

ОБЗОРЫ

УДК 771.53: 546.824.31

**© 1993 г. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК
ДИОКСИДА ТИТАНА В ФОТОГРАФИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ
С ФИЗИЧЕСКИМ ПРОЯВЛЕНИЕМ**

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Общие принципы получения фотографических изображений
2. Природа фотографической чувствительности
 - 2.1. Фотографический эффект памяти
 - 2.2. Сенсibilизированное диоксидом титана фотовосстановление ионов металлов (сенсibilизированный фотолиз)
 - 2.3. Особенности физического проявления
 - 2.4. Спектральная сенсibilизация
3. Информационные и структурометрические свойства
4. Области применения

Заключение

Проанализированы и обобщены результаты проведенных за последние 10 лет исследований фотографического процесса с физическим проявлением с использованием пленок диоксида титана. Рассмотрены природа фотографической чувствительности TiO_2 -слоев и особенности формирования металлических рисунков из благородных и неблагородных металлов на поверхности пленки TiO_2 . Намечены области практического использования разработанного процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Фотографические процессы с физическим проявлением (ФП) представляют интерес как для записи информации, так и в особенности для решения фототехнологических задач, связанных с получением на диэлектрических и полупроводниковых подложках пленочных структур из различных металлов (Ag, Pd, Au, Cu, Ni, Co и др.) и сплавов на их основе в виде рисунков заданной топологии без использования операций фотолинтографии [1—5]. Среди них самостоятельное развитие получил фотографический процесс с ФП с использованием тонких пленок диоксида титана, который обеспечивает получение металлических рисунков с высоким разрешением, низкой усадкой, высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью при удовлетворительной адгезии к подложке.

Светочувствительные пленки TiO_2 могут либо использоваться в виде фотографического материала, либо быть получены непосредственно в фототехнологическом процессе изготовления металлических рисунков [6].

Первые сообщения о возможности использования TiO_2 -слоев с ФП относятся к концу 60-х — началу 70-х годов [1, 2, 7—12], а накопленные к началу 80-х годов экспериментальные данные [7—52] детально рассмотрены в обзорах [1, 2, 53]. В настоящей работе анализируются результаты исследований, проведенных за последние 10 лет [54—109], причем основное внимание уделено работам коллектива, где работают авторы.

1. Общие принципы получения фотографических изображений

Принципы получения фотографических изображений на основе гетерогенных сенсibilизаторов, в том числе и TiO_2 , рассмотрены в [1, 2, 110, 111]. В фотографическом процессе с ФП пленка TiO_2 может быть использована либо как носитель фотографического эффекта памяти, либо как гетерогенный сенсibilизатор окислительно-восстановительных процессов, обеспечивающих образование на экспонированных или неэкспонированных участках пленки TiO_2 мелких металлических частиц — центров проявления (ЦП), способных катализировать реакции химического осаждения металлов из растворов.

На рис. 1 приведена схема получения фотографических изображений в пленочных TiO_2 -слоях. Фотослой, не модифицированный ионами благородных металлов, относятся к светочувствительным системам, для которых характерен фотографический эффект памяти, т.е. способность TiO_2 в результате действия УФ-света приобретать восстановительную активность (образовывать центры скрытого изображения (СИ)) — маршрут I. При контакте экспонированного слоя с раствором, содержащим ионы благородных металлов или меди, происходит темновое восстановление последних с образованием ЦП. При получении конечного изображения из растворов ФП, содержащих ионы благородных металлов, стадии формирования ЦП и конечного изображения совмещены: на восстановленных металлических центрах начинается автокаталитическое осаждение соответствующего металла. В случае получения изображений из неблагородного металла все стадии разделены.

Пленка TiO_2 может быть использована в роли гетерогенного сенсibilизатора в процессе окисления некоторых восстановителей, например ионов Sn^{2+} и $H_2PO_2^-$, способных образовывать ЦП при контакте с раствором соли благородного металла. В этом случае при ФП (маршрут I) получают прямопозитивные фотографические изображения [46, 47].

При облучении пленочных TiO_2 -слоев, модифицированных ионами благородных металлов, формирование ЦП происходит в результате сенсibilизированного диоксидом титана фотовосстановления последних уже на стадии экспонирования (маршруты II и III).

Диоксид-титановые фотослой представляют собой, как правило, двухслойную систему (рис. 2), состоящую из нанесенной на гибкую или стеклянную подложку тонкой (0,03—0,1 мкм) прозрачной пленки TiO_2 и слоя гидрофильного полимера (0,3—1,0 мкм), выполняющего защитную функцию и служащего в качестве матрицы для сенсibilизирующих и других добавок¹. В процессе химико-фотографической обработки пленка полимера растворяется, а на экспонированных (негативный про-

Фотографические свойства TiO_2 -слоев различных модификаций

Основа	Сенсibilизация	$\Delta\lambda$, нм	$S_{0,2}$, см ² /Дж	γ	R , мм ⁻¹
TiO_2 (крист.)	Химическая	< 380—400	$10^6—10^7$	6—8	1000—2000
	Оптическая	400—600	$10^4—10^5$	4—6	1000—2000
TiO_2 (аморф.)	Химическая	< 340—360	$10^4—10^5$	≤ 15	≤ 7500
	Оптическая	380—550	$(8—20) \cdot 10^3$	4—10	2000—4000

Примечания. Максимальная оптическая плотность $D_{max} > 4$, плотность вуали — 0, сохранность скрытого изображения больше 1 года; $\Delta\lambda$ — область спектральной чувствительности; $S_{0,2}$ — интегральная чувствительность, γ — коэффициент контрастности, R — разрешающая способность.

¹ В случае получения прямопозитивных изображений слой водорастворимого полимера может отсутствовать [46, 47].

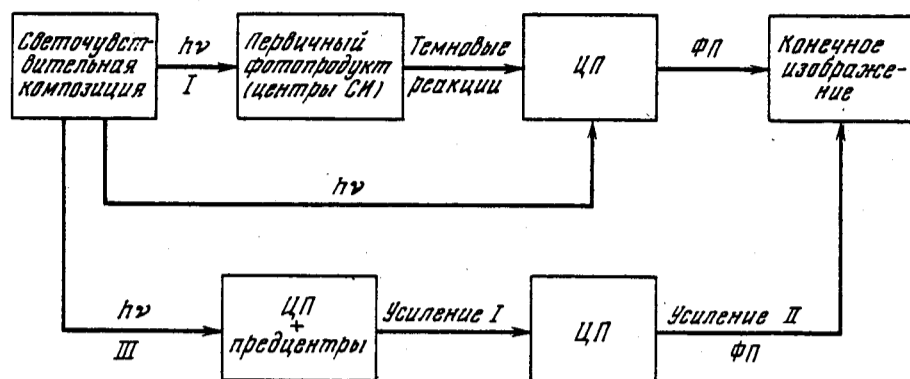


Рис. 1. Схема получения изображений в фотографических слоях на основе диоксида титана

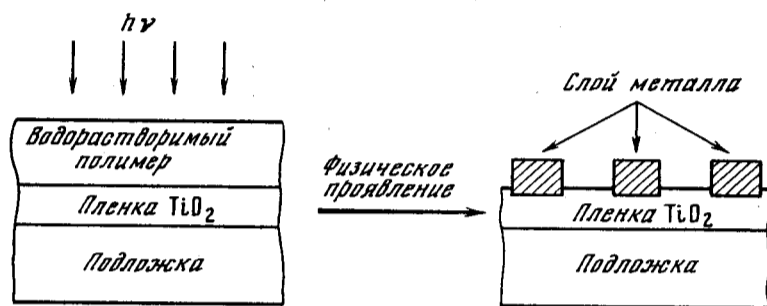


Рис. 2. Схематическое изображение TiO_2 -фотоматериала до и после химико-фотографической обработки

цесс) или неэкспонированных (позитивный процесс) участках пленки TiO_2 формируется фотографическое изображение в виде слоя металла толщиной 0,04—0,15 мкм, что соответствует изменению величины оптической плотности в интервале от 2 до 4.

В качестве носителя светочувствительности могут быть использованы пленки TiO_2 , изготовленные различными способами: ВЧ-распылением диоксида титана, термическим окислением напыленных в вакууме металлических слоев титана, пиролизом летучих органических соединений титана, термодеструкцией пленок резинатов титана и гидролизом алкоксисоединений титана [13—22, 38, 46, 47, 56]. Последний способ представляет наибольший практический интерес и позволяет получать фотослой на любых подложках с использованием простых технологических приемов.

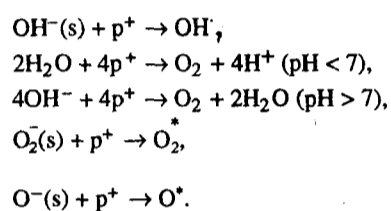
Фотографические свойства пленочных TiO_2 -слоев определяются многими факторами: условиями получения, толщиной и структурой пленки TiO_2 , природой и концентрацией примесей, адсорбированных на TiO_2 , условиями проявления и др. Использование процессов химического усиления СИ в фотослоях на основе кристаллической модификации TiO_2 позволило достичь при серебряном ФП значений фотографической чувствительности (ФЧ) 10^6 — 10^7 см²/Дж. При несеребряном ФП они, как правило, на 1—2 порядка ниже, однако, используя процессы усиления на стадии формирования серебряных и палладиевых ЦП, в результате чего происходит их доразвивание (маршрут III), можно повысить ФЧ слоев TiO_2 и при несеребряном ФП до величин, достигаемых при серебряном ФП. Чувствительность же наиболее изученных пленочных фотослоев на основе модификации аморфного гидратированного TiO_2 на 2—3 порядка ниже. В таблице приведены основные фотографические характеристики различных модификаций TiO_2 -слоев.

2. Природа фотографической чувствительности

2.1. Фотографический эффект памяти

Как известно [37, 112], TiO_2 относится к полупроводникам *n*-типа с шириной запрещенной зоны 3,0—3,6 эВ. На поверхности нелегированного TiO_2 реализуется истощенный по основным носителям тока потенциальный барьер Мотта — Шоттки, обусловленный наличием хемосорбированного кислорода. Облучение TiO_2 светом из области собственного поглощения ($\lambda \leq 340 + 360$ нм) приводит к генерации и последующему разделению электронно-дырочных пар в поле, создаваемом областью пространственного заряда. Идея разделения и локализации носителей на различных дефектах полупроводников высказывалась давно [113, 114] и была положена в основу разработки модели, согласно которой фотохимические превращения на поверхности твердого сенсibilизатора можно представить в виде сопряженно протекающих стадий: катодной, ведущей к образованию восстановленной формы на поверхности сенсibilизатора при участии фотоэлектронов, и анодной, связанной с захватом фотодырок.

Для широкозонных полупроводников характерна высокая скорость захвата неосновных носителей [115, 116], поэтому достигшие поверхности TiO_2 фотодырки сразу вступают в реакцию. В нелегированном TiO_2 акцепторами фотодырок являются поверхностные OH-группы и адсорбированная вода [116—118], а также хемосорбированный кислород [112, 116, 119]:



В присутствии на поверхности TiO_2 молекул адсорбата последние способны окисляться либо путем непосредственного захвата фотодырок, либо образующимися сильными окислителями (OH-радикалами, H_2O_2 и др.).

Сопряженный с анодным катодный процесс обусловлен захватом и локализацией фотоэлектронов на различных дефектах TiO_2 , природа которых в настоящее время не вполне ясна. В литературе обсуждаются главным образом два механизма этого процесса: захват электронов кислородными вакансиями с образованием дефектов типа F-центров [120] или захват ионами Ti^{4+} с образованием Ti^{3+} [121—123]. Сведения о глубине залегания электроноакцепторных уровней в TiO_2 противоречивы. В кристаллическом TiO_2 обнаружены уровни захвата в интервале от 0,45 до 0,9 эВ ниже края зоны проводимости TiO_2 [124—126], в то время как в аморфных пленках TiO_2 , прогретых до 200°C, существует широкий спектр поверхностных состояний [127]. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что энергетическое положение уровней захвата фотоэлектронов определяется многими факторами, среди которых наиболее важными являются структура и температура прогрева TiO_2 , а также степень чистоты его поверхности.

Идея создания в TiO_2 поверхностных состояний, являющихся более эффективными акцепторами фотодырок, чем собственные дефекты, путем адсорбции на TiO_2 молекул различных веществ была положена в основу методологии подбора химических сенсibilизаторов TiO_2 [55, 59, 81]. В результате проведения систематического исследования, направленного на установление закономерностей химической сенсibilизации фотослоев на основе аморфного TiO_2 , была выявлена большая группа органических веществ, относящихся к различным классам соединений (карбоновые кислоты и их соли, амины, альдегиды и спирты алифатического ряда), оказывающих существенное влияние на фотохимические реакции, протекающие на поверхности TiO_2 , и приводящих к значительному (до 2—14 раз в отсутствие ионов Ag^+ и до 100 раз в их присутствии) повышению фотографической чувствительности слоев [59, 81].

С целью получения информации о природе фотохимических процессов, ответственных за эффект химической сенсibilизации, в работе [81] было проведено исследование закономерностей электрохимических и фотоэлектрохимических процессов, протекающих на модельных пленочных TiO_2 -электродах в присутствии добавок различной химической природы. Анализ результатов данного исследования показал отсутствие корреляции между изменением фотопотенциалов TiO_2 -электродов и фотографической чувствительности TiO_2 -слоев. Более закономерно изменение величины анодного фототока на TiO_2 -электроде, что указывает на существование корреляции между способностью вещества выполнять функцию химического сенсibilизатора TiO_2 и его способностью увеличивать фототок. Следует отметить, однако, что установленная корреляция не носит абсолютного характера, поскольку в фотографическом процессе ФЧ TiO_2 -слоев является, как правило, сложной функцией, определяемой не только участием молекул органических веществ в фотохимических процессах, протекающих на поверхности TiO_2 , но и особенностями процесса ФП. Кроме того, на поверхности TiO_2 имеет место конкуренция за захват фотодырок между адсорбатом и водой, которая в значительности степени определяется кислотностью среды. Как следует из [128], при увеличении pH раствора способность большинства добавок увеличивать анодный фототок (а следовательно, и акцептировать фотодырки) уменьшается, а в щелочной среде определяющим процессом может стать окисление воды [112].

С дырочным процессом фотоокисления сопряжен электронный процесс фотовосстановления. Образование продуктов фотопревращений, обладающих восстановительной активностью, можно регистрировать путем записи анодных вольтамперограмм [81]. В отсутствие химического сенсibilизатора ток на анодных вольтамперограммах очень мал, в то время как присутствие сенсibilизирующей добавки в растворе фонового электролита приводит к появлению резкого пика на кривых ток — потенциал в области потенциалов, близких к φ_0 . Количество продукта, определяемое по площади пика, возрастает с увеличением времени облучения до 20—30 с, составляя, например, для лимонной кислоты $\sim 10^{-8}$ моль/см². При дальнейшем увеличении времени оно существенно не меняется.

Образование продуктов фотопревращений, обладающих восстановительной способностью по отношению к ионам благородных металлов и меди, может происходить двумя путями (рис. 3). Основной путь — захват фотоэлектронов окисленной формой восстановителя (например, Ti^{4+}). Таким образом могут быть получены в основном восстановители, редокс-потенциал которых положительнее φ_0 . В ряде случаев сильные восстановители могут образовываться и в анодной стадии, причем механизм участия промежуточных продуктов фотоокисления химического сенсibilизатора в образовании центров СИ может быть двояким. С одной стороны, в процессе захвата фотодырок могут образовываться неустойчивые соединения (радикалы или ион-радикалы), способные к дальнейшим превращениям, сопровождающимся дополнительной инжекцией электрона в зону проводимости TiO_2 (так называемый эффект удвоения анодного фототока [116]). При этом энергетический уровень электрона, образуемый промежуточным продуктом фотоокисления, с которого осуществляется инжекция электрона, может располагаться выше края зоны проводимости TiO_2 , и в этом случае могут быть получены восстановители, редокс-потенциал которых отрицательнее φ_0 . С другой стороны, акцептирование промежуточных электронов может осуществляться молекулярными компонентами фотослоя с образованием относительно устойчивых продуктов, способных восстанавливать ионы металлов, содержащихся в фотослое или в растворе ФП. Оба процесса в конечном итоге способны обеспечивать повышение фотографической чувствительности фотослоев в области собственного поглощения TiO_2 .

Таким образом, для обеспечения эффекта повышения ФЧ в принципе достаточно, чтобы сенсibilизирующие добавки эффективно связывали фотодырки с образованием продуктов, индифферентных по отношению к СИ. Однако в ряде случаев они могут играть и более активную роль, непосредственно участвуя в образовании СИ. Не исключено также, что в присутствии сенсibilизирующей добавки может увеличиваться эффективность фотовосстановления ионов Ag^+ , что также способствует повышению ФЧ.

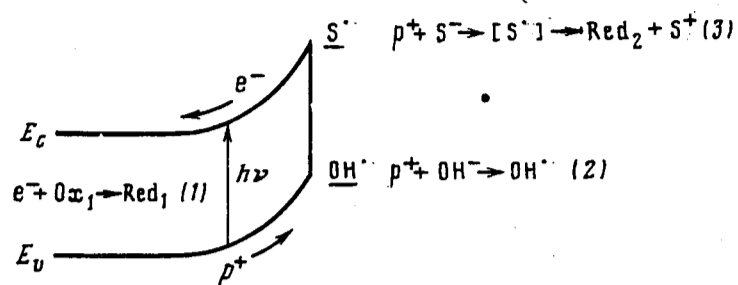


Рис. 3. Окислительно-восстановительные превращения, сенсбилизируемые диоксидом титана

Образованные при облучении центры СИ в TiO_2 -слоях, не легированных ионами металлов, неустойчивы. Проведенное в работах [63, 84, 90] систематическое исследование показало, что регрессия СИ носит сложный характер и сопровождается не только уменьшением ФЧ в процессе хранения экспонированных фотослоев, но и «растеканием» СИ по пленке TiO_2 вследствие перераспределения мест локализации продуктов фотохимических превращений, ответственных за образование СИ.

Сложный вид кинетических кривых процессов регрессии предполагает наличие нескольких механизмов разрушения СИ. Проведенные в [84] кинетические расчеты позволили установить, что разрушение СИ в TiO_2 -слоях обусловлено главным образом протеканием двух процессов: разрушения центров СИ продуктами фотохимических реакций, образованными при участии фотодырок, которые, по-видимому, локализуются в приповерхностной к TiO_2 области пленки полимера, и разрушения СИ в результате протекания окислительных процессов с участием компонентов окружающей среды, прежде всего кислорода и влаги. Процессы первого типа, вероятно, вносят основной вклад в разрушение СИ на неглубоких стадиях регрессии, в то время как процессы второго типа играют существенную роль на всех стадиях разрушения СИ, а их скорость лимитируется диффузией окисляющих агентов через пленку полимера. Рассчитанные величины эффективной энергии активации процесса разрушения СИ (48—77 кДж/моль) лежат в пределах величин, характерных для диффузионных процессов, протекающих в полимерных матрицах [129].

Наличие «растекания» СИ свидетельствует о том, что, во-первых, центры СИ в TiO_2 -слоях не остаются строго локализованными в местах образования и могут дрейфовать по поверхности пленки TiO_2 со значительной скоростью (от 0,1 до 4 мкм/мин), во-вторых, регрессия СИ сопровождается наиболее быстрым снижением концентрации центров СИ на краевых участках изображения.

На основании анализа кинетики «растекания» СИ, проведенного в [63, 90], а также характера разрушения изображения на краю, выражающегося в наличии резкой границы между проявленными и непроявленными участками пленки TiO_2 на различных стадиях регрессии СИ, можно сделать вывод о существовании порога проявляемости TiO_2 -слоев, определяемого как критическая концентрация центров СИ или ЦП, выше которой начинается физическое проявление. Дрейф центров СИ в TiO_2 -слоях можно рассматривать в рамках модели, основанной на представлениях о миграции отрицательного заряда по мелким электроакцепторным уровням в TiO_2 под действием градиента электрического потенциала, создаваемого между облученными и необлученными участками пленки TiO_2 . В общем виде процесс «растекания» СИ можно описать диффузионно-кинетическим уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - kn,$$

где n — концентрация центров СИ, t — время хранения экспонированных фотослоев, D — коэффициент поверхностной диффузии («растекания») СИ, k — величина, характеризующая скорость гибели центров СИ. Первый член в правой части уравнения описывает скорость дрейфа СИ по поверхности пленки TiO_2 , второй — скорость гибели центров СИ. В работах [75, 94, 102] предложено несколько частных решений данного уравнения для различных начальных условий, позволяющих описать

изменение размеров и формы некоторых простейших элементов изображения в процессе хранения экспонированных TiO_2 -слоев, что на качественном уровне хорошо согласуется с полученными в [63, 90] экспериментальными результатами.

Для понимания природы центров СИ в химически сенсibilизированных TiO_2 -слоях существен тот факт, что адсорбция молекул органических веществ на поверхности TiO_2 не изменяет характера протекания регрессионных процессов. Это позволяет предположить, что центры СИ в химически сенсibilизированных и несенсибилизированных TiO_2 -слоях имеют сходную природу, а адсорбция молекул адсорбата данного типа не приводит к образованию в TiO_2 глубоких электроакцепторных уровней.

Для прогнозирования возможности повышения светочувствительности слоев на основе пленок TiO_2 важно располагать данными о факторах, влияющих на эффективность протекания рекомбинационных процессов, конкурирующих с процессами образования СИ. Эффективность разделения носителей в значительной степени определяется дебаевской длиной экранирования (L_D), а также концентрацией дефектов в TiO_2 и их эффективным сечением захвата дырок и электронов. Определенное из результатов импедансных измерений значение L_D для аморфных пленок TiO_2 , прогретых до 450°C , составляет ~ 5 нм, а при прогреве свыше 450°C , когда начинается формирование кристаллической фазы TiO_2 , увеличивается до $50\text{--}70$ нм [37, 130]. Следует отметить, что при прогреве пленок TiO_2 в интервале $100\text{--}900^\circ\text{C}$ наблюдается изменение и других объемных электрофизических свойств TiO_2 (концентрация ионизованных доноров, эффективная подвижность носителей и др.). При этом в различных температурных интервалах прогрева имеет место преимущественное изменение одного или нескольких параметров [37, 130, 131].

На основании сопоставления результатов исследования спектральной зависимости ФЧ TiO_2 -слоев [26, 28] и фототока пленочных TiO_2 -электродов [132], согласно которым для аморфных пленочных структур, в отличие от кристаллических, характерно отсутствие спада этих характеристик в коротковолновой УФ-области, когда генерационно-рекомбинационный процесс сдвигается в тонкую приповерхностную область пленки TiO_2 вследствие увеличения коэффициента поглощения, сделан вывод о том, что поверхностная рекомбинация для аморфных пленок TiO_2 не преобладает над объемной. Результаты проведенного в [80, 82] исследования выполнимости закона взаимозаместимости в аморфных TiO_2 -слоях, согласно которым в условиях невысокой скорости регрессии СИ взаимозаместимость имеет место в достаточно широком (~ 5 порядков) интервале освещенностей, позволяют заключить, что поверхностная рекомбинация не вносит существенного вклада в процесс формирования СИ в рассматриваемых фотослоях.

Совокупность имеющихся экспериментальных данных свидетельствует о том, что процессы разделения электронно-дырочных пар в аморфных пленках TiO_2 высокоэффективны. Это, по-видимому, обусловлено, с одной стороны, наличием высокого градиента потенциала вследствие значительной величины поверхностного потенциального барьера при малом значении L_D , и с другой — наличием на развитой поверхности аморфного гидратированного TiO_2 высокой концентрации поверхностных состояний (ОН-групп, хемосорбированных кислорода, воды и молекул химического сенсibilизатора), способных эффективно улавливать фотодырки.

2.2. Сенсibilизированное диоксидом титана фотовосстановление металлов (сенсibilизированный фотолиз)

Легирование поверхности TiO_2 ионами некоторых благородных металлов и меди, а также металлическими частицами приводит к существенному изменению энергетического спектра поверхностных состояний, участвующих в образовании СИ в TiO_2 -слоях. В частности, создаются более глубокие уровни захвата фотоэлектронов по сравнению с немодифицированными TiO_2 . Облучение структур $\text{TiO}_2 - \text{Me}^{n+}$ сопровождается сенсibilизированным TiO_2 фотовосстановлением ионов Me^{n+} до соответствующих металлов. Разные авторы приводят существенно различные значения квантового выхода этих процессов, что, по-видимому, обусловлено

различными способами приготовления TiO_2 его структурой, степенью чистоты образцов, условиями экспонирования и другими факторами. Так, величина квантового выхода фотовосстановления ионов Ag^+ на TiO_2 лежит в интервале 0,001—0,7 [133—139], ионов Pd^{2+} — 0,1—0,3 [18].

Наиболее изучен процесс сенсibilизированного фотовосстановления ионов Ag^+ на пленках TiO_2 , причем образующиеся Ag -частицы можно наблюдать с помощью электронного микроскопа (ЭМ). Частицы серебра распределены по поверхности зерен TiO_2 достаточно равномерно, а их предельная концентрация повышается от $(1—1,5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на поверхности низкотемпературных пленок до $(2—5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ — высокотемпературных [34, 39]. В пределах одного типа фотослоя увеличение концентрации сорбированных ионов Ag^+ и экспозиции приводит к росту концентрации наблюдаемых в ЭМ Ag -частиц.

Размеры фотолитических Ag -частиц зависят от состава фотослоя и условий УФ-облучения. Они изменяются в интервале от 1—1,5 нм и менее (не просматриваются в ЭМ, но выявляются при усилении в серебряном ФП) до 4—20 нм. Наиболее крупные частицы достигают размеров 20—50 нм, однако представляют собой глобулы, образующиеся при коалесценции более мелких частиц.

Как следует из результатов ЭМ-исследования [34, 39], существенной особенностью рассматриваемых фотослоев является способность пленки TiO_2 стабилизировать мелкие Ag -частицы (< 2 нм) по отношению к процессам окисления (растворения) в проявителях вследствие сильного взаимодействия металлических частиц с поверхностью пленки TiO_2 .

При легировании TiO_2 ионами Pd^{2+} , Au^{3+} , Cu^{2+} , Cu^+ и особенно Ag^+ наблюдается значительное повышение устойчивости центров СИ по отношению к процессам окисления и дрейфа [63, 93]. Кинетические кривые регрессии СИ на начальном участке характеризуются медленным изменением фотографической чувствительности, после чего скорость разрушения СИ возрастает. Вид регрессионных кривых отличен от вида аналогичной зависимости для TiO_2 -слоев, не модифицированных ионами Ag^+ . При $[\text{Ag}^+] \geq 5 \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^2$ наблюдается незначительное изменение фотографической чувствительности при хранении TiO_2 -слоев в течение двух лет. Одновременно с регрессией СИ происходит рост значений D_0 , причем тем больше, чем выше $[\text{Ag}^+]$. Образование центров вуали обусловлено, по-видимому, частичным восстановлением ионов Ag^+ на дефектах TiO_2 , имеющих восстановительную активность вследствие более отрицательного редокс-потенциала относительно потенциала системы Ag^+/Ag^0 , а также восстановительными группами в слое поливинилового спирта (ПВС).

Значительный интерес для понимания природы и механизма образования СИ в TiO_2 -слоях представляют полученные в [93] результаты исследования закономерностей «растекания» СИ при различном содержании в фотослое ионов Ag^+ . «Растекание» СИ удается подавить только при $[\text{Ag}^+] \geq (3 \div 5) \cdot 10^{-9} \text{ моль/см}^2$. При меньших же концентрациях Ag^+ этот эффект достигается лишь частично, свидетельствуя о том, что не все фотоэлектроны улавливаются эффективно на глубокие электроакцепторные уровни, создаваемые ионами Ag^+ . Таким образом, в зависимости от степени легирования поверхности TiO_2 ионами Me^{n+} в образовании СИ в TiO_2 -слоях могут принимать участие как примесная зона TiO_2 , так и собственные дефекты TiO_2 .

Следует отметить, что скорость «растекания» СИ в Ag -содержащих TiO_2 -слоях на $\sim 3—4$ порядка меньше, чем в немодифицированных фотослоях. Таким образом, легирование поверхности TiO_2 ионами Ag^+ не только является эффективным способом повышения сохранности СИ, но и приводит к увеличению разрешающей способности фотослоев.

Наличие максимума на кривых «растекания» СИ свидетельствует о том, что значительная часть отрицательного заряда, локализованного на облученных участках Ag -содержащих фотослоев, способна к перераспределению во времени, причем этот процесс носит макроскопический характер и его можно, по-видимому, представить как результат последовательных стадий разрушения части Ag -кластеров на экспонированных участках фотослоев, переноса отрицательного заряда под действием градиента потенциала, созданного между облученными и необлученными участками пленки TiO_2 , с последующей его локализацией на адсорбированных ионах

Ag^+ и образованием новых кластеров или более крупных частиц, способных выполнять функцию ЦП. Не исключена также возможность миграции Ag-частиц по пленке TiO_2 .

Анализ имеющихся данных показывает, что легирование поверхности TiO_2 ионами некоторых благородных металлов и меди, а также металлическими частицами приводит к изменению природы фотохимических процессов, протекающих при облучении. Во-первых, изменяется химическая и энергетическая структура поверхности необлученных пленок TiO_2 и как следствие происходит перераспределение центров локализации фотохимических процессов. В частности, создаются более глубокие уровни захвата фотоэлектронов по сравнению с немодифицированным TiO_2 , глубина залегания которых зависит от природы металла, размера частиц и способа их получения, определяющего характер взаимодействия пленки TiO_2 с металлическими частицами [140, 141].

Во-вторых, появляется новый катодный процесс — восстановление ионов Me^{n+} . Способность мелких металлических частиц, образующихся при сенсibilизированном TiO_2 фотовосстановления соответствующих ионов, к катодной поляризации приводит к тому, что они становятся центрами локализации катодной составляющей фотоэлектрохимического процесса, протекающего на поверхности TiO_2 , а также электрохимического процесса при химическом восстановлении ионов металлов из растворов ФП, что обуславливает способность этих частиц выполнять функцию ЦП.

2.3 Особенности физического проявления

Серебряное физическое проявление. Фотографическая чувствительность TiO_2 -слоев является макроскопической характеристикой и определяется не только эффективностью образования центров СИ (ЦП) при облучении, но и способностью последних усиливаться в растворах ФП, причем процессы усиления СИ в TiO_2 -слоях, не модифицированных и модифицированных ионами металлов, имеют свои особенности.

В ходе изучения закономерностей усиления СИ в TiO_2 -слоях, для которых характерен фотографический эффект памяти, в растворах серебряных ФП различного состава установлена корреляция между уменьшением индукционного периода проявления и увеличением ФЧ TiO_2 -слоев. Наблюдаемая зависимость, по-видимому, обусловлена относительным изменением скоростей разрушения и усиления СИ. В начальный период проявления имеет место конкуренция за фотоэлектроны, захваченные дефектами TiO_2 , между молекулами кислорода и воды, с одной стороны, и ионами серебра — с другой. При большом индукционном периоде может происходить как непосредственное разрушение центров СИ, обладающих восстановительной активностью по отношению к ионам Ag^+ , так и разрушение образованных в результате темнового восстановления ионов серебра мелких Ag-частиц, способных выполнять функцию ЦП. В обоих случаях наблюдается уменьшение фотографической чувствительности слоев. Все факторы, приводящие к уменьшению индукционного периода, создают благоприятные условия для усиления все большей части СИ. В условиях, при которых обеспечивается малый (3—5 с) индукционный период проявления TiO_2 -слоев в растворах серебряных ФП, содержащих восстановители различной природы, предельно достигаемые значения ФЧ TiO_2 -слоев различаются, как правило, не более чем в 3 раза. Следовательно, для обеспечения максимального усиления СИ в TiO_2 -слоях время перехода центры СИ \rightarrow ЦП должно быть минимальным.

Другой особенностью усиления СИ в TiO_2 -слоях является критичность процесса ФП к концентрации электронных центров СИ. Рассмотренные выше результаты изучения закономерностей «растекания» СИ, а также анализ характера разрушения изображения на краю свидетельствуют о существовании порога проявляемости TiO_2 -слоев, определяемого как критическая концентрация центров СИ или ЦП, выше которого начинается физическое проявление.

Как установлено в [57], фотографическая чувствительность TiO_2 -слоев с различной степенью легирования ионами Ag^+ определяется не только концентрацией образуемых частиц фотолитического серебра, но и их каталитической активностью.

В то время как с увеличением $[Ag^+]$ эффективность фотовосстановления ионов Ag^+ возрастает, кривые зависимости ФЧ от $[Ag^+]$ имеют сложный вид и характеризуются наличием одного или двух максимумов.

Для понимания происхождения максимума в области $[Ag^+] \sim 10^{-9}$ моль/см² существен тот факт, что его положение совпадает с максимумом, наблюдаемым для структур TiO_2-Ag , для которых характерен эффект фотоактивирования, т.е. резкого повышения при действии света каталитической активности серебра по отношению к реакциям осаждения металлов из растворов ФП [41, 52, 85]. Согласно [49], причина наблюдаемого явления связана с нарушением в структурах TiO_2-Ag квазиравновесного характера сенсibiliзируемых диоксидом титана фотохимических процессов. Рост значений ФЧ TiO_2 -слоев с повышением $[Ag^+]$ в области выше $3 \cdot 10^{-9}$ моль/см² коррелирует с увеличением эффективности процесса сенсibiliзируемого фотовосстановления ионов Ag^+ . Резкое же падение ФЧ при $[Ag^+] > (2 \div 3) \cdot 10^{-8}$ моль/см² связано, как следует из ЭМ-исследований, с пассивацией Ag -частиц по отношению к процессу ФП.

Результаты изучения особенностей усиления ЦП в слоях TiO_2-Ag^+ — ПВС при различной концентрации Ag^+ свидетельствуют о том, что природа селективности серебряных ЦП значительно сложнее, чем можно было полагать исходя из развиваемой рядом авторов [142—145] модели, основанной на зависимости каталитической активности ЦП от их размера. Проведенное электронно-микроскопическое исследование показало, что в TiO_2 -слоях с малым содержанием Ag^+ функцию ЦП могут выполнять серебряные частицы с размером менее 1—1,5 нм, в то время как в фотослоях с большим содержанием серебра значительная часть более крупных серебряных частиц оказывается не способной к усилению.

Несеребряное физическое проявление. На начальном этапе исследований несеребряного ФП TiO_2 -слоев использовались высокоактивные проявляющие растворы (медь-аскорбиновые, медь-борогидридные, никель-борогидридные, никель-гидразинборановые и др.), которые позволяли достигать в ряде случаев высоких фотографических характеристик, однако были непригодны для практических целей вследствие низкой стабильности и неудовлетворительных свойств получаемых изображений из меди и никеля (малая адгезия, высокая зернистость, низкие физико-механические свойства и т.п.). Следует отметить, что для проявления TiO_2 -слоев в несеребряных ФП требуется, как правило, наличие ЦП из благородных металлов (Ag , Pd , Au и др.), причем большинство из составов ФП критично к природе ЦП и их размеру.

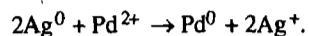
Проведенное авторами исследование показало, что максимальные значения ФЧ TiO_2 -слоев при высокой селективности процесса осаждения меди и никеля из растворов стабильных ФП могут быть достигнуты только при использовании процессов химического усиления на стадии формирования ЦП (рис. 1, маршрут III). Это обстоятельство предполагает проведение химико-фотографической обработки TiO_2 -слоев как минимум в два этапа. На первом этапе происходят стабилизация центров СИ и селективное доразрастворение малых металлических предцентров (серебро или палладий) до размеров выше некоторых критических (3—8 нм и более). Второй этап включает химическое осаждение никеля или меди из высокостабильных растворов химической металлизации (никель-гипофосфитные, медь-формальдегидные и др.), что обеспечивает хорошие физико-механические свойства изображения.

Схема химико-фотографической обработки химически сенсibiliзированных серебросодержащих TiO_2 -слоев включает три основные стадии: первое проявление, палладиование и второе проявление (несеребряное ФП).

Первое проявление проводится в растворах, сходных по составу с химическими проявителями, используемыми в галогенсеребряной фотографии. В качестве восстановителя ионов серебра применимы метол, фенидон, гидрохинон, аскорбиновая кислота и др. Формирование серебряных ЦП осуществляется по механизму физического проявления через раствор, а селективность и эффективность химического усиления определяются главным образом природой лиганда, образующего комплекс с ионами Ag^+ , и редокс-потенциалом проявляющего раствора. Наиболее высокая селективность достигается в кислых растворах. Формирование серебряных ЦП в щелочных проявителях типа УП-2 происходит через образование галогенида серебра с последующим восстановлением на центрах СИ.

Следует отметить, что стадия формирования серебряных ЦП является наиболее ответственной при получении фотографических изображений из неблагородных металлов. Именно она определяет величину фотографической чувствительности TiO_2 -слоев при несеребряном ФП, которая при оптимальном режиме химико-фотографической области может быть сопоставима с величиной ФЧ при серебряном ФП ($S_{0,2} = (1 \div 2) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{Дж}$), а также структурометрические и другие характеристики фотослоев.

На стадии палладирования происходит легирование относительно крупных серебряных частиц палладием, с одной стороны, и формирование Pd-частиц на каталитически активных предцентрах — с другой, в результате протекания реакции



Как следует из результатов электронно-микроскопического исследования, структура изображения в результате такой обработки существенно меняется. Центры проявления представляют собой Ag-частицы, вокруг которых появляется «ореол» из большого количества более мелких Pd-частиц. Они обладают высокой каталитической активностью по отношению к процессу химического осаждения металлов из большого числа растворов несеребряных ФП [2, 4].

2.4. Спектральная сенсibilизация

Фотографические слои на основе пленок TiO_2 могут быть сенсibilизированы к видимой области спектра путем введения в их состав оптических сенсibilизаторов из класса полиметиновых [25, 53, 58, 66, 72—74, 79], трифенилметановых [53, 58, 72], тиазиновых [58, 72], ксантоновых [53, 58, 72] и азокрасителей [78], а также внутрикомплексных солей бора [78, 83, 88] и пириллиевых солей [78].

Эффективность спектральной сенсibilизации зависит от природы и способа введения красителя, толщины и температуры прогрева TiO_2 , наличия ионов Ag^+ и других факторов. Наиболее высокая эффективность спектральной сенсibilизации достигается при адсорбции полиметиновых красителей на поверхности пленок TiO_2 толщиной 0,05—0,1 мкм [53, 58, 79]. Эффективность действия красителей различных классов возрастает на 1—1,5 порядка при предварительной адсорбции на пленке TiO_2 ионов Ag^+ в количестве $(1 \div 5) \cdot 10^{-8} \text{ моль/см}^2$ [53, 58, 72]. Величина ФЧ к видимому свету достигает значений 10^{-2} — $10^{-1} \text{ лк}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

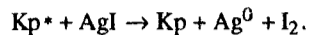
Спектральная чувствительность сенсibilизированных TiO_2 -слоев хорошо коррелирует со спектрами поглощения красителей, что позволяет целенаправленно изменять область спектральной чувствительности фотослоев путем подбора красителя в зависимости от специфики решаемых задач, при этом в области собственного поглощения TiO_2 ($\lambda \approx 340 \text{ нм}$) не наблюдается существенного изменения ФЧ [58, 72].

Для пленочных TiO_2 -слоев, так же как и для галогенсеребряных, характерен эффект суперсенсibilизации. В работах [74, 79] для цианиновых красителей и 2-(*n*-диметиламиностирил)бензтиазола в качестве суперсенсibilизатора коэффициент суперсенсibilизации достигал 5—20, причем рост чувствительности наблюдался в области поглощения J-агрегатов красителя.

Механизм спектральной сенсibilизации TiO_2 -слоев малоизучен. Для фотослоев, не содержащих соль серебра, органический краситель сенсibilизирует перенос электронов от способных к их генерации добавок (триэтанолламин, ЭДТА и т.п.), входящих в состав слоя, к TiO_2 , в результате чего последний приобретает восстановительную активность под действием света, поглощаемого красителем. Установлено [99], что тушители триплетного состояния красителя (иодид калия, гидрохинон и др.) резко снижают эффективность спектральной сенсibilизации.

Полученные в работах [66, 72—74] экспериментальные результаты по изучению влияния поверхностной концентрации серебра и красителя на эффективность спектральной сенсibilизации серебряносодержащих слоев позволяют предположить образование на поверхности TiO_2 светочувствительного комплекса $[\text{Kp} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{пов})]$, фотоиницированный распад которого сопровождается восстановлением ионов Ag^+ с образованием центров проявления. В случае использования красителей, в состав

которых входит иодид-ион, на поверхности пленки TiO_2 образуется иодид серебра, а спектральную сенсibilизацию можно рассматривать, по аналогии с сенсibilизацией галогенидов серебра, как поверхностную окислительно-восстановительную реакцию [79]:



3. Информационные и структурометрические свойства

Благодаря особенностям строения слоев и формирования в них фотографического изображения пленочные TiO_2 -слои относятся к слабодиффракционным высокоразрешающим фотоматериалам и могут быть пригодны для записи оптической информации, а также регистрации потоков электронов средней и низкой энергии.

При экспонировании фотослоев с применением стандартной миры № 2 и специальных тестов методом контактной печати на пленке TiO_2 формируются элементы тест-объектов с размерами до 1 мкм без изменения топологии. Анализ изображений, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, показал, что размер осаждаемых частиц металла, формирующих фотографическое изображение, не превышает 0,03 мкм [107]. Неровность края линий при толщине слоя металла 0,04—0,1 мкм, что соответствует изменению значений оптической плотности в интервале от 2 до 3,5, составляет 0,03—0,1 мкм. Следовательно, при оптимальной химико-фотографической обработке процесс ФП не накладывает ограничений на величину потенциальной разрешающей способности TiO_2 -слоев по крайней мере до значений 5000—10000 mm^{-1} . Оценка разрешающей способности TiO_2 -слоев с использованием интерференционного метода показала, что запись голограмм осуществляется на пространственных частотах до 7500 mm^{-1} [109].

Ход кривой частотно-контрастной характеристики TiO_2 -слоев при экспонировании УФ-светом может быть описан двухпараметрическим уравнением Фризера [107]. При экспонировании же слоев потоком низкоэнергетических электронов (3—10 кэВ) наблюдается более резкое падение коэффициента передачи модуляции в области пространственных частот 100—300 mm^{-1} [24]. Чувствительность TiO_2 -слоев в последнем случае достигает $5 \cdot 10^2$ электрон/мкм².

В зависимости от области спектральной чувствительности TiO_2 -слоев запись голограмм может осуществляться с использованием лазеров, генерирующих излучение в широком интервале длин волн. Величина дифракционной эффективности (ДЭ) голограмм определяется модуляцией коэффициента поглощения и толщиной слоя металла. Ввиду того что толщина рассматриваемых TiO_2 -слоев не превышает 0,03—0,05 мкм, формируемые периодические структуры до некоторого предела толщин можно отнести к тонким амплитудным голограммам. При толщинах слоя металла свыше 0,1 мкм рост ДЭ обусловлен преимущественно изменением вклада фазовой составляющей, а модуляция светового потока имеет амплитудно-фазовый характер.

Зависимость ДЭ от экспозиции и времени проявления проходит через максимум, величина и положение которого определяются главным образом теми же факторами, что и для большинства других фотоматериалов: длиной волны излучения, пространственной частотой, условиями химико-фотографической обработки и др. [64, 71, 109]. Максимальные значения ДЭ монотонно уменьшаются от 10—20% при $\nu = 100$ mm^{-1} до нескольких сотых долей процента при $\nu > 5000$ mm^{-1} .

Дифракционные решетки, сформированные на пленке TiO_2 из тонкого металлического слоя (серебро, никель и др.), имеют значительную отражательную способность, при этом характер зависимости ДЭ от экспозиции для голограмм, полученных на пропускание и отражение, сходен [64].

Учитывая результаты работ [34, 39, 64, 107, 109], можно заключить, что наличие высокой концентрации ЦП (свыше 10^{11} cm^{-2}) является необходимым условием формирования дифракционных решеток высокого разрешения. Дифракционные же свойства периодических структур в решающей степени определяются условиями химико-фотографической обработки слоев вследствие особенностей формирования металлической фазы на пленках TiO_2 .

4. Области применения

Фотографический процесс с ФП на основе пленок TiO_2 обладает комплексом специфических свойств, что делает перспективным его использование главным образом для решения задач в ряде областей конструкционной фототехнологии и в информатике (изготовление фотошаблонов печатных плат и интегральных схем [33], шкал, линеек, лимбов [38], дифракционных решеток [64, 109], электродов, оптических дисков и др.), где к изображению предъявляются высокие требования по механической прочности, адгезии, стабильности размеров, коррозионной стойкости, разрешающей способности и резкости края. Используя диоксидтитановые материалы, можно получать изображения в виде металлического слоя толщиной до 0,1—0,15 мкм (например, никеля, легированного фосфором), который по механической прочности и адгезии сопоставим с покрытиями из мягкого хрома, получаемыми методами вакуумного напыления. Отсутствие в конечном изображении полимерного связующего обеспечивает высокую размерную стабильность как фотослоя, так и формируемого металлического рисунка.

Общие принципы получения фотографических изображений на пленках TiO_2 с использованием процесса ФП могут быть применены для целей фотоселективной металлизации диэлектриков (стекло, полиэтилентерефталат, полиимид, поликор, керамика и др.) [5, 21, 42, 105]. Подбирая составы растворов активирования и химической металлизации, а также режимы проведения операций, можно формировать на поверхности диэлектриков функциональные металлические рисунки из серебра, меди и никеля толщиной до 5—10 мкм со скоростью осаждения металла 0,5—2,0 мкм/ч.

Технология изготовления тонкопленочных TiO_2 -слоев относительно проста [6, 61, 76]. Она включает процесс последовательного нанесения пленки TiO_2 и защитного полимерного слоя сложного состава методом экструзионного полива либо центрифугированием. Соль серебра в фотослое содержится в количестве 0,1—0,2 г/м².

В целом перспективы использования фотографического процесса с ФП на пленках TiO_2 связаны, во-первых, с заменой галогенсеребряных высокоразрешающих фотоматериалов в тех областях фототехнологии, где к фотографическому изображению предъявляются очень высокие требования по физико-механическим характеристикам, а также требуется получение больших полей изображений без усадки; во-вторых, с заменой в ряде случаев технологии вакуумного напыления металлов с последующей фотолитографией, когда высокое качество получаемого изображения должно достигаться при низкой себестоимости продукции, и, в-третьих, с решением специфических задач при получении функциональных металлических рисунков на диэлектриках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные тенденции развития несеребряной фотографии свидетельствуют о том, что в настоящее время достаточно четко определены области науки и техники, где остро ощущается потребность в новых типах фотографических материалов и процессов, а также сформулированы требования к последним. Определенную роль в развитии технологий микроэлектроники, радиоэлектроники и оптического приборостроения наряду с другими может сыграть и фотографический процесс с физическим проявлением с использованием светочувствительных систем на основе пленок диоксида титана, особенно в связи с расширением круга задач, обусловленных необходимостью фотоселективного формирования металлических рисунков с элементами изображений микронных, субмикронных и нанометровых размеров на различных диэлектрических и полупроводниковых подложках. С другой стороны, на первый план выдвигаются технико-экономические показатели процессов, а также требования экологической безопасности и создания замкнутых безотходных технологических циклов. Анализ имеющихся данных позволяет заключить, что с этой точки зрения разработанный технологический процесс получения металлических рисунков является конкурентоспособным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свиридов В.В., Кондратьев В.А. // Успехи науч. фотографии. 1978. Т. 19. С. 43.
2. Свиридов В.В. // Несеребряные фотографические процессы / Под ред. А.Л. Картужанского. Л.: Химия, 1984. С. 242.
3. Шалкаускас М., Ваишклиц А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. С. 144.
4. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Изд-во Белорусск. гос. ун-та, 1987. С. 270.
5. Свиридов В.В., Степанова Л.И., Воробьева Т.Н. // Журн. науч. и прикл. фотографии. 1992. Т. 37. № 1. С. 81.
6. Соколов В.Г., Свиридов В.В. // Приборостроение / Под ред. Н.Н. Ермоленко. Минск: Выш. шк., 1988. Вып. 10. С. 3.
7. Jonker H., Dippel C.J., Houtman H.J. et al. // Photogr. Sci. Eng. 1969. V. 13. № 1. P. 1.
8. Jonker H., Janssen C.J.G.F., Dippel C.J. et al. // Photogr. Sci. Eng. 1969. V. 13. № 2. P. 45.
9. Berman E. // Photogr. Sci. Eng. 1969. V. 13. № 2. P. 50.
10. McLeod G.L. // Photogr. Sci. Eng. 1969. V. 13. № 3. P. 93.
11. Шевченко Г.П., Свиридов В.В. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Киев, 1972. С. 186.
12. Шевченко Г.П., Свиридов В.В., Браницкий Г.А. А.с. 387326 СССР // Б.И. 1973. № 27. С. 136.
13. Skman C.F.W., Norbury J.M. Pat. 3409429 USA // 1968.
14. Kennord K.C., Nacfner J.A., Rochester N.J. Pat. 354735 USA // 1970.
15. Sullivan M.F. Pat. 3687668 USA // 1972.
16. Behrndt M.E. // J. Vacuum Sci. Technol. 1972. V. 8. № 5. P. 724.
17. Möllers F., Tolle H.J., Memming R. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 9. P. 1160.
18. Kelly J.J., Vondeling J.K. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 8. P. 1103.
19. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Соколов В.Г., Беланович А.Л. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий. Горький, 1977. С. 65.
20. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Соколов В.Г. А.с. 593179 СССР // Б.И. 1978. № 6. С. 175.
21. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Соколов В.Г. А.с. 597747 СССР // Б.И. 1978. № 10. С. 91.
22. Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Соколов В.Г. А.с. 636579 СССР // Б.И. 1978. № 45. С. 168.
23. Соколов В.Г., Кулак А.И., Свиридов В.В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. 1978. Сер. 2. № 2. С. 19.
24. Браницкий Г.А., Купрейчик Н.П., Лисов А.М. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. 1978. Сер. 2. № 3. С. 66.
25. Соколов В.Г., Браницкий Г.А., Свиридов В.В. М., 1978. 9 с. — Деп. в ВИНТИ 3.10.78. № 3309-78.
26. Соколов В.Г., Браницкий Г.А., Свиридов В.В. М., 1978. 18 с. — Деп. в ВИНТИ 23.10.78. № 3310-78.
27. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Черногловка, 1978. С. 271.
28. Соколов В.Г., Браницкий Г.А., Свиридов В.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1979. Т. 24. № 5. С. 334.
29. Кулак А.И., Соколов В.Г., Свиридов В.В. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. 1979. Сер. 2. № 3. С. 3.
30. Соколов В.Г., Браницкий Г.А., Свиридов В.В. М., 1979. 19 с. — Деп. в ВИНТИ 20.12.78. № 39-79.
31. Соколов В.Г., Рахманов А.К., Михайлов В.П. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Пределные свойства фотографических регистрирующих сред». Черногловка, 1979. С. 75.

32. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Браницкий Г.А. и др. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы. Кемерово, 1979. С. 98.
33. Соколов В.Г., Браницкий Г.А., Дула А.И., Богданов Г.В. // Тез. докл. областного совещ. «Новое в химической технологии изготовления плат печатного монтажа и металлизации диэлектриков». Пенза, 1979. С. 6.
34. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 10. С. 2570.
35. Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А., Воробьева Т.Н. // Pap. 2-nd Int. Symp. Model Invest. Photogr. Process and New Photoregist. Syst. Varna, 1980. Prepr. 2. S. I. s.a. P. 85.
36. Браницкий Г.А., Богданов Г.В., Мурзинова Т.М. и др. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Вильнюс, 1980. С. 45.
37. Кулак А.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1980. 18 с.
38. Соколов В.Г., Сафронова С.Д., Свиридов В.В. и др. А.с. 834399 СССР // Б.И. 1981. № 20. С. 165.
39. Воробьева Т.Н., Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. М., 1981. 32 с. — Деп. в ВИНТИ 20.05.81. № 2524-81.
40. Лук Т.Л., Овчинников Д.М., Горошко Н.Н., Соколов В.Г. М., 1981. 12 с. — Деп. в ВИНТИ 20.05.81. № 2520-81.
41. Рагойша Г.А., Свиридов В.В., Браницкий Г.А., Соколов В.Г. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Кемерово, 1981. С. 167.
42. Браницкий Г.А., Воробьева Т.Н., Данильченко Е.М. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981. С. 248.
43. Богданов Г.В., Березин О.Ю., Крайнова Н.А. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981. С. 250.
44. Браницкий Г.А., Рагойша Г.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по процессам усиления в фотографических системах регистрации информации. Минск, 1981. С. 253.
45. Branitski G.A., Sviridov V.V., Sokolov V.G., Vorobyova T.N. // Abstracts from the Symp. on Fund. of Latent Image Formation and Photosensitive Interfaces. Lake Placid, 1981. P. 25.
46. Рагойша Г.А., Браницкий Г.А., Соколов В.Г., Повзун Л.М. А.с. 920622 СССР // Б.И. 1982. № 14. С. 192.
47. Браницкий Г.А., Рагойша Г.А. А.с. 930205 СССР // Б.И. 1982. № 19. С. 182.
48. Гаевская Т.В., Нечепуренко Ю.В., Браницкий Г.А. А.с. 962828 СССР // Б.И. 1982. № 36. С. 196.
49. Рагойша Г.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1982. 17 с.
50. Branitski G.A., Kuntsevich N.I., Sokolov V.G. et al. // ICPS 82: Intern. Congr. Photogr. Sci. L., The Chameleon Press Limited. 1982. P. 235.
51. Рагойша Г.А., Браницкий Г.А., Соколов В.Г., Нечепуренко Ю.В. // Тез. докл. VIII Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черногловка, 1982. С. 264.
52. Рагойша Г.А., Свиридов В.В., Браницкий Г.А. и др. // Кинетика и механизм реакций в твердой фазе. Кемерово: КГУ, 1982. С. 110.
53. Свиридов В.В., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. // Signal AM. 1984. В. 12. № 4. S. 211.
54. Василевская Е.И., Свиридов В.В., Кунцевич Н.И., Кулак А.И. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 10. С. 918.
55. Нечепуренко Ю.В., Рагойша Г.А., Соколов В.Г. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Кемерово, 1982. С. 126.
56. Лук Т.Л., Браницкий Г.А., Соколов В.Г. А.с. 996983 СССР // Б.И. 1983. № 6. С. 222.
57. Нечепуренко Ю.В., Рагойша Г.А., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. № 3. С. 181.
58. Рахманов А.К., Кунцевич Н.И., Свиридов В.В., Соколов В.Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. № 6. С. 459.

59. Нечепуренко Ю.В., Рагойша Г.А., Соколов В.Г. и др. // Вестн. Белорусск. ун-та. 1983. Сер. 2. № 1. С. 62.
60. Стрельцов Е.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1983. 20 с.
61. Богданов Г.В., Березин О.Ю., Крайнова Н.А., Крылова Н.И. // Сб. науч. тр. Госниихимфотопроекта «Технология и свойства светочувствительных материалов и магнитных лент». М., 1983. С. 70.
62. Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Лук Т.Л. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 1. С. 23.
63. Соколов В.Г., Нечепуренко Ю.В., Браницкий Г.А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 1. С. 59.
64. Нечепуренко Ю.В., Поликанин А.М., Соколов В.Г. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 1. С. 70.
65. Нечепуренко Ю.В., Свиридов В.В., Гаевская Т.В., Сидаш Е.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 2. С. 126.
66. Рахманов А.К., Кунцевич Н.И., Соколов В.Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 4. С. 262.
67. Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Лук Т.Л. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 4. С. 277.
68. Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Свиридов В.В., Лук Т.Л. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 3. С. 41.
69. Овчинников Д.М., Лук Т.Л. // Вестн. Белорус. ун-та. 1984. Сер. 2. № 1. С. 22.
70. Рагойша Г.А. Минск, 1984. 14 с. — Деп. в БелНИИНТИ 4.07.84. № 919Бе-Д84.
71. Нечепуренко Ю.В., Поликанин А.М., Соколов В.Г. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 1. С. 270.
72. Рахманов А.К., Кунцевич Н.И., Соколов В.Г. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 2. С. 55.
73. Рахманов А.К., Кунцевич Н.И., Кулак А.И., Соколов В.Г. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 2. С. 57.
74. Рахманов А.К., Кунцевич Н.И., Шапиро Б.И. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 2. С. 59.
75. Березин О.Ю., Богданов Г.В., Леонтьев Г.В. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 2. С. 61.
76. Богданов Г.В., Березин О.Ю., Браницкий Г.А. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 2. С. 63.
77. Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Свиридов В.В. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 2. С. 65.
78. Кунцевич Н.И., Василевская Е.И., Меженцев В.А., Бесько О.И. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1984. Т. 2. С. 67.
79. Рахманов А.К., Кунцевич Н.И., Шапиро Б.И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1985. Т. 30. № 3. С. 166.
80. Нечепуренко Ю.В., Оришева Р.М., Соколов В.Г., Браницкий Г.А. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по фотохимии. Суздаль, 1985. Ч. 2. С. 357.
81. Нечепуренко Ю.В., Рагойша Г.А., Соколов В.Г. М., 1985. 25 с. — Деп. в ВИНТИ 8.07.85. № 5702-85.
82. Нечепуренко Ю.В., Оришева Р.М., Соколов В.Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 4. С. 297.
83. Василевская Е.И., Кунцевич Н.И., Бесько О.И. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. С. 368.
84. Нечепуренко Ю.В., Свиридов В.В., Соколов В.Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 6. С. 444.

85. Рагойша Г.А. // Вестн. Белорус. ун-та. 1986. Сер. 2. № 3. С. 6.
86. Рагойша Г.А., Соколов В.Г., Нечепуренко Ю.В. и др. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Алма-Ата, 1986. Т. 2. С. 148.
87. Нечепуренко Ю.В., Соколов В.Г., Свиридов В.В., Браницкий Г.А. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Кемерово, 1986. Т. 2. С. 124.
88. Кунцевич Н.И., Василевская Е.И., Свиридов В.В. и др. // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по воздействию ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Кемерово, 1986. Т. 2. С. 114.
89. Василевская Е.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ, 1986. 15 с.
90. Нечепуренко Ю.В., Оришева Р.М., Соколов В.Г., Свиридов В.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1987. Т. 32. № 1. С. 13.
91. Рагойша Г.А., Свиридов В.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 5. С. 1433.
92. Vötscher H., Jäger S., Thielsch R. // J. Inf. Res. Mater. 1987. V. 15. № 4. P. 259.
93. Оришева Р.М., Нечепуренко Ю.В., Соколов В.Г. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 3. С. 186.
94. Березин О.Ю., Богданов Г.В., Лазарев А.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 6. С. 405.
95. Соколов В.Г., Рагойша Г.А., Нечепуренко Ю.В. и др. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Вып. 8. Свердловск: УПИ, 1988. С. 8.
96. Соколов В.Г., Свиридов В.В. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 3. С. 3.
97. Кузьмичев А.А., Соколов В.Г., Нечепуренко Ю.В., Рахманов А.К. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 3. С. 4.
98. Соколов В.Г., Нечепуренко Ю.В. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 3. С. 5.
99. Рахманов А.К., Соколов В.Г. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 3. С. 6.
100. Оришева Р.М., Нечепуренко Ю.В., Соколов В.Г. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 3. С. 7.
101. Кунцевич Н.И., Свиридов В.В., Порошков В.П., Василевская Е.И. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы». Суздаль, 1988. Т. 3. С. 25.
102. Березин О.Ю., Богданов Г.В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 1. С. 21.
103. Оришева Р.М., Нечепуренко Ю.В., Соколов В.Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1989. Т. 34. № 2. С. 136.
104. Кунцевич Н.И., Свиридов В.В., Гаевский В.Н. и др. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 1. С. 15.
105. Бобровская В.П., Воробьева Т.Н., Рухля В.А., Соколов В.Г. А.с. 1514727 СССР // Б.И. 1989. № 38. С. 106.
106. Оришева Р.М., Нечепуренко Ю.В., Соколов В.Г. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 2. С. 69.
107. Кузьмичев А.А., Нечепуренко Ю.В., Соколов В.Г. // Автометрия. 1990. № 3. С. 87.
108. Кунцевич Н.И., Порошков В.П., Василевская Е.И. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1991. Т. 36. № 1. С. 56.
109. Нечепуренко Ю.В., Поликанин А.М., Рахманов А.К., Соколов В.Г. // Вестн. Белорус. ун-та. 1991. Сер. 2. № 2. С. 8.
110. Свиридов В.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. № 5/12. С. 24.
111. Свиридов В.В. // Успехи науч. фотографии. 1982. Т. 21. С. 167.
112. Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М.: Наука, 1983. С. 312.
113. Веселовский В.И. // Журн. физ. химии. 1947. Т. 21. № 8. С. 983.
114. Веселовский В.И. // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22. № 12. С. 1427.

115. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. С. 672.
116. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. С. 488.
117. Jaeger C.D., Bard A.J. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 24. P. 3146.
118. Корсуновский Г.А. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 3. С. 510.
119. Herrmann J.M., Disdier J., Mozzanega M.-N., Pichat P. // J. Catal. 1979. V. 60. № 3. P. 369.
120. Cronmeyer D.C. // Phys. Rev. 1952. V. 87. № 5. P. 876.
121. Che M., Naccache C. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 8. № 1. P. 45.
122. Machache C., Meriaudeau P., Che M., Tench A.J. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 2. P. 505.
123. Howe R.F., Grätzel M. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 21. P. 4495.
124. Boehm H.P. // Ber. Bunsenges. phys. chem. 1967. B. 71. № 3. S. 290.
125. Kobayashi K., Takata M., Okamoto S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 96. № 3. P. 366.
126. Kobayashi K., Aikawa Y., Sukigara M. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 5. P. 2526.
127. Стрельцов Е.А., Пахомов В.П., Лазоренко-Маневич Р.М., Кулак А.И. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 2. С. 232.
128. Dutoit E.C., Cardon F., Gomes W.P. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1976. B. 80. № 12. S. 1285.
129. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 360.
130. Пахомов В.П., Кулак А.И., Шукин Г.Л. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 9. С. 1428.
131. Кулак А.И., Пахомов В.П., Свиридов В.В., Шукин Г.Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 4. С. 538.
132. Кулак А.И., Пахомов В.П., Свиридов В.В., Шукин Г.Л. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 9. С. 1380.
133. Fleischauer P.D., Alan Kan H.K., Shepherd J.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 1. P. 283.
134. Yonezawa Y., Motoki Y., Tanemura H., Hada H. // J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jap. 1982. V. 45. № 2. P. 91.
135. Hada H., Yonezawa Y., Ishino M., Tanemura H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. № 9. P. 2677.
136. Hada H., Yonezawa Y., Saikawa M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 7. P. 2010.
137. Nishimoto S., Ohtani B., Kajiwara H., Kagiya T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1983. V. 79. P. 2685.
138. Herrman J.-M., Disdier J., Pichat P. // J. Catal. 1988. V. 113. № 1. P. 72.
139. DeLorenzo E.J., Case L.K., Stickler E.M., Stamoulis W.A. // Photogr. Sci. Eng. 1969. V. 13. № 3. P. 95.
140. Стрельцов Е.А., Пахомов В.П., Лазоренко-Маневич Р.М., Кулак А.И. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 3. С. 365.
141. Стрельцов Е.А., Кулак А.И., Лазоренко-Маневич Р.М. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 2. С. 211.
142. Галашин Е.А., Сенченко Е.П., Чибисов К.В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. № 1. С. 124.
143. Галашин Е.А., Сенченков Е.П. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1971. Т. 16. № 5. С. 339.
144. Галашин Е.А., Федоров Ю.В., Чибисов К.В. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 2. С. 376.
145. Konstantinov I., Malinowski J. // J. Photogr. Sci. 1975. V. 23. № 1. P. 1.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем Белорусского
государственного университета,
Минск

Ю.В. Нечепуренко, В.Г. Соколов