом [38]:



По этой причине непродолжительную сохраняемость имеет и записанное изображение, если не проведено дополнительного физического проявления на экспонированных участках.

Системы, включающие в качестве донора амины с бензильными заместителями (ДФБА, ДБА) и в качестве акцептора галогенметан, близки по принципу действия слоям на основе $\text{KpH} \cdot \text{CBr}_4$. Как и в случае лейкоформы красителя, после фотопереноса электрона на галогенметан от амина отщепляется атом водорода, обуславливая преобразование неустойчивого катион-радикала в катионную форму (Am_1^+):



Катионы ДБА_1^+ и ДФБА_1^+ обладают в отличие от исходных молекул разветвленной системой сопряженных связей и вследствие этого интенсивным оптическим поглощением в видимой области ($\lambda_{\text{max}} = 665$ нм, $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$ л/(моль·см)). Исходные амины ДБА и ДФБА являются устойчивыми соединениями и в отличие от КрН не переходят в форму ДБА_1^+ и ДФБА_1^+ в течение сколько угодно продолжительного хранения в присутствии кислорода.

Заключение о протекании реакций (7) сделано на основании анализа зависимости от природы донора (амина) скорости фотовосстановления акцептора (красителя метилового голубого) (Mg^+) до лейкоформы (ТФА), в той матрице. Показано [39], что в отличие от трибензиламина (ТБА) — присутствия которого фотовосстановление Mg^+ завершается образованием радикала Mg^{\cdot} , донор с бензильными заместителями — трибензиламин (ТБА) — обеспечивает эффективное образование MgH . Следовательно, именно он переносит акцепторам также и атом водорода.

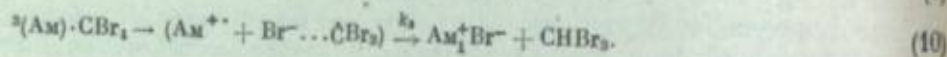
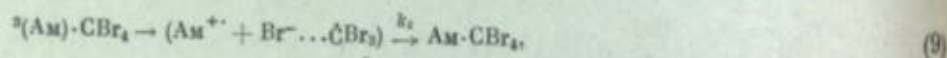
Эффективность фотовосстановления Mg^{+} до MgH снижается при замене донора в ряду $TBA > DBA > DFBA > TFA$ в соответствии с уменьшением числа бензильных групп в составе амина.

Анализ фотохимических реакций в слоях, включающих амины ДБА или ДФБА и акцептор $CBBr_4$, проведен при концентрациях компонент $[Am] = 0,04 \div 1 M$, $[CBBr_4] = 0,5 \div 2 M$ при использовании полимерной матрицы из поливинилхлорида. Установлено [34], что в этой системе формируется комплекс состава $Am \cdot CBBr_4$, ответственный за чувствительность к свету с $\lambda = 320 \div 500$ нм. Оптические спектры названных пленок до и после облучения приведены на рис. 4. Исходные молекулы ДБА и ДФБА имеют в длинноволновой части спектра два максимума оптического поглощения при $\lambda_{max} = 265$ и 300 нм. Соотношение оптических плотностей в максимумах составляет 2 : 1 для ДБА и 1 : 2 для ДФБА, что дает основание объяснить поглощение при 265 нм оптическим переходом с участием бензильных групп, а при 300 нм — фенильных.

Комплекс $Am \cdot CBBr_4$ при его фотовозбуждении не подвергается диссоциации, а после синглетно-триплетной интеркомбинационной конверсии передает поглощенную энергию свободным молекулам амина:



Последние в условиях высокой концентрации введенных в полимер компонентов формируют с молекулами $CBBr_4$ триплетный эксиплекс $^3(Am) \cdot CBBr_4$, который вступает в реакции

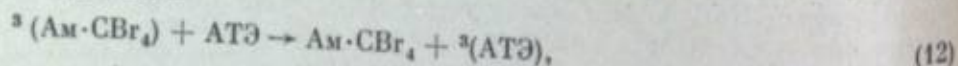


Реакция (9) преобладает в жестких пленках (отсутствуют следы растворителя, играющего роль пластификатора). В изученных пределах концентраций Am и $CBBr_4$ квантовый выход Φ образования Am_1^+ не зависит от концентраций Am и $CBBr_4$ и в присутствии следов растворителя составляет 0,14 для ДФБА₁⁺ и 0,08 для ДБА₁⁺, а отношение $k_3/(k_2 + k_3) = 1$ [34]. После удаления растворителя (в результате хранения в течение 24 ч) $k_3/(k_2 + k_3)$ снижается до 0,66 и вследствие этого Φ примерно на 30%. Можно предположить, что этот эффект связан с облегченным разделением ион-радикальных компонентов (на промежуточной стадии в реакциях (9) и (10)) в пластифицированных пленках по сравнению с жесткими.

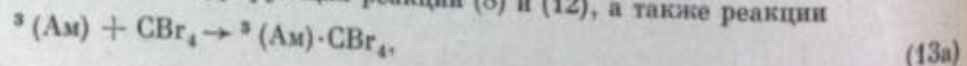
Вывод о сенсibilизирующем влиянии комплекса на процесс окисления Am подтверждается при анализе влияния добавок акцепторов триплетной энергии (АТЭ) на первичные стадии фотоокисления аминов [36]. Если бы фотодиссоциации подвергался сам комплекс, то выбранный АТЭ не оказал бы влияния на протекающие процессы при диссоциации из синглетного состояния. Если бы диссоциативным было триплетное состояние самого комплекса $^3(Am \cdot CBBr_4)$, то введение АТЭ привело бы к появлению зависимости

$$1/\Phi = a + b [AT\dot{E}] \quad (11)$$

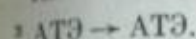
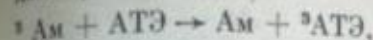
вследствие протекания конкурирующей с диссоциацией КПЗ по схеме (4) (путь 2) реакции



но не вызвало бы возникновения экспериментально установленных зависимостей $\Phi = a' [Am]$ и $1/\Phi = b' + c' / [CBBr_4]$. Их возникновение соответствует тому, что диссоциативное возбужденное состояние формируется вследствие передачи энергии, поглощенной КПЗ, по триплетным уровням и обусловлено протеканием конкурирующих реакций (8) и (12), а также реакции



далее реакций (9), (10) и



Слой на основе комплексов $Am \cdot CBBr_4$ отличаются высокой термической устойчивостью, так как при нагревании слоя не было обнаружено на неэкспонированных участках образования окрашенных продуктов во всем изученном диапазоне температур до 250°С. Следует заметить, что в процессе нагревания или при длительном хранении катионы ДБА₁⁺ или ДФБА₁⁺ в присутствии исходных аминов и $CBBr_4$ преобразуются в новую свето- и термостойчивую форму с поглощением при $\lambda \leq 560$ нм для ДБА и $\lambda_{max} = 605$ нм для ДФБА. По-видимому, это вызвано протеканием сложных химических реакций с участием этих катионов, галогенметана и исходного амина. Дополнительное введение гетероциклических соединений различной природы и их участие в этих реакциях, а также на более ранних стадиях (взаимодействие с Am^{++}) обеспечивает получение слоев с различной окраской после экспонирования и нагревания.

В системах, включающих комплексы $Am \cdot CBBr_4$, так же как и в слоях на основе лейкоформы кристаллического фиолетового, винилиденов и производных стирола, конечные продукты фотохимических реакций ДБА₁⁺ и ДФБА₁⁺ оказывают сенсibilизирующее влияние на процесс образования окрашенных продуктов. Увеличение оптической плотности при $\lambda = 665$ нм под воздействием света с $\lambda = 670 \pm 15$ нм в системе на основе ДФБА и $CBBr_4$ приведено на рис. 5. Видно, что скорость образования Am_1^+ в присутствии кислорода меньше, чем в инертной атмосфере в пленках со следами растворителя, и близка к значению, полученному в инертной атмосфере в отсутствие растворителя. Зависимость D при 665 нм от продолжительности облучения линейна

$$\lg[(10^D - 1)/(10^{D_0} - 1)] = k\tau \quad (14)$$

при $D < 3$, когда $[Am] \gg [Am_1^+]$. Здесь D_0 — начальная оптическая плотность при $\lambda = 665$ нм. При равных концентрациях введенных компонент значение k снижается примерно в 2 раза при переходе от ДФБА к ДБА.

Увеличение значения $dD/d\tau$ на воздухе по сравнению с этим значением в инертной атмосфере в результате удаления следов растворителя можно связать с соответствующим снижением растворимости кислорода в пленках из поливинилхлорида и ограничением его роли в дезактивации триплетно возбужденных состояний. Последнее согласуется с полученным при расщеплении эффекта кислорода при фотовозбуждении включенной в матрицу из поливинилхлорида системы $TBA \cdot Mg^{+}$ [25], в которой восстановление Mg^{+} до MgH осуществляется через возбужденное триплетное состояние красителя [40].

Значение $dD/d\tau|_{max}$ или константы k в уравнении (14) возрастает линейно при увеличении концентрации Am

$$dD/d\tau|_{max} = k' [Am] \quad (15)$$

в соотношении

$$dD/d\tau|_{max} = c' + d/[CBBr_4] \quad (16)$$

при изменении концентрации $CBBr_4$. Зависимости $dD/d\tau|_{max}$ от интенсивности падающего света приведены на рис. 6. В пленках со следами растворителя имеет место соотношение

$$dD/d\lambda|_{max} = d' \cdot I_0^2, \quad (17)$$

свидетельствующие о двухквантовом механизме образования Am_1^+ при его фотовозбуждении. В отсутствие следов растворителя, а также дополнительных добавок обнаружена зависимость

$$dD/d\tau|_{max} = d'_1 \cdot I_0. \quad (18)$$

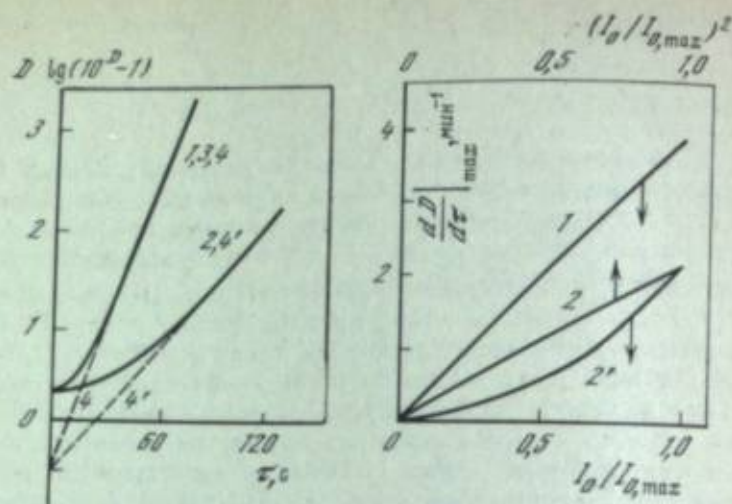
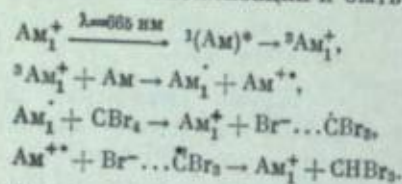


Рис. 5. Увеличение D (1-3) и $\lg(10^D - 1)$ (4,4') под воздействием света в пленках на поливинилхлориде, включающих ДФБА + CBr_4 в присутствии ДФБА $_1^+$, в зависимости от продолжительности облучения

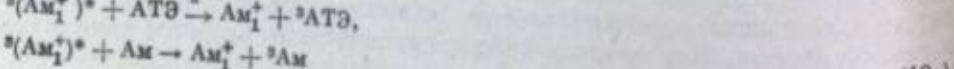
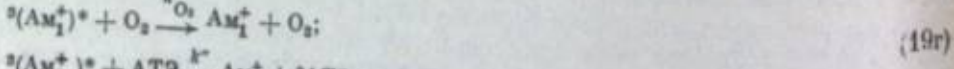
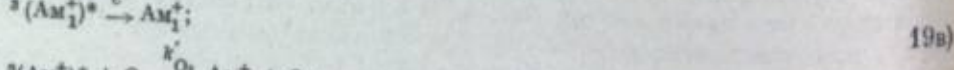
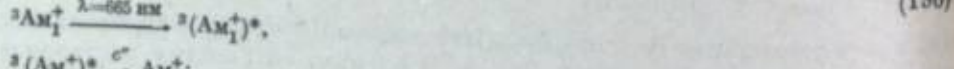
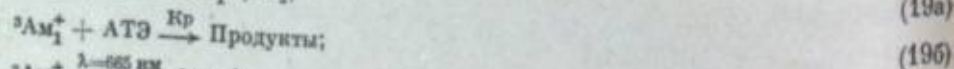
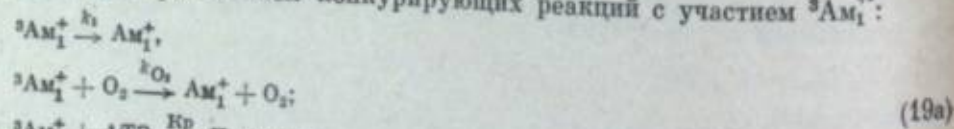
Источник света — лампа накаливания, $I_0 = 0,5 \text{ Вт/см}^2$ (фильтры КС-14 + СЗС-25). Пленки толщиной 50 мкм со следами растворителя (1, 2), сухие, после хранения в течение 50 ч (3). Измерены в атмосфере гелия (1) и воздуха (2, 3)

Рис. 6. Зависимость dD/dt_{max} от интенсивности падающего света в сухих пленках (1) и со следами растворителя (2, 2')

Введение в пленки АТЭ приводит к преобразованию и в сухих пленках зависимости (18) к виду (17). Зависимость (18) может соответствовать одно-квантовой сенсibilизации и быть обусловленной протеканием реакций:



Возможно, что приведенные реакции и описывают процесс усиления, однако они не определяют основного механизма, так как не объясняют двухквантовый механизм сенсibilизации в присутствии кислорода или АТЭ. Более вероятная схема процессов приведена на рис. 7. В соответствии со схемой катион Am_1^+ после поглощения двух квантов света передает энергию молекулам Am по триплет-триплетному механизму. Как и в случае экспонирования светом с $\lambda < 500 \text{ нм}$, ${}^3(\text{Am})$ формирует с CBr_4 диссоциирующий по выражению (10) эксиплекс ${}^3(\text{Am}) \cdot \text{CBr}_4$ [36]. Зависимость (17) может быть обусловлена протеканием конкурирующих реакций с участием ${}^3\text{Am}_1^+$:



и далее реакции (13) и (9), (10).

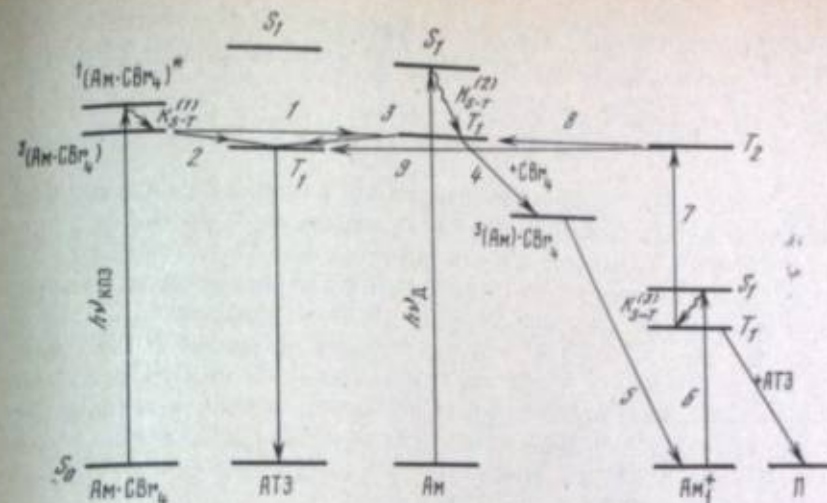


Рис. 7. Вероятная схема процессов, протекающих при фотовозбуждении комплекса $\text{Am} \cdot \text{CBr}_4$ ($h\nu_{\text{КПЗ}}$) или Am ($h\nu_{\text{Д}}$) в присутствии АТЭ

Уровни: S_0 — основной и S_1 — возбужденный синглетный; T_1 — низший и T_2 — второй триплетный. Константы: $k_{S-T}^{(1)}$, $k_{S-T}^{(2)}$, $k_{S-T}^{(3)}$ — константы синглетно-триплетной интеркомбинационной конверсии в $\text{Am} \cdot \text{CBr}_4$, Am и Am_1^+ соответственно. Пути $h\nu_{\text{КПЗ}}$ 1-4-5 или $h\nu_{\text{Д}}$ 4-5 — запись; 6-7-8-4-5 — усиление изображения

Заключение о протекании реакции (19б) сделано на основании снижения концентрации катиона Am_1^+ при его фотовозбуждении в присутствии больших количеств АТЭ, которое будет проанализировано ниже.

С учетом экспериментально полученных соотношений (14) — (18) и (8) — (13), (19) общая формула увеличения оптической плотности в области поглощения Am_1^+ под воздействием света с $\lambda = 600 \div 700 \text{ нм}$ — формула оптического усиления изображения — приобретает вид при $[\text{Am}] \gg [\text{Am}_1^+]$:

$$\lg \frac{10^D - 1}{10^{D_0} - 1} = B \frac{mI_0^2}{mI_0 + k' + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] + \text{Кр}[\text{АТЭ}]} \times \frac{[\text{Am}]}{c' + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] + k'[\text{АТЭ}] + k_1[\text{Am}]} \frac{[\text{CBr}_4]}{g + h[\text{CBr}_4]} (\tau - \tau_0). \quad (20)$$

Здесь D и D_0 — оптические плотности при 665 нм в момент времени τ и τ_0 соответственно; $D/D_0 = Y$ — коэффициент усиления; B , m , g , h — постоянные.

В присутствии растворенного кислорода или АТЭ имеют место соотношения $k' + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] > mI_0$ или $k' + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] + \text{Кр}[\text{АТЭ}] > mI_0$, определяющие квадратическую зависимость (17). Возможно, что приведенные зависимости (17) к виду (18) при снижении концентрации растворенного кислорода и в отсутствие АТЭ обусловлено переходом к соотношению $k' + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] < mI_0$ и представлению двухквантового механизма передачи энергии соотношением (18). Линейная зависимость (15), измеренная в отсутствие АТЭ и при ограниченном содержании кислорода, отвечает соотношению $c' + k_{\text{O}_2}[\text{O}_2] \gg k_1[\text{Am}]$, свидетельствующему о преобладающей дезактивации ${}^3(\text{Am}_1^+)^*$ (реакции (19в), двукратно возбужденного триплетного состояния Am (реакция (19д)), (19г)) по сравнению с передачей энергии на Am (реакция (19д)).

Отмеченное выше уменьшение квантового выхода образования Am_1^+ при фотовозбуждении комплекса $\text{Am} \cdot \text{CBr}_4$, а также скорости dD/dt_{max} при фотовозбуждении Am_1^+ при переходе от ДФБА к ДБА свидетельствует о том, что энергия поглощения $\text{Am} \cdot \text{CBr}_4$ или Am_1^+ передается на фенильные группы аммина.

В настоящее время благодаря использованию сенсibilизирующего влияния Am_1^+ на протекание окислительно-восстановительных реакций между Am и CBr_4 удалось увеличить в 10^2 раз эффективный квантовый выход обра-

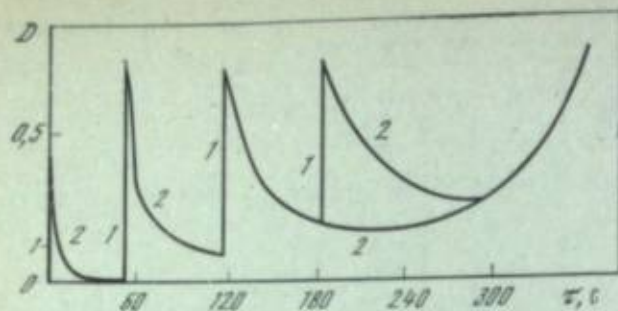


Рис. 8. Изменение D при $\lambda = 665$ нм под воздействием света $\lambda = 365 \pm 15$ (1) и 670 ± 15 нм (2) в пленках из поливинилхлорида, включающих ДФБА + CBr_4 + АТЭ
 $[\text{ДФБА}]/[\text{АТЭ}] = 0,5$

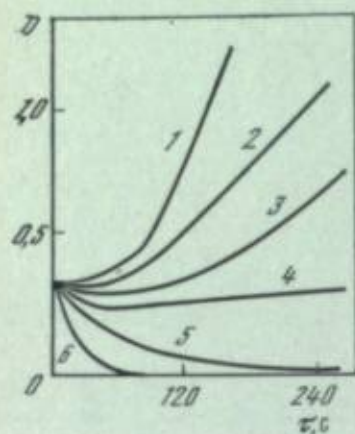


Рис. 9. Изменение D при $\lambda = 665$ нм под воздействием света $\lambda = 670 \pm 15$ нм в пленках из поливинилхлорида, включающих ДФБА + CBr_4 + АТЭ
 $[\text{ДФБА}]/[\text{АТЭ}] = 10$ (1), 5 (2), 2,5 (3), 1 (4), 0,66 (5), 0,5 (6)

перед записью приведением в контакт двух слоев, содержащих по отдельности донорный и акцепторный компоненты. Образование КПЗ и светочувствительной области происходит на границе двух слоев. Фиксирование записанного изображения осуществляется при разделении слоев.

Следует назвать еще одно новое свойство полимерных слоев на основе комплексов $\text{Am} \cdot \text{CBr}_4$. Оно заключается в том, что в присутствии АТЭ становится возможным использование слоев в режиме запись — стирание и усиление конечного изображения (рис. 8). На рис. 9 видно, что после экспонирования пленок УФ-светом скорость нарастания оптической плотности при 665 нм под воздействием света с $\lambda = 670 \pm 15$ нм снижается при увеличении концентрации АТЭ и при выполнении соотношения $[\text{АТЭ}] > [\text{Am}]$ осуществляется не усиление, а стирание изображения, записанного УФ-светом. Как показано на рис. 8, скорость стирания изображения снижается при увеличении числа циклов запись — стирание, продолжительное воздействие светом с $\lambda = 670$ нм вызывает сначала снижение, а затем необратимое увеличение D при 665 нм. Стирание изображения может быть обусловлено эффективным протеканием реакции (196), приводящей к необратимому расходованию окрашенного продукта Am_1^+ . Снижение концентрации АТЭ в ходе этой реакции до значения $[\text{АТЭ}] < [\text{Am}]$ обуславливает переход к режиму усиления изображения.

Фиксирование изображения в слоях на основе $\text{Am} \cdot \text{CBr}_4$ осуществляется общепринятыми методами, например нагреванием, приводящими к улетучиванию галогенметана.

В настоящей статье анализируются в основном конкретные системы, однако сделанные выводы об основных свойствах и предельных характеристиках в целом имеют общее значение и действительны для других систем подобного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oster G., Broude B. — Nature, 1959, vol. 184, p. 545.
2. Bergman I. G., Crane G. R., Ballman A. A., O'Bryan H. M. — Appl. Phys. Lett., 1972, vol. 21, p. 497—502.
3. Fotland R. A. — J. Phot. Sci., 1970, vol. 18, N 2, p. 33—37.
4. Козенков В. М., Машталар Н. Н., Барачевский В. А. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 142—151.

5. Hazy A. C., Petro V. P. — Laser Focus, 1972, vol. 8, N 2, p. 32—35.
6. Барачевский В. А., Лашков Г. П., Цезомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. 280 с.
7. Bertelson R. S. — Photochromism. Ed. Brown G. H. L.: Wiley Intersci., 1971, ch. 3, p. 45—433.
8. Мурич В. А. Исследование фотохромизма индолиновых и дигидроиндолинофурановых спирохиранов методом лазерной наносекундной спектроскопии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 115 с.
9. Барачевский В. А., Козенков В. М., Косенков Е. Д. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 108—135.
10. Metzger J. — In: Non-silver photographic processes/Ed. Cox R. J. L.: Acad. Press, 1975, p. 155—159.
11. Robillard J. J. — Ibid., p. 113—140.
12. Каспарова И. Я. Исследование кинетики и механизма реакций взаимодействия спирохромонов с кислотами и основаниями в растворе: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МФТИ, 1979. 121 с.
13. Криков А. Ю., Ермакова В. Д., Ванников А. В. и др. — Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19А, с. 1022—1029.
14. Ложкин Б. Т., Чуркин А. В., Ванников А. В., Шашлов Б. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1977, т. 22, с. 291—293.
15. Ложкин Б. Т., Ванников А. В., Чуркин А. В., Шашлов Б. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 426—433.
16. Mulliken R. S., Person W. B. Molecular complexes. L.: Wiley Intersci., 1969. 312 p.
17. Yotona S. — J. Phys. Soc. Japan, 1974, vol. 36, p. 1655—1661.
18. Гришина А. Д., Ванников А. В. — Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1393—1415.
19. Леанов В. Ф., Гришина А. Д., Тесерской В. Д. и др. — В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1979, вып. 10, с. 132—135.
20. Pat. Gr. Brit. 1403006.
21. Алфилов М. В., Якушева О. Б. — Успехи химии, 1979, т. 48, с. 585—611.
22. Smets G. J., Thoen J., Aert A. — J.

Polimer Sci. C, 1975, N 51, p. 119—134.

23. Колликов О. В., Колесникова В. В., Мишинчук В. К. — В кн.: X координац. совещ. по орган. полупроводникам. Косов, 1979: Тез. докл. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1979, с. 82.
24. Broude D., Oster G. — J. Amer. Chem. Soc., 1959, vol. 81, p. 5059—5108.
25. Kamogawa N. — J. Appl. Polym. Sci., 1969, vol. 13, p. 1883—1885.
26. Гришина А. Д. — Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19Б, с. 411—417.
27. Von Gustoff E. K., Collier H., Jun M., Schenk S. — Chem. Eng. Tech., 1963, vol. 35, p. 591—595.
28. Allen D. M. — J. Phot. Sci., 1976, vol. 24, N 3, p. 61—66.
29. Несмелов А. Н., Ванников А. В., Зверьков В. А. и др. — Докл. АН СССР, 1978, т. 240, вып. 1, с. 121—124.
30. Pat. 1423620 (Gr. Brit.). Photosensitive Composition. 4.02.76. MKI G03C.
31. Pat. 4018604 (USA). Free radical photosensitive compositions with improved sensitivity and shelf life stability/Backman P. L. 14.01.76. MKI 96-48.
32. Алфилов М. В., Назаров В. Б., Якушева О. Б. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 229—238.
33. Свиридов В. В., Кондратьев В. А. — Там же, с. 43—64.
34. Гришина А. Д. — Химия высоких энергий, 1979, т. 13, вып. 2, с. 137—142.
35. Чернов Г. М., Гришина А. Д., Ванников А. В. — В кн.: X координац. совещ. по орган. полупроводникам. Косов, 1979: Тез. докл. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1979, с. 67.
36. Гришина А. Д., Чернов Г. М. — Химия высоких энергий, 1980, т. 14, вып. 1, с. 28—31.
37. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону: Справочник/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974. 352 с.
38. Вартамян А. Г. — ЖФХ, 1955, т. 29, с. 1447—1452.
39. Гришина А. Д. — В кн.: Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1977, вып. 8, с. 56—62.
40. Теренин А. И. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.

♦ УДК 778.342

В. В. Свиридов

ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ, ПРОЯВЛЯЕМЫХ В ФИЗИЧЕСКИХ БЕССЕРЕБРЯНЫХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

В данной статье рассматриваются реализованные в настоящее время и потенциально реализуемые возможности различных вариантов фотографических процессов, в которых используется физическое бессеребряное проявление (ФБП). Материалы статьи основаны как на результатах собственных исследований автора и сотрудников его лаборатории в Белорусском университете, так и на литературных данных.

Состояние исследований в данной области таково, что механизм процессов, ответственных за формирование центров проявления (ЦП), структура этих центров и механизм химических реакций, протекающих при формировании конечного изображения на стадии проявления, пока выявлены лишь в самых общих чертах, а возможности прогнозирования свойств систем, принципиально пригодных в качестве носителей светочувствительности в фотографических процессах с ФБП, а также обоснованного выбора химических реакций, которые обеспечивали бы получение изображений необходимого качества, пока еще крайне ограничены. Именно поэтому суждения, высказанные здесь относительно возможности улучшения характеристик фотографических процессов с ФБП, носят предположительный характер и основаны главным образом на качественных соображениях.

Следует подчеркнуть, что ФБП имеет много общего с серебряным физическим проявлением, результаты исследования которого применительно к галогеносеребряным и другим фотографическим системам достаточно рассмотрены. Этот материал важен для понимания особенностей и возможностей физического проявления вообще, и поэтому мы его учитывали наряду с материалом, непосредственно относящимся к ФБП. Во многих местах в статье речь идет просто о физическом проявлении (ФП).

Состояние исследований фотографических процессов с ФБП, а отчасти и применения серебряного ФП к различным негалогеносеребряным системам до 1977 г. проанализировано в [1]. В данной статье приводятся более поздние работы по проблемам ФБП, непосредственно относящиеся к рассматриваемым здесь вопросам. Кроме того, использованы и некоторые ранее не опубликованные результаты исследований, проведенных автором с сотрудниками.

В статье приводятся общие сведения о фотослоях и особенностях получения на них изображений, а также их предельные свойства. В конце статьи рассмотрено состояние исследований, относящихся к новому направлению в использовании ФБП для получения фотографических изображений на галогеносеребряных слоях с уменьшенным содержанием серебра.

ОБЩИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКОГО БЕССЕРЕБРЯНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Функцию ЦП могут выполнять мелкие частицы различных благородных металлов: серебра, золота, палладия, платины, родия, а также меди и ртути. В фотографических системах, представляющих практический интерес, который определяется достигаемыми фотографическими характеристиками, эксплуатационными свойствами проявляющих растворов и стоимостью реактивов, центрами проявления служат частицы серебра, палладия и меди¹. Наибольшую фотографическую чувствительность (ФЧ) имеют слои, в которых центрами проявления являются частицы серебра ($S_{0,2} > 10^7$ см²/Дж); ФЧ слоев, в которых образуются палладиевые ЦП, на два-три порядка меньше. Однако Pd-центры имеют важную в практическом отношении особенность: они могут проявляться в никель-гипофосфитных проявителях, не пригодных для проявления слоев, содержащих ЦП из других металлов.

Химическая природа ЦП сказывается и на свойствах прямопозитивных фотослоев, проявляемых в ФП, что выражается как в различной эффективности протекающей при экспонировании этих слоев дезактивации или разрушении ЦП, так и в неодинаковой их каталитической активности по отношению к различным проявителям. Легче всего подвергаются дезактивации серебряные центры.

¹ Так как металлическая медь быстро окисляется с поверхности, то можно полагать, что центрами проявления являются мелкие частицы меди, покрытые слоем оксида, а также частицы оксида.

Реакции, которые можно использовать для ФП [1—15], должны удовлетворять определенным требованиям. Они должны приводить к образованию твердого продукта, оптические свойства которого обеспечивают формирование изображения с необходимой оптической плотностью, не изменяющейся при хранении, носить автокаталитический характер, катализироваться очень малыми частицами благородных металлов или меди и характеризоваться длительным индукционным периодом при отсутствии ЦП или частиц продукта реакции.

Перечисленным требованиям удовлетворяет ряд реакций химического осаждения, приводящих к образованию меди, никеля, кобальта и некоторых сплавов (мы не касаемся здесь реакций химического осаждения благородных металлов). Ионы Ni²⁺ и Co²⁺ могут восстанавливаться до металлов лишь под действием сильных восстановителей, из которых только гипофосфит и борогидрид, а также некоторые производные боранов могут обеспечить протекание проявления в приемлемых для практики условиях (комнатная температура, присутствие воздуха, стабильность проявляющего раствора в течение нескольких часов). Гидразин эффективно функционирует в составе никелевого и кобальтового проявителей лишь при повышенных температурах и обеспечивает меньшую ФЧ фотослоев по сравнению с получаемой при использовании борогидридного и гипофосфитного проявителей.

Проявление медию можно проводить, используя для этих целей различные восстановители: формальдегид, гидразин, аскорбиновую кислоту, некоторые комплексы Fe(II) и Ti(III) и др.

В проявителе, содержащем в качестве восстановителя аскорбиновую кислоту или гидразин, на ЦП может осаждаться оксид меди (Cu₂O), который не обеспечивает автокаталитический режим проявления. Изображение в этом случае имеет желтую окраску и малую оптическую плотность, причем быстро выцветает при хранении. Однако, вводя в проявляющий раствор литанды, предотвращающие образование Cu₂O, можно добиться при использовании медно-аскорбинового проявителя получения изображений из меди с приемлемой оптической плотностью. Медно-аскорбиновый проявитель интересен тем, что обеспечивает фотографическую чувствительность слоев, в которых создаются серебряные ЦП, сопоставимую с достигаемой при серебряном ФП ($S_{0,2} \approx 10^7$ см²/Дж). При медно-формальдегидном проявлении ФЧ этих фотослоев существенно меньше (на три-четыре порядка). ФЧ, сходную с достигаемой при использовании медно-аскорбинового проявителя, обеспечивают медные проявители на основе комплексов Fe(II) и Ti(III). Свойства их пока плохо изучены.

Важной эксплуатационной характеристикой растворов физических проявителей является их устойчивость при хранении и проявлении.

Наиболее эффективные способы стабилизации этих растворов основаны на введении в них добавок, которые либо ингибируют каталитическое действие твердых продуктов восстановительной реакции (например, различные поверхностно-активные вещества), либо окисляют их, не влияя заметно на свойства ЦП. Индукционный период саморазложения нестабилизированных проявителей лежит в пределах от нескольких минут (медно-аскорбиновый проявитель и ряд физических серебряных проявителей) до десятков часов (никель-гипофосфитный проявитель). Стабилизирующие добавки увеличивают индукционный период разложения малостабильных проявителей до нескольких часов, а более стабильных — до нескольких суток и даже недель.

Изображения из никеля характеризуются и заметно не выцветают при хранении в течение более пяти лет. Изображения из меди в зависимости от условий получения, определяющих размеры кристаллов, наличия в них примесей и состояния поверхности заметно выцветают при комнатной температуре за время от нескольких месяцев до нескольких лет. Коррозионная устойчивость медного изображения может быть существенно повышена за счет соосаждения с медью при проявлении некоторого коли-

чества кадмия, а также путем обработки поверхности проявленного изображения рядом ингибиторов коррозии. Некоторые ингибиторы могут вводиться и в проявляющий раствор. Стабилизированные медные изображения при температуре 50°С выдерживают воздействие атмосферы, насыщенной парами воды, даже лучше, чем изображения из серебра.

Носители светочувствительности и свойства фотослоев бессеребряного проявления

Носителями светочувствительности в рассматриваемых фотографических процессах могут быть многие неорганические и органические вещества и композиции из нескольких веществ. В зависимости от состояния светочувствительных компонентов в фотослоях последние могут быть отнесены к трем различным типам: 1) фотослой, представляющие гомогенные системы; 2) гетерогенные или микрогетерогенные фотослой; 3) пленочные системы, включающие один или два компонента светочувствительной композиции в виде прозрачных пленок (подобные фотослой с поверхности дополнительно могут быть покрыты полимерной пленкой).

В первом и третьем типах фотослоев рассеяние света очень незначительно, что обеспечивает возможность получения изображений на прозрачном фоне. Второй тип фотослоев может также обеспечить получение таких изображений, если в процессе химико-фотографической обработки происходит растворение частиц твердой фазы, рассеивающих свет, или частицы твердой фазы слабо поглощают свет и имеют малые размеры, что обеспечивает слабое рассеяние ими света. Примерами подобного рода фотослоев могут служить слои, содержащие в качестве гетерогенного сенсibilизатора или носителя фотографического эффекта памяти оксид цинка (ZnO), легко растворимый на стадии проявления в щелочи, и слои на основе оксалата железа(III), распределенного в поливиниловом спирте (эти слои содержат микрокристаллы оксалата с размерами порядка нескольких нанометров).

По характеру фотохимических процессов и по определяемым ими свойствам фотослоев носители светочувствительности в слоях, проявляемых в ФП, можно подразделить на несколько групп.

Индивидуальные соединения благородных металлов и меди, действие света на которые приводит к образованию непосредственно ЦП [1—3, 16]. К этим соединениям относятся различные соли серебра, ряд соединений палладия, например $K_2Pd(C_2O_4)_2$, некоторые соединения меди(I). Большой чувствительностью при ФБП, определяющей практическую перспективность использования фотослоев в варианте с ФБП, обладают лишь галогеносеребряные слои с уменьшенным содержанием серебра. Значение ФЧ других слоев на основе благородных металлов (эти слои содержат не более 10^{-6} г/см² благородного металла) при экспонировании УФ-светом лежит в пределах 10^2 — 10^4 см²/Дж и, как правило, очень мало по отношению к белому свету.

Композиции, содержащие ионы благородного металла или меди и светочувствительное соединение, продукт фотохимического превращения которого способен восстанавливать эти ионы с образованием ЦП [1—3, 14, 17]. Хорошо изученными примерами подобного рода светочувствительных композиций могут служить системы соль Pd(II) или Cu(II) — оксалат железа(III). Функции светочувствительного компонента могут выполнять различные органические соединения. Использование сложных и разнообразных по составу светочувствительных композиций облегчает задачу получения фотослоев на основе соединений палладия и меди, несколько более чувствительных по сравнению с содержащими индивидуальное светочувствительное соединение металлов. Однако ФЧ этих слоев при экспонировании УФ-светом не превышает 10^4 см²/Дж, а обычно бывает меньше (табл. 1). Возможность самопроизвольного окислительно-восстановительного взаимодействия составных частей светочувствительных композиций при хранении фотослоев снижает их практическую пригодность.

Светочувствительные соединения, фотолиз которых приводит к образованию продуктов с восстановительной активностью [1—3, 18]. К данной

Таблица 1
Свойства фотографических слоев, проявляемых в ФБП

Светочувствительные компоненты фотослой	Проявитель	Чувствительность к УФ-свету $S_{\alpha, \lambda}$, см ² /Дж	Чувствительность к белому свету $S_{\beta, \lambda}$, дк ⁻¹ ·с ⁻¹	D_{max}	γ
$PdCl_2$ или $K_2[Pd(C_2O_4)_2]$ (10^{-6} г Pd/см ²)	Никель-гипофосфитный	$\sim 10^4$	—	3—4	2—3
$Fe_2(C_2O_4)_3$ или $Fe_3[Fe(C_2O_4)_2]$	Медно-формальдегидный	$\sim 10^3$	—	3—4	4,5—6
$CoCl_2 + Fe_2(C_2O_4)_3$ или $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	Медно-формальдегидный, медно-борогидридный	10^3 — 10^4	—	1,5—4,0	1—8
$Cd(OH)_2$	Медно-формальдегидный	10^4	—	4—6	9—10
$BiOBr$	Медно-борогидридный	10^7 — $2 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-2}$	1,2—1,5*	2—3
TiO_2 -пленки, полученные гидролизом алкоксидов Ti, пропаренные при 500°С	Медно-(никель)-борогидридный с предварительным активированием в разбавленном растворе, содержащем ионы Ag^+ , а при никелевом проявлении — ионы Ag^+ и Pd^{2+}	$< 10^4$	—	≥ 4	2—6
TiO_2 -пленки, полученные гидролизом алкоксидов Ti, пропаренные при 100°С	Никель-гипофосфитный, медно-(никель)-борогидридный (активирование, как в предыдущем случае)	$< 10^4$	—	≥ 4	3—6
TiO_2 -пленки, содержащие ионы Ag^+	Медно-аскорбиновый	10^6	10^{-4}	3	2—4
TiO_2 -пленки с красителем	То же	10^6	10^{-2} — $3 \cdot 10^{-3}$	3—4	3—6
Поликристаллический TiO_2 (анатаз)	»	10^4 — 10^5	$\sim 10^{-6}$	1,3—1,4*	0,6—0,8
Предыдущий образ с сорбированными ионами Ag^+ (содержание Ag^+ в фотослое 10^{-4}), г/м ²	Медно-аскорбиновый, медный с комплексом Ti^{2+} в качестве восстановителя	10^4 — $5 \cdot 10^4$ 10^6	$\sim 10^{-2}$ —	1,2—1,3* 1,1—1,2*	0,5—0,6 0,4—0,7
Пленочные структуры $Cu-PbI_2$	Медно-формальдегидный	10^6	10^{-1} — 10^{-2}	1,3—1,4*	0,5—2,5

* Оптическую плотность измеряли в отраженном свете.

группе светочувствительных соединений относятся практически все светочувствительные компоненты композиций предыдущей группы. ФЧ слоев, содержащих эти носители светочувствительности, как правило, меньше по сравнению с ФЧ слоев, в состав которых входят, кроме указанных соединений, ионы благородных металлов или меди. К рассматриваемой группе светочувствительных соединений можно отнести также гидроксид кадмия и ряд соединений висмута. ФЧ слоев на основе гидроксида кадмия в УФ-свете не превышает 10^4 см²/Дж при медно-формальдегидном проявлении. К видимому свету $Cd(OH)_2$ не чувствителен. ФЧ слоев на основе соединений висмута при медном проявлении может быть больше (см. табл. 1). Значение $S_{\alpha, \lambda}$ слоев на основе $BiOBr$ в УФ-свете при использовании медно-борогидридного проявляющего достигает $2 \cdot 10^7$ см²/Дж. Кроме того, слои на основе соединений висмута имеют значительную чувствительность к белому свету (слои, содержащие $BiOBr$, до $5 \cdot 10^{-2}$ дк⁻¹·с⁻¹).

Заметим, что ЦП в фотослоях, содержащих носители светочувствительности рассматриваемой группы, не образуются при непосредственном экспонировании, а только после приведения в контакт экспонированного слоя с раствором, содержащим ионы, которые способны восстанавливаться с образованием ЦП (проявляющие растворы, в которых ЦП образуются в первоначальный момент проявления, или растворы активатора, содержащие ионы благородного металла).

Композиции, содержащие твердый сенсibilизатор фотохимических превращений [1—5, 7, 19—26]. Фотохимический процесс в композициях подобного рода либо приводит к образованию ЦП из частиц благородных металлов или меди, либо вызывает сенсibilизированное окисление реагента, сорбированного на поверхности сенсibilизатора и обладающего восстановительной активностью (например, ионы Sn^{2+}). В последнем случае оказывается возможным получать прямые позитивные изображения.

Функции гетерогенных сенсibilизаторов могут выполнять многие оксиды, некоторые сульфиды и другие вещества. Наибольший практический интерес в качестве сенсibilизатора представляет оксид титана (TiO_2), в особенности в виде тонких прозрачных пленок, изготавливаемых путем гидролиза алкоксисоединений титана.

Твердые вещества, для которых характерен эффект фотографической памяти, т. е. способность приобретать восстановительную активность в результате действия света [1—4, 7, 19—26]. В фотослое, содержащем данного рода носитель светочувствительности, ЦП образуются при приведении его после экспонирования в контакт с раствором, содержащим ионы благородного металла. ЦП из меди могут образовываться при погружении экспонированного слоя в раствор медного проявителя. Носителями фотографического эффекта памяти служат вещества, способные выполнять функцию гетерогенных сенсibilизаторов.

Характерно, что ФЧ слоев в обоих случаях сопоставима. Чувствительность слоев на основе типичного гетерогенного сенсibilизатора и носителя фотографического эффекта памяти (TiO_2) существенно превышает чувствительность, наблюдавшуюся при изучении фотослоев, содержащих перечисленные выше носители светочувствительности первых трех групп, и достигает в УФ-свете значений $(1-5) \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{Дж}$ (см. табл. 1). Неокрашенные носители эффекта памяти и гетерогенные сенсibilизаторы в ряде случаев (например, TiO_2 и, в особенности, ZnO) могут обладать некоторой чувствительностью по отношению к белому свету (чувствительность ZnO -слоев достигает значения $10^{-4} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), что, вероятно, обусловлено фотохимической активностью света, поглощаемого дефектами кристаллов. Красители, выполняющие функцию оптических сенсibilизаторов, существенно повышают ФЧ фотослоев на основе TiO_2 и ZnO в видимой области спектра.

Гетерогенные пленочные структуры металл (серебро, медь, олово и др.) — светочувствительный галогенид тяжелого металла (PbI_2 , CdI_2 и др.) [1—3, 27—29]. Для этого ряда структур характерны два фотохимических эффекта, повышение каталитической активности металла по отношению к реакциям, протекающим при ФП, и фотохимическая дезактивация металла. Первый эффект обеспечивает получение негативных изображений при использовании серебряного и медного проявления. Второй эффект позволяет получать прямые позитивные изображения при использовании того же проявления.

Для получения негативных изображений необходимо, чтобы пленочные структуры содержали очень небольшое количество серебра или меди ($10^{14} - 10^{15} \text{ ат./см}^2$), достаточное лишь для образования островковой пленки. Значения $S_{0.2}$ по отношению к УФ-свету для наиболее светочувствительных систем $\text{Cu} - \text{PbI}_2$ достигают $10^6 \text{ см}^2/\text{Дж}$ (см. табл. 1), причем оказываются одинаковыми при использовании как серебряного, так и медно-формальдегидного проявления. Видимый свет фотографически активен вплоть до длины волн 500 нм, и чувствительность к нему достигает $10^{-1} - 10^{-2} \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Недостаток слоев $\text{Ag}(\text{Cu}) - \text{PbI}_2$ — быстрая потеря ими чувствительности при хранении. Однако в последнее время удалось повысить сохранность слоев введе-

нием дополнительно в пленочную структуру некоторого количества сульфиды меди и очень небольшого количества золота [29].

При увеличении длительности экспонирования эффект фотохимического активирования ослабляется, а далее сменяется эффектом дезактивации, который обеспечивает при достаточно больших экспозициях возможность обесцвечивания при проявлении прямых позитивных изображений. Фотохимическая дезактивация имеет место и при использовании пленочных структур, содержащих более 10^{15} атомов металла на 1 см^2 . Значение ФЧ рассматриваемых пленочных слоев в УФ-свете в варианте, когда получают прямопозитивные изображения, не превышает $(1-2) \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{Дж}$.

Оптическая плотность изображения, контраст и разрешающая способность

Фотографические изображения, получаемые с использованием ФП как бессеребряного, так и серебряного, имеют черную окраску, за исключением тех малоинтересных для практики случаев, когда изображение состоит из оксида меди. Их оптическая плотность в отраженном свете сопоставима с получаемой на галогеносеребряных слоях при обычном проявлении. При использовании ФП, для которых не характерен эффект ингибирования роста частиц восстанавливаемого металла, плотность изображения на прозрачной подложке достигает значений 4—6 и более. При достаточно длительном проявлении нарастают и металлические рисунки с толщиной слоя металла до 10 мкм и более. При увеличении длительности проявления изображение приобретает металлический блеск. В тех случаях, когда он нежелателен, можно подобрать составы проявителей, в которых образуются более мелкие частицы металла, формирующего проявленное изображение.

Контраст получаемого при ФП изображения (см. табл. 1) варьирует в широких пределах. Коэффициент контрастности пленочных слоев $\text{Ag}(\text{Cu}) - \text{PbI}_2$ составляет 0,5—2,5 и может быть увеличен только при условии, если используется специальная обработка частично проявленных слоев для устранения на них вуали, которая появляется при длительном проявлении. Образование вуали не позволяет получать большой контраст и на слоях на основе полидисперсных оксидов TiO_2 и ZnO . Значение γ для пленочных TiO_2 -слоев можно получать в зависимости от состава проявителя и длительности проявления от 1 до 10 и более при $D > 1$. Величина γ для слоев на основе поливинилового спирта, в котором распределена смесь соли палладия или меди и оксалат железа(III), может быть получена в пределах 1—8.

Из результатов, полученных автором в лаборатории Белорусского университета, следует, что увеличение длительности проявления является самым эффективным средством увеличения γ слоев, для которых не характерна вуаль. Для получения изображений с умеренным контрастом целесообразно в основном ориентироваться на фотослой, светочувствительный компонент в котором распределяется в несколько фаз, сильно рассеивающих свет (как, например, слой на основе полидисперсных оксидов TiO_2 и ZnO).

На основании известных в настоящее время особенностей фотографических процессов с ФП можно высказать ряд соображений о факторах, влияющих на γ .

Различия оптической плотности изображения на участках фотослоя, которые были подвергнуты воздействию различных доз света, может быть обусловлено разным количеством ЦП на этих участках и различием каталитической активности этих центров. Последняя увеличивается с ростом ЦП. При длительном проявлении количество металла, осаждаемого на участках слоя, где начальное проявление шло медленнее, становится достаточно большим, чтобы значение плотности изображения стало равным D на участках, на которых осаждение металла шло с большой скоростью с самого начала проявления. Естественно, что образование вуали препятствует выравниванию оптических плотностей.

Возможны и другие причины появления изображения умеренного контраста, а именно, пассивация поверхности растущих при проявлении частиц металла вследствие адсорбции на них различных ингибиторов каталитических реакций, идущих при проявлении; ингибирование или растворение каталитически активных центров ЦП во время индукционного периода проявления. Особенность обоих типов ингибирования рассмотрена ниже.

Разрешающая способность фотографических слоев бессеребряного проявления систематически не исследовалась, а результаты отдельных экспериментов указывают на возможность записи голограмм на двух типах пленочных слоев. Установлено, что на пленках $\text{Ag}(\text{Cu})-\text{PbI}_2$ голограммы могут быть записаны на пространственных частотах до 5000 мм^{-1} , при этом чувствительность слоев составляет $10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$. Голограммы на пленочных слоях на основе TiO_2 , содержащих сенсibiliзирующие красители, записываются на пространственных частотах до 2000 мм^{-1} . Данные о разрешающей способности непрозрачных фотослоев бессеребряного проявления в статье не рассматриваются.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОТОГРАФИЧЕСКУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ, ПРОЯВЛЯЕМЫХ В ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Из сказанного выше следует, что максимальная чувствительность фотослоев, проявляемых в ФП, составляет $10^7 \text{ см}^2/\text{Дж}$ или лишь ненамного превышает эту величину. Чувствительность фотослоев к белому свету составляет $10^5-10^6 \text{ см}^2/\text{Дж}$ (еще недостаточно исследованы факторы, обеспечивающие эффективность оптической сенсibilизации фотослоев рассматриваемого типа к белому и более длинноволновому свету).

В настоящее время трудно дать исчерпывающий ответ на вопрос о предельно достижимой чувствительности фотослоев, проявляемых в ФП, но некоторые суждения по этому поводу высказать возможно.

Квантовый выход фотографического процесса и коэффициент усиления

Чувствительность фотографических материалов, действие света на которые усиливается на стадии химико-фотографической обработки, может быть охарактеризована квантовым выходом фотографического процесса Φ , определяемым как отношение числа атомов (молекул) продукта, формирующего в фотослое конечное (проявленное) изображение с определенной оптической плотностью, к минимально необходимому количеству квантов света, поглощаемых в этом фотослое, обеспечивающих появление у него способности к проявлению.

Величина Φ может быть выражена как $\Phi = Ai\varphi$, где A — коэффициент, характеризующий долю световой энергии, поглощаемой светочувствительными компонентами фотослоя; i — коэффициент усиления; φ — квантовый выход фотохимического процесса, приводящего к образованию ЦП (в тех случаях, когда ЦП образуются в результате нескольких последовательно протекающих процессов, включающих как фотохимические, так и нефотохимические стадии, под φ следует подразумевать реальный квантовый выход фотохимического процесса, умноженный на некоторый коэффициент, характеризующий эффективность использования продукта фотоллиза в образовании ЦП).

Для негативного процесса коэффициент усиления можно представить в виде отношения количества атомов M , формирующих конечное изображение, к количеству атомов m , входящих в состав ЦП. Если считать, что все ЦП содержат одинаковое число атомов l , то m можно представить как $m = nl$, где n — число ЦП. Отсюда можно записать

$$\Phi = A\varphi M/nl.$$

(1)

Для прямоопозитивных процессов под коэффициентом усиления следует подразумевать отношение M'/m' , где m' — число атомов (молекул, ионов) продукта фотохимической реакции, взаимодействие которых с ЦП вызывает их дезактивацию. Это число отнюдь не обязательно должно быть равно числу атомов металла в ЦП. Однако следует ожидать, что в этом случае существует такая же связь между чувствительностью и числом ЦП, как и в случае негативного процесса.

В фотографических процессах с ФП величина M может достигать любых своих угодно больших значений, если нет препятствий неограниченного роста частиц проявляемого изображения.

Рост M ограничивается в следующих случаях:

1. Рост частиц проявляемого изображения прекращается вследствие пассивации их поверхности за счет адсорбции различных компонентов среды, в которой идет проявление, или вследствие того, что на каталитически активные ЦП осаждается продукт восстановления, не обладающий каталитической активностью.

2. В системе имеется ограниченное количество ионов металла, принимающих участие в формировании изображения при проявлении.

3. Различие в скорости осаждения металла, формирующего конечное изображение на экспонированных и неэкспонированных участках фотослоя, недостаточно велико (что, в частности, характерно для фотослоев типа $\text{PbI}_2-\text{Ag}(\text{Cu})$).

Торможение роста частиц меди, формирующих изображение вследствие пассивации, имеет место, как показало проведенное в нашей лаборатории исследование, при медно-формальдегидном проявлении, если в качестве комплексообразующего реагента используется цитрат или глицерин. Пассивирующее действие на растущие частицы меди могут оказывать и поверхностно-активные вещества, которые вводятся в проявитель для повышения его стабильности при хранении.

Второй фактор в процессах с ФП целесообразно учитывать лишь в тех случаях, когда используется двухстадийное проявление, на первой стадии которого первичные ЦП, имеющие недостаточную каталитическую активность по отношению к используемым для создания конечного изображения окислительно-восстановительным реакциям или вообще каталитически неактивные в этих реакциях из-за малых размеров, доращиваются до более крупных размеров за счет восстановления ионов благородных металлов, имеющихся в фотослое, подходящим восстановителем.

Ситуация, характерная для рассматриваемой стадии усиления первичных центров за счет участия ионов металла, которые входят в состав фотослоя, имеет место и при обычном (химическом) проявлении галогеносеребряных фотослоев, когда предельное значение M определяется в первую очередь содержанием серебра в фотослое. При проявлении модельных одноярусных AgBr -слоев величина M недостаточна для обеспечения приемлемой оптической плотности изображения. Это обуславливает необходимость использования многоярусных галогеносеребряных фотослоев.

Сравнение квантового выхода фотографического процесса для различных систем имеет смысл производить для $D = 1$. Этой оптической плотности соответствует неодинаковое для различных случаев количество атомов металла, формирующего изображение, которое зависит как от природы металла, так от формы и размеров его частиц. Количество атомов серебра в галогеносеребряных фотослоях, обеспечивающее образование изображения с $D = 1$, составляет $5 \cdot 10^{17} \text{ ат./см}^2$ [30]. Количество атомов Ni в проявленном фотослое, в котором образуются палладиевые ЦП, выражается очень близкой величиной — $5,4 \cdot 10^{17} \text{ ат./см}^2$ [31].

С учетом этого можно легко выразить значение Φ для различных наблюдавшихся значений ФЧ. Если допустить, что ФЧ при $D = 1$ равна $10^7 \text{ см}^2/\text{Дж}$, а энергия излучения $h\nu = 3 \text{ эВ}$, то $\Phi = 2 \cdot 10^8$. Для оценки i требуются данные о количестве атомов металла, входящих в состав ЦП, для чего необходимо проведение специального исследования.

Предельное значение квантового выхода фотохимических процессов, приводящих к формированию ЦП при фотолитизе твердых тел или сенсibilизированном фотовосстановлении ионов благородных металлов, не превышает единицы. Это значение для начальной стадии фотовосстановления ионов Ag^+ на поверхности TiO_2 в фотослоях достигает 0,72 [32]. В большинстве реальных случаев квантовый выход образования ЦП, по-видимому, меньше. Было бы весьма заманчивым использовать в качестве носителей светочувствительности такие системы, в которых $\phi > 1$. Специфика фотохимических процессов в твердых телах такова, что использование цепных реакций с квантовым выходом больше единицы для получения ЦП в фотослоях исключается как в случаях, когда носителем светочувствительности оказывается твердое неорганическое соединение, так и при использовании в качестве фотослой полимерной матрицы с распределенным в ней светочувствительным органическим соединением.

Однако заслуживает внимания возможность протекания фотоагрегации атомарных центров и малоатомных кластеров серебра, образующих пересыщенный раствор в фотоэмульсионных микрокристаллах галогенида серебра. Высказывается мнение, что этот процесс несет ответственность за образование ЦП в галогеносеребряных фотослоях и что его квантовый выход может превышать единицу [33]. Если бы этот процесс мог протекать в каких-либо других светочувствительных системах, то это оказалось бы весьма полезным для создания новых высокочувствительных физически проявляемых фотослоев, но экспериментальные данные отсутствуют.

Значительный практический интерес представляет подбор светочувствительных систем, которые обеспечивали бы создание ЦП при действии белого и ближнего ИК-света, но экспериментальные данные практически отсутствуют.

Можно наметить несколько подходов к решению задачи создания фотографических слоев, пригодных для ФП и чувствительных к длинноволновому свету:

1. Использование носителей светочувствительности, которые подвергались бы фотолитизу или фотохимическому активированию за счет характерного для них фотографического эффекта памяти при действии белого и ближнего ИК-света. Однако возбуждение фотолитиза неорганических веществ при действии длинноволнового света довольно ограничено (к числу чувствительных к белому свету соединений — носителей светочувствительности процесса с ФП — можно отнести некоторые соединения висмута и серебра, а также PbI_2), а наличие эффекта фотографической памяти в этой спектральной области вообще не исследовалось.

2. Использование оптических сенсibilизаторов фотолитиза твердых веществ. Сенсibilизация фотохимических реакций с помощью красителей в системах на основе оксалата железа(III) представляет достаточно сложную задачу, и пока в этом направлении практически нет никаких успехов. По-видимому, легче осуществить сенсibilизацию красителями фотолитиза твердых солей различных металлов. Однако подробно изучена только сенсibilизация фотолитиза галогенидов серебра, литературные же данные о сенсibilизации фотолитиза других солей серебра и тем более солей других металлов весьма скудны.

Наряду с галогенидами серебра по важности осуществления эффективной оптической сенсibilизации фотолитиза можно назвать светочувствительные соединения висмута, зарекомендовавшие себя как компоненты фотослоев с высокой светочувствительностью.

Возможный путь получения ЦП при действии длинноволнового света — это использование в качестве носителей светочувствительности узкозонных полупроводников, обладающих свойствами гетерогенных сенсibilизаторов, с нанесенными на поверхность ионами Ag^+ и других благородных металлов. Установлено [34], что некоторые полупроводниковые вещества сенсibilизируют фотовосстановление ионов Ag^+ при действии света с длиной волны до

0,8 мкм. Однако в данном случае ситуация усложняется тем, что подобного рода вещества обычно могут вызывать и темновое восстановление ионов благородных металлов. Кроме того, недостатком фотослоев, содержащих узкозонные полупроводники, является их темная окраска, неблагоприятно сказывающаяся на качестве получаемых изображений.

Значительный интерес представляет совместное использование в составе фотослоев красителя и гетерогенного сенсibilизатора с широкой запрещенной зоной. Поглощение света последним приводит к возбуждению фотохимических процессов в объеме сенсibilизатора, ответственных за восстановление поверхностных ионов благородных металлов. Таким образом можно сенсibilизировать фотохимические процессы в TiO_2 , ответственные за образование ЦП. Абсолютная чувствительность слоев на основе TiO_2 в области поглощения красителей уступает чувствительности TiO_2 -слоев УФ-свету не более чем на порядок. Если иметь в виду, что относительная квантовая эффективность сенсibilизации красителями фотоэффекта в TiO_2 достигает 0,5—0,8 [35], то можно ожидать, что ФЧ слоев на основе этого оксида к белому свету может быть дополнительно увеличена.

3. Использование чувствительных к длинноволновому излучению регистрирующих материалов, представляющих собой гетерогенные структуры серебро-галогенид металла. В этих структурах фотохимическое разрушение металла (что выражается в разрушении ЦП) вызывается не только светом, поглощаемым галогенидом, но и длинноволновым светом с $\lambda > 500$ нм, который поглощается только частицами металла. Светочувствительность пленочных структур $Ag-PbI_2$ по отношению к длинноволновому свету, вызывающему дезактивацию серебряных ЦП, при их физическом проявлении очень мала ($< 10^{-4}$ лк $^{-1}$ ·с $^{-1}$) [27]. В системах, представляющих собой совместно нанесенные пленки галогенидов серебра и меди(I), в которых при действии света образовались частицы серебра и галогенида меди(II), красный свет вызывает фотодиссоциацию серебряных частиц, сопровождаемую восстановлением $Cu(II)$ до $Cu(I)$. Эффективность разрушения частиц серебра при действии света сопоставима с эффективностью фотохимического образования серебра при действии на систему $AgHal-CuHal$ УФ-излучения [36]. Возможно, что эффект фоторазрушения серебряных частиц в системе $AgHal-CuHal$ можно будет использовать для создания прямопозитивных фотографических слоев бессеребряного проявления, чувствительных к длинноволновому свету.

Эффективность использования энергии падающего на фотослой излучения определяется эффективностью поглощения и фотохимической реакции. Если носителем светочувствительности в процессе с ФП служит соединение благородного металла, которое имеет смысл вводить в слой только в малых количествах, то в этом случае лишь небольшая доля энергии падающих на фотослой квантов используется на образование ЦП. Введение в фотослой гетерогенного сенсibilизатора позволяет резко увеличить значение A . При этом содержание ионов благородного металла в фотослое может быть очень малым и достигать 10^{-4} г/м 2 и менее.

Если ЦП образуются в результате взаимодействия продуктов фотолитиза с ионами благородных металлов, то могут возникать затруднения в их образовании, связанные с кинетической заторможенностью восстановления ионов благородных металлов, которое носит автокаталитический характер. Это имеет место в растворах, содержащих оксалат железа(III) и соль палладия или меди, в которых ЦП начинают формироваться только после образования некоторого количества железа(II) [37, 38], что является, по-видимому, одной из причин малой светочувствительности слоев на основе оксалата железа(III). В настоящее время не вполне выяснены закономерности кинетически заторможенных окислительно-восстановительных процессов, приводящих к образованию ЦП, с участием продуктов фотохимических превращений.

КОЛИЧЕСТВО И РАЗМЕРЫ ЦЕНТРОВ ПРОЯВЛЕНИЯ

Светочувствительность фотослоев всех трех типов (гомогенных, гетерогенных, содержащих микрокристаллы носителя светочувствительности, и пленочных) одинаковым образом зависит от числа ЦП, приходящихся на единицу

ду поверхности фотослоя. Что же касается размеров частиц твердой фазы носителя светочувствительности, то их влияние на ФЧ фотослоя сказывается лишь постольку, поскольку эти размеры могут влиять на квантовый выход фотохимической реакции и на рассеяние света в экспонируемом слое. В данном случае ситуация оказывается иной по сравнению с характерной для галогеносеребряных слоев, так как материалом для формирования частиц проявляемого изображения служат не кристаллы светочувствительного вещества, а ионы, входящие в состав проявителя.

В зависимости от строения фотослоя проявленное изображение либо состоит из нескольких или даже большого количества ярусов кристаллов металла (подобно галогеносеребряным фотослоям), образующихся при проявлении, либо является одноярусным. Последнее имеет место в случае пленочных слоев, когда ЦП образуются лишь на поверхности пленки носителя светочувствительности. Для достижения возможно более высокой ФЧ желательно, чтобы ЦП образовывались в виде одного яруса, но при условии, если вся энергия поглощаемых фотослоем квантов используется на возбуждение процессов, ответственных за формирование ЦП. В данном случае большая оптическая плотность изображения достигается только за счет непрерывного роста при проявлении частиц металла вплоть до их соприкосновения между собой.

Основную информацию о числе ЦП, образующихся на поверхности фотослоя, дает электронная микроскопия. Прямая оценка размеров ЦП этим методом возможна только для фотослоев, в которых образуются достаточно крупные ЦП (около 1 нм и более). Поэтому суждения о минимальных размерах ЦП в высокочувствительных фотографических системах в определенной мере основываются на косвенных данных.

В работах [39, 40] установлено, что частицы серебра с малыми размерами не выполняют функцию ЦП в серебряном физическом проявлении и растворяются в начальный момент, соответствующий индукционному периоду проявления. Для составов использовавшихся в [39, 40] проявителей критический размер частиц серебра, полученного вакуумным напылением на углеродные пленки, составляет 4 нм; при меньшем размере частиц происходит их растворение. Более поздние исследования [41—47] подтвердили наблюдавшееся явление растворения мелких частиц серебра в серебряных ФП (критический размер частиц серебра, полученных вакуумным напылением на углеродные пленки и стекло, составлял 3,5—4,0 нм, полученных при фотолитизе кристаллов солей серебра AgCl и $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — 3,5—5,0 нм) и показали, что растворение серебряных, а также палладиевых частиц происходит и в бессеребряных ФП (при медно-формальдегидном проявлении критический размер серебряных частиц, полученных так же, как и в опытах с серебряным проявлением, составлял 5 и 5—7 нм соответственно; критический размер палладиевых частиц, полученных фотолитизом раствора, содержащего ионы $\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, составлял менее 1,5 нм при медно-формальдегидном проявлении и 4—8 нм при использовании никель-гипофосфитного проявления).

Характерно, что на поверхности TiO_2 происходит стабилизация мелких частиц серебра. Частицы Ag , полученные при сенсibilизированном фотовосстановлении ионов Ag^+ на поверхности TiO_2 , имеют критический размер при серебряном ФП менее 2 нм [44—47]. Это является одной из причин значительно большей светочувствительности систем на основе TiO_2 по сравнению с системами, содержащими в качестве носителя светочувствительности растворимые или плохо растворимые соединения серебра.

Следует отметить, что рассмотренные результаты о нестойкости мелких частиц серебра и палладия в проявляющих растворах находятся в противоречии с данными работ [48, 49], в которых сделан вывод о возможности выполнения функции ЦП очень малыми частицами благородных металлов, содержащими по несколько их атомов. В этих работах делается заключение, что при серебряном ФП частицы серебра, катализирующие процесс, могут состоять из четырех атомов, частицы золота — из двух атомов, при проявлении в никель-диметиламиноборановом проявителе частицы палладия содержат не менее восьми — десяти атомов. Замена названного восстановителя на монометил-

диметиламиноборан, как указывается в работе [49], приводит к тому, что минимальный размер палладиевых ЦП уменьшается до двух — трех атомов, минимальный же размер серебряных ЦП составляет вообще один — два атома.

При оценке результатов работ [48, 49] следует учитывать, что они были получены на основании косвенных данных, и поэтому их нельзя считать вполне достоверными. Вопрос о минимальных размерах ЦП и о возможности их уменьшения требует дополнительного исследования. Тем не менее можно с полной определенностью утверждать, что они зависят от состава проявителя и характера взаимодействия ЦП с подложкой.

Электронно-микроскопические данные свидетельствуют о том, что концентрация ЦП, образующихся в результате сенсibilизированного фотовосстановления ионов Ag^+ на поверхности пленок кристаллического TiO_2 , протравленных ионов при приведении в контакт таких же облученных пленок TiO_2 с раствором соли серебра, составляет $(2-5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Концентрация серебряных частиц, образующихся в результате тех же процессов на поверхности прогретых пленок TiO_2 (аморфный гидратированный оксид), несколько меньше и составляет $(4-10) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [44—47]. Концентрация ЦП на поверхности пленочных структур $\text{Ag}(\text{Cu})-\text{PbI}_2$ составляет $10^9-10^{11} \text{ см}^{-2}$ [27].

Большая концентрация частиц палладия $((4-7) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2})$ образуется на поверхности угольной пленки при фотолитизе водных растворов, содержащих PdCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, и растворов, содержащих, кроме PdCl_2 , ферриоксалат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (до $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) [43]. Столь же значительна концентрация палладиевых частиц, образующихся на поверхности фотослоя на основе поливинилового спирта, содержащего в качестве светочувствительной составляющей смесь ферриоксалата и PdCl_2 .

Таким образом, в изучавшихся до настоящего времени светочувствительных системах, используемых в фотографических процессах с ФП или переспективных в этом плане, ЦП образуются в больших количествах. Их концентрация существенно превышает необходимую для образования изображения хорошего качества при небольшом разрешении. Следует подчеркнуть, что в рассматриваемых системах не реализуются условия, обеспечивающие эффективное концентрирование фотолитического металла в малом количестве мест на поверхности носителя светочувствительности, как это происходит в галогеносеребряных фотослоях, которые по этой причине и могут обладать чувствительностью $10^{10} \text{ см}^2/\text{Дж}$ и более.

ПРЕДЕЛЬНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

В настоящее время трудно наметить реально осуществимые способы воздействия на концентрацию ЦП, которые образуются в фотослоях, проявляемых в ФП, и тем более наметить конкретные пути снижения этой концентрации без уменьшения эффективности использования поглощаемой фотослоем энергии. В этом плане имеет смысл ориентироваться на создание носителей светочувствительности в виде пленочных структур с неоднородным электрическим рельефом поверхности, который бы обеспечивал эффективное собирание продукта, формирующего ЦП, в меньшем количестве мест, чем это реально достигается на поверхности изучавшихся до настоящего времени пленочных фотослоев. Конкретные пути решения этой задачи пока не могут быть предложены. Точно так же нельзя четко определить и направление поисков других путей повышения ФЧ фотослоев за счет увеличения квантового выхода процессов, ведущих к образованию ЦП до предельно возможной величины $\psi = 1$, а также за счет уменьшения минимальных размеров ЦП.

Отсутствие надежной информации о минимальной величине ЦП затрудняет оценку предельных значений ФЧ фотослоев, для которых характерна наблюдавшаяся до настоящего времени концентрация ЦП. Если с учетом данных в [48, 49] считать, что ЦП минимального размера состоит из четырех атомов серебра, и допустить, что эти ЦП образуются в системе, для которой характерны значения $\psi = 1$ и $A = 1$, то при концентрации ЦП в интервале

от 10^8 до 10^{11} см⁻² предельная чувствительность меняется от $5 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^6$ см²/Дж. Мы видим, что нижний предел ожидаемых минимальных значений ФЧ соответствует чувствительности, которая наблюдалась в случае изучавшихся до настоящего времени наиболее чувствительных фотослоев на основе соединений висмута и оксидов TiO₂ и ZnO. Отсюда следует, что потенциальные возможности дальнейшего увеличения ФЧ фотослоев, проявляемых в ФП, довольно ограничены.

Предельный квантовый выход фотографического процесса в рассматриваемых случаях в предположении, что оптическая плотность проявленного изображения $D = 1$ создается за счет $5 \cdot 10^{17}$ атомов металла, для значений чувствительности $5 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^6$ см²/Дж лежит в пределах $10^8 - 10^6$.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАЗРЕШАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ФОТОСЛОЕВ, ПРОЯВЛЯЕМЫХ В ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЯВИТЕЛЯХ

Описанные в литературе подходы к оценке влияния различных факторов на разрешающую способность галогеносеребряных фотослоев могут быть применены и при рассмотрении разрешающей способности слоев, проявляемых в ФП, которые содержат носитель светочувствительности в виде частиц твердой фазы, заметно рассеивающих свет. Здесь на этом останавливаться мы не будем.

Кратко рассмотрим лишь вопрос о разрешающей способности не рассеивающих или очень слабо рассеивающих свет фотослоев, проявляемых в ФП, предполагая для простоты, что мы имеем дело с пленочными слоями типа TiO₂-слоев. На разрешающую способность этих слоев влияют следующие факторы: 1) число ЦП, образующихся на единице поверхности фотослоя; 2) равномерность распределения ЦП на поверхности слоя; 3) размер частиц металла, образующего проявленное изображение.

До настоящего времени не проводился ни теоретический, ни экспериментальный анализ влияния этих факторов на разрешение, и мы ограничимся лишь самыми общими соображениями по этому вопросу.

Неравномерность в распределении ЦП эквивалентна тому, что концентрация ЦП меньше реально характерной для данного типа слоев. Как показало электронно-микроскопическое исследование, проведенное в нашей лаборатории, эта неравномерность в случае слоев на основе пленок TiO₂ и структур Ag(Cu)—PbI₂ незначительна и ею можно пренебречь.

Приведенные выше данные о концентрации ЦП на единице поверхности фотослоев свидетельствуют о принципиальной возможности получения высокого разрешения на слоях, проявляемых в ФП. Упомянутые в начале статьи экспериментальные данные о возможности записи голограмм на некоторых типах фотослоев подтверждают справедливость этого вывода.

Влияние размера частиц проявленного изображения выражается в том, что если этот размер превышает некоторую величину, то по мере его дальнейшего увеличения разрешающая способность уменьшается. Поэтому имеет смысл сравнивать разрешение для различных концентраций ЦП при нескольких одинаковых значениях оптических плотностей (например, при $D \rightarrow 0$ и $D = 1$).

Разрешение при $D \rightarrow 0$ определяется только концентрацией (c) ЦП, входящих на единицу поверхности фотослоя, и пропорционально \sqrt{c} . Коэффициент пропорциональности различен для различных способов выражения разрешающей способности. Анализ, выполненный в нашей лаборатории Г. А. Рагойшей, показал, что для типичной концентрации ЦП $c \approx 10^{10}$ см⁻² предельное значение разрешения для $D \rightarrow 0$ должно составлять примерно 4000 мм⁻¹.

В процессе проявления фотослоев размер частиц металла, осаждающихся на ЦП, растет, и это должно приводить к уменьшению разрешения, оцениваемому при оптических плотностях, которым соответствуют данные размеры этих частиц.

Если размеры минимального элемента регистрируемого изображения l , соответствующие данному разрешению, больше размеров частиц металла r ,

при которых обеспечивается выбранная для оценки разрешения оптическая плотность изображения $D = a$, то в таком случае разрешение будет одинаковым для $D = a$ и $D \rightarrow 0$. Однако для достаточно больших разрешений минимальные размеры элемента регистрируемого изображения могут быть меньше размеров частиц металла r , соответствующих $D = a$. Это значит, что при подобной ситуации именно размеры частиц металла, а не их концентрация начинают определять разрешающую способность. Из сказанного следует, что с ростом концентрации ЦП разрешающая способность при $D = a$ стремится асимптотически к некоторой величине b , тем меньшей, чем больше a . Конкретная величина b зависит от коэффициента поглощения металла, формирующего изображение. Для серебра $D = 1$ при толщине слоя металла 35 нм [50], для меди и никеля $D = 1$ при толщине слоя металла около 350 Å. Минимальный размер регистрируемого элемента изображения из названных металлов, соответствующий $D = 1$, составляет 70—80 нм. Оценки показывают, что в данном случае для $D = 1$ разрешающая способность перестает зависеть от концентрации ЦП при ее значении больше 10^{11} см⁻².

Для более конкретного рассмотрения влияния концентрации и размеров частиц, формирующих изображение, на разрешающую способность фотослоев необходимо специальное исследование.

ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫЕ ФОТОСЛОИ С УМЕНЬШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЕБРА

Проявление галогеносеребряных фотослоев в ФБП не может быть осуществлено без фиксирования слоев, содержащих серебряные частицы, так как восстановители, входящие в состав ФБП, легко восстанавливают галогенид серебра. Однако при фиксировании центры скрытого изображения разрушаются, если используются обычные экспозиции для данного типа слоев, а частицы серебра, образующиеся при химическом проявлении экспонированных слоев, теряют каталитическую активность по отношению к реакциям, протекающим при ФБП. Связанные с этой дезактивацией препятствия в проявлении физического бессеребряного проявления галогеносеребряных слоев были преодолены [51] путем использования приема, рассмотренного в [5], который позволяет активировать неактивные частицы серебра, образующиеся в фотослоях на основе TiO₂, при их обработке фиксирующими растворами после селективного восстановления ионов Ag⁺ в экспонированных фотослоях различными восстановителями.

Сущность этого приема заключается в полном или частичном конвертировании неактивного серебра в AgBr или AgCl с использованием обычных приемов (наилучшие результаты дает обработка раствором, содержащим K₂Fe(CN)₆ и KBr) и последующем восстановлении галогенида серебра до металла в растворе бессеребряного проявителя. Образующееся при этом серебро обладает каталитической активностью, и на нем осаждаются медь, никель и кобальт из растворов проявителей, содержащих в качестве восстановителя борогидрид. В дальнейшем было установлено, что борогидрид в проявителе может быть заменен на формальдегид при получении медных изображений.

Рассмотренный принцип получения бессеребряных изображений на галогеносеребряных фотослоях был положен в основу наших работ, выполненных совместно с Казниттехфотопроектом. Итогом этих работ явилось обоснование общих технологических принципов получения бромосеребряных слоев с уменьшенным до 5—40 раз количеством серебра и их химико-фотографической обработки, обеспечивающей получение медного и никелевого изображения при использовании в качестве восстановителя борогидрида и медного изображения при использовании формальдегида [3, 52—57]. Проявление малосеребряных фотослоев можно производить и при использовании никель-гидросеребряного физического проявителя, описанного в [14].

Мы не будем останавливаться на технологических особенностях получения малосеребряных фотослоев и их химико-фотографической обработки.

Отметим лишь то, что технология получения технических фотоэмоульсионных слоев, содержащих в 5—40 раз уменьшенное количество серебра, отличается от технологии получения обычных слоев лишь некоторыми тонкостями. Хотя получение бессеребряного изображения состоит из большего количества операций по сравнению с получением серебряного изображения, время, затрачиваемое на него, сопоставимо со временем получения изображений на серебряных слоях.

В табл. 2 приведены фотографические характеристики ряда вариантов фотоэмоульсионных слоев с уменьшенным содержанием серебра при использовании усиления в медно-боргидридном проявителе в сравнении со свойствами их полносеребряных аналогов. Из таблицы следует, что при близких значениях D_{\max} и γ ФЧ малосеребряных слоев сопоставима с ФЧ обычных галогеносеребряных слоев, а в случае рентгеновской и прямоположительной пленок даже существенно превышает ее. Характерно, что при увеличении времени проявления в ФБП D_{\max} может увеличиваться без появления вуали вплоть до образования в слое непрозрачных рисунков и при этом значение γ увеличивается до 10 и более. При использовании никель-боргидридного и медно-формальдегидного проявителей достигаются такие же характеристики фотослоев.

Следует отметить, что получение медных изображений малого или умеренного контраста наталкивается на ряд трудностей. Эти трудности можно преодолеть двумя путями: 1) содержание галогенида серебра уменьшается не в десятки и более, а лишь в несколько раз; 2) за счет изменения технологии получения фотослоев, рассчитанного на то, чтобы контраст при обычном проявлении был очень мал — порядка нескольких долей единицы. Систематически этот вопрос пока не исследовался.

Большое практическое значение имеет усовершенствование технологии получения бессеребряных изображений на галогеносеребряных слоях за счет сокращения числа операций химико-фотографической обработки. Один из путей такого сокращения заключается в использовании проявляюще-фиксирующей монованной обработки экспонированных фотослоев. Труднее устранить операцию активирования серебра перед осаждением на него меди или никеля. Данная задача пока в полной мере не решена, хотя получены результаты, указывающие на принципиальную возможность ее решения.

Можно полагать, что предельное уменьшение содержания серебра в малосеребряном материале определяется его количеством в соответствующем ярусе фотослоя с эмульсионными зернами того же размера и при том же относительном значении ρ . Это означает, что существуют гораздо большие возможности значительного сокращения содержания серебра в мелкозернистых материалах по сравнению с крупнозернистыми. Если фотослой состоит из m ярусов, то можно надеяться, что принципиально возможно сократить нанос серебра до m раз. Естественно, что получение одноярусного слоя хорошего качества затруднительно, и здесь речь идет только о принципиальной возможности получения таких слоев. Если крупнозернистый фотослой состоит, допустим, из десяти ярусов, то уменьшение содержания в нем серебра более чем в 10 раз неизбежно приведет к существенному ухудшению качества изображения, и вряд ли имеет смысл делать это.

Говоря о предельном сокращении содержания серебра, мы не учитывали требований к контрасту. Если необходим умеренный контраст, то требуется более значительный нанос серебра по сравнению с теми случаями, когда получается изображение с большим контрастом.

Очень важный и интересный вопрос о факторах, влияющих на чувствительность малосеребряных слоев, в настоящее время можно анализировать лишь предварительно. Если фотослой характеризуется значительным коэффициентом поглощения (например, фотослой, предназначенный для регистрации УФ-излучения) и малым рассеянием, то минимальная экспозиция, обеспечивающая возникновение ЦП во всех фотоэмульсионных микрокристаллах данного яруса фотослоя, увеличивается для каждого следующего яруса, начиная с поверхности слоя, и максимальна для яруса, примыкающего к подложке. Это означает, что одноярусный фотослой с уменьшенным содержанием серебра должен быть более чувствительным при использовании ФБП (имеет-

Таблица 2
Свойства галогеносеребряных фотоэмоульсионных слоев с уменьшенным содержанием серебра в сопоставлении с их полносеребряными прототипами

Тип пленки	Содержание серебра, г/м ²	Толщина слоя, мкм	Время усиления в ФБП, мин	D_*	D_{\max}	γ	S
Серийная ФТ-41П	6	~20	—	0,04	>3,0	4,5	} $S_{6,2}$
Малосеребряный аналог ФТ-41П (на основе эмульсий «Миниграт-300» с добавкой латекса)	0,5	2	7	0	0,5 >3,0	0,4 6—10	
Малосеребряный аналог ФТ-41П (на основе монодисперсной эмульсии с противосушающими добавками)	0,45	2	7	0	0,35 >3,0	0,10 10	
Серийная рентгеновская медицинская пленка РМ-1	11,8	~24	—	<0,2	2,8—3,0	2,8—3,6	} $S_{6,85}$
Малосеребряный аналог РМ-1 (на основе той же эмульсии)	4,6	~7	3,5	0,08 0,13	1,2 3,2	0,6 2,4	
Мелкозернистый малосеребряный аналог РМ-1	2,6	2	4	0,07 0,07	0,8 3,0	0,6 3,7	
Серийная прямоположительная ОСП	5,5	7	—	0,04	4	4	} $S_{6,3} \cdot 10^3$
Малосеребряный аналог ОСП (на основе той же эмульсии)	0,5	1	5	0	0,3 4,2	0,2 4,0	

* Рентгеновская светочувствительность, Р-1.

ся в виду получение изображения со значительной оптической плотностью) по сравнению с соответствующим полносеребряным слоем.

Ситуация может оказаться иной в случае слабо поглощающих и сильно рассеивающих слоев, когда реальная энергия излучения, поглощаемого поверхностным ярусом фотослоя, определяется не только количеством падающей световой энергии, поглощенной микрокристаллами этого яруса, но и количеством поглощенных ими квантов света, рассеянного микрокристаллами внутренних ярусов. Поэтому чувствительность одноярусного слоя при бессеребряном проявлении может мало отличаться от чувствительности слоя с нормальным наносом серебра или даже уступать последней.

Значительное повышение чувствительности прямопозитивных слоев с уменьшенным содержанием серебра, о чем говорилось выше, объясняется тем, что во избежание образования вуали при проявлении необходимо при экспонировании обеспечить разрушение центров вуали во всех эмульсионных микрокристаллах. Это означает, что поверхностные ярусы фотослоя с обычным наносом оказываются существенно переэкспонированными на той стадии фотохимической дезактивации центров вуали, когда глубинные ярусы еще содержат микрокристаллы с неразрушенными центрами вуали. Естественно, что в данном случае для операции дезактивации центров вуали в тонких малосеребряных слоях требуются меньшие экспозиции. Количественная оценка предельной чувствительности малосеребряных прямопозитивных фотослоев затрудняется тем, что в настоящее время еще отсутствует полная ясность и в вопросе о предельной чувствительности прямопозитивных слоев с обычным наносом серебра.

Повышать чувствительность малосеребряных слоев высокого разрешения, содержащих малые зерна галогенида серебра, можно введением в состав фотослоев больших концентраций сильно поглощающих добавок оптических сенсibilизаторов, наличие которых приводит к существенному увеличению доли световой энергии, поглощаемой верхним ярусом фотослоя.

До настоящего времени не проводился теоретический анализ влияния различных факторов на качество изображения, получаемого в малосеребряных слоях при их физическом проявлении, и систематически не проводилось экспериментальное исследование, хотя установлено, что в некоторых случаях (пленки РТ-5, содержащие уменьшенное в 6 раз количество серебра) частотно-контрастные характеристики (ЧКХ) слоев при получении изображений в медно-борогидридном проявителе не ухудшаются по сравнению с ЧКХ полносеребряных аналогов этих слоев, а, наоборот, улучшаются.

Причину улучшения ЧКХ при уменьшении содержания галогенида серебра в слое можно объяснить, во-первых, тем, что в фотослоях, не относящихся к разряду особомелкозернистых, на ЧКХ влияет рассеяние света эмульсионными зернами, а роль этого рассеяния менее значительна в малосеребряных слоях, и, во-вторых, тем, что в малосеребряных фотослоях легче получить большую плотность проявленного изображения. Однако, рассматривая влияние различных факторов на ЧКХ малосеребряных фотослоев, необходимо учитывать и тот факт, что для получения на них изображений с высокой оптической плотностью при ФБП необходимо обеспечить рост частиц осаждаемого благородного металла до размеров, превышающих размеры фотоэмульсионных микрокристаллов. Это может привести к ухудшению ЧКХ, что должно быть особенно заметным в случае особомелкозернистых фотоэмульсий.

Подводя итоги всему сказанному в статье, необходимо отметить, что, хотя в настоящее время все еще трудно прогнозировать конкретно и определено предельные возможности каждого типа фотослоев, проявляемых в ФБП, тем не менее можно сделать заключение о больших возможностях фотографического процесса с ФБП для создания слоев с высокой чувствительностью при высоком разрешении, и о том, что фотографические системы, проявляемые в ФБП, могут конкурировать с галогеносеребряными слоями высокого разрешения по достигаемой светочувствительности. Это, пожалуй, наиболее интересная область использования ФБП, не связанная непосредственно с решением проблемы экономии серебра.

Более трудна задача использования рассматриваемых систем для создания слоев с очень высокой чувствительностью, сопоставимой с этой характеристикой наиболее чувствительных галогеносеребряных слоев низкого разрешения, причем это связано в первую очередь с трудностями эффективного концентрирования первичных продуктов фотолиза в малом числе мест в фотослоях. Применение ФБП к AgHal-слоям с крупными фотоэмульсионными зернами интересно лишь в том отношении, что этот вид проявления может обеспечить экономию серебра, хотя и не столь значительную, как в случае мелкозернистых слоев.

Вместе с тем следует отметить, что не существует никаких принципиальных запретов для создания слоев бессеребряного проявления, сопоставимых по чувствительности с наиболее чувствительными галогеносеребряными слоями и даже превосходящих их по чувствительности, за счет использования солей на пленку твердого сенсibilизатора, которая имеет большой коэффициент поглощения и является эффективным сенсibilизатором фотолиза. В этом случае повышение чувствительности слоев зависит от увеличения эффективности использования световой энергии, которая при действии света на обычные галогеносеребряные слои распределяется по всей толщине слоя. Естественно, что рассмотренные фотослои должны подвергаться химическому созреванию. Концентрация микрокристаллов галогенида (именно концентрация, а не размеры, которые в данном случае несут существенный вклад в величину достигаемой чувствительности) может определять

экспериментальная реализация рассмотренной фотографической системы наталкивается на ряд трудностей, например, сенсibilизатор должен быть не только активным, но и обеспечивать возможность переноса фотоэлектронов, участвующих в образовании ЦП, на большие расстояния, что необходимо при уменьшении концентрации микрокристаллов галогенида с целью повышения чувствительности фотослоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов В. В., Кондратьев В. А. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 43—64.
2. Свиридов В. В. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1979, вып. 5, с. 24.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. — В кн.: V Междунар. конгр. по репродукции. Докл. Прага, 1979, с. 1—9.
4. Фотографические свойства пленочных TiO₂-слоев при бессеребряном физическом проявлении/Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Минск, 1978. Рукопись деп. в ВИНТИ 23.10.78, № 3309—78 деп.
5. Капариза А. В., Рогов Л. П., Браницкий Г. А. — Вести. БГУ. Сер. 2, 1979, № 1, с. 23.
6. Гаевская Т. В., Ивановская М. И., Илькоевич Л. А. — Вести. БГУ. Сер. 2, 1979, № 1, с. 25.
7. Фотографические свойства слоев на основе пленок гидроокиси титана при бессеребряном физическом проявлении/Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Минск, 1979. Рукопись деп. в ВИНТИ 02.79, № 39—79 деп.
8. Свиридов В. В., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. и др. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 43.
9. А. с. 706815 (СССР). Медный физический проявитель/Свиридов В. В., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. Заявл. 17.04.78, № 2605300/23-04; Опубл. в Б. И., 1979, № 48.
10. А. с. 555369 (СССР). Медный физический проявитель/Степанова Л. И., Ивановская М. И., Гаевская Т. В. Заявл. 14.07.75, № 2155046/04; Опубл. в Б. И., 1977, № 15.
11. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Сердюк Г. И. и др. — В кн.: I Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонов металлов: Тез. докл. М., 1979, с. 148.
12. Бобровская В. П., Гаевская Т. В., Ивановская М. И. и др. — В кн.: III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам: Тез. докл. Вильнюс, 1980, с. 40.
13. Красный-Адмони Л. В. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 384.
14. Титов А. А., Милитинская Р. И., Ковалев Ю. В. и др. — Там же, с. 433.
15. Еремин Л. П., Ильин А. П. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 57.
16. Еремин Л. П., Ильин А. П. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 293.
17. Данильченко Е. М., Свиридов В. В. — Изв. АН БССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 126.
18. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. — Журн. науч. и прикл.

- фотографии и кинематографии, 1981, т. 26, с. 61—62.
19. Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1979, т. 24, с. 334.
 20. Фотослой на основе пленок гидроксида титана/Соколов В. Г., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. Минск, 1978. Рукопись деп. в ВИНТИ 23.10.78, № 3310—78 Деп.
 21. Свойства фотослоев на основе оксида цинка при физическом бессеребряном проявлении/Уточкина С. П., Куцевич Н. И., Свиридов В. В. Минск, 1979. Рукопись деп. в ВИНТИ 04.04.79, № 1183—79 Деп.
 22. Влияние ионов благородных металлов и меди на фотографические свойства слоев на основе оксида цинка/Уточкина С. П., Куцевич Н. И., Свиридов В. В. Минск, 1979. Рукопись деп. в ВИНТИ 06.06.79, № 2018—79 Деп.
 23. Куцевич Н. И., Гавеская Т. В., Соколик Г. А. и др. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 411.
 24. Куцевич Н. И., Свиридов В. В., Соколик Г. А. и др. — В кн.: II Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы: Теа. докл. Кемерово, 1979, с. 111.
 25. Куцевич Н. И., Свиридов В. В., Соколик Г. А. и др. — В кн.: III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам: Теа. докл. Вильнюс, 1980, с. 117.
 6. Браницкий Г. А., Возданов Г. В., Мурзинова Т. М. и др. — Там же, с. 45.
 7. Разманов С. К. Исследование фотографического процесса с физическим проявлением на пленочных системах, включающих галогенид тяжелого металла. Автореф. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1978.
 28. Разманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А. и др. — В кн.: II Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы: Теа. докл. Кемерово, 1979, с. 121.
 29. Разманов С. К., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. и др. — В кн.: III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам: Теа. докл. Вильнюс, 1980, с. 169.
 30. Вендровский К. В., Шеберстов В. И. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1959, т. 4, с. 138—139.
 31. Баранов С. М., Бажин Н. М. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1974, т. 19, с. 39.
 32. De Lorenzo E. J., Case L. K., Stickle E. M., Stamoulis W. A. — Phot. Sci. and Eng., 1969, vol. 13, p. 95.
 33. Галашин Е. А., Чибисов К. В. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 388—393.
 34. Саблин-Яворский А. Д., Беллев Л. М., Фридкин В. М. — Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 1283.
 35. Акимов Н. А. — ЖФХ, 1979, т. 53, с. 1042.
 36. Кузьмичев А. А., Свиридов В. В. —

В кн.: II Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы: Теа. докл. Кемерово, 1979, с. 106.

37. Фотолит водного раствора ферриоксалата в присутствии соли палладия/Луцкина Т. В., Свиридов В. В. Минск, 1972. Рукопись деп. в ВИНТИ 03.11.72, № 4980—72 Деп.
38. Степанова Л. И. Исследование фотографического процесса на медьсодержащих фотослоях с бессеребряным физическим проявлением: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1974. 23 с.
39. Галашин Е. А., Сенченко Е. П., Чибисов К. В. — Докл. АН СССР, 1969, т. 181, с. 124.
40. Галашин Е. А., Сенченко Е. П. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1971, т. 16, с. 339.
41. Воробьева Т. Н. Фотолит солей серебра и особенности бессеребряного проявления: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1973. 24 с.
42. Осаждение меди и серебра из растворов физических проявителей на серебряных частицах, моделирующих центры скрытого изображения/Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. Минск, 1974. Рукопись деп. в ВИНТИ 03.02.75, № 275—75 Деп.
43. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В. — Вестн. БГУ, Сер. 2, 1975, № 2, с. 3.
44. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. — В кн.: VII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму разложения твердых тел: Теа. докл. Черноголовка, 1978, с. 271.
45. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Браницкий Г. А. и др. — В кн.: II Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы: Теа. докл. Кемерово, 1979, с. 98.
46. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. — ЖФХ, 1980, т. 54, с. 2570—2573.
47. Электронно-микроскопическое исследование физического серебряного проявления фотослоев на основе пленок TiO_2 /Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. Минск, 1981. Рукопись деп. в ВИНТИ 28.05.81, № 2524—81 Деп.
48. Hamilton J. F., Logel V. C. — Phot. Sci. and Eng., 1974, vol. 18, p. 507.
49. Hamilton J. F. — J. Vac. Sci. and Technol., 1976, vol. 13, p. 319.
50. Ровенберг Г. В. Оптика тонкослойных покрытий. М.: Физматгиз, 1958. 570 с.
51. Свиридов В. В., Сташенок В. Д., Капариха А. В. и др. — Докл. АН БССР, 1980, т. 24, с. 151.
52. Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. и др. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1980, т. 25, с. 282—285.
53. А. с. 734594 (СССР). Способ изготовления высококонтрастных мелкодисперсных галогенсеребряных фототехнических материалов/Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Виноградова Г. Т.

и др. Заявл. 17.08.77, № 2527102/23—04; Опубл. в Б. И., 1980, № 18.

54. А. с. 702337 (СССР). Способ приготовления прямого позитивного галогенсеребряного фотографического материала/Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Гороховская И. В. и др. Заявл. 09.11.77, № 253967923—04; Опубл. в Б. И., 1979, № 45.
55. А. с. 676966 (СССР). Способ получения обращенных фотографических изображений на галогенсеребряных материалах/Биктимиров Р. С., Браницкий Г. А., Иванов В. О. и др. Заявл. 21.03.78, № 2598648/18—10; Опубл. в Б. И., 1979, № 28.

кый Г. А., Иванов В. О. и др. Заявл. 21.03.78, № 2598648/18—10; Опубл. в Б. И., 1979, № 28.

56. Каленцев В. К., Браницкий Г. А. — В кн.: Предельные свойства фотографических регистрирующих сред: Теа. докл. М.: Госнихимфотопроект, 1979, с. 71.
57. Сташенок В. Д., Браницкий Г. А., Биктимиров Р. С. — В кн.: III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам: Теа. докл. Вильнюс, 1980, с. 188.

IV. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. В. Илизовцев

УДК 672.193

ПРЕДЕЛЫ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОХРОМНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В статье рассматриваются предельные значения коэффициента фотохромного поглощения и светочувствительности фотохромных неорганических материалов, в которых фотохромизм обусловлен переносом заряда. К фотохромным материалам (ФХМ) этой группы можно отнести кристаллы галогенидов щелочных металлов, стекла с редкоземельными элементами и легированные кристаллы, такие, как CaF_2 или SrTiO_3 . Пределы названных параметров определяют ограничения в возможности использования ФХМ в тех областях техники, для которых они ранее предназначались, в частности при изготовлении светофильтров переменного пропускания и блоков памяти для оптической записи информации. В этих случаях перспективы использования ФХМ в первую очередь определяются их потенциально возможной светочувствительностью. Многие авторы оценивают экспозицию для $D = 1$ равной $(1-5) \cdot 10^{-3}$ Дж/см² [1-6]. Лучшие из созданных к настоящему времени ФХМ требуют экспозицию больше $10^{-2}-10^{-1}$ Дж/см², и дальнейший рост чувствительности практически невозможен.

Ниже приведены значения энергетической чувствительности некоторых ФХМ (она определена как величина, обратная экспозиции в эрг/см², необходимой для достижения $D = 1$ [7]):

Материал	Чувствительность, ед. ГОСТа	Литература	Материал	Чувствительность, ед. ГОСТа	Литература
Кристаллы:			Стекла:		
NaCl	$5 \cdot 10^{-6}$	[8]	с галогенидами	$5 \cdot 10^{-6}$	[9]
SrTiO ₃	$2 \cdot 10^{-6}$	[2]	серебра	$3 \cdot 10^{-5}$	[10]
CaF ₂	$5 \cdot 10^{-6}$	[3]		$(3-0,6) \cdot 10^{-3}$	[11]
Содалит:	$5 \cdot 10^{-6}$	[3]	с РЗЭ	10^{-6}	[12]
				10^{-7}	[13]
			Голографические эмульсии	$10^{-2}-10^{-1}$	

Приведенные данные носят условный характер, поскольку получены с помощью обработки экспериментальных результатов опубликованных работ. Часто условия получения этих результатов не соответствуют требованиям ГОСТа: центры окраски нестабильны, облучение проводится не в максимуме полосы чувствительности, оптическая плотность отличается от единицы.

Из приведенных данных видно, что если фотохромизм обусловлен атомарными центрами окраски, появившимися в результате локализации носителей заряда, то чувствительность крайне низка.

Если материал используется в качестве светофильтра, поддерживающего заданный уровень освещенности, он должен изменять оптическую плотность на единицу при изменении интенсивности светового потока на порядок величины. При отсутствии специальных подсветок и интенсивности актиничного излучения около 10 мВт/см² светофильтр, изготовленный из ФХМ, срабатывает за минуты. В связи с этим применение таких светофильтров ограничено устройствами комфортного назначения. Появившиеся не так давно электрохромные материалы по своим кинетическим возможностям несколько превосходят ФХМ. По энергозатратам на достижение такой же оптической плотности они близки ФХМ, однако вследствие более экономичного подвода энергии выигрывают по сравнению с ними при создании скоростных

управляемых светофильтров. На их основе за рубежом создана композиция площадью ~ 10 см², обеспечивающая многократное изменение оптической плотности на 4 за время 10^{-4} с.

Рассмотрим возможности повышения чувствительности материалов с обрательной записью. Понизить предельное значение экспозиции при неголографической записи ($\sim 10^{-2}$ Дж/см²) удается только при использовании материалов с усилением, в которых действие света инициирует сопряженный химический или физический процесс, сопровождающийся изменением оптических свойств системы. Известные на сегодняшний день ФХМ с химическим усилением относятся к типу необратимых [14-16].

Около десяти лет назад Е. А. Галашии высказал идею об использовании фотостимулированных фазовых переходов первого рода для записи информации [17]. При таких переходах могут реализоваться огромные коэффициенты усиления, равные отношению числа молекул новой фазы к числу молекул затравки или, в общем случае, к числу квантов света, вызвавших локальный переход. Известно, что переходы первого рода характеризуются гистерезисом: системы допускают пересыщение или переохлаждение. Стабильность неравновесных в термодинамическом отношении систем обусловлена термодинамическим барьером на пути фазового перехода. Это позволяет выбрать условия, соответствующие метастабильному неустойчивому состоянию системы. Такое состояние обычно чувствительно к термическому, фотохимическому или фотофизическому изменениям в системе, производимым светом. Теоретически этот вопрос разработан достаточно подробно в работах [18-20]. При незначительных фотохимических изменениях возможна реализация многократного использования материала, поскольку избыток свободной энергии системы в метастабильном состоянии, обеспечивающий усиление, при стирании может быть получен от внешнего источника энергии.

При существенной перестройке матрицы переход сопровождается заметным изменением оптических свойств материала. На таких системах достигнут предел по энергии записи около 10^{-2} Дж/см². Так, слой из двуокиси ванадия, испытывающие при температуре около 65° С переход полупроводник — металл, для записи требуют энергии около 10^{-3} Дж/см² [21, 22]. Интересно, что даже в случае подобных термически стимулированных фазовых переходов возможно усиление, поскольку избыточная внутренняя энергия, выделяющаяся, например, при кристаллизации аморфной фазы, оказывает стимулирующее влияние на развитие процесса перестройки [23].

Среди материалов с фотоструктурными перестройками наиболее подробно изучены аморфные пленки халькогенсодержащих полупроводников. При их облучении наблюдаются следующие структурные изменения: кристаллизация, полимеризация, изменения в ближнем порядке структуры [24, 25], выделение фазы одной из компонент пленки [26] или образование пустот [27]. Большая часть из них обратима, однако экспозиция записи значительно превышает 10^{-2} Дж/см². Тем не менее к настоящему времени получены предварительные данные, позволяющие надеяться, что практически можно значительно повысить уровень чувствительности при фотоструктурных перестройках. В литературе имеются, по крайней мере, два сообщения о том, что на материалах этого типа энергия записи снижена до значений, меньших 10^{-4} Дж/см². Имеются в виду поликристаллические слои на основе мышьяка и халькогенидные кристаллизующиеся пленки [28, 29]. По своей чувствительности они приближаются к голографическим фотоматериалам.

В последние годы японскими учеными получен патент на способ записи с усилением, основанный на фотостимулированной кристаллизации переохлажденных расплавов молекулярных кристаллов [30]. Коэффициент усиления не превышает 10.

Можно предполагать, что механизмы образования затравок в случае жидкой и твердой фаз будут существенно отличаться. В жидкофазном светочувствительном элементе энергия света расходуется на создание затравки из чувствительного элемента, облегчающей начало перехода. Эффективность фотохимического продукта, облегчающей начало перехода. Эффективность действия света будет высокой при малой растворимости продукта в исходном веществе и кристаллохимическом соответствии между затравкой и кристал-

дом. Процесс такого рода имеет место при фотокристаллизации расплавов [30, 31].

При возбуждении в твердой фазе вследствие высокой подвижности носителей и при достаточно большом времени жизни локализованных возбуждений возможно их концентрирование в местах нарушения структуры матрицы, являющихся для них местами стоков. Роль таких мест может играть граница между маточным веществом и флюктуационно возникшей неустойчивой заправкой новой фазы. Локализация носителей на такой границе или их рекомбинация могут явиться теми факторами, которые окажут стабилизирующее или стимулирующее действие на зародыши. В литературе описана модель структурной перестройки, вызываемой электронно-дырочной рекомбинацией на границе стекло — кристалл при фотокристаллизации аморфных полупроводников [32].

В самом общем виде идея преодоления термодинамического барьера посредством оптического возбуждения была высказана в 1966 г. [33]. За истекшее время появилось несколько модельных систем, работающих по данному принципу. Можно предвидеть, что в отличие от ФХМ число подобных систем окажется очень небольшим, поскольку для реализации идеи фотостимулированного фазового перехода требуется одновременное выполнение нескольких условий. Материал должен иметь две структурные модификации с температурой фазового перехода, близкой к комнатной. При этом желательно, чтобы они различались оптическими свойствами и одна из них была чувствительна к действию света. Будущее покажет, насколько возможно такое совпадение, однако перспектива очень заманчива.

При оценке перспектив использования неорганических ФХМ необходимо рассмотреть вопрос о достижимых предельных значениях коэффициента поглощения. Обладая большим ресурсом работы и хранения, эти материалы характеризуются тем недостатком, что имеют большую толщину выпускаемых форм. Оптическую плотность $D \approx 1$ удается реализовать при толщине больше 1 мм. Это препятствует возможному использованию неорганических ФХМ в качестве реверсивного носителя в устройствах записи и обработки информации. Возможность использования ФХМ в таких устройствах определяется как чувствительностью, так и реализуемой плотностью полупостоянной записи информации с оптически управляемым стиранием.

При типичных частотах цикла запись — стирание, а также при условии реализации предельных возможностей лазерной техники современные ФХМ с предельной чувствительностью можно использовать только при неголографической записи по точкам [34]. Необходимый рабочий ресурс материала должен быть не меньше 10^7 циклов, что выполняется пока только для неорганических материалов. Для материалов этой группы характерна полная обратимость, поскольку изменения при записи затрагивают в основном электронную подсистему матрицы. Тем не менее, оценивая перспективы использования в этой области, предпочтение все же следует отдать органическим ФХМ, поскольку с учетом их высокой технологичности и многообразия номенклатуры повышение ресурса работы и хранения, по мнению специалистов, является делом ближайшего будущего [11]. В этой связи очень перспективными представляются полимерные ФХМ на основе димеризации [35]. Использование неорганических ФХМ здесь невозможно из-за недостаточных коэффициентов поглощения, реализуемых при полупостоянной записи.

Для достижения необходимой плотности поточечной записи диаметр светового пятна не должен превышать 3 мкм, что при современной оптике предполагает использование слоя материала с толщиной менее 50 нм. При этом материал должен обладать коэффициентом фотохромного поглощения не менее 100 см^{-1} . Удовлетворяя требованиям в отношении рабочего ресурса, неорганические ФХМ, за исключением поликристаллического содалита, к сожалению, имеют при оптической записи невысокие значения коэффициента поглощения ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$). При обычных значениях ширины полосы поглощения и силе осциллятора $\sim 0,5$ этому соответствует концентрация центров окраски около 10^{17} см^{-3} . Большие концентрации ($\sim 10^{18}$) удается создать для центров окраски с силой перехода $> 0,1$ (титанаты щелочноземельных металлов [36]).

Коэффициент поглощения K определяется выражением

$$K = BN/\Delta E^{-1},$$

где N — концентрация центров окраски; f — сила осциллятора; ΔE — полуширина полосы; B — коэффициент пропорциональности.

Ограничение по концентрации центров, по-видимому, не связано с процессами агрегирования их предшественников, поскольку типичное значение предельной концентрации, лежащее около $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, значительно меньше концентрации 10^{19} см^{-3} ($\sim 10^{-2} \text{ M}$), при которой начинается агрегирование. Ограничение не связано с физико-химическими причинами. Неоптичным, например электрохимическим, способом в щелочногалогидных кристаллах

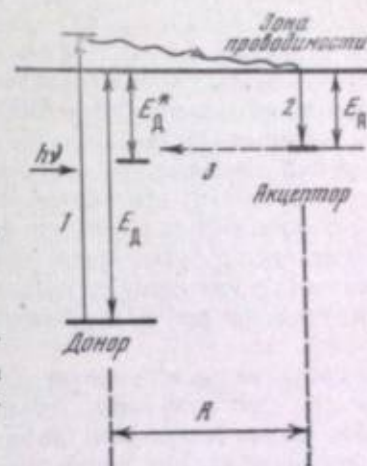


Схема переноса электрона от донора к акцептору и обратно при туннельном процессе

- 1 — ионизация донора;
2 — захват электрона акцептором;
3 — туннельный переход; R — расстояние между донором и акцептором; E_D^* , E_D^* и E_A — энергии ионизации донора, возбужденного донора и акцептора соответственно

можно достичь концентраций окрашенных центров 10^{19} см^{-3} , тогда как оптическим — не более 10^{15} см^{-3} .

Можно указать две возможные причины этого. Первая из них — это просветляющее действие окрашивающего света, приводящее к тому, что при оптическом возбуждении заполняются не более 1% всех ловушек. Вторая причина заключается в том, что при больших концентрациях центров окраски, т. е. при близком взаимном расположении донора и акцептора электрона, возрастает вероятность туннельного перехода, уменьшается время жизни значительной части центров и, следовательно, снижается эффективность полупостоянной записи.

Вероятность туннельного перехода ω определяется интегралом перекрытия волновых функций основного состояния акцептора и возбужденного состояния донора (см. рисунок). Точный вид этих функций неизвестен. Для качественной оценки можно волновую функцию акцептора аппроксимировать на больших расстояниях функцией первой орбиты атома водорода. Волновую функцию донора можно аппроксимировать константой в пределах сферического ящика. Функцию плотности состояний для перехода донора в возбужденное состояние можно представить в лоренцевой форме с шириной, приблизительно равной 0,3 эВ.

При концентрациях центров около 10^{18} см^{-3} большая часть донорно-акцепторных пар имеет расстояние меньше 4 нм, тогда при сделанных предположениях время туннельного перехода составит 0,1 с. Очевидно, что такие ложения вносят малый вклад в стабильную компоненту фотохромного поглощения. Таким образом, становится понятной антисимпатная зависимость между силой осциллятора и предельной концентрацией центров окраски. Известно, что сила осциллятора пропорциональна степени делокализации волновой функции электрона и, следовательно, взаимосвязана с вероятностью туннельных переходов, происходящих при больших концентрациях. В первом приближении предельная концентрация и сила осциллятора центров являются противоречивыми характеристиками, поэтому их произведение

и, следовательно, значение коэффициента ограничены сверху и практически не зависят от вида материала.

Если в органических ФХМ концентрационный предел для центров окраски определяется агрегированием светочувствительной добавки, то здесь ограничения вытекают из физики процесса фотоокрашивания. Из сказанного следует важный в практическом отношении вывод о том, что для данной группы материалов предельное значение коэффициента фотохромного поглощения ниже, чем для органических ФХМ, и слабо зависит от вида материала. Среди материалов этой группы исключением является поликристаллический содалит, традиционно используемый как катодохромный материал. При облучении в содалите удается достичь концентрации центров 10^{19} см^{-3} . Уникальность его свойств связана с тем, что локализация электрона сопровождается образованием дефекта в матрице содалита. Данное правило, по-видимому, справедливо и для остальных материалов этой группы.

В настоящий момент электронная промышленность ощущает острую потребность в монокристаллическом катодохромном материале для кинескопов проекционного типа. Используемый сейчас порошкообразный содалит не обеспечивает необходимого контраста при проекции на большой экран. Требуемый материал должен обладать коэффициентом поглощения около 10^3 см^{-1} , поскольку при облучении электронами прокрашивается толщина не более 10 мкм. Обладая большим ресурсом работы в условиях электронно-лучевой трубки, неорганические ФХМ не удовлетворяют требованиям по коэффициенту поглощения. У органических же материалов быстро происходит деградация при работе в условиях вакуума и облучения электронным пучком.

В последнее время появились сообщения о синтезе неорганических ФХМ, в которых действие света сопровождается фотохимическими изменениями с образованием стабильных полос поглощения даже при высокой объемной концентрации поглощающего продукта. В частности, в поликристаллических пленках с высокой концентрацией галогенида серебра и акцептора галогена достигается коэффициент поглощения около 10^3 см^{-1} [37]. Материалы эти находятся в начальной стадии разработки и обладают малым ресурсом работы и хранения по сравнению со стеклами с галогенидами серебра.

Результаты поиска и синтеза ФХМ свидетельствуют о том, что приоритет в этой области удерживают органические ФХМ. Несмотря на меньший, чем у неорганических ФХМ, ресурс работы и худшую сохранность, исследователи рассматривают органические ФХМ как более перспективные. Основанием для этого служат их технологичность и разнообразие форм и составов. Необходимо, однако, учитывать, что создание ФХМ с устойчивыми и воспроизводимыми параметрами предполагает обширные исследования и повышение требований к условиям их синтеза. Обычно высокие эксплуатационные показатели материала являются результатом тщательной отработки состава и сложной технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jackson G. — Opt. acta, 1969, vol. 16, p. 1—17.
2. Kiss Z. J. — Phys. Today, 1970, vol. 1, p. 42—45.
3. Duncan R. C., Faughnan B. W., Philips W. — Appl. Opt., 1970, vol. 9, p. 2236—2243.
4. Алфилов М. В., Якушева О. Е. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 152—168.
5. Низовцев В. В., Солинов В. Ф., Шишменцева Э. В. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1978, т. 23, с. 12—17.
6. Архангельская В. А., Ащеплов Ю. В. — Журн. прикл. спектроскопии, 1975, т. 23, с. 233—236.
7. ГОСТ 2818—45. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод спектросенситометрических испытаний.
8. Кравец А. И., Жаксалякова А. А., Кравец Ф. С. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1971, т. 21, с. 359—360.
9. Megla G. K. — Appl. Opt., 1966, vol. 5, p. 945—960.
10. Цехомский В. А. — Опт.-мех. пром-сть, 1967, вып. 7, с. 58—63.
11. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977, с. 78.
12. Низовцев В. В., Шишменцева Э. В., Солинов В. Ф. — Изв. АН СССР. Не-

орган. материалы, 1976, т. 12, вып. 4, с. 747—752.

13. Swartz E. L., Pressau J. P. — J. Amer. Ceram. Soc., 1965, vol. 48, p. 333—338.
14. Передереева С. И., Козленков В. М., Киселица П. П. — В кн.: Несеребряные и необычные среды для голографии. Л.: Наука, 1978, с. 51—71.
15. Иванов Г. Ф., Савельев Г. Г. — В кн.: Сопоставление по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Новосибирск, 1977; Тез. докл. Новосибирск, 1977, ч. 1, с. 52.
16. Варфоломеев С. Д., Зайцев С. В. и др. — Докл. АН СССР, 1974, т. 219, с. 895—898.
17. Chibisov K. V., Fok M. V., Galashin E. A., Senchenkov E. P. — J. Phot. Sci., 1973, vol. 21, p. 125.
18. Галашин А. Е., Галашин Е. А., Низовцев В. В., Яковлев В. Б. — Успехи науч. фотографии, 1978, т. 19, с. 239—254.
19. Принципы записи информации (обзор)/Журавлев В. К., Ерошкин В. И. Томск, 1977. Рукопись деп. в ВИНТИ 3.02.77, № 415—77 деп.
20. Кривоглаз М. А. — Успехи физ. наук, 1971, т. 104, с. 683—700.
21. Канаев Н. Ф., Малиновский В. К., Рабова Л. А., Сербинов И. А. — Микроэлектроника, 1975, т. 4, с. 336—340.
22. Бузас А. А., Захарченко Б. П., Терусов Е. И., Чудновский Ф. А. — В кн.: Пространственные модуляторы света. Л.: Наука, 1977, с. 94—102.
23. Захаров В. П., Залива В. И. — Неорганические материалы, 1973, т. 9, вып. 8, с. 1325—1329.
24. Neufville J. P. de. — In: Optical pro-

- erties of solids — new developments. Amsterdam; Oxford, 1976, p. 437—722.
25. Любин В. М. — В кн.: 6-й Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Ленинград, 1975; Труды. Л.: Наука, 1976, с. 415—425.
26. Pearson A. D., Bagley B. G. — Mater. Res. Bull., 1971, vol. 6, p. 1014—1046.
27. Feinleib J. et al. — J. Non-Cryst. Solids, 1972, bd. 8/10, blz. 909.
28. Календарев Р. И., Ольшангер Б. А., Фридкин В. М. и др. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1976, т. 21, с. 165—170.
29. Оешинский С. Р. — В кн.: 6-й Междунар. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Ленинград, 1975; Труды. Л.: Наука, 1976, с. 426—453.
30. Pat. 4006022 (USA). Recording process utilizing supercooled organic compounds/Ohtsuka S., Taguchi S., Honjo S. 19.11.73. MKI 96-48R.
31. Галашин Е. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1975, т. 20, с. 241—249.
32. Borgoin J. C., Germain P. — Phys. Lett., 1976, bd. 54A, N 6, blz. 444—446.
33. Галашин Е. А. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, с. 366—369.
34. Селезнев В. И., Шусткин Н. И. — Квантовая электроника, 1974, т. 1, с. 1485—1491.
35. Tomlinson W. J. — Appl. Opt., 1975, vol. 14, p. 2456—2463.
36. Лашков Г. И. — Успехи науч. фотографии, 1977, с. 100—108.
37. Кузьмичев А. А., Свиридов В. В. — В кн.: Всесоюз. симпозиум «Неорганические материалы с переменным светопропусканием». Обнинск, 1978; Тез. докл. М.: ВНИИМ, 1978, с. 7—9.

УДК 772.193

А. В. Доценко, В. К. Захаров

КИНЕТИКА ФОТОХРОМНЫХ ПРОЦЕССОВ И ПРЕДЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ

В настоящее время можно говорить о двух классах неорганических фотохромных стекол (ФХС) [1]. К первому классу относятся так называемые гомогенные ФХС, в которых светочувствительные добавки (активаторы) диспергированы на атомно-молекулярном уровне. Ко второму классу относятся гетерогенные системы, в которых активатор распределен в матрице стекла в виде отдельной, по-видимому, микрокристаллической фазы. Как в том, так и в другом случае матрица стекла оказывает существенное влияние на свойства активатора и, следовательно, на свойства всего фотохромного материала. Хорошо известными представителями гетерогенных ФХС, получившими наиболее широкое практическое применение, являются галогеносеребряные стекла. В настоящее время получены и исследованы также стекла, содержащие в качестве светочувствительной фазы CuCl [2, 3], CdCl [2], TiCl [4].

Фотохромные материалы, в том числе стекла, активированные кристаллами галогенидов серебра, обладают совокупностью свойств, позволяющих считать эти среды перспективными для регистрации и обработки оптической информации, так как они не требуют проявления, не подвержены усадке, об-

ладают обратимостью, высокой разрешающей способностью и информационной емкостью, могут быть изготовлены достаточно большой толщины. Стекла на основе галогенидов серебра, кроме того, обладают таким уникальным свойством, как отсутствие усталости при многократном повторении циклов потемнение — обесцвечивание. Регистрация информации на галогеносеребряных ФХС может проводиться как с использованием процесса потемнения стекол в спектральной области 300—500 нм, так и процесса его оптического обесцвечивания в спектральной области 550—700 нм [1].

Одной из основных задач, стоящих перед создателями фотохромных стекол, является увеличение степени потемнения этих материалов. К настоящему времени на лучших марках галогеносеребряных стекол достигнута фотоиндуцированная (добавочная) оптическая плотность $\Delta D \approx 1,5 - 2$ [5]. В связи с этим особую актуальность приобретает вопрос о принципиальной возможности получения в ФХС больших значений ΔD и о причинах, ограничивающих ее рост в реальных условиях.

Для описания спектрально-кинетических свойств галогеносеребряных ФХС предложена и развита теоретическая схема, включающая систему кинетических уравнений и модель центров светочувствительности и окраски [6—10]. Как известно, галогеносеребряные ФХС приобретают фотохромные свойства в процессе вторичной термической обработки. При этом галогидное серебро оказывается вытесненным в поверхностные слои и, кристаллизуясь, образует оболочку вокруг нее. Поэтому при расчетах спектральных свойств ФХС центр светочувствительности моделировался в виде сферической оболочки галогидного серебра, покрывающей стеклянное ядро [6].

При облучении ФХС возникает широкая полоса фотоиндуцированного поглощения с максимумом в области 500—600 нм, обусловленная образованием центров окраски металлического серебра. Для центра окраски предложена модель, являющаяся естественной с точки зрения структуры необлученного ФХС: стеклянное ядро, покрытое оболочкой металлического серебра [6]. В работах [6, 9, 11] приведен ряд физических соображений и оценок в пользу оболочечной модели центра окраски ФХС по сравнению с рядом других моделей. В этих работах показано также, что в случае галогеносеребряных ФХС можно считать значение параметра q ($q = r/\rho$, где r и ρ — соответственно радиусы внешней и внутренней сфер) постоянным ($q \approx 1,4$).

Далее приведена схема для расчета и описания ряда характеристик фотохромных процессов в стеклах.

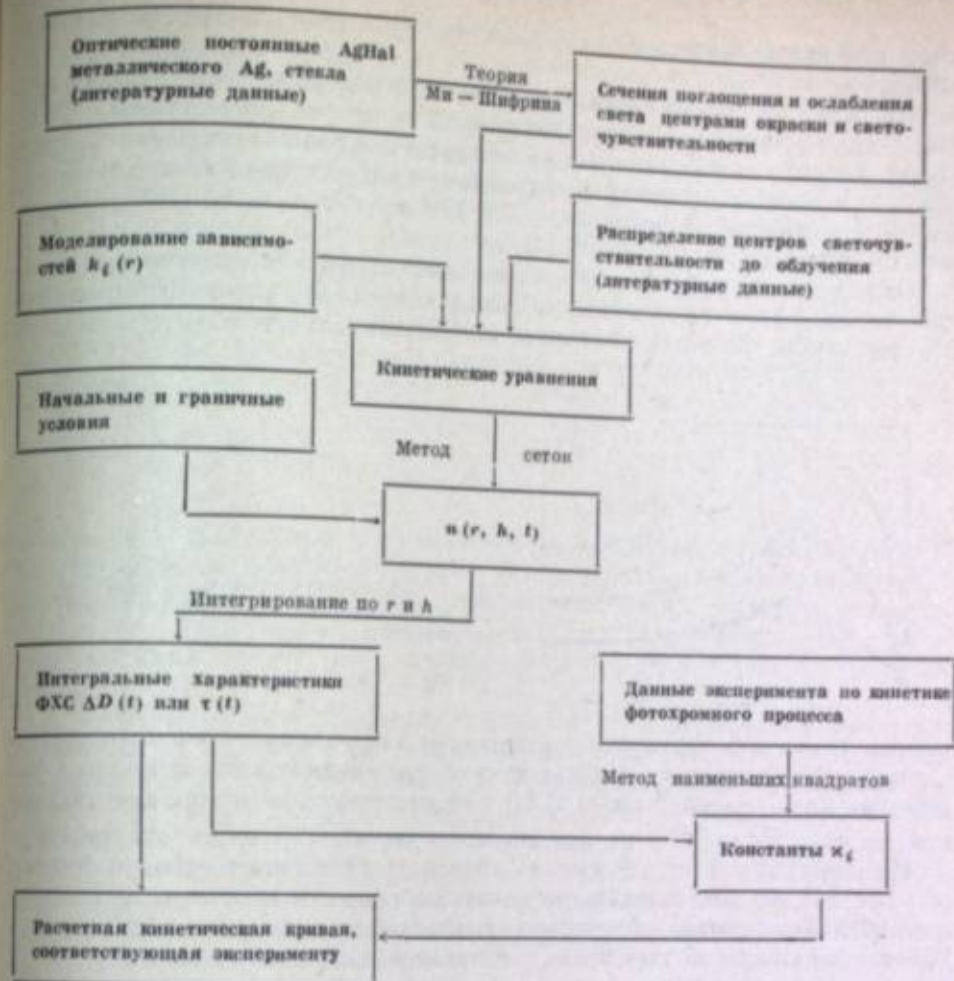
Исходными данными являются оптические постоянные галогенида серебра, металлического серебра и стекла, а также распределение по размерам центров светочувствительности в необлученном образце ФХС.

Соответствующая система кинетических уравнений имеет вид:

$$\frac{\partial n(r, h, t)}{\partial t} = k_1(r) c_1^*(r, \lambda_a) I(\lambda_a, h, t) [n^*(r) - n(r, h, t)] - k_2(r) n(r, h, t) - k_3(r) c_1(r, \lambda_a) I(\lambda_a, h, t) n(r, h, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial I(\lambda_a, h, t)}{\partial h} = - \left\{ \gamma(\lambda_a) + \int_0^{\infty} c^*(r, \lambda_a) [n^*(r) - n(r, h, t)] dr + \int_0^{\infty} c(r, \lambda_a) n(r, h, t) dr \right\} I(\lambda_a, h, t), \quad (2)$$

где $n(r, h, t) dr$ — концентрация центров окраски с радиусом в интервале $(r, r + dr)$; $I(\lambda_a, h, t)$ — интенсивность активирующего излучения с длиной волны λ_a на глубине h в момент времени t ; $k_1(r)$, $k_2(r)$, $k_3(r)$ — параметры, характеризующие соответственно вероятности образования термического и оптического разрушения центра окраски радиусом r ; $c^*(r, \lambda_a)$, $c_1^*(r, \lambda_a)$ — сечения поглощения и ослабления излучения длины волны λ_a центром чувствительности радиусом r ; $c(r, \lambda_a)$, $c_1(r, \lambda_a)$ — то же, для центра окраски радиусом r ; $\gamma(\lambda_a)$ — коэффициент поглощения матрицы стекла; $n^*(r) dr$ — концентрация центров светочувствительности с радиусом в интервале $(r, r + dr)$ в необлученном состоянии.



Распределение центров светочувствительности по r полагается гауссовым [12]. Входящие в систему уравнений (1)—(2) величины сечений поглощения и ослабления излучения вычислялись с использованием теории Ми, модифицированной для двухслойной сферической частицы [6]. Зависимости $k_1(r)$ моделировались функциями по [10] $k_1(r) = \kappa_1/r^2$, $k_2(r) = \kappa_2 \exp(-\kappa_2 r/kT)$, $k_3(r) = \kappa_3/r^2$, где величины κ_i на достигнутом этапе развития теории остаются параметрами, определяемыми сравнением с экспериментом методом наименьших квадратов.

Для пропускания $\tau(t)$ и оптической плотности $D(t)$ имеем следующие выражения [7]:

$$\tau(t) = \tau_0 \exp \left[- \int_0^d c(r, \lambda_a) \int_0^{\infty} n(r, h, t) dh dr \right], \quad (3)$$

$$D(t) = - \lg \tau(t) = D_0 + \lg e \int_0^d c(r, \lambda_a) \int_0^{\infty} n(r, h, t) dh dr, \quad (4)$$

где $\tau_0 = \exp \left\{ - \left[\gamma(\lambda_a) + \int_0^{\infty} c^*(r, \lambda_a) n^*(r) dr \right] d \right\}$ и $D_0 = - \lg \tau_0$ — соответственно пропускание и оптическая плотность необлученного стекла; λ_a — длина волны зондирующего излучения (обычно $\lambda_a = 550$ нм); d — толщина образца.

Формулы (3) и (4) позволяют, зная решение системы уравнений (1)—(2), $n(r, h, t)$, вычислить основные интегральные оптические характеристики ФХС — пропускание и оптическую плотность — и проследить за их измене-

нием как при облучении стекла, так и при релаксации после прекращения облучения.

На рис. 1 изображены экспериментальные и расчетные кинетические кривые ¹ процессов потемнения и релаксации одного из практических ФХС. Определенные методом наименьших квадратов с использованием экспериментальных данных по первому фотохромному циклу (кривая 1) параметры κ_1 имеют следующие значения: $\kappa_1 = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$; $\kappa_2 = 1,1 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; $\kappa_3 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$; $\kappa_4 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \cdot \text{нм}^{-1}$.

Определив для ФХС при данных условиях облучения величины κ_i и считая, что они являются константами, можно предсказать поведение этого стекла при других условиях облучения (интенсивности, длительности и длине

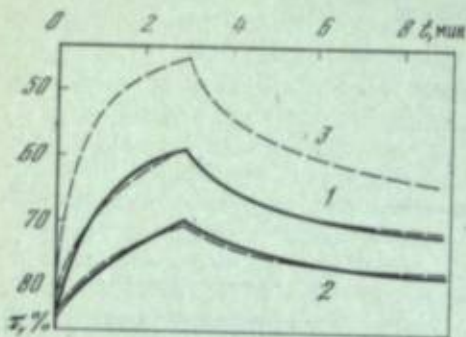


Рис. 1. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (пунктирные линии) кривые потемнения и релаксации

$I_0^0 = 100$ (1), 38 (2) и 300 отн. ед. (3)

волны). На рис. 1 приведены рассчитанные для разных интенсивностей активирующего излучения с использованием определенных выше констант кинетические кривые исследуемого ФХС и соответствующие экспериментальные кривые (при $I_0^0 = 300$ отн. ед. экспериментальные данные отсутствуют).

По кинетической схеме удалось объяснить экспериментально наблюдаемые [13, 14] эффекты зависимости начальной скорости релаксационного процесса ФХС от условий облучения («оптической предыстории» образца) [10]. Рассмотрим сначала зависимость начальной скорости релаксации ФХС, затемненного до одинакового уровня светом разной интенсивности, от интенсивности активирующего излучения. Предполагая выполненными условия, разрешающие дифференцировать по параметру под знаком интеграла, продифференцируем по времени выражение для добавочной оптической плотности ΔD в процессе релаксации

$$\Delta D(t) = \lg e \int_0^{\infty} c(r, \lambda_2) \int_0^d n_0(r, h) \exp[-k_2(r)t] dh dr \quad (5)$$

и вычислим производную при $t = 0$

$$\left. \frac{d\Delta D(t)}{dt} \right|_{t=0} = - \lg e \int_0^{\infty} \int_0^d n_0(r, h) dh c(r, \lambda_2) k_2(r) dr, \quad (6)$$

где $n_0(r, h)$ — распределение по r центров окраски на глубине h в момент прекращения облучения.

Различные условия облучения ФХС до заданного уровня потемнения создают различные распределения $n_0(r, h)$, что вследствие зависимости вероятности распада от размера центра окраски приводит к изменению начальной скорости релаксации. Последнее обстоятельство является существенным, так как в случае отсутствия зависимости k_2 от r согласно выражению (6) имеем

$$\left. \frac{d\Delta D(t)}{dt} \right|_{t=0} = -k_2 \lg e \int_0^{\infty} \int_0^d n_0(r, h) dh c(r, \lambda_2) dr = -k_2 \Delta D(0). \quad (7)$$

¹ Здесь и в дальнейшем расчеты и эксперименты проводились для длины волны активирующего излучения $\lambda_a = 330 \text{ нм}$. При расчетах использованы следующие значения параметров распределения $n^*(r)$: $r_0 = 10 \text{ нм}$; $\sigma = 6 \text{ нм}$; $n_0^* = 2,74 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Следовательно, в этом случае начальная скорость релаксации определяется бы уровнем потемнения в момент прекращения облучения вне зависимости от распределения центров окраски в образце стекла. В частности, обсуждаемую зависимость нельзя объяснить упрощенной кинетической схемой с центрами окраски одного размера [7].

Проведенные с использованием общей кинетической схемы расчеты показали (рис. 2, а), что начальная скорость релаксации ФХС, затемненного до одинакового уровня светом разной интенсивности, больше у такового после активации светом большей интенсивности, что соответствует экспериментальным наблюдениям [13]. Такая зависимость объясняется тем, что в предложенной схеме более крупные центры окраски распадаются медленнее. На рис. 3 показано распределение центров окраски в момент прекращения облучения, рассчитанное по формуле

$$z(r) = \frac{1}{d} \int_0^d n_0(r, h) dh.$$

При более длительном облучении светом малой интенсивности создается больше крупных центров окраски, что и определяет относительное замедление релаксационного процесса. Отметим попутно, что усредненное по толщине образца распределение центров окраски $z(r)$ имеет максимум в области более крупных частиц, чем исходное распределение центров светочувствительности $n^*(r)$.

Другой особенностью кинетики является увеличение начальной скорости релаксации по мере роста времени облучения [13]. В отличие от рассмотренной выше эта зависимость может быть объяснена в рамках упрощенной кинетической схемы с центрами окраски одного размера и обусловлена экспоненциальным характером распада центров окраски. На рис. 4 приведены результаты соответствующих расчетов, показывающие, что с течением времени облучения величина начальной скорости релаксации возрастает, достигая некоторого постоянного значения, что соответствует экспериментально наблюдаемой тенденции и объясняется ростом величины $\Delta D(0)$ в выражении (7).

Отметим (рис. 5), что в течение процесса потемнения максимум распределения $z(r)$ смещается в сторону больших r , а в ходе релаксационного процесса происходит обратное смещение максимума. Этим обстоятельством объясняются результаты экспериментов по изменению спектра добавочного поглощения в ходе фотохромного цикла [15], согласно которым в процессе облучения ФХС наряду с ростом добавочного поглощения по всему спектру происходит некоторый сдвиг основного максимума в длинноволновую сторону, а при релаксации наблюдается обратное движение спектра. Действительно, чем крупнее центр окраски, тем в более длинноволновой области лежит максимум ослабления света такой частицей [6].

Таким образом, рассмотренная теоретическая схема позволяет удовлетворительно описать кинетику потемнения и обесцвечивания галогеносеребряных ФХС и при знании одного лишь кинетического цикла предсказать поведение ФХС при других условиях облучения. Анализ результатов численного решения системы кинетических уравнений [8, 10] дал возможность теоретически исследовать характерные черты фотохромных процессов (интенсивности, кинетики потемнения и релаксации от условий облучения, температуры процесса, длительности, длины волны активирующего излучения, а также св), вторичной термической обработки, предшествующей облучению, и др. зависимость начальной скорости релаксации от условий облучения и др. Поэтому в данной работе исследование предельных способностей галогеносеребряных ФХС к потемнению проведено в рамках развитой теоретической схемы.

Начнем с грубой оценки величины максимально возможной добавочной оптической плотности. Предположим, что в образце ФХС все центры светочувствительности превратились в центры окраски. Такая гипотетическая ситуация могла бы реализоваться при бесконечно длительном облучении нерелаксирующего ФХС. Тогда, предположив отсутствие дисперсии центров

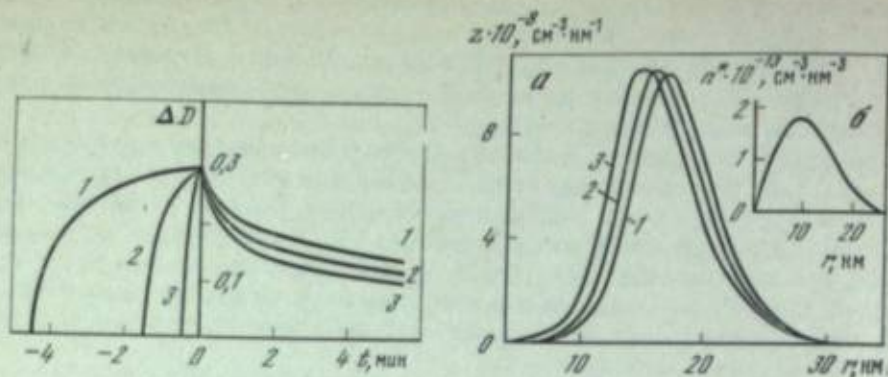


Рис. 2. Зависимость начальной скорости релаксации ФХС, затемненного до одинакового уровня $\Delta D = 0,3$ светом разной интенсивности, от интенсивности активации $I_0^0 = 300$ (1), 500 (2) и 1000 отн. ед. (3)

Рис. 3. Распределение центров окраски $z(r)$ в момент прекращения облучения (а) и исходное распределение центров светочувствительности $n^*(r)$ (б) $I_0^0 = 300$ (1), 500 (2) и 1000 отн. ед. (3)

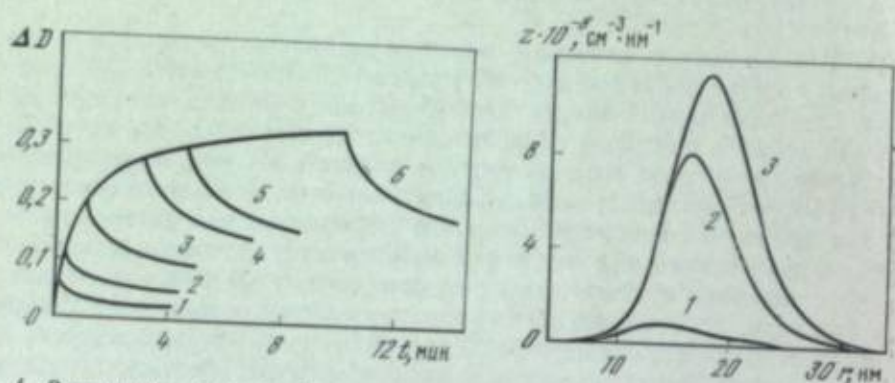


Рис. 4. Зависимость начальной скорости релаксации ФХС от времени облучения $t = 8$ (1), 20 (2), 60 (3), 180 (4), 270 (5) и 600 с (6)

Рис. 5. Распределение центров окраски $z(r)$ в течение процесса потемнения $t = 2$ (1), 90 (2) и 1500 с (3)

окраски по размерам, запишем величину равновесной добавочной оптической плотности (в состоянии насыщения):

$$\Delta D_{\max}^{\infty} = \lg ec(r, \lambda_a) n_0^* d, \quad (8)$$

где n_0^* — концентрация центров светочувствительности.

Приведенные в литературе данные о величине n_0^* значительно различаются. Так, основываясь на данных [12], получим $\Delta D_{\max}^{\infty} \approx 10^2$, а используя данные [16], будем иметь $\Delta D_{\max}^{\infty} \approx 5 \cdot 10^3$. В обоих случаях расчет проведен для $d = 0,5$ см, $c(r, \lambda_a) = 5,6 \cdot 10^3$ см⁻² для $r = 10$ нм и $\lambda_a = 550$ нм. Несмотря на количественные различия, все оценки такого рода показывают, что галогеносеребряные ФХС имеют огромные ресурсы серебра, которые в реальных условиях используются весьма незначительно. Возникает вопрос, какие же факторы в первую очередь препятствуют достижению указанного выше столь большого значения ΔD .

Обозначим через ΔD^{∞} равновесную добавочную оптическую плотность при облучении ФХС светом интенсивностью I_0 . На рис. 6, а представлена зависимость ΔD^{∞} от интенсивности активации, рассчитанная с использованием рассмотренной выше кинетической схемы. Отметим, что мы рассматриваем

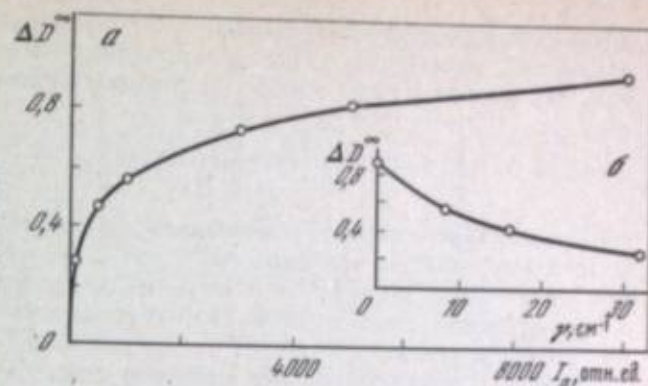


Рис. 6. Зависимость равновесной добавочной оптической плотности ФХС от интенсивности активирующего излучения (а) и коэффициента поглощения матрицы стекла (б)

$\lambda_a = 330$ нм; $I_0^0 = 1000$ отн. ед.

изотермический фотохромный процесс. Оптический разогрев ФХС, приводящий к возрастанию скорости релаксации, не учитывался. Видно, что даже при этом условии при интенсивности 10 000 отн. ед., которая в 100 раз превосходит интенсивность излучения, используемую обычно в лабораторных условиях, исследуемое ФХС приобрело бы $\Delta D^{\infty} \approx 1$. Таким образом, рост ΔD^{∞} с увеличением интенсивности I_0 довольно слабый.

Увеличение толщины образца также не является эффективным путем для значительного увеличения степени потемнения. Так, расчеты показывают, что увеличение толщины в 2 раза (от 0,5 до 1 см) приводит к крайне незначительному увеличению ΔD^{∞} (при $I_0 = 1000$ отн. ед. от 0,56 до 0,57). Это обстоятельство связано с наличием специфического скин-эффекта [8]. Уменьшение концентрации центров окраски по глубине образца обусловлено как поглощением активирующего излучения матрицей стекла, так и ослаблением активирующего излучения вследствие взаимодействия с ансамблем центров светочувствительности и центров окраски, что соответствует первому, второму и третьему слагаемым в правой части уравнения (2). Обозначим второй и третий члены в фигурных скобках уравнения (2) через $\alpha(\lambda_a, h, t)$ и $\beta(\lambda_a, h, t)$ (коэффициент поглощения, обусловленный центрами чувствительности и центрами окраски соответственно на глубине h в момент времени t) и сравним величины α , β , γ при различных значениях λ_a (см. таблицу).

Зависимость факторов, уменьшающих интенсивность активирующего излучения в ФХС, от длины волны активации

λ_a , нм	$\gamma(\lambda_a)$, см ⁻¹	$\alpha(\lambda_a)$, см ⁻¹	h , мм	$\beta(\lambda_a, h, t_0)$, см ⁻¹	λ_a , нм	$\gamma(\lambda_a)$, см ⁻¹	$\alpha(\lambda_a)$, см ⁻¹	h , мм	$\beta(\lambda_a, h, t_0)$, см ⁻¹					
330	8,3	11,5	0	0,09	350	5,1	7,4	0	0,05					
			2	0,05						400	1,4	2,6	0	0,001
			3	0,02										

Примечание. Значения β соответствуют условиям облучения: $I_0 = 300$ отн. ед. и $t_0 = 3$ ч.

В рассматриваемой области изменения λ_a для исследуемого ФХС основную роль в скин-эффекте играет ослабление активирующего излучения совокупностью центров светочувствительности. С этим основным фактором сравнимо поглощение активирующего излучения матрицей стекла. Ослабление света совокупностью центров окраски на два порядка меньше, несмотря на то, что в этой спектральной области сечение ослабления индивидуального центра окраски значительно больше, чем центра чувствительности такого же размера [6]. Наблюдаемый эффект связан, таким образом, с относительно низкой концентрацией центров окраски², что, в свою очередь, определяется режимом

² В равновесном случае при $I_0 = 300$ отн. ед. даже в поверхностном слое при рассматриваемом наборе параметров концентрация центров окраски на три — четыре порядка меньше, чем концентрация центров светочувствительности.

1. Цехомский В. А. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 1, с. 3—21.
2. Pat. USA 3325299.
3. Кузнецов А. А., Цехомский В. А. — Опт.-мех. пром-сть, 1978, № 3, с. 34—36.
4. Sakka S., Mackenzie J. D. — J. Amer. Ceram. Soc., 1972, vol. 55, N 11, p. 553—557.
5. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. 280 с.
6. Доценко А. В., Захаров В. К. — Журн. прикл. спектроскопии, 1974, т. 21, № 6, с. 1052—1056.
7. Филиппов Б. В., Захаров В. К., Доценко А. В. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 1, с. 74—79.
8. Филиппов Б. В., Захаров В. К., Доценко А. В. — Там же, № 2, с. 125—129.
9. Доценко А. В. Теоретическое изучение кинетики фотохромных процессов и структуры центров окраски в стеклах на основе галогенида серебра: Автореф. дис. ... физ.-мат. наук / Тарту: ИФ АН ЭССР, 1976. 48 с.
10. Доценко А. В., Захаров В. К. — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 3, с. 338—345.
11. Доценко А. В., Захаров В. К. — Там же, № 1, с. 95—101.
12. Fanderlik J. — Skláf a keram., 1973, sv. 23, N 6, s. 165—170.
13. Aranjo R. J. — Appl. Opt., 1968, vol. 7, p. 781—786.
14. Bennert W., Hempel G. — Silikattechnik, 1975, Bd. 26, N 11, S. 368—370.
15. Айрапетянц А. В., Соболева В. В., Цехомский В. А. — Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии, 1972, т. 17, с. 27—35.
16. Smith G. P. — J. Mater. Sci., 1967, vol. 2, N 2, p. 139—152.
17. Перевеев А. Ф., Михайлов А. В. Опт.-мех. пром-сть, 1972, № 2, с. 63—65.
18. Кузьмичев А. А., Свиридов В. В. — В кн.: Всесоюз. симпоз. «Неорганические материалы с переменным светопропусканием». Обнинск, 1978: Теа. докл. М.: ВНИИМ, 1978, с. 7—9.
19. Веремей В. В., Горбунова Т. А., Захаров В. К. и др. — Там же, с. 50—52.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ПРЕДЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД	
К. В. Вендровский. Факторы, ограничивающие предельные возможности фотоматериалов	5
В. И. Шеберстов, М. С. Бородкина, К. В. Вендровский. Предельная светочувствительность бессеребряных фотографических материалов	10
К. С. Богомолов. Предельные свойства ядерных эмульсий	17
II. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ. ЭФФЕКТИВНОСТЬ СПЕКТРАЛЬНОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ	
Е. А. Галашин, Е. П. Сенченко, Ю. В. Федоров. Предельные характеристики галогеносеребряных эмульсий и природа фотографической чувствительности	21
Ю. А. Анохин, С. Г. Гренишин, Ю. К. Долгих, А. Ф. Симоненко. Исследование квантовой эффективности фотографических материалов	46
А. Н. Латмшев, Л. Б. Ахтаканова, М. А. Кушмир. Предельная квантовая поверхностная чувствительность модельной хлоросеребряной эмульсии	54
А. Л. Картужанский, Т. Э. Кезва, Б. Т. Плаченов. Квантовый выход первичного фотохимического процесса в AgHal	58
В. И. Калашникова, Н. С. Жданова. Механизм формирования фотографической чувствительности	64
Л. В. Красный-Адмони. Предельное усиление серебряных изображений красителями	72
Б. И. Шапиро. Эффективность спектральной сенсibilизации негативных фотографических материалов	79
III. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БЕССЕРЕБРЯНЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД	
В. Ф. Разумов, М. В. Алфинов. Фазовые превращения вещества в процессах фотографической регистрации информации	88
Ю. А. Чернясов. Предельные характеристики молекулярных регистрирующих сред	108
Н. Г. Назодкин, М. К. Новоселец. Предельные информационные характеристики термопластических сред	120
М. Т. Костишин. Предельная разрешающая способность светочувствительных систем полупроводник — металл	132
Г. Н. Ганчо, Э. Б. Моцкус, Н. А. Федорова, П. А. Морозов. Предельные характеристики электрофотографического процесса с жидким проявлением на органических фотополупроводниковых слоях	138
А. В. Ванников, А. Д. Гришина. Предельные характеристики и необычные свойства полимерных регистрирующих слоев	153
В. В. Свиридов. Предельные свойства фотографических слоев, проявляемых в физических бессеребряных проявителях	167
IV. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
В. В. Низовцев. Пределы основных характеристик фотохромных неорганических материалов	188
А. В. Доценко, В. К. Захаров. Кинетика фотохромных процессов и предельные возможности галогеносеребряных фотохромных стекол	193

Вендровский К. В. Факторы, ограничивающие предельные возможности фотоматериала. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Получение высокой чувствительности фотослоев связано с выполнением трех основных условий: 1) фотографический слой должен работать с квантовым выходом, близким к единице; 2) должно быть обеспечено достаточно большое усиление первичного изображения; 3) фотографический слой должен иметь минимальный уровень фона. На этих условиях особое значение имеет низкий уровень фона, т. е. примесей, неотличимых по своим свойствам от результата воздействия на слой полезной информации. Этот фактор тем сильнее ограничивает светочувствительность, чем мельче размеры светочувствительных элементов и соответственно больше их число на единицу поверхности слоя.

Ил. 3. Библиогр. 17 назв.

Шеберстов В. И., Бородинна М. С., Вендровский К. В. Предельная светочувствительность бессеребряных фотографических материалов. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Рассмотрены факторы, определяющие предельные величины светочувствительности бессеребряных фотографических материалов. Показано, что в процессах прямого почернения (без усиления) светочувствительность не может быть больше $10^6-10^7 \text{ см}^2/\text{Дж}$, и, следовательно, неперемное условие получения высокой фотографической чувствительности заключается в использовании процессов усиления. Рассматриваются и оцениваются возможные способы усиления в фотографических процессах на бессеребряных материалах. Указано, что светочувствительность фотографических материалов лимитируется не только флюктуациями световой энергии при экспонировании, но и флюктуациями в слое термической энергии.

Табл. 2. Библиогр. 32 назв.

Богомолов К. С. Предельные свойства ядерных эмульсий. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Предельная чувствительность ядерных эмульсий к действию проникающих частиц определяется частотой актов первичной ионизации. С учетом дискретного характера актов первичной ионизации в дискретной среде, состоящей из множества микрокристаллов, можно вычислить предельную плотность проявленных микрокристаллов, в трех релятивистской одномерной частицы. В работе оценены также предельные плотности вторичных элементов структуры треков — зерен и бобов. Даны также предельные характеристики некоторых других регистрирующих свойств ядерных эмульсий, определяющие свойства по отношению к частицам с различными зарядами и энергиями.

Ил. 1. Табл. 1. Библиогр. 4 назв.

Галаши Е. А., Сенченков Е. П., Федоров Ю. В. Предельные характеристики галогеносеребряных эмульсий и природа фотографической чувствительности. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Высказано предположение о том, что наличие двух ступеней усиления в случае галогеносеребряных светочувствительных материалов является решающим условием непреодолимой светочувствительности и избирательности фотографического процесса на этих материалах.

Рассмотрена связь предельной светочувствительности с критическими размерами серебряных зародышей, возникающих на различных стадиях фотографического процесса. Обсуждаются причины появления противоречивых данных о размерах центров скрытого изображения.

Ил. 5. Библиогр. 72 назв.

Анохин Ю. А., Гренишин С. Г., Долгих Ю. К., Симоненко А. Ф. Исследование квантовой эффективности фотографических материалов. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию промышленных фотоэмульсий МЗ-3, М-200 и «Мират ЛОИ-2». Проведен расчет распределения числа поглощенных квантов по микрокристаллам фотоэмульсионного слоя, исходя из которого определены вероятные размеры центров проявления. Предложена методика определения квантовой эффективности детектирования (КЭД), основанная на поэтапном рассмотрении фотографического процесса регистрации информации. Показано, что величина КЭД для использованных фотоматериалов составляет не более 0,2%, и проанализированы пути ее увеличения для крупнозернистых и голографических материалов.

Ил. 3. Табл. 1. Библиогр. 17 назв.

Латышев А. Н., Антананова Л. Б., Кушин М. А. Предельная квантовая поверхностная чувствительность модельной хлоросеребряной эмульсии. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Методом длинноволновой стимуляции вспышки люминесценции показано, что в каждом микрокристалле эмульсии существует несколько конкурирующих между собой центров чувствительности. Составление фотографических свойств фотослоев с параметрами вспышки люминесценции в зависимости от поверхностной обработки позволяет считать, что и в случае привитых эмульсий центр проявления состоит из небольшого количества атомов серебра. Результаты дают возможность оценить число конкурирующих центров и, следовательно, предельную чувствительность фотоэмульсий.

Ил. 2. Библиогр. 11 назв.

Картужанский А. Л., Кехва Т. Э., Плаченов В. Т. Квантовый выход первичного фотохимического процесса в AgHal . — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Рассмотрен вопрос о возможности формального получения значений квантового выхода фотолитического серебра, превышающих единицу, вследствие образования центров, использующих не только точечные дефекты решетки и их агрегатов. Приведены и проанализированы данные, подтверждающие существование такого серебра до начала фотолитического AgHal, и указаны условия его образования. С учетом пространственных и энергетических соотношений обсуждены возможные структуры Ag_2^0 и при достаточной их концентрации поглощение одного кванта может привести к образованию Ag_3^0 и двух — Ag_4^0 (с формальным квантовым выходом 3 и 2 соответственно). Группы Ag_2^0 полностью исключают неважнозначимость при больших выдержках, а группы Ag_4^0 создают центры проявления; то и другое приведет к улучшению предельных характеристик AgHal -систем.

Ил. 1. Библиогр. 14 назв.

Калашникова В. И., Жданова И. С. Механизм формирования фотографической чувствительности. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Предложен непротиворечивый механизм формирования фотографической чувствительности, дополняющий теорию образования скрытого изображения Герни и Мотта. Для этой цели привлечены всего лишь два количественных фактора: порог проявления эмульсионного микрокристалла n_c , выраженного минимальным количеством атомов серебра в центре скрытого изображения, сообщающим микрокристаллу способность к проявлению, и число центров чувствительности m , приходящихся в среднем на один микрокристалл.

Ил. 11. Библиогр. 13 назв.

Красный-Адмони Л. В. Предельное усиление серебряных изображений красителями. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Рассмотрены литературные данные по эффективности усиления серебряных изображений красителями в процессе каталитического образования красителей, цветного проявления и окрашивания рельефных изображений. Сопоставлены различные методы усиления и дан анализ перспективности их применения.

Ил. 4. Табл. 3. Библиогр. 46 назв.

Шапиро Б. И. Эффективность спектральной сенсibilизации негативных фотографических материалов. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

На основании анализа факторов, определяющих эффективность спектральной сенсibilизации, сделан вывод о том, что величина относительного квантового выхода ϕ_r лимитируется соотношением скоростей ряда окислительно-восстановительных реакций, протекающих в реальных фотографических слоях вслед за фотовозбуждением молекул спектральных сенсibilизаторов. Выделены основные факторы, определяющие эффективность спектральной сенсibilизации — ΔE_1^0 , ρ_{Ag} и содержание O_2 и H^+ в фотослое. Оценен вклад каждого из факторов в ϕ_r . Намечены перспективные пути достижения предельных значений ϕ_r для красителей с $\Delta E_1^0 > 0,3 + 0,4 \text{ В}$.

Ил. 6. Библиогр. 53 назв.

Разумов В. Ф., Алфимов М. В. Фазовые превращения вещества в процессах фотографической регистрации информации. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Работа посвящена анализу нового принципа фотографической записи информации, использующего фазовые превращения вещества. Рассматриваются возможные механизмы иницирования светом фазовых превращений, которые можно свести к трем существенно различным процессам, а именно, к процессам фототермического, фотохимического и фотохимического инициирования.

На основе рассматриваемой в работе термодинамической модели фотониницирования фазового превращения вещества делается вывод о том, что наиболее перспективными являются фотохимические процессы второго типа, которые позволяют наряду с известными процессами усиления повысить светочувствительность бессеребряных фотографических материалов, в которых скрытое изображение создается за счет фотохимического действия света.

Приводятся результаты экспериментального исследования процесса фотохимического инициирования фазового превращения вещества.

Ил. 12. Библиогр. 37 назв.

Чернасов Ю. А. Предельные характеристики молекулярных регистрирующих сред. — В кн.: Успехи научной фотографии. М.: Наука, 1982, т. 21.

Рассмотрены реальная и предельная информационная емкость молекулярных регистрирующих сред, основанных на преобразовании фотонов в носители заряда, с точки зрения их частотных контрастных характеристик и усиления зарегистрированного изображения. Показано, что молекулярные регистрирующие среды обеспечивают возможность одновременного достижения высокой светочувствительности до десяти ед. ГОСТа и высоких коэффициентов передачи контраста в широком диапазоне пространственных частот.

Ил. 8. Табл. 2. Библиогр. 30 назв.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Готовится к печати книга:

НЕФЕДОВ В. И., ЧЕРЕПИН В. Т.

Физические методы исследования поверхности твердых тел.

20 л. 3 р. 50 к.

Работа является первой книгой новой монографической серии «Физика, химия и механика поверхности» под общей редакцией академика Е. П. Велихова.

В монографии изложены физические основы таких перспективных методов исследования поверхности твердых тел, как рентгеноэлектронная спектроскопия и масс-спектрометрия вторичных ионов. Эти методы позволяют исследовать состав сверхтонких поверхностных пленок, характер химической связи в поверхностных соединениях, профили распределения элементов по глубине образца. Рассмотрены области применения методов.

Книга рассчитана на специалистов в области физики, химии и механики поверхности твердых тел.

ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО ОДНОМУ ИЗ ПЕРЕЧИСЛЕННЫХ АДРЕСОВ МАГАЗИНОВ «КНИГА — ПОЧТОЙ» «АКАДЕМКНИГА»:

480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13; 320093 Днепропетровск, проспект Ю. Гагарина, 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 277012 Кишинев, проспект Ленина, 148; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7; 220012 Минск, Ленинский проспект, 72; 117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; 450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87.

187