

С.К. Рахманов

**МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ
В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ
С ХИМИЧЕСКИМ УСИЛЕНИЕМ
НА ПЛЕНКАХ ИОДИДА СВИНЦА**

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее выраженных тенденций развития науки и технологии, направленных на исследование фундаментальных свойств, создание и практическое применение различного рода материалов, является ориентация на системы, имеющие сложный уровень структурной организации, в т.ч. микро- и наноструктурированные системы, поскольку именно такого рода системы обладают особыми физико-химическими и функциональными характеристиками (электронными, оптическими, прочностными и др.) [1–10], не достижимыми для обычных материалов.

К отмеченным выше системам, не имеющим аналогов по интенсивности исследования и масштабности использования, относятся фотографические системы с химическим усилением эффекта действия света [11–26] и, прежде всего, галогенсеребряные фотослои [15–23]. Уникальные фотографические свойства последних во многом определяются свойствами и функциями содержащихся или образующихся в этих слоях в процессе их экспонирования и последующей химической обработки малых частиц металлов, а также функциями, выполняемыми этими частицами на основных стадиях фотографического процесса, включая образование скрытого изображения (СИ) и формирование конечного (визуально воспринимаемого) изображения. В полной мере сказанное относится и к группе ближайших аналогов галогенсеребряных материалов — фотографическим слоям на несеребряных носителях с физическим проявлением (ФП) [11–17, 24–26].

Некоторые важные функции, выполняемые указанными частицами в составе названных фотографических слоев на стадии формирования центров СИ (ЦСИ), не выяснены до настоящего времени в полной мере из-за сложности структуры и многокомпонентности состава этих слоев.

Сказанное создает определенные препятствия для понимания механизма процессов, ответственных за формирование СИ, включая процессы переноса заряда и транспорта массы и, соответственно, для совершенствования фотографического процесса в целом.

С учетом этого важное значение имеют результаты исследований, выполненных на кафедре неорганической химии и в лаборатории химии фотографических процессов НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета при участии и под руководством автора, а также академика НАН Беларуси В.В.Свиридова и профессора Г.А. Браницкого в области фотохимии пленочных гетероструктур на основе иодида свинца и протекающих с участием образующихся в этих структурах ультрадисперсных каталитически активных центров процессов химического осаждения серебра (меди) из водных растворов [11–17, 27–41]. Основными исполнителями экспериментальной части исследований помимо автора являлись кандидаты химических наук Г.А. Рагойша, В.Н. Хвалюк и В.С. Гурин.

В рамках указанных исследований обнаружен неизвестный ранее эффект фотоактивирования (ЭФА) пленочных слоев типа “малые частицы металла – иодид свинца” при использовании растворов медных (серебряных) физических проявителей (ФП), на основе которого разработаны пленочные фотослои, не уступающие по совокупности основных функциональных характеристик (чувствительности к действию светового излучения и способности передавать мелкие детали изображения) высокоразрешающим галогенсеребряным эмульсионным материалам [17]. При этом наибольшее значение имеет установленный нами факт принципиального отличия механизма лежащих в основе ЭФА фотостимулированных процессов от общепринятого механизма соответствующих процессов в системах на основе галогенидов тяжелых металлов, включая галогениды серебра [17]. Названный факт является еще более существенным с учетом выявленной в рамках выполненных нами исследований достаточно глубокой аналогии в фотографическом поведении подвергающихся фотоактивированию тонкопленочных слоев на основе иодида свинца и галогенсеребряных эмульсионных фотослоев.

1. ФОТОХИМИЯ ИОДИДА СВИНЦА И ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОЕВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Действие на иодид свинца света из области его собственного поглощения так же, как и в случае других светочувствительных галогенидов тяжелых металлов [14, 42–45], вызывает процесс фотохимического разложения PbI_2 , который протекает достаточно эффективно лишь при

температурах выше 160–180°C [14, 45]. Механизм этого процесса является двухстадийным и включает электронную и ионную стадию [14, 45, 46]. В качестве эффективных ловушек фотоэлектронов в кристаллической решетке иодида свинца при комнатной температуре выступают ионы Pb^{2+} [14, 45, 46], что определяет свойства PbI_2 как полупроводника дырочного типа [14, 45]. Ответственность за транспорт массы при фотолизе иодида свинца в области повышенных температур несут преимущественно анионные вакансии [14, 45, 48], хотя некоторую роль на этой стадии процесса фотолиза PbI_2 играют и межузельные ионы Pb^{2+} [14, 45, 47]. В качестве сохраняющихся в твердой фазе продуктов фотолиза иодида свинца выступают преимущественно частицы свинца, склонные к окислению на воздухе [14, 45, 46, 49].

При комнатной температуре фотохимическое разложение иодида свинца практически не происходит, хотя и имеет место образование под действием света таких малоустойчивых продуктов локализации фотоэлектронов в кристаллической решетке PbI_2 , как ионы Pb^+ и ассоциаты этих ионов типа $(Pb^+)_2$, $(Pb^+)_3$ [14, 45, 47]. Сказанное свидетельствует о том, что в данных условиях фотостимулированные превращения иодида свинца останавливаются на электронной стадии.

В ряду светочувствительных галогенидов тяжелых металлов, являющихся с позиций фотохимии аналогами галогенидов серебра — основного компонента галогенсеребряных регистрирующих систем, иодид свинца выделяется наиболее высокой степенью изученности как фундаментальных характеристик, так и физико-химических параметров фотостимулированных превращений [14, 45–53]. Это объясняется чувствительностью PbI_2 к действию светового излучения в видимой области спектра и высокой степенью локализации сохраняющихся в твердой фазе продуктов его фотолиза. Указанные обстоятельства в совокупности с механизмом фотохимического разложения PbI_2 [14, 45–48] позволяют рассматривать иодид свинца как один из ближайших аналогов галогенидов серебра в качестве светочувствительного компонента фотографических систем.

В соответствии с этим, начиная с 60-х годов текущего столетия и в течение нескольких последующих десятилетий иодид свинца использовался для создания новых фотографических систем как в виде осажденных в вакууме пленок [14, 45, 54–56], так и в виде слоев в связующем [14, 45, 57, 58], подобных традиционному галогенсеребряному эмульсионным слоям. В основу функционирования всех этих систем положен один из двух процессов фотостимулированных превращений в PbI_2 — процесс фотохимического разложения последнего [14, 45–48, 57, 58] или процесс химического взаимодействия генерированных в кристаллической решетке иодида свинца фотодырок (в виде атомарного иода) с частицами металлов — центрами хими-

ческого осаждения серебра (меди) из растворов ФП [14, 45, 59, 60]. При всех особенностях такого рода систем их общей характеристикой является низкая чувствительность к действию светового излучения, величина которой лежит в пределах 10^0 - 10^3 Дж⁻¹·см² [14, 45, 54–60]. Причина этого — общая как для подавляющего большинства известных нетрадиционных фотографических систем с фотохимическим принципом записи информации, так и для примитивных галогенсеребряных эмульсионных слоев — состоит в низкой эффективности электронной и в особенности ионной стадии фотостимулированных процессов, ответственных за формирование скрытого или видимого изображения [14, 45, 54–60]. Основные потери поглощенной световой энергии связаны здесь с рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда до момента их вовлечения в процесс формирования изображения и с низкой эффективностью транспорта массы на стадии нейтрализации локализованного фотогенерированного заряда, ответственной за формирование достаточно устойчивых центров СИ (центров окраски) в виде сохраняющихся в твердой фазе мелкодисперсных частиц (ассоциатов) того или иного продукта фотохимических превращений [14, 45, 54–60].

Продолжавшиеся в течение достаточно длительного времени безуспешные попытки создания фотографических систем с фотохимическим принципом записи изображения на основе галогенидов свинца, других тяжелых металлов, а также светочувствительных соединений, отличных от галогенидов металлов, которые приближались бы по величине чувствительности к действию светового излучения к галогенсеребряным эмульсионным слоям, привели к выводу об уникальности указанных слоев как высокоэффективной системы, обеспечивающей запасание поглощенной световой энергии в виде мелкодисперсных центров СИ с минимальными потерями на электронной и ионной стадии соответствующих фотостимулированных процессов [61].

Результаты наших исследований показали, что при определенной структуре пленочных слоев на основе иодида свинца, включая наличие в их составе мелкодисперсных частиц ряда металлов или продуктов их химических превращений, при использовании растворов медных (серебряных) ФП на этих слоях может быть реализован ЭФА [11–17, 24–41]. Этот эффект на указанных слоях наблюдается уже при экспозиционных дозах, не превышающих 10^{-6} - 10^{-7} Дж·см⁻² [14–17], что сопоставимо с чувствительностью высокоразрешающих галогенсеребряных эмульсионных материалов, обладающих такой же способностью к передаче мелких деталей изображения, как и рассматриваемые пленочные слои.

Уже только последнее обстоятельство имеет важное значение для научной фотографии в свете обсуждения вопроса об уникальности гало-

генсеребряных фотографических систем [61]. Однако, как отмечалось выше, наиболее значимым является отличие рассматриваемого ниже механизма фотостимулированных процессов, лежащих в основе ЭФА, и механизма формирования СИ в галогенсеребряных фотографических слоях [17]. Это отличие состоит в формировании центров негативного СИ при реализации ЭФА уже на электронной стадии стимулированных в иодида свинца под действием света процессов при комнатной температуре [17], когда транспорт массы в кристаллической решетке PbI_2 практически не происходит по причине низкой подвижности анионных вакансий в этих условиях. Достаточно эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда и отсутствие традиционно высоких потерь поглощенной световой энергии на стадии нейтрализации локализованного негативного заряда определяет повышение светочувствительности к действию светового излучения фотографических систем на основе иодида свинца с ФП на 3–5 и более порядков величины при переходе от указанных выше традиционных механизмов фотостимулированных превращений в PbI_2 к механизму ЭФА.

6 Таким образом, в данном обзоре рассматриваются и обсуждаются экспериментальные данные, свидетельствующие, с одной стороны, о возможности создания на основе иодида свинца фотографических систем с фотохимическим принципом записи изображения, не уступающих по эффективности галогенсеребряным эмульсионным слоям, а с другой — о существовании альтернативного механизма формирования негативного СИ в высокочувствительных слоях на основе галогенидов тяжелых металлов, не связанного, в отличие от традиционного электронно-ионного механизма, с транспортом массы как процессом, непосредственно несущим ответственность за образование негативного СИ.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ИОДИДА СВИНЦА, ПОДВЕРГАЮЩИХСЯ ФОТОАКТИВИРОВАНИЮ

Рассматриваемые пленочные слои на основе иодида свинца готовятся путем последовательного термического напыления на диэлектрическую подложку металла, а затем иодида свинца. Соответствующие методические приемы рассмотрены в работах [14, 24, 25].

В результате исследования всего известного круга металлов, возможности вакуумного напыления которых не ограничивались техническими причинами, установлено, что ЭФА характерен для пленок металл – иодид свинца, содержащих Cu, Ga, Ge, Pd, Ag, In, Sn, Au, Pb в концентрации от 10^{-9} до 10^{-7} г·см². Эти металлы существенно различаются по сво-

ей химической активности, однако все они относительно легко могут быть восстановлены из химически связанного состояния до свободного. Толщина пленки PbI_2 , при которой реализуется ЭФА пленочных слоев металл – иодид свинца, лежит в интервале от 2–3 до 100–200 нм.

По своим внешним признакам ЭФА пленочных слоев на основе иодида свинца не отличается от фотографического эффекта на других слоях с химическим усилением эффекта действия света и состоит в том, что процесс химического осаждения серебра или меди на экспонированных участках пленок протекает с большей скоростью, чем на неэкспонированных. При этом фотоактивирование пленочных слоев на основе иодида свинца с ФП обычно вызывается лишь светом из области собственного поглощения PbI_2 , что свидетельствует об ответственности за ЭФА фотогенерированных в иоиде свинца носителей заряда, образующихся в результате прямых межзональных переходов $E_v \rightarrow E_c$.

Нами установлено, что иодид свинца является не единственным светочувствительным галогенидом тяжелого металла, определяющим возможность реализации ЭФА пленок типа металл – галогенид металла. К их числу относятся также $PbBr_2$, CdI_2 , $TlCl$, $TlBr$ и TlI [14, 16, 17, 24, 25]. Однако пленки на основе указанных галогенидов на 1,5–2 порядка величины менее светочувствительны.

Характер зависимости величины ЭФА от состава растворов ФП и содержания в пленочных слоях основных компонентов рассмотрен в работах [14, 17, 24, 25]. Основные сенситометрические характеристики пленочных слоев металл – иодид свинца оптимального состава в негативном фотографическом процессе с медным ФП на основе ЭФА представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные сенситометрические характеристики пленочных слоев металл–иодид свинца оптимального состава на бумажной подложке в негативном фотографическом процессе с медным ФП (восстановитель – аскорбиновая кислота)

Слой	Концент-рация металла, г·см ⁻²	Толщина пленки PbI_2 , нм	D_{max}	D_0	γ	Светочувствительность, $S_{0,2}$, эк·г·с ⁻¹
Cu- PbI_2	$3 \cdot 10^{-8}$	8	1,2	0,05	0,8	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Ag- PbI_2	$4 \cdot 10^{-8}$	8	1,1	0,10	0,9	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Sn- PbI_2	$3 \cdot 10^{-8}$	8	1,1	0,10	1,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Ga- PbI_2	$3 \cdot 10^{-8}$	8	0,8	0,10	0,8	$0,7 \cdot 10^{-2}$
Ge- PbI_2	$4 \cdot 10^{-8}$	8	0,9	0,10	0,8	$0,5 \cdot 10^{-2}$
Au- PbI_2	$5 \cdot 10^{-9}$	8	1,2	0,15	1,1	$0,5 \cdot 10^{-2}$
In- PbI_2	$3 \cdot 10^{-8}$	8	1,1	0,15	1,0	$0,7 \cdot 10^{-2}$
Pb- PbI_2	$5 \cdot 10^{-8}$	8	0,5	0,10	0,5	$0,1 \cdot 10^{-2}$

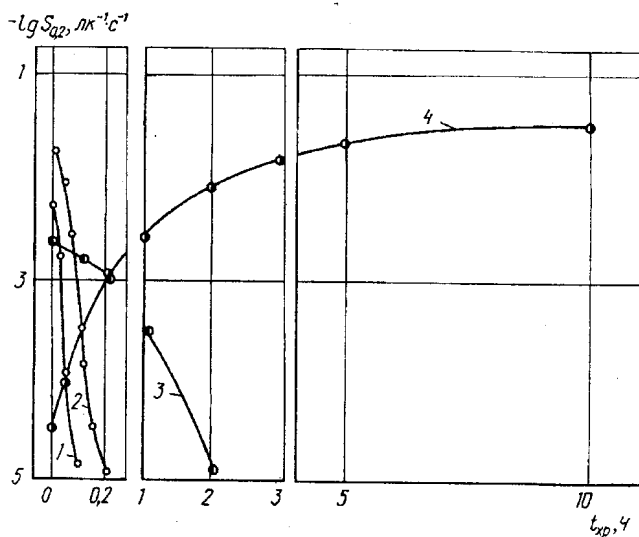


Рис. 1. Зависимость фотографической чувствительности пленочных слоев: 1 — медь-иодид свинца; 2 — золото-иодид свинца; 3 — сульфид меди (I)-иодид свинца; 4 — сульфид меди (I)+золото-иодид свинца на бумажной подложке в негативном фотографическом процессе с серебряным ФП (восстановитель — редокс-пара $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) на основе ЭФА от длительности хранения при температуре 120°C . Толщина пленки PbI_2 8 нм, концентрация напыленной меди, золота и Cu_2S составляет соответственно $3 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-8}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ г·см²

В соответствии с технологией приготовления рассматриваемых пленочных слоев на основе PbI_2 эти слои обладают высокой потенциальной способностью к передаче мелких деталей изображения. Эта способность в полной мере реализована на практике благодаря высокой дисперсности и значительной концентрации частиц серебра (меди), формирующих в этих слоях видимое изображение. Комплексная оценка указанной способности выполнена путем измерения разрешающей способности (РС) слоев, среднеквадратичной гранулярности (СКГ) получаемого на них изображения, дифракционной эффективности при записи на этих слоях голограмм, а также путем расчета их частотно-контрастной характеристики (ЧКХ) и квантовой эффективности детектирования (КДЭ) [14, 17, 24]. Установлено, что максимальная РС рассматриваемых слоев при получении изображений как из серебра, так и из меди составляет не менее 1400 мм^{-1} и достаточна для записи голограмм при пространственных частотах вплоть до 5000 мм^{-1} [14, 17, 24].

В отличие от галогенсеребряных фотографических слоев, устойчивость которых при хранении, равно как и регрессионная стабильность получаемого

го на них СИ, являются факторами, связанными с процессами темнового восстановления серебра из его галогенида под действием содержащихся в слое химических сенсibilизаторов восстановительной природы [18–20], соответствующие характеристики рассматриваемых пленочных слоев на основе иодида свинца практически полностью определяются процессами собственной регрессии центров, сформированных при участии напыленного металла [14, 17, 24]. После установления этого факта нами был предложен и реализован подход к радикальной стабилизации свойств подвергающихся фотоактивированию пленочных слоев на основе PbI_2 за счет замены металла, входящего в состав этих слоев, сульфидом меди (I) или указанным сульфидом в сочетании с небольшим количеством металлического золота (рис. 1). В рамках данного подхода обеспечивается резкое уменьшение интенсивности взаимодействия формирующихся в пленочных слоях центров чувствительности (ЦЧ) с кислородом воздуха в процессе хранения слоев и обеспечивается достижение их устойчивости при хранении, не отличающейся от соответствующего параметра галогенсеребряных эмульсионных слоев [14, 17, 24].

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ЭФФЕКТА ФОТОАКТИВИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ИОДИДА СВИНЦА

Данное исследование выполнялось с использованием широкого комплекса физико-химических методов, значительная часть которых относится к разряду нетрадиционных [14, 16, 17, 24, 25]. Последнее было обусловлено отсутствием сколько-нибудь существенных изменений в рассматриваемых слоях в результате воздействия на них указанных выше небольших доз светового излучения, при которых реализуется ЭФА. В соответствии с этим в большинстве случаев для получения адекватной информации о природе процессов, ответственных за ЭФА, использовалось предварительное химическое усиление эффекта действия света, применялись модельные слои, а комплексный характер исследования обеспечивал необходимый уровень объективности на стадии интерпретации экспериментальных данных.

Фотографический метод. С использованием данного метода получен наиболее крупный блок экспериментальных данных, в т.ч. имеющих принципиальное значение для понимания сущности ЭФА. Суть данного метода состоит в оценке (с помощью измерения и расчета основных сепситометрических характеристик (СХ) пленочных слоев) результатов измерения параметров процесса каталитического осаждения серебра (меди) на поверхности рассматриваемых слоев после их экспонирования. Эти

параметры являются функцией состава и условий приготовления этих слоев, а также зависящих от условий дополнительной обработки слоев до или после их экспонирования, которая способна оказывать воздействие на свойства ЦЧ и ЦСИ, а следовательно, и на дискриминацию процесса проявления экспонированных и неэкспонированных участков слоев. Значимость фотографического метода в данном случае определяется двумя обстоятельствами. С одной стороны, этот метод характеризуется чрезвычайно высокой чувствительностью, достаточной для идентификации на твердой поверхности образований из нескольких атомов тяжелых металлов [14, 25]. С другой стороны, его использование является гарантией получения информации непосредственно о тех процессах, которые несут ответственность за формирование изображения как на стадии экспонирования пленочных слоев, так и при их последующем контактировании с растворами осаждения серебра (меди) [14].

Как и в случае с другими известными системами с химическим усилением эффекта действия света, включая галогенсеребряные эмульсионные слои [20], при величине экспозиционной дозы, превышающей некоторое критическое значение ($H_{\text{крит}}$), имеет место закономерное уменьшение скорости проявления экспонированных участков рассматриваемых пленочных слоев или эффект фотодеактивации (ЭФД) этих слоев. Последнее приводит к появлению максимума на характеристической кривой (ХК) $D = f(\lg H)$ (рис. 2). При этом величина $H_{\text{крит}}$ в значительно большей степени зависит от химической природы содержащегося в пленочном слое металла, чем величина пороговой экспозиционной дозы ($H_{\text{порог}}$), после достижения которой становится заметен ЭФА (рис. 2, табл. 2). В соответствии с природой фотостимулированных превращений PbI_2 [14, 17, 45–56], механизмом формирования изображения в слоях на его основе в рамках известных фотографических процессов [14, 17, 54–61], а также полученными нами данными о закономерностях реализации ЭФД [14, 16, 17, 24, 25], сущность последнего заключается в фотостимулированном разрушении сформированных в пленочных слоях на основе иодида свинца центров негативного СИ за счет химического взаимодействия с этими центрами генерированных в кристаллической решетке PbI_2 фотодырок (атомарного иода) или молекулярного иода, являющегося продуктом их ассоциации [14, 16, 17, 24, 25]. На основе ЭФД реализовано несколько вариантов прямопозитивного процесса с ФП [17].

Если в соответствии со сказанным выше ЭФА пленок металл – иодид свинца реализуется при их экспонировании лишь светом из области собственного поглощения PbI_2 , то ЭФД имеет место и в том случае, когда на указанные слои действует световое излучение с длиной волны более 520 нм, что соответствует области примесного поглощения иоди-

Таблица 2

Значения $H_{\text{перог}}$ и $H_{\text{крит}}$ для пленочных слоев типа металл-йодид свинца оптимального состава на бумажной подложке, соответствующего их наиболее эффективному фотоактивированию при использовании серебряного ФП (восстановитель – редокс-пара $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

Слой	Концентрация металла, г·см ⁻²	Толщина пленки PbI_2 , нм	$H_{\text{перог}}$, лк·с	$H_{\text{крит}}$, лк·с
Cu-PbI ₂	$3 \cdot 10^{-8}$	8	$< 10^2$	$\sim 10^6$
Ag-PbI ₂	$4 \cdot 10^{-8}$	8	$< 10^2$	10^4
Sn-PbI ₂	$3 \cdot 10^{-8}$	8	$< 10^2$	10^4
Ga-PbI ₂	$3 \cdot 10^{-8}$	8	$\sim 10^2$	10^5
Ge-PbI ₂	$4 \cdot 10^{-8}$	8	$\sim 10^2$	10^5
Au-PbI ₂	$5 \cdot 10^{-9}$	8	$< 10^2$	$\sim 10^7$
In-PbI ₂	$3 \cdot 10^{-8}$	8	$< 10^2$	10^5
Pb-PbI ₂	$5 \cdot 10^{-8}$	8	$\sim 10^3$	10^4
(Cu ₂ S+Au)-PbI ₂	$2 \cdot 10^{-8}$	8	$< 10^2$	$> 10^7$

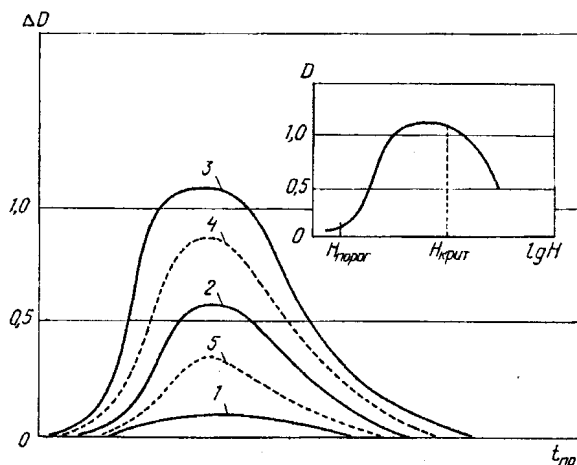


Рис. 2. Общий вид зависимости изменения разности оптических плотностей между неэкспонированными и экспонированными участками пленок металл-йодид свинца, подвергающихся фотоактивированию, от времени проявления. Экспозиция возрастает от 1 к 5. Кривые 1 и 3 отвечают соответственно $H_{\text{перог}}$ и $H_{\text{крит}}$. В правом верхнем углу представлен общий вид ХК пленок металл-йодид свинца при оптимальном времени обработки в серебряном (медном) ФП

да свинца. В соответствии с терминологией, принятой в галогенсеребряной фотографии [20], указанный эффект разрушения центров негативного СИ в рассматриваемых слоях определен как эффект Гершеля [14, 17]. Квантовая эффективность соответствующего процесса на 4–5 порядков величины меньше соответствующего параметра процессов, ответственных за ЭФА, а природа эффекта Гершеля определяется с учетом рассматриваемого ниже механизма формирования негативного СИ в пленочных слоях на основе PbI_2 , подвергающихся фотоактивированию.

В целях получения определенного ответа на вопрос о роли фотогенерированных в иодиде свинца подвижных носителей заряда в реализации ЭФА и ЭФД пленочных слоев на его основе нами изучено фотографическое поведение этих слоев, содержащих добавки ионов меди (I) и висмута (III), которые обладают, соответственно, ярко выраженными дырочноакцепторными и электроноакцепторными свойствами в кристаллической решетке неорганических соединений [17, 24]. Установлено, что ЭФА пленочных слоев галогенид меди (I)–металл–иодид свинца становится заметен при существенно меньших экспозициях, чем в случае соответствующих пленок металл–иодид свинца (табл. 3). Этот факт является одним из экспериментальных свидетельств в пользу рассматриваемых ниже представлений о природе ЭФА, в соответствии с которыми формирование центров негативного СИ в пленочных слоях на основе PbI_2 происходит в результате локализации генерированных в иодиде свинца фотоэлектронов на ЦЧ, сформированных при участии напыленного металла, и оно должно протекать более эффективно в условиях, когда, благодаря связыванию фотодырок, уменьшается интенсивность электроно-дырочной ре-

Таблица 3

Значения $H_{\text{порог}}$ (лк·с) для пленочных слоев металл–иодид свинца и галогенид меди(I)–металл–иодид свинца оптимального состава, соответствующего их наиболее эффективному фотоактивированию при использовании серебряного ФП (восстановитель – редокс-пара Fe^{2+}/Fe^{3+}), на бумажной подложке

Слой	Толщина пленки CuIaI, нм	Концентрация металла, г·см ⁻²	Толщина пленки PbI_2 , нм	$H_{\text{порог}}$
Cu- PbI_2	—	$3 \cdot 10^{-8}$	8	$7 \cdot 10^{-2}$
Ag- PbI_2	—	$4 \cdot 10^{-8}$	8	$5 \cdot 10^{-2}$
CuCl-Cu- PbI_2	4	$3 \cdot 10^{-8}$	12	$4 \cdot 10^{-1}$
CuCl-Ag- PbI_2	4	$4 \cdot 10^{-8}$	12	$3 \cdot 10^{-1}$
CuBr-Cu- PbI_2	10	$3 \cdot 10^{-8}$	16	$3 \cdot 10^{-1}$
CuBr-Ag- PbI_2	10	$4 \cdot 10^{-8}$	16	$2 \cdot 10^{-1}$
CuI-Cu- PbI_2	4	$3 \cdot 10^{-8}$	12	$2 \cdot 10^{-1}$
CuI-Ag- PbI_2	4	$4 \cdot 10^{-8}$	12	$1 \cdot 10^{-1}$

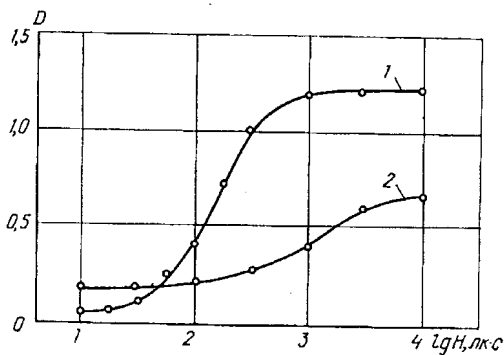
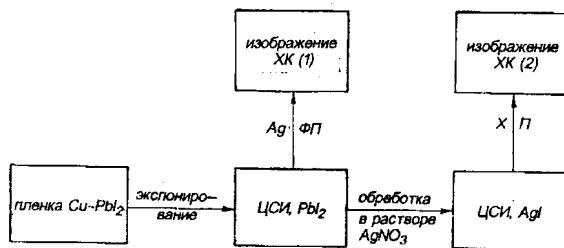


Рис. 3. Схема специального эксперимента и полученные в ходе его выполнения ХК пленочного слоя медь – иодид свинца с концентрацией напыленной меди $3 \cdot 10^{-8}$ г·см⁻² и толщиной пленки иодида свинца 10 нм

комбинации [17]. Установлено также, что эффективность фотоактивирования пленочных слоев иодид висмута (III) – металл – иодид свинца по мере увеличения толщины пленки BiI_3 закономерно уменьшается и становится равной нулю при значениях этого параметра более 2–4 нм. Таким образом, в данном случае также подтверждается справедливость указанных выше представлений о природе ЭФА, в соответствии с которыми связывание фотоэлектронов ионами Bi^{3+} приводит к их выведению из процесса формирования негативного СИ в результате их локализации на ЦЧ [17]. В то же время величина ЭФД пленочных слоев на основе PbI_2 в силу уменьшения интенсивности электроно-дырочной рекомбинации возрастает здесь на несколько порядков величины [17, 24].

Рассмотренные выше экспериментальные данные относятся к процессу селективного химического осаждения серебра (меди) из растворов ФП, катализируемого активными центрами, сформированными в пленочных слоях на основе PbI_2 в процессе приготовления и экспонирования последних. В отличие от него, процесс так называемого химического проявления (ХП), являющийся основой галогенсеребряной фотографии, в рам-

ках которого реализуется твердофазное восстановление серебра из галогенида, катализируемое, главным образом, мелкодисперсными частицами серебра, является более специфичным. В рамках специального эксперимента (рис. 3) нами установлена возможность реализации ЭФА пленочных слоев в варианте ХП, что послужило одним из оснований для рассмотрения формирующихся в пленках металл – иодид свинца ЦСИ как мелкодисперсных частиц металлов, входящих в состав этих пленок [17, 24].

Метод буферной редокс-обработки. Несмотря на то, что данный метод не относится к широко используемым в практике физико-химических исследований, в том числе тех, объектами которых являются мелкодисперсные частицы на носителях, он обеспечивает возможность получения важных для данных объектов и даже уникальных экспериментальных данных. В частности, именно при использовании указанного метода получено экспериментальное подтверждение справедливости расчетных квантовохимических данных о невыполнимости уравнения Гиббса-Томсона для частиц металлов, состоящих из нескольких атомов [62, 63]. Сущность метода заключается в исследовании устойчивости тех или иных каталитически активных центров, сформированных при участии различных металлов, по отношению к действию буферных редокс-растворов с переменным значением редокс-потенциала, что дает возможность судить о природе такого рода центров, формируемых в результате химических, фотохимических и других процессов [17, 25]. Для реализации метода нами использовалась традиционная окислительно-восстановительная система на основе редокс-пары Fe^{2+}/Fe^{3+} . Соответствующая техника эксперимента детально рассмотрена в работе [25].

При действии буферных редокс-растворов на экспонированные пленочные слои на основе иодида свинца до момента обработки этих слоев в растворе ФП имеет место уменьшение оптической плотности (D) изображения по мере увеличения значения редокс-потенциала (E) раствора при фиксированном времени ФП (рис. 4). Указанный эффект удобно характеризовать значением полупотенциала окисления ($E_{1/2}$), соответствующего уменьшению D в два раза (рис. 4).

Увеличение экспозиции приводит к закономерному повышению относительной редокс-устойчивости ЦСИ, формирующихся в пленочных слоях на основе иодида свинца (рис. 4, табл. 4). При этом величина указанного параметра при прочих равных условиях закономерно повышается в ряду пленочных слоев, содержащих серебро, медь, золото (табл. 4), сульфид меди (I) и золото [17, 25, 35]. В пределах погрешности измерения концентрация напыленного металла не оказывает влияния на относительную редокс-устойчивость ЦСИ, формируемых в пленочных слоях металл–иодид свинца [17, 25].

Таблица 4

Относительные значения полупотенциала окисления ($E_{1/2}$, мВ) отрицательного СИ, сформированного при различной величине экспозиции (H) в пленочных слоях металл-иодид свинца на бумажной подложке с концентрацией напыленного металла $5 \cdot 10^{-9}$ – $4 \cdot 10^{-8}$ г·см⁻² и толщиной пленки PbI_2 8 нм, которые проявлялись в растворе серебряного (восстановитель – редокс-пара Fe^{2+}/Fe^{3+}) ФП и подвергались различной по длительности послеэкспозиционной обработке в буферных редокс-растворах, и значения погрешности измерений $E_{1/2}$ (Δ , мВ)

Слой	H, лк·с	Длительность редокс-обработки			
		10 с	30 с	3 мин	10 мин
		$\Delta = \pm 5$	$\Delta = \pm 5$	$\Delta = \pm 7$	$\Delta = \pm 10$
Ag-PbI ₂	1000	+270	+255	+250	—
	3000	+280	+275	+260	—
	10000	+285	+280	+260	—
	30000	+290	+280	+260	—
Cu-PbI ₂	1000	+285	+270	+265	—
	3000	+290	+285	+280	+280
	10000	+320	+310	+300	+300
	30000	+340	+320	+310	+305
Au-PbI ₂	1000	+325	+320	+320	—
	3000	+330	+330	+330	+325
	10000	+335	+335	+335	+330
	30000	+340	+340	+335	+330

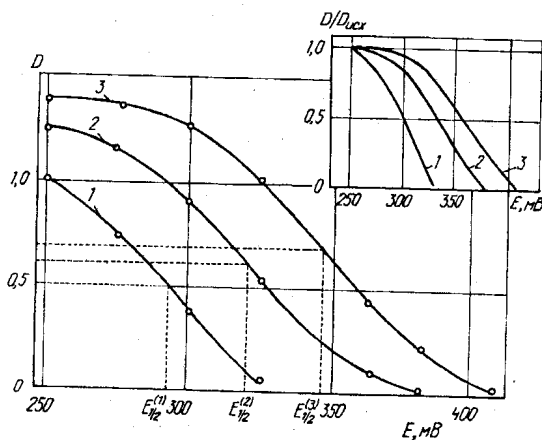


Рис. 4. Зависимость оптической плотности отрицательного изображения на пленочном слое медь – иодид свинца на бумажной подложке с концентрацией напыленной меди $3 \cdot 10^{-8}$ г·см⁻² и толщиной пленки PbI_2 8 нм, проявленном в растворе серебряного (восстановитель – редокс-пара Fe^{2+}/Fe^{3+}) ФП, от редокс-потенциала буферного раствора, используемого для его послеэкспозиционной обработки. Величина экспозиции возрастает от 1 к 3. В правом верхнем углу представлена соответствующая зависимость для приведенной оптической плотности $D/D_{исх}$ ($D_{исх}$ — оптическая плотность изображения на пленочном слое, не подвергавшемся редокс-обработке). Длительность редокс-обработки 10 с

Рассмотренные закономерности для ЦСИ в пленочных слоях на основе PbI_2 в основном не отличаются от соответствующих закономерностей для частиц напыленных металлов [17, 25]. Вместе с тем редокс-устойчивость частиц напыленного металла существенным образом повышается при увеличении концентрации напыленного металла на подложке [17, 25]. Последнее может быть обусловлено тем, что размеры содержащих напыленный металл ЦСИ в рассматриваемых пленочных слоях не зависят от концентрации этого металла, находящегося в слое в окисленном состоянии, а определяются лишь экспозиционным фактором, который несет ответственность за формирование ЦСИ в результате фотовосстановительного процесса. При достаточно большой концентрации напыленного металла в пленочных слоях его частицы, обладающие значительными размерами, способны выполнять функции эффективных центров химического осаждения серебра (меди) из растворов ФП. Однако эта способность не отражается на величине редокс-устойчивости ЦСИ, представляющих собой, соответственно, достаточно малые частицы [17, 25]. Совершенно иная картина наблюдается в случае частиц напыленных металлов, увеличение средних размеров которых, имеющее место при повышении концентрации металла на подложке, в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона [17, 25], должно приводить к росту величины их редокс-устойчивости.

Редокс-устойчивость центров проявления (ЦП), сформированных в течение начального периода контактирования экспонированных пленочных слоев на основе PbI_2 с растворами, содержащими ионы Ag^+ , не только значительно превышает величину этого параметра для соответствующих ЦСИ, но и существенным образом не изменяется при увеличении времени указанного контактирования (рис. 5). Поскольку сказанное имеет место при использовании растворов с ионами Ag^+ , не содержащих восстанавливающего агента, последнее дает основание полагать, что образование ЦП в указанных растворах, по меньшей мере на начальных стадиях их контактирования с экспонированными пленками, происходит не по механизму каталитического осаждения серебра на активных металлических центрах, а по обменной реакции типа $Me_n + nAg^+ \leftrightarrow nMe^+ + Ag_n$.

Электрохимический метод. Данный метод, как известно, является весьма эффективным инструментом исследования состояния поверхности твердых тел, в том числе содержащей адсорбированные на ней мелкодисперсные частицы твердой фазы и, в частности, частицы металлов [64]. С его помощью можно получать достаточно надежную информацию об изменениях состояния указанной поверхности, вызываемых фотостимулированными процессами, благодаря чему этот метод нашел применение в фотографических исследованиях [20, 65, 66]. С учетом специфики рассматриваемых объектов нами разработана специальная методика исследования, особенности которой детально рассмотрены в работе [25].

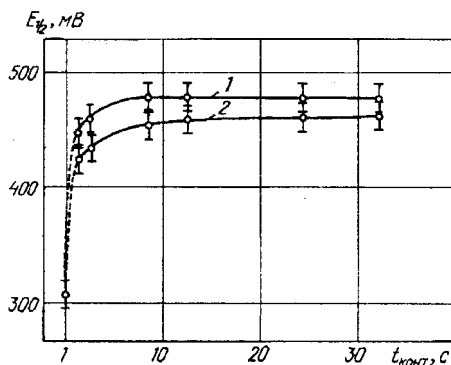


Рис. 5. Зависимость величины полупотенциала окисления ($E_{1/2}$, мВ) ЦП, сформированных в пленочном слое медь – иодид свинца на бумажной подложке с концентрацией напыленной меди $3 \cdot 10^{-8}$ г·см⁻² и толщиной пленки PbI₂ 8 нм от длительности контактирования слоя с раствором серебряного (восстановитель – редокс-пара Fe²⁺/Fe³⁺) ФП (1) и с 0,1 М раствором нитрата серебра (2) до момента редокс-обработки. Величина экспозиции составляет $3 \cdot 10^4$ лк·с

Для экспонированных пленок металл–иодид свинца, в отличие от неэкспонированных, характерны пики анодного окисления (рис. 6). При этом по мере роста экспозиции имеет место рост величины соответствующего анодного тока и смещение положения максимума указанных пиков в область более положительных значений потенциала. Положение максимума рассматриваемых пиков практически не зависит от концентрации металла в пленочном слое, но имеет тенденцию к смещению в область более положительных значений потенциала по мере перехода от химически более активного металла, входящего в состав слоя, к менее активному.

Рассмотренные закономерности в значительной мере подобны соответствующим закономерностям, характерным для напыленных частиц металлов с той особенностью, что в последнем случае в качестве эквивалента фактора повышения экспозиции выступает фактор увеличения концентрации напыленного металла.

По сравнению с центрами негативного СИ, формируемыми в рассматриваемых пленочных слоях, положение максимума на пиках окисления соответствующих ЦП значительно (на 200–300 мВ) сдвинуто в анодную область. Это свидетельствует в пользу заключения о том, что формирование ЦП в пленочных слоях на основе иодида свинца происходит на самых ранних стадиях контактирования экспонированных слоев с раствором ФП за счет осаждения серебра на центрах негативного СИ или за счет протекания указанной выше обменной реакции [17, 25].

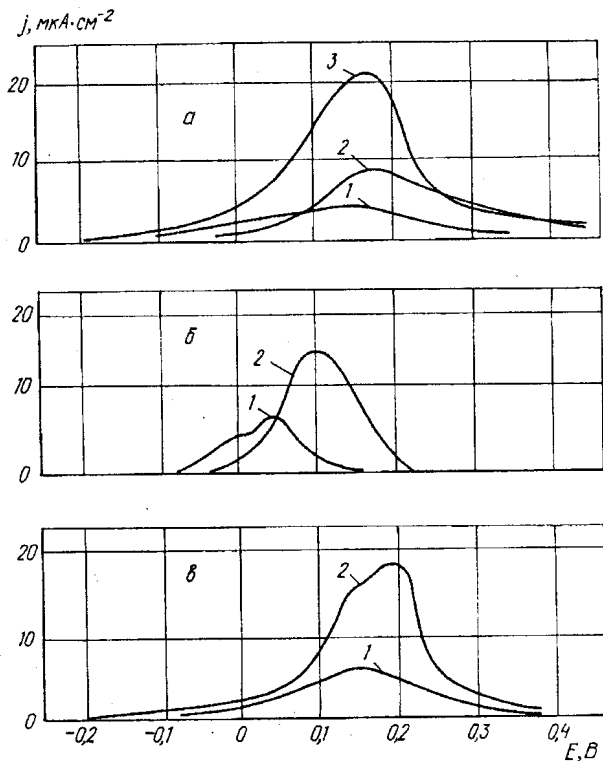


Рис. 6. Кривые анодного окисления центров негативного СИ, сформированных в пленочных слоях Cu-PbI_2 (а), Ag-PbI_2 (б) и Au-PbI_2 (в) на стеклянной подложке с подслоем из $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ при их обработке в растворе серебряного ФП. Экспозиция возрастает от 1 к 3

Метод просвечивающей электронной микроскопии. Этот метод широко используется при изучении механизма процессов, приводящих к выделению твердой фазы, к числу которых относятся фотографические процессы с химическим усилением эффекта действия света [14, 17, 20, 24, 25]. Его основным достоинством является возможность получения прямой информации о размерах, концентрации, морфологии и других параметрах мелкодисперсных частиц твердой фазы, образующихся на разных стадиях указанных процессов, что позволяет судить об их природе.

Для обеспечения высокого уровня достоверности экспериментальных данных нами предложен и использован целый ряд специальных методик электронно-микроскопического препарирования пленочных слоев на основе иодида свинца [14, 24, 25].

На самых ранних стадиях процесса формирования ЦП в растворе серебряного ФП на неэкспонированных пленочных слоях металл-йодид свинца образуется большое количество (до $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) достаточно монодисперсных частиц серебра со средним размером 4–8 нм (рис. 7). При дальнейшем контактировании пленок с указанным раствором меньшая часть этих частиц (10^8 – 10^9 см^{-2}) постепенно увеличивается в размере, в то время как основная их масса остается без изменений. При достаточно длительной обработке пленок в растворе серебряного ФП, составляющей более 1 мин, общая концентрация частиц серебра на подложке уменьшается до значений $(2$ – $5) \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ за счет снижения концентрации мелкодисперсных частиц, в то время как размеры растущих частиц серебра достигают нескольких десятков нм (рис. 7). Таким образом, при контактировании неэкспонированных пленочных слоев с раствором серебряного ФП на подложке формируются частицы серебра, составляющие две фракции. Одна из них является фракцией мелкодисперсных частиц серебра на всем протяжении контактирования пленок с раствором ФП, которые не обладают каталитической активностью в процессе химического осаждения серебра и не несут ответственности за повышение

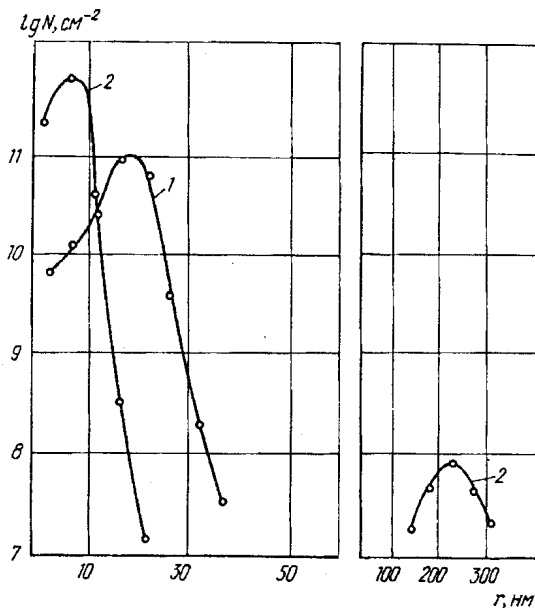


Рис. 7. Распределение по размерам ЦП, сформированных из центров вуали в пленочных слоях медь-йодид свинца на стеклянной подложке с желатиновым подслоем при концентрации напыленной меди $3 \cdot 10^8 \text{ г-см}^{-2}$ и толщине пленки PbI_2 6 нм, в результате их контактирования с раствором серебряного ФП в течение 60 (1) и 120 (2) с

уровня вуали в процессе ФП. Другая включает частицы, обладающие такой активностью и растущие вследствие этого за счет каталитического осаждения серебра из раствора ФП. Именно эти частицы несут ответственность за рост оптической плотности вуали при ФП рассматриваемых пленочных слоев [14, 17, 24].

Более высокая скорость проявления экспонированных пленочных слоев на основе иодида свинца по сравнению с неэкспонированными связана не только с повышением в результате экспонирования скорости процесса формирования и роста соответствующих ЦП, но и с увеличением концентрации растущих ЦП (рис. 7, 8). В области экспозиций, соответствующих реализации ЭФД, при увеличении экспозиционной дозы имеет место закономерное уменьшение концентрации растущих ЦП. Такая же картина наблюдается и в процессе естественного хранения рассматриваемых слоев до момента их экспонирования и последующего ФП.

При достаточно положительных значениях редокс-потенциала буферного раствора (более 350 мВ) эффект буферной редокс-обработки экспонированных пленочных слоев на основе иодида свинца выражается в уменьшении активности ЦСИ при одновременном снижении концентрации этих центров, которые способны трансформироваться в ЦП [17, 25].

Метод контактной разности потенциалов. Несмотря на достаточно широкое применение метода контактной разности потенциалов (КРП) с вибрирующим эталонным электродом (метод Кельвина) для изучения

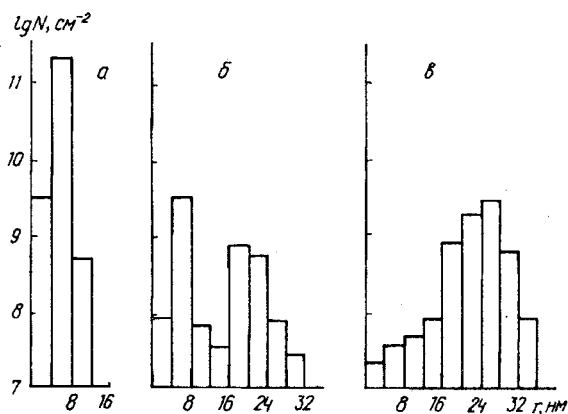


Рис. 8. Распределение по размерам ЦП, сформированных из центров негативного СИ в пленочных слоях медь – иодид свинца на стеклянной подложке с подслоем из ПВС при концентрации напыленной меди $3 \cdot 10^{-8}$ г·см⁻² и толщине пленки РbI₂ 10 нм, в результате их контактирования с раствором серебряного ФП (длительность контактирования возрастает от а к в. Величина экспозиции 10⁵ лк·с

состояния поверхности твердых тел, характеризуемого величиной работы выхода электрона, и изменений этого состояния, вызываемых внешними воздействиями [67, 68], он не относится к числу традиционных методов исследования фотостимулированных процессов, протекающих в фотографических системах [69]. Это объясняется, прежде всего, методическими затруднениями, которые, однако, не помешали получению определенной информации с помощью метода КРП о фотостимулированных процессах в системах, моделирующих галогенсеребряные эмульсионные слои [69]. Таким же образом нами разработана специальная методика приготовления пленочных слоев на основе PbI_2 , обеспечивающая возможность применения метода КРП для изучения природы ЭФА [24], которая основана на использовании электропроводящего подслоя из диоксида олова (II).

При экспонировании пленок $SnO_2-Cu-PbI_2$ светом из области собственного поглощения иодида свинца в них возникает поверхностный фотопотенциал (рис. 9). Меньшая составляющая этого потенциала релаксирует в течение времени, не превышающего нескольких секунд, тогда как длительность релаксации большей составляющей (доля которой достигает 80 %) сопоставима с сохранностью формирующегося в рассматриваемых пленках негативного СИ. С учетом полярности выходного сигнала последнее означает увеличение работы выхода электрона, что определяется формированием области положительного пространственного заряда (ОПЗ) у внешней поверхности пленок, направленной к источнику светового излучения. Наиболее естественной причиной формирования указанной ОПЗ является фотостимулированный выход на поверхность пленочного слоя фотодырок и их локализация вблизи этой поверхности [17, 24].

Возникновение поверхностного фотопотенциала имеет место и при экспонировании пленочных слоев SnO_2-PbI_2-Cu . Однако, несмотря на близкий характер релаксации и практически одинаковую абсолютную величину, знак фотопотенциала в этом случае противоположен тому, который наблюдается в аналогичных условиях для пленок $SnO_2-Cu-PbI_2$ с обратным порядком напыления основных компонентов. С учетом условий проведения эксперимента этот знак соответствует выходу фотоэлектронов на внешнюю поверхность пленок, обращенную к источнику светового излучения, и формированию в приповерхностной области отрицательного пространственного заряда [17, 24].

Из представленных результатов следует, что частицы напыленного металла определяют процесс локализации фотогенерированных в рассматриваемых пленочных слоях электронов, образуя эффективные ловушки для указанных носителей заряда в месте своего нахождения.

4. ПРИРОДА ЭФФЕКТА ФОТОАКТИВИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ “МАЛЫЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛА–ИОДИД СВИНЦА”

ЭФА и фотостимулированные процессы в системах на основе PbI_2 . Иодид свинца относится к классу светочувствительных галогенидов металлов, процесс взаимодействия которых со световым излучением достигает глубоких стадий и приводит к выделению сохраняющихся в твердой фазе продуктов [14, 17, 45]. Учитывая это, было бы логичным считать основной ЭФА процесс фотолиза PbI_2 , а в качестве центров негативного СИ рассматривать мелкодисперсные частицы фотолитического свинца. Однако при анализе полученных нами экспериментальных данных и имеющейся в литературе информации данное предположение оказывается необоснованным по целому ряду причин. К ним относится практическое отсутствие эффекта фотолиза PbI_2 при комнатной температуре; отсутствие сколько-нибудь выраженной фотографической чувствительности (ФЧ) систем на основе иодида свинца, не содержащих сенсibiliзирующих добавок; малая величина ФЧ указанных систем с фотохимическим принципом записи информации, на 3–5 порядков уступающая соответствующему параметру рассматриваемых пленочных слоев, подвергающихся фотоактивированию; принципиальное различие свойств центров негативного СИ в указанных слоях и мелкодисперсных частиц свинца [14, 17].

Таким же образом на основе соответствующих экспериментальных данных отвергаются как несостоятельные предположения о связи ЭФА с механизмом спонтанного выделения фазы серебра, предложенным для галогенсеребряных фотослоев Е.А. Галашиным с сотр., и с механизмом сенсibiliзированного иодидом свинца фотолиза соединений типа CuI , AgI , AuI [14, 17].

Детальный анализ полученных нами экспериментальных данных и имеющейся в литературе соответствующей информации [17] позволяет заключить, что процесс формирования центров негативного СИ в пленочных слоях на основе иодида свинца связан с фотовосстановлением выполняющих функции ЦЧ мелкодисперсных частиц, содержащих сенсibiliзирующую добавку (металл и/или продукт его химических превращений) в окисленной форме.

Модель фотографического процесса на пленочных слоях “малые частицы металла–иодид свинца”. На основе всего комплекса полученных нами экспериментальных данных и имеющейся в литературе соответствующей информации, модель процессов, лежащих в основе ЭФА пленочных слоев “малые частицы металла–иодид свинца”, в принципиальном плане может быть представлена следующим образом [17].

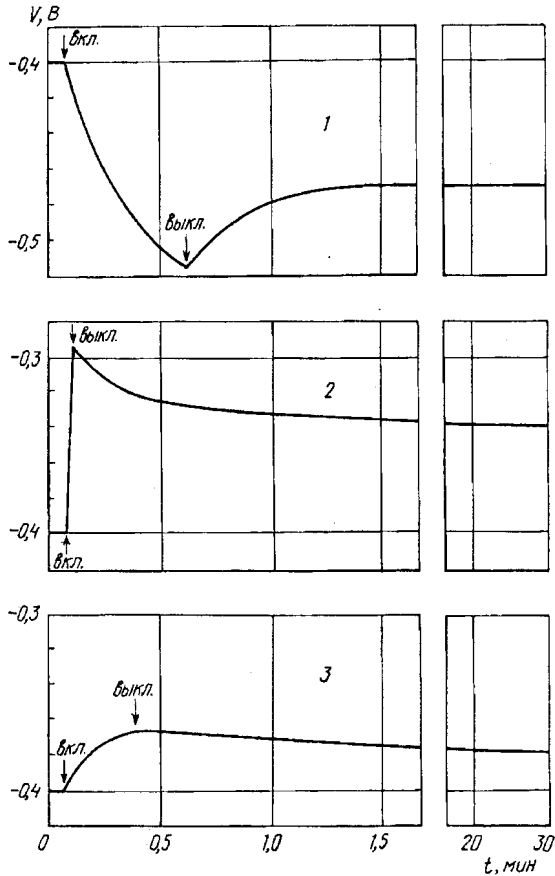


Рис. 9. Изменение поверхностного потенциала пленочных слоев $\text{SnO}_2\text{-Cu-PbI}_2$ (1), $\text{SnO}_2\text{-PbI}_2\text{-Cu}$ (2) и $\text{SnO}_2\text{-PbI}_2$ (3) с концентрацией напыленной меди $3 \cdot 10^{-8}$ г-см⁻² и толщиной пленки иодида свинца 16 нм при экспонировании и релаксации в темновых условиях

Действие на рассматриваемые слои светового излучения из области собственного поглощения PbI_2 вызывает обычную для светочувствительных галогенидов тяжелых металлов (ГТМ) цепочку процессов: 1) генерацию электронно-дырочных пар; 2) разделение фотогенерированных носителей заряда; 3) локализацию фотодырок и фотоэлектронов на дефектах кристаллической решетки иодида свинца, включая дефекты, сформированные в рассматриваемых слоях с участием сенсibiliзирующих добавок (металлов и продуктов их химических превращений); 4) нейтрализацию локализованного заряда. Если механизм фотогенерации носителей заряда в кристаллической решетке PbI_2 в данном случае не может

иметь каких-либо выраженных особенностей и не отличается от такового для широкого круга ГТМ, то процессы разделения и локализации этих носителей имеют здесь существенные особенности, связанные с наличием в составе слоев мелкодисперсных добавок, выполняющих функции ЦЧ [14, 17]. Если в известных системах на основе PbI_2 в силу отсутствия глубоких ловушек электронов и дырок преобладают процессы электронно-дырочной рекомбинации, то в рассматриваемых слоях указанные процессы приводят к формированию достаточно устойчивых мелкодисперсных центров, обладающих выраженной каталитической активностью в процессе химического осаждения серебра (меди) из растворов ФП. При этом локализация фотоэлектронов осуществляется непосредственно на мелкодисперсных ЦЧ, содержащих напыленный металл в окисленном состоянии, и является, по существу, фотовосстановительным процессом [17]. Локализация фотодырок на начальном этапе экспонирования пленочных слоев "малые частицы металла – PbI_2 " осуществляется преимущественно с участием собственных дефектов кристаллической решетки PbI_2 , однако в области экспозиций, на несколько порядков превышающих пороговые, электронно-дырочная рекомбинация в специфичной форме взаимодействия фотодырок (атомарного иода) с входящим в состав ЦСИ фотовосстановленным металлом становится доминирующим процессом [14, 17]. В силу малой подвижности при комнатной температуре анионных вакансий в кристаллической решетке PbI_2 , несущих ответственность за транспорт массы в процессе фотохимических превращений иодида свинца [14, 17], компенсация отрицательного заряда в местах локализации фотоэлектронов для рассматриваемых слоев может осуществляться лишь путем улавливания фотодырок на близлежащих собственных (катионные вакансии) или примесных дефектах этой решетки [14, 17]. Таким образом, процесс формирования центров негативного СИ в указанных слоях не включает в качестве необходимого звена ионную стадию (стадию транспорта массы).

Формирование видимого серебряного изображения на экспонированных пленочных слоях "малые частицы металла – PbI_2 " происходит в несколько стадий, к числу которых относятся: 1) образование мелкодисперсных частиц серебра двух фракций — с размером 4-8 нм и концентрацией до $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а также с размером 15-20 нм с концентрацией, зависящей от величины полученной слоем экспозиционной дозы и достигающей 10^{10} см^{-2} ; 2) частичное разрушение частиц первой фракции и увеличение в размерах (до 20-60 нм) частиц второй фракции; 3) быстрый рост частиц второй фракции. Процесс формирования вуали на рассматриваемых слоях включает эти же стадии. Более значительная концентрация частиц второй фракции и их более высокая активность в процессе ФП в случае ЦСИ, по сравнению с соответствующими частицами в неэк-

спонированных слоях, являются основными причинами, определяющими реализацию ЭФА на стадии ФП слоев [14, 17, 24].

Заключение

Возможность реализации ЭФА пленочных слоев “малые частицы металла – PbI_2 ” при их контактировании с растворами ФП не следовала из представлений о природе фотостимулированных превращений в системах на основе светочувствительных ГТМ. С позиций достигнутого уровня понимания проблемы ясно, что эффекты, подобные по своей природе ЭФА, должны иметь достаточно общий характер; что явления типа «оптической памяти» в полупроводниках [70, 71], сенсibilизированного фотолиза на поверхности полупроводников [72, 73], а также фотографический эффект, основанный на фотовосстановлении ионов металлов различного рода гетерогенными сенсibilизаторами [11–13], относятся к тому же классу, что и ЭФА; что лежащие в их основе процессы могут быть реализованы при определенных условиях и в системах на основе светочувствительных соединений, легко подвергающихся глубокому фотохимическому разложению, поскольку первой стадией процесса фотолиза этих соединений неизбежно является разделение и локализация фотогенерированных носителей заряда.

Высокая эффективность основанного на ЭФА процесса получения негативных изображений на пленочных слоях “малые частицы металла – PbI_2 ”, сопоставимая с таковой для высокоразрешающих галогенсеребряных слоев [17], в совокупности с природой ЭФА позволяют рассматривать данные слои как эффективный бессеребряный аналог соответствующих галогенсеребряных материалов и практически снимает вопрос о невозможности построения без участия галогенидов серебра светочувствительных систем, обладающих способностью к формированию функциональных каталитически активных центров (ЦИ, ЦП) под действием небольшого числа квантов поглощенного светового излучения.

Возможности практического использования рассматриваемых пленочных слоев определяются их следующими свойствами: 1) выраженной способностью к передаче предельно малых элементов изображения, достаточной для записи голограмм при пространственных частотах около 5000 мм^{-1} ; 2) высокой чувствительностью как в видимой, так и в ультрафиолетовой области спектра; 3) возможностью обеспечения высокой устойчивости как самих слоев, так и получаемого на них СИ; 4) отсутствием пленки PbI_2 на диэлектрической подложке со сформированным на ней изображением из серебра или меди и др.

Литература

1. Yoffe A.D. // Adv. Phys. 1993. Vol.42, №2. P.173.
2. Ozin G.A. // Adv. Mater. 1992. Vol.4, №10. P.612.
3. Perez A., McInlin P., Dupuis V., Jensen P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. Vol. 30, № 5. P. 709.
4. Weller H. // Angew. Chem. 1993. Vol. 105, № 1. P. 43.
5. Drexler K.E. // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.: A. 1995. Vol. 353. P. 323.
6. Henglein A. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1997. Vol. 101, № 11. P. 1562.
7. Fendler J.H. // Chem. Mater. 1996. Vol. 8, № 8. P. 1616.
8. Alivisatos A.P. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 31. P. 13226.
9. Beecroft L.L. Ober Ch. K. // Chem. Mater. 1997. Vol. 9, № 6. P. 1302.
10. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 2. С. 125.
11. Свиридов В.В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242.
12. Свиридов В.В. // Изв. Сибирск. отд-ния АН СССР. Сер. хим. н. 1979. № 12. Вып. 5. С. 24.
13. Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. 376 с.
14. Рахманов С.К. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1979. 262 с.
15. Корзун Г.М. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1989. 287 с.
16. Браницкий Г.А. Дис. ... докт. хим. наук. Мн.: БГУ, 1987. 450 с.
17. Рахманов С.К. Дис. ... докт. хим. наук. Мн.: БГУ, 1997. 531 с.
18. Чибисов К.В. Природа фотографической чувствительности. М., 1980. 403 с.
19. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М., 1972. 400 с.
20. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л., 1980. 672 с.
21. Беленков В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1991. 261 с.
22. Врублевский А.В. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1992. 223 с.
23. Коктыш Д.С. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1997. 222 с.
24. Хвалюк В.И. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1987. 271 с.
25. Гурин В.С. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1989. 226 с.
26. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн., 1987. 270 с.
27. Браницкий Г.А., Рахманов С.К., Рагойша Г.А., Свиридов В.В. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т. 22, № 6. С. 457.
28. Рахманов С.К., Михайлов В.П., Браницкий Г.А., Свиридов В.В. // Письма в журн. техн. физики. 1977. Т. 3. С.599.
29. Рахманов С.К., Рагойша Г.А., Браницкий Г.А., Свиридов В.В. // Ж. физ. химии. 1980. Т. 54, № 10. С. 2565.
30. Рахманов С.К., Браницкий Г.А., Баран Г.М. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1981. № 2. С. 11.
31. Rakhmanov S.K., Khvaluyk V.N., Branitsky G.A. // Int. Congress Photogr. Sci. Cambridge. Papers. London, 1982. P. 237.
32. Рахманов С.К., Хвалюк В.Н., Браницкий Г.А., Корзун Г.М. // Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28, № 1. С. 73.
33. Рахманов С.К., Хвалюк В.Н. // Деп. БелНИИТИ. № 874. (1984).
34. Браницкий Г.А., Рахманов С.К., Хвалюк В.Н., Гурин В.С. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1986. Т. 31, № 4. С. 257.
35. Гурин В.С., Рахманов С.К., Хвалюк В.Н. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32, № 5. С. 347.
36. Гурин В.С., Рахманов С.К. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1989. № 1. С. 3.
37. Гурин В.С., Рахманов С.К., Селянинов А.Ю. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1989. Т. 34, № 1. С. 15.

38. Sviridov V.V., Rakhmanov S.K., Khvaluyk V.N. et al. // J. Inf. Rec. Mater. 1989. Vol. 17, № 3. P. 223.
39. Рахманов С.К., Свиридов В.В., Гурин В.С., Хвалюк В.Н. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1990. № 4. С. 11.
40. Rakhmanov S.K., Sviridov V.V., Khvaluyk V.N., Gurin V.S. // Int. Congress Photogr. Sci. Papers, Beijing, 1990. P. 275.
41. Рахманов С.К. // Актуальные проблемы социально-гуманитарных и естественных наук: Науч. конф., посвящ. 75-летию Белгосуниверситета. 1996. Т. 1. С. 198.
42. Свиридов В.В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Мн., 1964. 425 с.
43. Fotland R.A. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 33. P. 956.
44. Woytczak I., Boroniak T. // Soc. Amis. Sci. Lett., Pornan. 1968/1969. Vol. B21. P. 113.
45. Tubbs M.R. // Phys. status solidi; B. 1975. Vol. 67. P. 11.
46. Шустов М.А., Журавлев В.К., Суровой Э.П. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1980. Т.е25, № 4. С. 255.
47. Arends J., Verwey J.F. // Phys. status solidi. 1967. Vol. 23. P. 137.
48. Albrecht M.G., Green N. // J. Phys. Chem. Sol. 1977. Vol. 38. P. 297.
49. Dawood R.J., Forty A.J., Tubbs M.R. // Proc. Roy. Soc. London. 1965. Vol. 284. P. 272.
50. Костышин М.Т., Индунный И.З. // Укр. физ. ж. 1976. Т. 21. С. 1838.
51. Reber J.F., Steiger R. // Surface Sci. 1975. Vol. 49. P. 236.
52. Lingras A.P., Simkovich G. // J. Phys. Chem. Solids. 1978. Vol. 39. P. 1225.
53. Baltog I., Piticu I., Constantinescu, Chitu C., Chita I. // Phys. status solidi: A. 1979. Vol. 52. P. 103.
54. Tubbs M.R. // Opt. and Laser Techn. 1973. Vol.5. P.155.
55. Tubbs M.R. // Photogr. Sci. Eng. 1974. Vol.18. P.156.
56. Костышин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф., Сандул Г.А. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1965. Т. 10, № 6. С. 450.
57. Jacobs J.H., Corrigan R.A. // J. Photogr. Sci. 1973. Vol. 21. P. 193.
58. Pangelova N., Pancheva M., Katshev A., Petrova T. // J. Signal AM. 1980. Vol. 8. P. 77.
59. Malinowski J. // Thin Solid Films. 1972. Vol. 13. P. 313.
60. Malinowski J. // J. Photogr. Sci. 1974. Vol. 22. P. 273.
61. Jacobson R.E. // J. Photogr. Sci. 1983. Vol. 31. P. 11.
62. Tani T. // Photogr. Sci. Eng. 1983. Vol. 27, № 2. P. 75.
63. Stamp J.H.W., Hillson P.J. // J. Photogr. Sci. 1976. Vol. 24, № 1. P. 25.
64. Кулак А.И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур. Мн., 1986. 191 с.
65. Рагойша Г.А. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1982. 189 с.
66. Нечспуренко Ю.В. Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: БГУ, 1985. 222 с.
67. Жарких Ю.С., Евдокимов А.Д., Полтавцев Ю.Г. // Электронная техника. Сер. 6. 1983. № 9. С. 67.
68. Проблемы физики поверхности полупроводников. Киев, 1981. 380 с.
69. Gatos H.C., Lagowski, Vanisch R. // Photogr. Sci. Eng. 1982. Vol. 26, № 1. P. 42.
70. Шейнкман М.К., Шик А.Я. // Физ. и техника полупроводников. 1976. Т. 10. С. 209.
71. Шик А.Я. // Физ. и техника полупроводников. 1977. Т. 11. С. 777.
72. Саблин-Яворский А.Д., Беляев Л.М., Фридкин В.М. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1970. Т. 18, № 5. С. 389.
73. Fridkin V.M., Pakkas R.R., Tamm E.A. // J. Signal AM. 1978. Vol. 6. P. 6.